

Том 43, номер 12

Декабрь 2024



# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

Том 43, номер 12, 2024

---

## Элементарные физико-химические процессы

Басалаев А.А., Кузьмичев В.В., Панов М.Н., Симон К.В., Смирнов О.В.

Фрагментация гетероциклических молекул при захвате одного электрона двухзарядными ионами 3

Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В., Кабанов Д.Б.,  
Колесникова Л.И., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б.

Сравнительный анализ моделирования столкновительно-индуцированной диссоциации  
на двух разных поверхностях потенциальной энергии 16

---

## Строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия

Динаихметова Д.Р., Колесов С.В.

Квантовохимическое моделирование взаимодействия фуллерена C<sub>60</sub> с модельными  
радикалами роста аллилхлорида винильного типа 30

Курков В.А., Чесалин Д.Д., Разживин А.П., Шкирина У.А., Пищальников Р.Ю.

Универсальный метод определения интенсивности электрон-фононного взаимодействия  
в фотосинтетических пигментах с помощью эволюционного алгоритма оптимизации 40

---

## Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Самойленко Н.Г., Шкадинский К.Г., Шатунова Е.Н., Корсунский Б.Л.

Закономерности установления тепловых режимов в противоточном реакторе вытеснения

53

Агроскин В.Я., Бравый Б.Г., Гурьев В.И., Каштанов С.А., Чернышев Ю.А.

Исследование изменения поверхностной проводимости фтористого лития  
при адсорбции фтористого водорода 61

---

## Электрические и магнитные свойства материалов

Лукин Л.В.

Фотогенерация носителей тока в органических солнечных элементах.  
Роль неравновесных состояний электронов и дырок 66

---

## Химическая физика биологических процессов

Терешкин Э.В., Терешкина К.Б., Лойко Н.Г., Коваленко В.В., Крупянский Ю.Ф.

Особенности связывания ДНК с двумерными кристаллами бактериального белка  
DPS бактерии *Escherichia Coli* на основе данных молекулярной динамики 84

## **Химическая физика наноматериалов**

**Еремина Е.А., Добровольский А.А., Лемеш И.А., Каплин А.В., Григорьева А.В., Гудилин Е.А.**

Магнитные аэрогели на основе восстановленного оксида графита – сорбенты  
канцерогенного соединения  $K_2Cr_2O_7$

95

**Шушин А.И., Уманский С.Я.**

Проявление спин-селективности распада синглетных экситонов на пары триплетов  
в кинетике распада экситонов в пленках рубрина

106

**Иким М.И., Ерофеева А.Р., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.**

Структура и морфология кубического – ромбоэдрического  $In_2O_3$ , допированного кобальтом

113

---

---

## ФРАГМЕНТАЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ПРИ ЗАХВАТЕ ОДНОГО ЭЛЕКТРОНА ДВУХЗАРЯДНЫМИ ИОНАМИ

© 2024 г. А. А. Басалаев<sup>1\*</sup>, В. В. Кузьмичев<sup>1</sup>, М. Н. Панов<sup>1</sup>, К. В. Симон<sup>1</sup>, О. В. Смирнов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: a.basalaev@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 10.11.2023;

после доработки 13.12.2023;

принята в печать 20.12.2023

Методом времяпролетной масс-спектрометрии исследованы процессы фрагментации ионов аденина ( $\text{Ade}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$ ) и циклодиглицина ( $\text{DKP}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ ), образующихся в процессах захвата одного электрона при взаимодействии молекул, находящихся в газовой фазе, с ионами  $\text{C}^{2+}$  и  $\text{O}^{2+}$  с энергией 12 кэВ. Экспериментально обнаруженная зависимость относительного сечения фрагментации молекулярных ионов от вида налетающего иона качественно объяснена в рамках квазимолекулярной модели. Многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) выполнены расчеты путей экспериментально наблюдаемых реакций фрагментации ионов  $\text{Ade}^+$  и  $\text{DKP}^+$ . Вычисленные значения энергии появления фрагментов хорошо согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** гетероциклические соединения, циклодиглицин, аденин, захват одного электрона, фрагментация молекулярных ионов, массспектрометрия, метод CASSCF, квазимолекулярная модель.

DOI: 10.31857/S0207401X24120018

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Среди биологически значимых молекул особое место занимают гетероциклические соединения. В первую очередь это пять азотистых оснований нуклеиновых кислот, которые являются буквами генетического кода и представляют собой небольшие ароматические кольцевые структуры. Во-вторых, это циклические пептиды, простейшими из которых являются дипептиды, представляющие собой производные 2,5-дикетопиразина (DKP) или циклодиглицина.

Гетероциклические молекулы, в отличии от молекул многих других органических веществ, в процессах однократной ионизации, не сопровождающихся значительным возбуждением образующихся молекулярных ионов, с высокой вероятностью не подвергаются процессу фрагментации. Относительно невысокое возбуждение молекулярных ионов характерно для процессов фотоионизации при энергии фотонов менее 15 эВ, не позволяющей удалять внутренние валентные электроны [1–5], и ионизации электронным ударом [6–8]. Ионизация молекул при взаимодействии с ионами сильно зависит от скорости нале-

тающих ионов. При скорости столкновений, превышающей скорость удаляемых электронов, доминирует процесс ионизации, ведущий к образованию свободного электрона. При скоростях столкновений, меньших скорости удаляемых электронов, доминирует процесс захвата электрона налетающим ионом [9]. Ионизация молекул в результате процесса захвата одного из внешних электронов ионами также приводит к образованию молекулярных ионов в состояниях с невысоким возбуждением, однако, если происходит захват одного из внутренних валентных электронов, образующийся возбужденный молекулярный ион фрагментирует с высокой вероятностью [10–13].

Цель настоящей работы – исследование механизма радиационных повреждений изолированных молекул аденина ( $\text{Ade}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$ ) и DKP путем измерения относительных сечений фрагментации однозарядных молекулярных ионов, образующихся в процессе захвата одного электрона ионами  $\text{C}^{2+}$  и  $\text{O}^{2+}$  с энергией 12 кэВ. Выбор партнеров столкновений был сделан на основании предположения о том, что для этих систем будет

наблюдалась сильная зависимость сечений фрагментации от иона-снаряда, захватывающего электрон [12, 13]. Для анализа механизма фрагментации однозарядных молекулярных ионов многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) был выполнен расчет путей реакций основных экспериментально наблюдавшихся каналов фрагментации.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Настоящая работа выполнена с использованием экспериментальной методики, ранее примененной при исследовании взаимодействия ионов с различными биологически значимыми молекулами, находящимися в газовой фазе [12, 14, 15]. Методика основана на применении времяпролетного масс-спектрометра для анализа масс молекулярных фрагментов, образующихся при захвате одного электрона налетающим ионом при взаимодействии ионного пучка с эмиссионной струей молекул. Анализ масс-спектров показал, что состав молекулярной струи в процессе сублимации не менялся в диапазоне температур  $T = 190\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$  для аденина и  $T = 170\text{--}276\text{ }^{\circ}\text{C}$  для циклодиглицерина.

Область взаимодействия сталкивающихся частиц находится в однородном электрическом поле, которое вытягивает молекулярные ионы в ионно-оптическую систему масс-спектрометра, обеспечивающую полный сбор ионов-фрагментов с начальными энергиями до 9 эВ. Зарядовое состояние налетающих ионов после взаимодействия определялось электростатическим анализатором. Сигналы регистрации ионов, захвативших один электрон ( $\text{C}^+$  и  $\text{O}^+$ ), служили стартовыми сигналами для системы регистрации масс-спектрометра. Сигналы детектора времяпролетного масс-спектрометра регистрировались в “многостоповом” режиме. Масс-спектры фрагментов, образовавшихся в процессе захвата одного электрона, формировались на основании информации о событиях, в которых регистрировался только один заряженный молекулярный фрагмент. Определение величин относительных сечений фрагментации проводили на основе анализа масс-спектров, полученных после вычитания фоновой составляющей, измеряемой при закрытии эмиссионной молекулярной струи.

## 3. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Цель квантовохимических расчетов – анализ путей реакций основных экспериментально наблюдавшихся каналов фрагментации ионов  $\text{Ade}^+$  и  $\text{DKP}^+$ . Расчет проводился по программе GAMESS-US(2022) [16] в полноэлектронном корреляционно-согласованном атомном базисном наборе  $cc-pVDZ$  для  $\text{Ade}$  и  $6-311G(d,p)$  для  $\text{DKP}$  многоконфигурационным методом CASSCF. Такие расчеты успешно применяются для определения геометрических и энергетических параметров молекул органических веществ (см., например, [17–19]). Частично расчеты для ионов  $\text{Ade}^+$  опубликованы в нашей работе [20], в которой изложены детали методики расчета.

При выполнении расчетов для каждого из рассматриваемых каналов фрагментации молекулярных ионов строилось свое модельное пространство локализованных активных орбиталей в зависимости от разрываемых химических связей. Такой подход приводит к разным значениям вычисленных параметров молекул и ионов. Например, вертикальные потенциалы ионизации для молекулы  $\text{Ade}$  лежат в диапазоне  $\text{IP}_v = (7.9 \pm 0.1)$  эВ (девять модельных пространств), а для  $\text{DKP}$  –  $\text{IP}_v = (9.2 \pm 0.4)$  эВ (пять модельных пространств). Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными и расчетными данными [1, 3, 5, 7, 8, 21–24].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Фрагментация ионов $\text{Ade}^+$

Типичные масс-спектры молекулярных фрагментов, образующихся в процессе захвата одного электрона ионами  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{He}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2+}$  у изолированных молекул  $\text{Ade}$ , приведены на рис. 1, на котором спектры нормированы на одинаковое полное сечение. Пик, соответствующий образованию ионов  $\text{Ade}^{2+}$ , формируется в процессе захвата с ионизацией. Относительные сечения образования фрагментов, получаемые при интегрировании соответствующих пиков в масс-спектрах, приведены в табл. 1. Процедура идентификации пиков обсуждалась в работе [20].

Ионы-фрагменты формируют в масс-спектре группы пиков, соответствующие потере молекулярным ионом одного или нескольких фрагментов  $\text{HCN}$  с одновременным возможным отрывом или миграцией атомов водорода. Как видно из

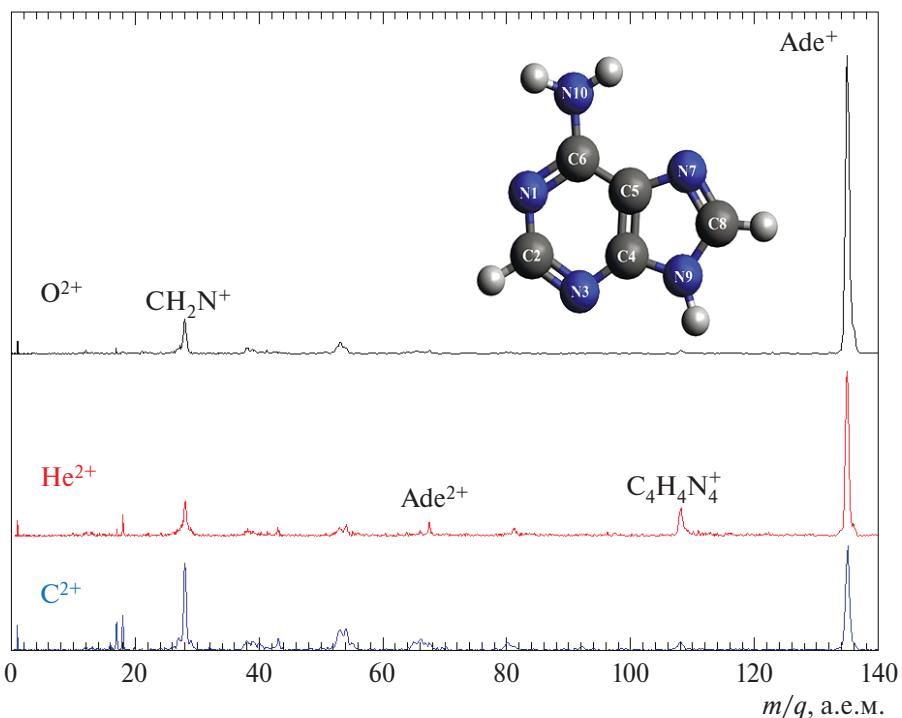


Рис. 1. Масс-спектры ионов-фрагментов, образовавшихся в процессах захвата одного электрона у молекул Ade ионами  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{He}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2+}$ . На вставке – структурная формула молекулы Ade).

приведенных данных, наблюдается сильная зависимость величин относительных сечений от вида налетающего иона, захватывающего электрон, которая, очевидно, связана с различной степенью возбуждения, образующегося в процессе захвата электрона промежуточного молекулярного иона.

В нашей работе [20] были рассчитаны пути реакции фрагментации иона  $\text{Ade}^+$ , ведущие к появлению фрагментов  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$  ( $m = 108$  а.е.м.) и  $\text{HCN}^+$  ( $m = 28$  а.е.м.) в результате разрыва двух связей либо в шестичленном, либо в пятичленном кольце молекулы. Рассчитанные значения энергии появления фрагментов хорошо согласуются с результатами измерений в работах [1, 2, 7, 8]. Кроме того, анализ величины активационных барьеров показал, что рассматриваемый в работе [1] процесс последовательного отрыва группы CHN, происходящий в зависимости от структуры промежуточного иона-фрагмента при разрыве одной или двух связей и ведущий к образованию ионов  $\text{C}_k\text{H}_k\text{N}_k^+$  ( $k = 1-3$ ), энергетически маловероятен.

Можно предположить, что образование групп фрагментов  $((\text{M}-2\text{CHN})^+, m \sim 81$  а.е.м. и  $(\text{M}-3\text{CHN})^+, m \sim 54$  а.е.м.) должно происходить при разрыве минимально необходимого количества связей с возможной миграцией или отрывом атомов водорода. Например, на рис. 2 представ-

лены точки стационарности вдоль пути фрагментации с разрывом связей C2–N3 и C5–C6 (см. вставку на рис. 1), которые, как показывает наш расчет геометрических параметров, удлиняются в процессе ионизации. За начало отсчета энергии взята полная энергия катиона  $\text{Ade}^+$  в оптимальной геометрии нейтральной молекулы. Натуральная орбиталь метода CASSCF с заселенностью, близкой к единице, при этом делокализована по системе сопряженных двойных связей почти на весь ион  $\text{Ade}^+$ .

Согласно результатам расчета, на первом этапе происходит перенос протона от атома N10 к атому N7. Этому процессу соответствует первая точка переходного состояния (TS1). Получающаяся в результате изомерная форма катиона  $\text{Ade}^+$  соответствует первому промежуточному минимуму (IS1). В дальнейшем реализуется процесс с последовательным разрывом связей, который начинается с разрыва связи C5–C6, и через второе переходное состояние (TS2) приводит ко второму промежуточному минимуму (IS2). Процесс разрыва химической связи C2–N3 не имеет классической точки переходного состояния и характеризуется точкой конического пересечения между двумя поверхностями потенциальной энергии (CI1). В результате конического пересечения по-

**Таблица 1. Относительные величины сечения образования фрагментов иона  $\text{Ade}^+$ , возникающих в процессах захвата одного электрона у молекул Ade ионами  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{He}^{2+}$**

Ион-фрагмент	$m$ , а.е.м.	$\sigma(\text{C}^{2+})$	$\sigma(\text{O}^{2+})$	$\sigma(\text{He}^{2+})$ [20]
		% %		
$\text{H}^+$	1	4.5	3.3	4.6
$\text{HCN}^+$	27	4.6	2.9	4.3
$\text{CH}_2\text{N}^+$	28	25.6	11.7	14.8
$\text{CH}_3\text{N}^+$	29	3.7	1.2	4.0
$\text{C}_2\text{N}^+$	38	3.2	1.7	2.5
$\text{C}_2\text{HN}^+$	39	3.5	1.9	1.7
$\text{CN}_2^+$ , $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$	40	2.4	0.4	0.9
$\text{CH}_3\text{N}_2^+$	43	2.8	0.7	1.8
$\text{C}_2\text{N}_2^+$	52	1.6	0.9	1.1
$\text{C}_2\text{HN}_2^+$	53	6.8	3.9	3.2
$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2^+$	54	6.5	2.1	3.5
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2^+$	55	2.1	0.2	0.8
$\text{C}_3\text{HN}_2^+$	65	2.1	0.7	0.5
$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2^+$ , $\text{C}_2\text{N}_3^+$	66	3.2	0.6	1.1
$\text{Ade}^{2+}$	67.5	2.1	0.5	2.3
$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3^+$	80	2.1	0.4	0.8
$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3^+$	81			1.8
$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$	108	1.8	0.6	6.5
$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4^+$	109			2.5
$(\text{Ade}-\text{H})^+$	134	1.4	3.7	1.6
$\text{Ade}^+$	135	20.1	62.7	39.5

верхностей потенциальной энергии волновая функция фрагмента  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$  изменяет свое состояние с  $^3\text{A}''$  на  $^1\text{A}'$ , при этом фрагмент  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2^+$  с массой 54 а.е.м. образуется в состоянии  $^2\text{A}'$ . Активационный барьер рассматриваемой реакции (6.987 эВ) определяется точкой конического пересечения CI1, который с учетом вертикального потенциала ионизации ( $\text{IP}_v = 7.94$  эВ), полученного при выбранном в данном случае активном пространстве, дает энергию появления иона  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2^+$ , равную 14.93 эВ, что несколько превышает измеренные значения энергии появления для фрагмента с массой  $m = 54$  а.е.м. (13.7 эВ [1], 14.4 эВ [2], 14.55 эВ [7]).

Следует отметить, что нам не удалось найти альтернативных путей реакции разрыва этих же связей, которые привели бы к образованию иона  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3^+$  ( $m = 81$  а.е.м.). Все рассмотренные пути реакции завершались переносом протона и образованием

иона  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_4^+$  ( $m = 82$  а.е.м.) и нейтрального фрагмента  $\text{C}_2\text{HN}_2$ . Однако этот процесс экспериментально не наблюдается не только при захвате одного электрона, но и при ионизации фотонами с энергией от 8.2 до 20 эВ [1]. Можно предположить, что для адекватного описания ряда процессов необходимо анализировать фрагментацию ионов, образовавшихся в возбужденных состояниях.

### Фрагментация ионов $\text{DKP}^+$

Типичные масс-спектры молекулярных фрагментов, образующихся в процессе захвата одного электрона ионами  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{He}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2+}$  у изолированных молекул  $\text{DKP}$ , приведены на рис. 3, на котором спектры нормированы на одинаковое полное сечение. Относительные сечения образования фрагментов, получаемые при интегрировании соответствующих пиков в масс-спектрах, приведены в табл. 2. Процедура идентификации пиков обсуждалась в работе [15]. Из приведенных данных видно, что, как и для молекулы  $\text{Ade}$ , наблюдается сильная зависимость относительных сечений от вида иона, захватывающего электрон.

На рис. 4 приведены точки стационарности вдоль пути фрагментации иона  $\text{DKP}^+$  с образованием ионов-фрагментов с массами 86 и 30 а.е.м. За начало отсчета относительной энергии взята полная энергия катиона  $\text{DKP}^+$  в оптимальной геометрии нейтральной молекулы ( $E = -413.4842$  а.е.). В оптимальной геометрии катиона  $\text{DKP}^+$  натуральная орбиталь метода CASSCF с заселенностью, близкой к единице, локализуется на неподеленной паре атома азота N2 и частично захватывает связь C1–C2, тем самым ослабляя ее.

Процесс начинается с разрыва связи C1–C2 (см. вставку на рис. 3) и, как следствие, раскрытия шестичленного цикла молекулы, что соответствует точке первого переходного состояния (TS1). Дальнейшее развитие реакции характеризуется точкой переходного состояния (TS2) с относительной энергией 0.02 эВ, которая определяет активационный барьер всего многостадийного процесса, представленного на рис. 4. В области второго промежуточного минимума (IS2) возможно образование иона-фрагмента  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}^+$  с массой 86 а.е.м. в результате элиминирования молекулы CO. С учетом вертикального потенциала ионизации, полученного при выбранном в данном случае активном пространстве ( $\text{IP}_v = 9.82$  эВ), энергия появления иона с  $m = 86$  а.е.м. равна

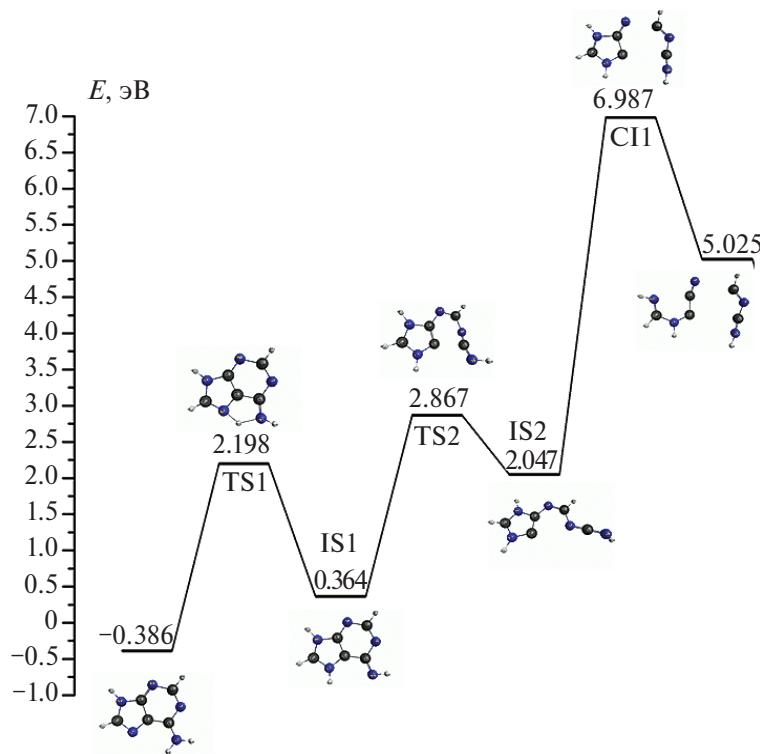


Рис. 2. Точки стационарности вдоль пути фрагментации при последовательном разрыве связей C5–C6 и C2–N3 в шестичленном цикле иона Ade<sup>+</sup>. Начало отсчета энергии – полная энергия катиона Ade<sup>+</sup> в оптимальной геометрии нейтральной молекулы.

9.84 эВ. Экзотермический эффект реакции элиминирования CO составляет 1.34 эВ.

Расчет пути аналогичной реакции методом функционала плотности (DFT), выполненный в работе [5], предсказывает активационный барьер с энергией в 1.31 эВ и, с учетом вертикального потенциала ионизации 9.40 эВ, дает энергию появления иона с  $m = 86$  а.е.м., равную 10.71 эВ. Измеренное в работе [5] значение энергии появления иона C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> (10.1 эВ) удовлетворительно согласуется с результатами обоих расчетов.

Экспериментально показано (см. табл. 2 и работу [5]), что величина относительного сечения образования иона с массой 86 а.е.м. мала. Рассматриваемая реакция может развиваться далее, проходя промежуточный минимум IS2 и приводя к ряду изменений химической структуры. В частности, осуществляется миграция атома водорода от атома N2 к атому N1 (переходное состояние TS4). На завершающей стадии реакции в точке переходного состояния TS5 происходит разрыв химической связи C4–C3, что приводит к образованию трех фрагментов, в том числе: иона CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m = 30$  а.е.м.), нейтральных CO ( $m = 28$  а.е.м.) и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NO ( $m = 56$  а.е.м.). Согласно

Таблица 2. Относительные величины сечения образования фрагментов иона DKP<sup>+</sup>, возникающих в процессах захвата одного электрона у молекул DKP ионами C<sup>2+</sup>, O<sup>2+</sup>, He<sup>2+</sup>

Ион-фрагмент	$m$ , а.е.м.	$\sigma$ (C <sup>2+</sup> )	$\sigma$ (O <sup>2+</sup> )	$\sigma$ (He <sup>2+</sup> )
		%	[15]	
H <sup>+</sup>	1	5.2	5.5	3.1
HCN <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	27	6.0	6.5	2.5
HCNH <sup>+</sup> , CO <sup>+</sup>	28	33.3	22.6	9.3
NH <sub>2</sub> CH <sup>+</sup> , HCO <sup>+</sup>	29	15.4	7.4	8.2
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , HCOH <sup>+</sup>	30	15.6	4.8	19.0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , CNO <sup>+</sup>	42	8.9	3.3	5.4
CHNO <sup>+</sup>	43	4.3	2.0	8.1
CH <sub>2</sub> NO <sup>+</sup>	44	1.5	0.8	1.4
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sup>+</sup>	56	1.8	0.6	0.7
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	71	1.5	6.2	7.2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	72	0.4	3.5	3.8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	73	0.3	1.3	1.7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	86	0.2	1.2	1.5
(DKP–H) <sup>+</sup>	113	0.6	1.2	1.4
DKP <sup>+</sup>	114	5.1	33.2	26.7

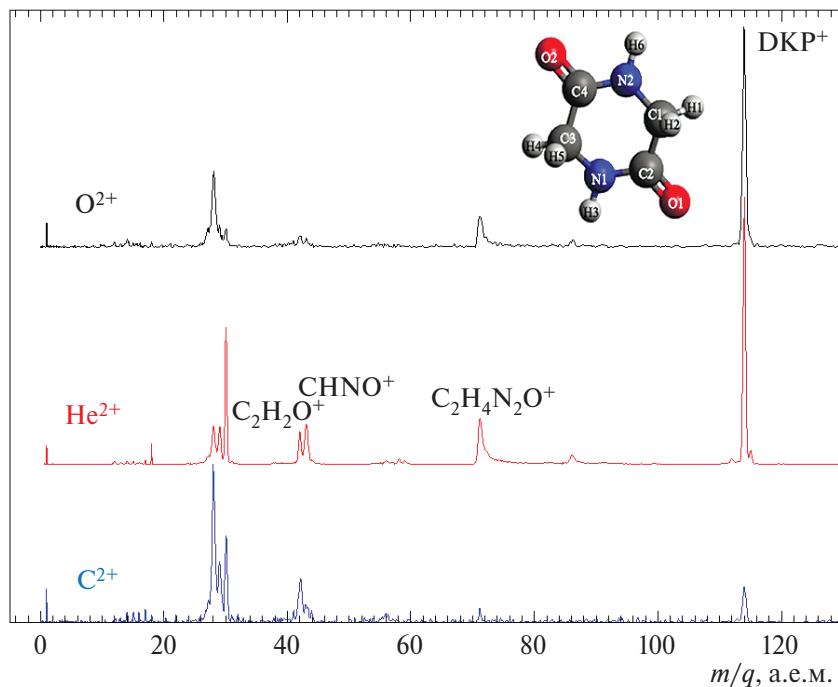


Рис. 3. Масс-спектры ионов-фрагментов, образовавшихся в процессах захвата одного электрона у молекул DKP ионами  $C^{2+}$ ,  $He^{2+}$ ,  $O^{2+}$ . На вставке – структурная формула молекулы DKP).

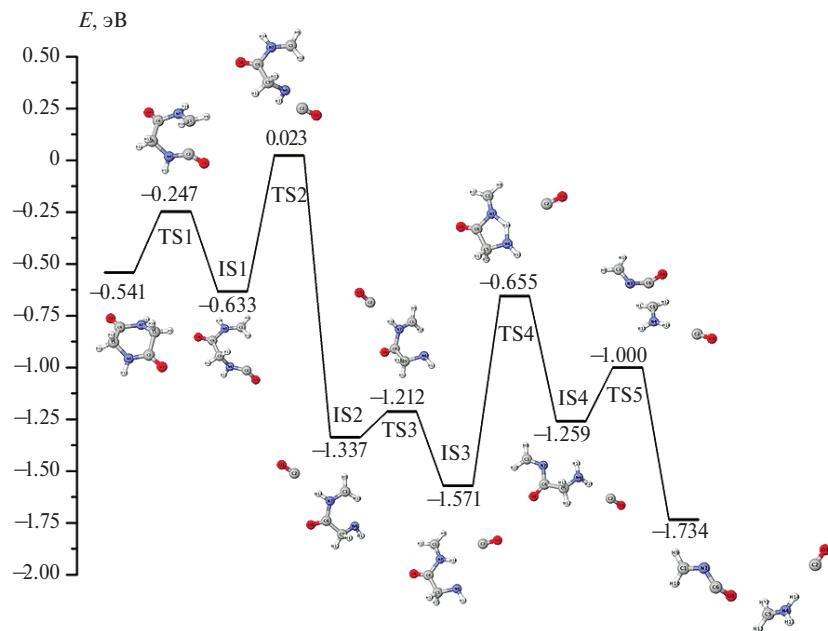


Рис. 4. Точки стационарности вдоль пути фрагментации иона  $DKP^+$  с образованием ионов-фрагментов с массами 86 и 30 а.е.м. Начало отсчета – полная энергия катиона  $DKP^+$  в оптимальной геометрии нейтральной молекулы.

нашему расчету, энергия появления иона  $CH_2NH_2^+$  такая же, как и иона  $C_3H_6N_2O^+$  (9.84 эВ). Расчет, выполненный в работе [5], дает энергию появления, равную 11.73 эВ, хорошо согласующуюся с величиной, измеренной в этой же работе в 12.0 эВ.

На рис. 5 приведен путь альтернативной реакции, в результате которой образуются те же самые

фрагменты, но по более короткому пути. В отличие от предыдущей реакции первое переходное состояние связано не с разрывом цикла, а с переносом протона от атома C1 к атому N1. Этот процесс и определяет энергию активации (2.372 эВ). Второе переходное состояние связано с одновременным разрывом связей C3–C4 и C2–N1. На финальной стадии происходит разрыв связи C4–

N2 в нейтральном фрагменте  $C_3H_2NO_2$ . С учетом вертикального потенциала ионизации, полученного при выбранном в данном случае активном пространстве ( $IP_v = 8.75$  эВ), энергия появления иона с  $m = 30$  а.е.м. составляет 11.12 эВ, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными и теоретическими результатами работы [5].

При анализе образования иона-фрагмента с массой  $m = 71$  а.е.м., идентифицируемого как ион  $C_3H_5NO^+$  (см. табл. 2), в качестве исходной конфигурации  $DKP^+$  было рассмотрено одно из возможных возбужденных состояний, характеризуемое при расчете локализацией вакансии на химической связи C1–C2. Расчеты показывают, что для структуры катиона  $DKP^+$ , имеющей одноэлектронную химическую связь C1–C2, характерно ее удлинение  $\Delta L = 0.216 \text{ \AA} = 0.408 \text{ а.е.}$ , что примерно в 200 раз превышает удлинение этой связи при образовании молекулярного иона  $DKP^+$  в основном состоянии [15]. На рис. 6 для иона  $DKP^+$  в указанном выше исходном возбужденном состоянии приведены точки стационарности вдоль пути реакции, ведущей к образованию иона  $C_3H_5NO^+$ . Энергетически исходное состояние на 0.725 эВ находится выше, чем энергия иона  $DKP^+$  в геометрии нейтральной молекулы.

На первом этапе слабая связь C1–C2 раскрывается в точке первого переходного состояния (TS1). Затем ион  $C_4H_6N_2O_2^+$  принимает форму, отвечающую промежуточному минимуму (IS1), который на 0.32 эВ выгоднее первоначальной оптимальной геометрии исходной циклической структуры. После прохождения системой точки второго переходного состояния (TS2), определяющей энергию активации, происходит разрыв связи C3–N1, ведущий к образованию иона  $C_3H_5NO^+$  и нейтрального фрагмента NHCO. С учетом вертикального потенциала ионизации, полученного при выбранном в данном случае активном пространстве ( $IP_v = 9.37$  эВ), энергия появления иона с  $m = 71$  а.е.м. составляет 10.72 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальным результатом (10.2 эВ) работы [5].

#### *Анализ процесса захвата в квазимолекулярных системах $\{IonM\}^{2+}$*

Зависимость относительных сечений фрагментации молекулярных ионов, образующихся в процессе захвата одного электрона, от вида налетающего иона, очевидно, объясняется их различной

энергией возбуждения. Для качественного анализа этого эффекта можно рассмотреть одноэлектронные диабатические термы квазимолекулы [25], сформированной в процессе столкновения иона с молекулой при расстояниях сближения, превышающих размеры молекулы. В рамках модели предполагается участие в процессе только одного валентного электрона молекулы, который исходно характеризуется энергией связи  $E_b(k)$ ,  $k$  – порядковый номер электрона, возрастающий с ростом энергии. Энергия возбуждения  $E_{ex}$  образующегося молекулярного иона  $M^+(k^{-1})$  ( $M = Ade, DKP$ ) может быть оценена как

$$E_{ex} = E_b(k) - E_b(1). \quad (1)$$

Значения энергии связи валентных электронов молекулы были измерены с использованием метода ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии для Ade [26, 27] и DKP [4, 5, 28]. В этих работах для отнесения наблюдавшихся пиков в экспериментально полученных спектрах электронов были выполнены *ab initio* расчеты вертикальных энергий ионизации верхних занятых молекулярных орбиталей. При этом было показано, что некоторые молекулярные орбитали имеют близкие энергии и, следовательно, соответствующие пики в фотоэлектронных спектрах могут содержать вклады нескольких орбиталей. Для описания анализируемых квазимолекулярных систем  $\{IonM\}^{2+}$  предполагается, что захватываемый электрон локализован на молекулярной орбитали с номером  $k$ , значения энергии которых приведены в указанных выше работах. Таким образом, набор возможных входных диабатических термов может быть описан следующим выражением:

$$U_k = -E_b(k) - \frac{z\mu}{R^2} - \frac{z^2\alpha}{2R^4},$$

где  $E_b(k)$  – энергии молекулярных орбиталей, вычисленные для Ade в работах [26, 27] а для DKP – в работах [4, 5, 28];  $z$  – заряд налетающего иона;  $\mu$  – дипольный момент молекулы (наш расчет для аденина дает 2.43 Д = 0.95 а.е. и для DKP – 1.32 Д = 0.52 а.е.);  $\alpha$  – изотропная составляющая поляризуемости (для Ade оценка из работы [29] – 95 а.е., а наша оценка для DKP – 12 а.е.);  $R$  – расстояние сближения налетающего иона и геометрического центра молекулы.

Выходные термы квазимолекулы определяются энергией электронных состояний ионов, форми-

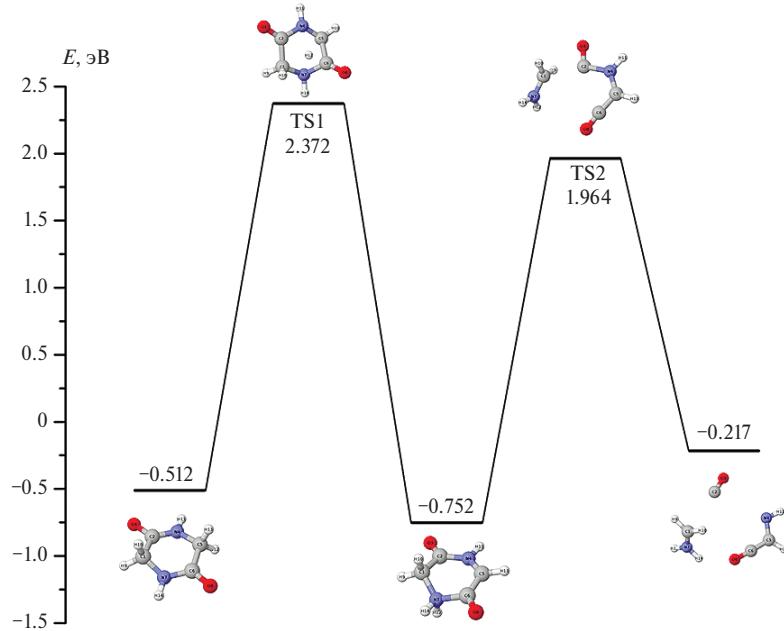


Рис. 5. Точки стационарности вдоль пути фрагментации иона  $\text{DKP}^+$  с образованием ионов-фрагментов с массой 30 а.е.м. при разрыве связей C3–C4 и C2–N1. Начало отсчета – полная энергия катиона  $\text{DKP}^+$  в оптимальной геометрии нейтральной молекулы.

ирующихся в процессе захвата электрона, и кулоновским взаимодействием образующихся одно-зарядных ионов, и описываются выражением

$$U_{out} = -E_{el} \left( \text{Ion}^+ (nl^{2s+1}L) \right) + \frac{1}{R},$$

где  $E_{el}(\text{Ion}^+ (nl^{2s+1}L))$  – энергия иона, захватившего электрон [30].

Процесс захвата электрона многозарядными ионами у молекул эффективно происходит вследствие ландау–зинеровских переходов в области пересечения (crossing) диабатических термов квазимолекулы, происходящего при расстоянии сближения сталкивающихся частиц  $R_c$ . При рассматриваемых в настоящей работе скоростях столкновений процесс имеет большое сечение, если  $R_c \sim 4–10$  а.е. [25].

При определении точек пересечения термов квазимолекулярных систем, содержащих двухзарядные ионы  $\text{C}^{2+}$  и  $\text{O}^{2+}$ , надо учитывать, во-первых, что процесс одноэлектронного захвата может сопровождаться изменением электронного состояния остова иона, захватывающего электрон [12], т.е. осуществляться как двухэлектронный процесс. Во-вторых, что эти не полностью “ободранные” ионы могут находиться как в основном, так и в метастабильных состояниях. Например, кроме основного состояния  $\text{O}^{2+}(2s^2 2p^2 3P)$  необ-

ходимо рассматривать метастабильные состояния  $\text{O}^{2+}(2s^2 2p^2 1D)$  и  $\text{O}^{2+}(2s^2 2p^2 1S)$ .

В табл. 3 приведены наиболее вероятные каналы процесса захвата электрона в рассматриваемых системах сталкивающихся частиц, диапазоны точек пересечений диабатических термов квазимолекулярных систем  $\{\text{IonM}\}^{2+}$  и диапазоны энергий возбуждения промежуточных молекулярных ионов  $\text{M}^+(k^{-1})$ , образующихся в результате процессов захвата, осуществляющихся в области соответствующих пересечений. Как видно из приведенных данных, при взаимодействии иона  $\text{He}^{2+}$  наиболее вероятен захват электрона, приводящий к образованию иона  $\text{He}^+$  в состоянии с главным квантовым числом  $n = 2$ . В результате такого процесса возможно появление промежуточных молекулярных ионов с относительно невысокой энергией возбуждения. При взаимодействии  $\text{O}^{2+}$  с молекулами  $\text{Ade}$  наиболее вероятен процесс, ведущий к образованию иона  $\text{O}^+(2s^2 2p^2 (2s+1)L) 3s$ , причем возможное содержание в составе налетающих ионов метастабильных ионов дает группу близко лежащих состояний.

Вторая возможная группа процессов захвата связана с двухэлектронным процессом, сопровождаемым возбуждением 2s-электрона остова двухзарядного иона  $\text{O}^{2+}(2s^2 2p^2 2s+1L)$ . При взаимодействии  $\text{O}^{2+}$  с молекулами  $\text{DKP}$  наиболее вероятны

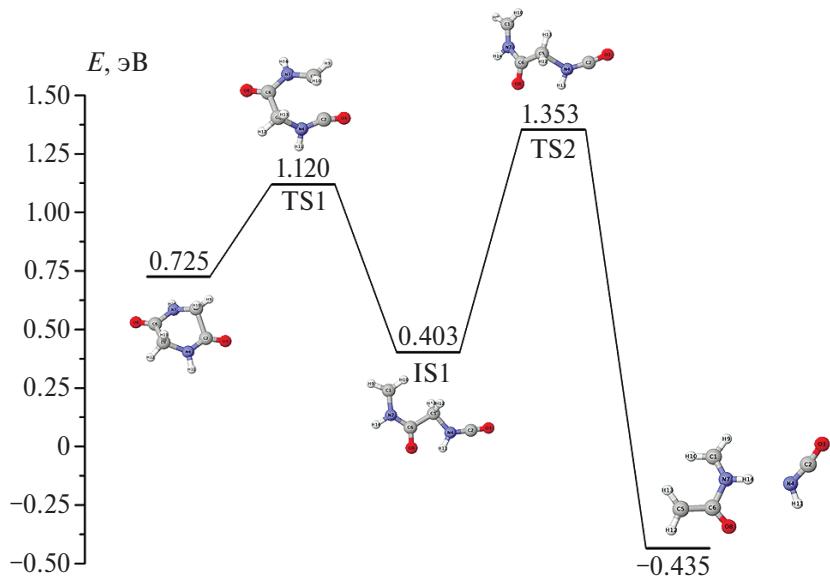


Рис. 6. Точки стационарности вдоль пути фрагментации иона  $\text{DKP}^+$ , имеющего в исходном состоянии локализацию вакансии на химической связи C1–C2, с образованием ионов-фрагментов с массой 71 а.е.м. при разрыве связей C1–C2 и N1–C3. Начало отсчета – полная энергия катиона  $\text{DKP}^+$  в оптимальной геометрии нейтральной молекулы.

Таблица 3. Точки пересечения диабатических термов ( $R_c$ ) квазимолекулярных систем  $\{\text{IonM}\}^{2+}$  и значения энергия возбуждения промежуточных молекулярных ионов  $\text{M}^+(k^{-1})$

Начальное состояние	Конечное состояние*	$R_c$ (а.е.)	$E_{ex}$ (эВ)
$\text{He}^{2+} + \text{Ade}$	$\text{He}^+(n=2) + \text{Ade}^+(1^{-1}) - \text{Ade}^+(2^{-1})$	8.3–10.4	0–1.7
$\text{He}^{2+} + \text{DKP}$	$\text{He}^+(n=2) + \text{DKP}^+(1^{-1}) - \text{DKP}^+(4^{-1})$	8.4–10.9	0–0.9
$\text{C}^{2+}(2s^2) + \text{Ade}$	$\text{C}^+(2s^2 2p^2 P) + \text{Ade}^+(1^{-1}) - \text{Ade}^+(16^{-1})$ <b><math>\text{C}^+(2s2p^2 D)</math></b> + $\text{Ade}^+(1^{-1}) - \text{Ade}^+(4^{-1})$	5.0–10.6 7.3–10.6	0–12.7 0–3.1
$\text{C}^{2+}(2s^2) + \text{DKP}$	$\text{C}^+(2s^2 2p^2 P) + \text{DKP}^+(7^{-1}) - \text{DKP}^+(15^{-1})$ <b><math>\text{C}^+(2s2p^2 D)</math></b> + $\text{DKP}^+(1^{-1}) - \text{DKP}^+(4^{-1})$	4.2–10.0 6.5–8.0	5.0–11.5 0–0.9
$\text{O}^{2+}(2p^2 2s^{+1} L) + \text{Ade}$	$\text{O}^+(3s) + \text{Ade}^+(1^{-1})$	10–11.0	0
$\text{O}^{2+}(2p^2 3P) + \text{Ade}$	<b><math>\text{O}^+(2s2p^4 D)</math></b> + $\text{Ade}^+(1^{-1}) - \text{Ade}^+(4^{-1})$	7.6–11.5	0–3.1
$\text{O}^{2+}(2p^2 1D) + \text{Ade}$	<b><math>\text{O}^+(2s2p^4 D)</math></b> + $\text{Ade}^+(1^{-1}) - \text{Ade}^+(6^{-1})$	6.4–0.0	0–4.6
$\text{O}^{2+}(2p^2 1S) + \text{Ade}$	<b><math>\text{O}^+(2s2p^4 S)</math></b> + $\text{Ade}^+(1^{-1}) - \text{Ade}^+(2^{-1})$	8.0–11.0	0–1.7
$\text{O}^{2+}(2p^2 3P) + \text{DKP}$	<b><math>\text{O}^+(2s2p^4 D)</math></b> + $\text{DKP}^+(1^{-1}) - \text{DKP}^+(4^{-1})$	7.1–9.0	0–0.9
$\text{O}^{2+}(2p^2 3P) + \text{DKP}$	<b><math>\text{O}^+(2s2p^4 4P)</math></b> + $\text{DKP}^+(1^{-1}) - \text{DKP}^+(13^{-1})$	4.1–11.0	0–8.1
$\text{O}^{2+}(2p^2 1D) + \text{DKP}$	<b><math>\text{O}^+(2s2p^4 D)</math></b> + $\text{DKP}^+(1^{-1}) - \text{DKP}^+(6^{-1})$	5.1–12.1	0–4.6
$\text{O}^{2+}(2p^2 1S) + \text{DKP}$	<b><math>\text{O}^+(2s2p^4 D)</math></b> + $\text{DKP}^+(1^{-1}) - \text{DKP}^+(12^{-1})$	4.2–11.7	0–7.9

\*Жирным курсивом выделены конечные состояния ионов  $\text{C}^+$  и  $\text{O}^+$ , образующихся в результате двухэлектронного процесса захвата, происходящего с возбуждением 2sэлектрона двухзарядного иона.

двоихэлектронные процессы. Большая часть рассматриваемых процессов захвата как для Ade, так и для DKP приводят к образованию промежуточных молекулярных ионов с относительно невысокой энергией возбуждения.

При взаимодействии ионов  $\text{C}^{2+}(2s^2)$  с молекулами Ade и DKP вероятен процесс захвата электрона, ведущий к образованию однозарядного иона углерода в основном состоянии. При этом, как

видно из табл. 3, в процесс захвата электрона могут вовлекаться и внутренние валентные электроны, что приводит к образованию промежуточных молекулярных ионов с высокой степенью возбуждения и высокой вероятностью их фрагментации. Следует отметить, что возможны и двухэлектронные процессы, сопровождаемые возбуждением 2s-электрона остова двухзарядного иона  $\text{C}^{2+}(2s^2 1S)$ , которые приводят к образованию

промежуточных молекулярных ионов с относительно невысокой энергией возбуждения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что в процессе захвата одного электрона ионами  $C^{2+}(2s^2)$  наибольшее сечение имеет процесс фрагментации промежуточных молекулярных ионов  $Ade^+$  и  $DKP^+$  с образованием легких фрагментов с массой  $m \sim 28$  а.е.м. При захвате одного электрона ионами  $He^{2+}$  и  $O^{2+}(2s^22p^2)$  наибольшее сечение имеет процесс образования недиссоциированных молекулярных ионов  $Ade^+$  и  $DKP^+$ . Анализ структуры диабатических термов квазимолекулярных систем  $\{IonM\}^{2+}$  позволяет объяснить наблюдаемый эффект тем, что при столкновении молекул  $Ade^+$  и  $DKP^+$  с ионами  $C^{2+}$  наиболее вероятны процессы с захватом внутренних валентных электронов, что приводит к высокой энергии возбуждения образующихся промежуточных молекулярных ионов. Эти каналы процесса для ионов  $He^{2+}$  и  $O^{2+}$  менее вероятны.

Многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве выполнены расчеты путей реакции фрагментации ионов  $Ade^+$  и  $DKP^+$  для некоторых экспериментально наблюдаемых процессов. Вычисленные энергии появления хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. В частности, рассмотрен путь процесса фрагментации возбужденного иона  $DKP^+$  с образованием фрагмента с  $m = 71$  а.е.м.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № 0040-2019-0023).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jochims H.-W., Schwell M., Baumgärtel H. et al.* // Chem. Phys. 2005. V. 314. № 1–3. P. 263.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.03.008>
2. *Pilling S., Lago A.F., Coutinho L.H. et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2007. V. 21. № 22. P. 3646.  
<https://doi.org/10.1002/rct.3259>
3. *Barreiro-Lage D., Bolognesi P., Chiarinelli J. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2021. V. 12. № 30. P. 7379.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c01788>
4. *Chiarinelli J., D. Barreiro-Lage D., Bolognesi P. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 5855.  
<https://doi.org/10.1039/D1CP05811H>
5. *Barreiro-Lage D., Chiarinelli J., Bolognesi P. et al.* // Ibid. 2023. V. 25. № 23. P. 15635.  
<https://doi.org/10.1039/D3CP00608E>
6. *Feil S., Gluch K., Matt-Leubner S. et al.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2004 V. 37(15). № 3013.  
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/37/15/001>
7. *Dawley M.M., Tanzer K., Cantrell W.A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 45. P. 25039.  
<https://doi.org/10.1039/C4CP03452J>
8. *Van der Burgt P.J.M., Finnegan S., Eden S.* // Eur. Phys. J. D. 2015. V. 69. № 173.  
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2015-60200-y>
9. *Li B., Ma X., Zhu X. L. et al.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2009. V. 42(7). № 075204.  
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/42/7/075204>
10. *De Vries J., Hoekstra R., Morgenstern R. et al.* // Ibid. 2002. V. 35(21). № 4373.  
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/35/21/304>
11. *Tabet J., Eden S., Feil S. et al.* // Intern. J. Mass Spectrom. 2010. V. 292. № 1. P. 53.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.03.002>
12. *Afrosimov V.V., Basalaev A.A., Vasyutinskii O.S. et al.* // Eur. Phys. J. D. 2015. V. 69. № 3.  
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-50435-5>
13. *Басалаев А.А., Кузьмичев В.В., Панов М.Н. и др.* // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 17. С. 13.  
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.17.53280.19238>
14. *Basalaev A.A., Kuz'michev V.V., Panov M.N. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2022. V. 193(4). № 109984.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.109984>
15. *Басалаев А.А., Кузьмичев В.В., Панов М.Н. и др.* // ЖТФ. 2022. Т. 92. № 7. С. 978.  
<https://doi.org/10.21883/JTF.2022.07.52654.309-21>
16. *Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152(15) № 154102.  
<https://doi.org/10.1063/5.0005188>
17. *Дьяков Ю.А., Адамсон С.О., Ванг П.К. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 22.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21100034>
18. *Дьяков Ю.А., Адамсон С.О., Ванг П.К. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 85.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060036>
19. *Храпковский Г.М., Аристов И.В., Егоров Д.Л. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 19.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22070068>
20. *Басалаев А.А., Кузьмичев В.В., Панов М.Н. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 16.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23100035>
21. *Hush N.S., Cheung A.S.* // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 34. P. 11.
22. *Hwang C.T., Stumpf C.L., Yu Y.-Q. et al.* // Intern. J. Mass Spectrom. 1999. V. 182/183. P. 253.
23. *Russo N., Toscano M., Grand A.* // J. Comput. Chem. 2000. V. 21. № 14. P. 1243.
24. *Impronta R., Scalmani G., Barone V.* // Intern. J. Mass Spectrom. 2000. V. 201. P. 321.

25. *Janev R.K., Presnyakov L.P.* // *Phys. Rep.* 1981. V. 70. № 1. P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(81\)90161-7](https://doi.org/10.1016/0370-1573(81)90161-7)
26. *Lin J., Yu C., Peng S., Akiyama I. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 4627.
27. *Trofimov A.B., Schirmer J., Kobychev V.B. et al.* // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2006. V. 39. № 2. P. 305.  
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/39/2/007>
28. *Arachchilage A.P.W., Wang F., Feyer V. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133(17). № 174319.  
<https://doi.org/10.1063/1.3499740>
29. *Franz J., Gianturco F.A.* // *Eur. Phys. J. D.* 2014. V. 68. P. 279.  
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-50072-0>
30. *Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J. et al.* // *NIST Atomic Spectra Database (version 5.9).* 2021.  
<https://doi.org/10.18434/T4W30F>

## HETEROCYCLIC MOLECULES FRAGMENTATION DUE TO SINGLE ELECTRON CAPTURE BY DOUBLY CHARGED IONS

**A. A. Basalaev<sup>1\*</sup>, V. V. Kuz'michev<sup>1</sup>, M. N. Panov<sup>1</sup>, K. V. Simon<sup>1</sup>, O. V. Smirnov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia*

*\*E-mail: a.basalaev@mail.ioffe.ru*

The fragmentation of adenine (Ade,  $C_5H_5N_5$ ) and cyclodiglycine (DKP,  $C_4H_6N_2O_2$ ) ions formed in the singly electron capture during the interaction of molecules in the gas phase with  $C^{2+}$  and  $O^{2+}$  ions with an energy of 12 keV have been studied. The experimentally observed dependence of the relative fragmentation cross section of molecular ions on the type of projectile is qualitatively explained within the framework of the quasi-molecular model. Using the multi-configuration method of self-consistent field in complete active space (CASSCF), calculations of the fragmentation reaction paths of  $Ade^+$  and  $DKP^+$  ions were performed. The calculated appearance energies are in good agreement with the available experimental data.

**Keywords:** heterocyclic compounds, cyclodiglycine, adenine, single electron capture, molecular ion fragmentation, mass spectrometry, CASSCF method, quasi-molecular model.

### REFERENCES

1. H.-W. Jochims, M. Schwell, H. Baumgärtel *et al.*, *Chem. Phys.*, **314**, 263 (2005).  
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.03.008>
2. S. Pilling, A. F. Lago, L. H. Coutinho *et al.*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **21**, 3646 (2007).  
<https://doi.org/10.1002/rcm.3259>
3. D. Barreiro-Lage, P. Bolognesi, J. Chiariello *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 7379 (2021).  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c01788>
4. J.D. Chiariello, D. Barreiro-Lage, P. Bolognesi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 5855 (2022).  
<https://doi.org/10.1039/D1CP05811H>
5. D. Barreiro-Lage, J. Chiariello, P. Bolognesi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 15635 (2023).  
<https://doi.org/10.1039/D3CP00608E>
6. S. Feil, K. Gluch, S. Matt-Leubner *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **37**, 3013 (2004).  
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/37/15/001>
7. M.M. Dawley, K. Tanzer, W.A. Cantrell *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 25039 (2014).  
<https://doi.org/10.1039/C4CP03452J>
8. P.J. M. van der Burgt, S. Finnegan, S. Eden. *Eur. Phys. J. D.*, **69**, 173 (2015).  
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2015-60200-y>
9. B. Li, X. Ma, X. L. Zhu *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **42**, 075204 (2009).  
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/42/7/075204>
10. J. de Vries, R. Hoekstra, R. Morgenstern *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt., Phys.*, **35**, 4373 (2002).  
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/35/21/304>
11. J. Tabet, S. Eden, S. Feil *et al.*, *Int. J. Mass Spectr.*, **292**, 53 (2010).  
<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.03.002>
12. V.V. Afrosimov, A.A. Basalaev, O.S. Vasyutinskii *et al.*, *Eur. Phys. J. D*, **69**, 3 (2015).
13. A.A. Basalaev, V.V. Kuz'michev, M.N. Panov *et al.*, *Techn. Phys. Lett.*, **48** (9), 11 (2022).  
<https://doi.org/10.21883/TPL.2022.09.55073.19238>
14. A.A. Basalaev, V.V. Kuz'michev, M.N. Panov *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.*, **193**, 109984 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.109984>
15. A.A. Basalaev, V.V. Kuz'michev, M.N. Panov *et al.*, *Techn. Phys.*, **67** (7), 812 (2022).  
<https://doi.org/10.21883/TP.2022.07.54477.309-21>
16. G.M.J. Barca, C. Bertoni, L. Carrington *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **152**, 154102 (2020).  
<https://doi.org/10.1063/5.0005188>
17. Yu.A. Dyakov, S.O. Adamson, P.K. Wang *et al.*, *Rus. J. Phys. Chem. B*, **15**, 782 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121050134>
18. Yu.A. Dyakov, S.O. Adamson, P.K. Wang *et al.*, *Rus. J. Phys. Chem. B*, **16**, 543 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030149>
19. G.M. Khrapkovskii, I.V. Aristov, D.L. Egorov *et al.*, *Rus. J. Phys. Chem. B*, **16**, 862 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040066>
20. A.A. Basalaev, V.V. Kuz'michev, M.N. Panov *et al.*, *Rus. J. Phys. Chem. B*, **17**, 1025 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123050172>
21. N.S. Hush, A.S. Cheung. *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 11 (1975).
22. C.T. Hwang, C.L. Stumpf, Y.-Q. Yu *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom.*, **182/183**, 253 (1999).
23. N. Russo, M. Toscano, A. Grand. *J. Comput. Chem.*, **21**, 1243 (2000).
24. R. Impronta, G. Scalmani, V. Barone, *Int. J. Mass Spectrom.*, **201**, 321 (2000).
25. R.K. Janev, L.P. Presnyakov, *Phys. Rep.*, **70**, 1 (1981)  
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(81\)90161-7](https://doi.org/10.1016/0370-1573(81)90161-7)
26. J. Lin, C. Yu, S. Peng, I. Akiyama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4627 (1980).

27. *A.B. Trofimov, J. Schirmer, V.B. Kobychev et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39**, 305 (2006).  
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/39/2/007>
28. *A.P. W. Arachchilage, F. Wang, V. Feyer et al.*, *J. Chem. Phys.*, **133**, 174319 (2010).  
<https://doi.org/10.1063/1.3499740>
29. *J. Franz, F. A. Gianturco*, *Eur. Phys. J. D*, **68**, 279 (2014).  
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-50072-0>
30. *A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader et al.*, *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9)*. (2021).  
<https://doi.org/10.18434/T4W30F>

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТОЛКНОВИТЕЛЬНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ДИССОЦИАЦИИ НА ДВУХ РАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

© 2024 г. В. М. Азиель<sup>1</sup>, В. М. Акимов<sup>1</sup>, Е. В. Ермолова<sup>1</sup>, Д. Б. Кабанов<sup>1</sup>,  
Л. И. Колесникова<sup>1</sup>, Л. Ю. Русин<sup>1\*</sup>, М. Б. Севрюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: rusin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 17.04.2024;  
после доработки 03.07.2024;  
принята в печать 22.07.2024

Приведены результаты квазиклассического траекторного моделирования диссоциации молекул CsBr при столкновениях с атомами Xe (при энергиях столкновения от 3 до 12 эВ) на двух диабатических поверхностях потенциальной энергии, различающихся параметрами потенциальной ямы и отталкивателей на стенах для парного потенциала взаимодействия между атомом ксенона и анионом брома. Динамические характеристики обоих каналов диссоциации (образования атомарных ионов и образования ионного комплекса  $\text{XeCs}^+$ ) практически не зависят от потенциала взаимодействия между Xe и  $\text{Br}^-$ .

**Ключевые слова:** столкновительно-индуцированная диссоциация, скрещенные молекулярные пучки, атомарные и молекулярные ионы, квазиклассическое траекторное моделирование, попарные потенциалы взаимодействия, бромид цезия, ксенон.

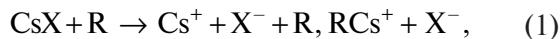
DOI: 10.31857/S0207401X24120024

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Диссоциация двухатомных молекул с ионной связью (например, галогенидов щелочных металлов), индуцированная столкновениями с нейтральными атомами и приводящая к образованию атомарных ионов или двухчастичных ионных комплексов (молекулярных ионов), а также обратные реакции прямой трехтельной и бимолекулярной ион-ионной рекомбинации, играют существенную роль во многих химических процессах, протекающих (как правило, в неравновесных условиях) в низкотемпературной плазме и в других средах как естественного, так и искусственного происхождения. В частности, конкуренция процессов столкновительно-индуцированной диссоциации (СИД) нейтральных молекул на ионы, с одной стороны, и процессов взаимной нейтрализации и рекомбинации ионов, с другой стороны, в значительной степени ответственна за концентрацию ионов в плазмах [1, 2]. Динамика реакций СИД подвергалась активному экспери-

ментальному изучению в нескольких научных центрах как в нашей стране, так и за рубежом, начиная с конца 1960-х годов — сначала в ударных трубах, а спустя несколько лет — в скрещенных молекулярных пучках. Аннотированная библиография статей иностранных авторов по диссоциации молекул галогенидов щелочных металлов и таллия, индуцированной столкновениями с атомами инертных газов или с молекулой элегаза  $\text{SF}_6$ , приведена в отчете [3]. В качестве примеров недавних исследований процессов столкновительно-диссоциации можно привести работы [4–8], а различных рекомбинационных процессов — работы [7, 9–15].

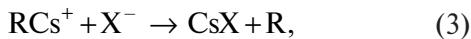
В Институте химической физики им. Н.Н. Семёнова АН СССР и РАН и в Институте энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе АН СССР и РАН (которые в 2019 г. объединились в ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН) с конца 1970-х годов проводятся систематические исследования динамики реакций СИД



а с середины 2000-х гг. — также и динамики обратных реакций прямой трехтельной рекомбинации



и бимолекулярной рекомбинации



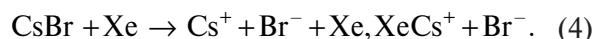
где  $\text{X}^-$  — анион галогена  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , а  $\text{R}$  — атом инертного газа  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  или ртути  $\text{Hg}$  (все галогениды цезия диссоциируют практически исключительно на ионы, а не на нейтральные атомы [16]). Процессы СИД (1) изучались нами экспериментально в скрещенных молекулярных пучках, а также с помощью квазиклассического траекторного моделирования на полуэмпирических диабатических поверхностях потенциальной энергии (ППЭ). Отметим, что третий канал СИД ( $\text{CsX} + \text{R} \rightarrow \text{RX}^- + \text{Cs}^+$ ) наблюдался в молекулярно-пучковых экспериментах только для системы  $\text{CsI} + \text{Xe}$  [3, 17, 18].

Квазиклассический траекторный счет на построенных нами ППЭ демонстрировал количественное воспроизведение многих экспериментальных динамических характеристик реакций (1) — главным образом функций возбуждения, а кроме того, двойных дифференциальных сечений процесса и зависимостей сечений от внутренней энергии молекулы соли  $\text{CsX}$ . На основании этого делался вывод о высокой адекватности построенных ППЭ, которые затем нами использовались (с учетом принципа микроскопической обратимости [19, 20]) для изучения динамики обратных реакций рекомбинации (2) и (3) методом квазиклассических траекторий. В то же время экспериментальное исследование рекомбинационных реакций (прежде всего прямой трехтельной рекомбинации) в скрещенных молекулярных пучках чрезвычайно затруднительно [12, 15, 21, 22]. Нами также рассматривалась возможность моделирования процессов (1)–(3) в рамках импульсного приближения.

При оценке адекватности ППЭ путем сравнения рассчитанных и экспериментальных динамических характеристик процесса неизбежно встает вопрос о корректности (well-posedness) задачи восстановления ППЭ по экспериментальным данным [23–25] или, другими словами, о том, насколько динамика процесса чувствительна к

топографии ППЭ. Иначе говоря, возможна ли ситуация, когда две заметно различающиеся ППЭ обеспечивают практически одинаково хорошее согласие результатов вычислений и результатов эксперимента? Этот вопрос при изучении реакций (1)–(3) до сих пор оставался в тени. Широко известно, что общая обратная задача теории рассеяния некорректна (ill-posed) [26], т.е. решение этой задачи неустойчиво — восстановленный потенциал не является непрерывно зависящим от характеристик рассеяния. С другой стороны, этот общий принцип не исключает устойчивости в тех случаях, когда рассматриваются только потенциалы, принадлежащие какому-либо конечнопараметрическому семейству.

Аналитическая форма ППЭ, используемая нами для квазиклассического траекторного моделирования реакций (1)–(3), зависела от девяти параметров при  $\text{R} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$  и от семи параметров при  $\text{R} = \text{Hg}$ . В настоящей статье мы ограничиваемся рассмотрением “эталонной” реакции СИД:



Из наших многочисленных работ, в которых проводились или обсуждались траекторные расчеты различных динамических характеристик реакции (4), отметим статьи [27–39], диссертации [21, 40–43] и отчет [44]. Обратные реакции рекомбинации



и



исследовались методом квазиклассических траекторий, например, в статьях [15, 39, 45–53] и в диссертациях [21, 43]. В настоящей работе мы указываем два набора параметров ППЭ системы  $\text{Cs}^+ \text{Br}^- \text{Xe}$ , для которых потенциалы взаимодействия  $\text{Xe} - \text{Br}^-$  сильно различаются, но практически все рассчитанные динамические характеристики реакции (4) оказываются близкими. Отсюда следует, что динамика процессов (1) не всегда чувствительна к рельефу ППЭ, и даже при рассмотрении семейств ППЭ, зависящих от небольшого числа параметров, задача восстановления топографии ППЭ по экспериментальным динамическим характеристикам реакций СИД (1) не вполне корректна.

## 2. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Диабатические ППЭ систем  $\text{Cs}^+\text{X}^-\text{R}$  мы всегда представляли в виде суммы трех попарных потенциалов взаимодействия —  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_3$  — и некоторого перекрестного члена  $U_{\text{cross}}$ , разрушающего аддитивность ППЭ и отвечающего поляризационному взаимодействию в системе атома R и диполя  $\text{Cs}^+-\text{X}^-$ :

$$U(r_1, r_2, r_3) = U_1(r_1) + U_2(r_2) + U_3(r_3) + U_{\text{cross}}(r_1, r_2, r_3), \quad (7)$$

где  $r_1$ ,  $r_2$  и  $r_3$  — межъядерные расстояния в парах  $\text{R}-\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cs}^+-\text{X}^-$  и  $\text{R}-\text{X}^-$  соответственно. Мы использовали только перекрестные члены, симметричные относительно перестановки  $r_1$  и  $r_3$ , т.е. удовлетворяющие тождеству  $U_{\text{cross}}(r_1, r_2, r_3) \equiv U_{\text{cross}}(r_3, r_2, r_1)$ . Конкретный вид такого перекрестного члена (который может быть и нулевым) мало влияет на динамику реакций (1).

Ионный потенциал взаимодействия  $U_2(r_2)$  в системе  $\text{Cs}^+-\text{X}^-$  мы задавали стандартной усеченной моделью Риттнера [54, 55]:

$$U_2(r_2) = A_2 \exp(-r_2/\rho_2) - \frac{1}{r_2} - \frac{\alpha_{\text{Cs}^+} + \alpha_{\text{X}^-}}{2r_2^4} - \frac{C_2}{r_2^6} \quad (8)$$

(в атомных единицах). Потенциалы взаимодействия  $U_1$  и  $U_3$  в системах  $\text{R}-\text{Cs}^+$  и  $\text{R}-\text{X}^-$  для  $\text{R}=\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  мы задавали моделью [28, 29, 56]

$$U_i(r_i) = A_i \exp(-r_i/\rho_i) - \frac{\alpha_{\text{R}}}{2r_i^4} - \frac{C_i}{r_i^6} \quad (9)$$

( $i=1, 3$ ). В выражениях (8) и (9)  $A_i$  и  $\rho_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) — отталкивательные параметры Борна—Майера ( $\rho_i$  — параметр мягкости/жесткости пары частиц,  $A_i$  — калибровочный множитель);  $C_i$  — дисперсионная постоянная ван-дер-ваальсовского взаимодействия в приближении Лондона;  $\alpha_{\text{Cs}^+}$ ,  $\alpha_{\text{X}^-}$  и  $\alpha_{\text{R}}$  — поляризуемости соответствующих частиц. В дополнение к четырем слагаемым в правой части равенства (8), исходная (неусеченная) модель Риттнера [57] включала также слагаемое  $U_{\text{add}}(r_2) = -2\alpha_{\text{Cs}^+}\alpha_{\text{X}^-}/r_2^7$ .

Потенциалы взаимодействия  $U_1$  и  $U_3$  в системах  $\text{Hg}-\text{Cs}^+$  и  $\text{Hg}-\text{X}^-$  мы задавали моделью [58]

$$U_i(r_i) = D_{0i} \left[ \left( \frac{R_{m0i}}{r_i} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_{m0i}}{r_i} \right)^6 \right] - \frac{\alpha_{\text{Hg}}}{2r_i^4} \quad (i=1, 3),$$

где  $D_{0i}[(R_{m0i}/r)^{12} - 2(R_{m0i}/r)^6]$  — потенциал взаимодействия в форме Леннарда-Джонса (12,6) в соответствующей изоэлектронной системе атома ртути и атома инертного газа (т.е. атома  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  для взаимодействия  $\text{Hg}$  с ионом  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  соответственно), а  $\alpha_{\text{Hg}}$  — поляризуемость атома ртути. В потенциале Леннарда-Джонса  $D_{0i}$  — глубина потенциальной ямы, а  $R_{m0i}$  — равновесное расстояние. В качестве подгоночных параметров попарных потенциалов взаимодействия  $U_1(r_1)$ ,  $U_2(r_2)$ ,  $U_3(r_3)$  (а значит, и всей ППЭ) выступают параметры  $A_i$ ,  $\rho_i$ ,  $C_i$ ,  $D_{0i}$ ,  $R_{m0i}$ .

Почти во всех наших работах, в которых проводилось или обсуждалось квазиклассическое траекторное моделирование реакций (4)–(6), использовались значения параметров попарных потенциалов, приведенные в табл. 1. Для каждого потенциала в табл. 1 указаны также глубина потенциальной ямы  $D$  (не только в Хартри, но и в эВ), равновесное расстояние  $R_m$  и расстояние  $R_z$ , где потенциал обращается в ноль. В первом столбце табл. 1 приведен номер потенциала для ссылок в дальнейшем. Отметим, что для потенциала взаимодействия ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Br}^-$  мы использовали два набора параметров, отличающихся значением параметра мягкости/жесткости  $\rho_2$ . Поляризуемость  $\alpha_{\text{Cs}^+}$  катиона цезия мы в некоторых работах полагали равной округленному значению 16.5 а.е., а дисперсионную постоянную  $C_2$  — округленному значению 87.4 а.е. [29, 51]. Эти округления практически никак не сказываются на потенциале взаимодействия  $U_2(r_2)$ .

В ряде наших работ были предложены также альтернативные значения параметров  $A_i$ ,  $\rho_i$ ,  $C_i$  для системы  $\text{Cs}^+\text{Br}^-\text{Xe}$ . Некоторые из этих альтернативных наборов параметров попарных потенциалов  $\text{Cs}^+-\text{Br}^-$ ,  $\text{Xe}-\text{Cs}^+$  и  $\text{Xe}-\text{Br}^-$  приведены в табл. 2.

Вычислительные процедуры, с помощью которых были определены значения параметров  $A_i$ ,  $\rho_i$ ,  $C_i$  из табл. 1 и 2, указаны в наших работах [21, 28, 29, 40–42, 44–46, 50, 51] вместе с соответствующей библиографией. Большое количество значащих цифр, приведенных в табл. 2 для параметров  $A_i$ ,  $\rho_i$ ,  $C_i$  потенциалов 9–11, отражает лишь особенности вычислительной процедуры; реальный смысл, конечно, имеют лишь несколько первых из этих цифр. Подробное обсуждение имеющихся в литературе данных по потенциалам

взаимодействия  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$ ,  $\text{Xe} - \text{Cs}^+$  и  $\text{Xe} - \text{Br}^-$  содержится в диссертациях [40, 41] и отчете [44]. Аннотированная библиография большого числа статей по потенциалам взаимодействия в молекулах галогенидов щелочных металлов и по потенциалам взаимодействия атомов инертных газов с катионами щелочных металлов, анионами галогенов и атомом ртути приведена в отчете [59].

В диссертациях [41, 42] мы также рассмотрели потенциал (8) взаимодействия  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$  с теми же параметрами  $A_2$ ,  $\rho_2$ ,  $C_2$ ,  $\alpha_{\text{Br}^-}$ , что и потенциал 2 из табл. 1, но с  $\alpha_{\text{Cs}^+} = 18.42$  а.е. Для такого потенциала  $D = 0.16222$  а.е. = 4.41423 эВ,  $R_m = 5.84533$  а.е. и  $R_z = 4.20146$  а.е. Значение  $\alpha_{\text{Cs}^+} = 16.48$  а.е. является предпочтительным [54, 57].

Более сложные ППЭ для системы  $\text{CsBr} + \text{Xe}$  рассмотрены, например, в статье [60], в которой, впрочем, сделан вывод, что точность поверхностей типа (7)–(9) “является достаточной для расчетов динамики передачи энергии и перераспределения частиц методом классических траекторий” в широком диапазоне энергий столкновения. В дополнение к четырем слагаемым в правой части равенства (8), ионный потенциал взаимодействия  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$ , предложенный в [60], включал также слагаемое  $U_{\text{suppl}}(r_2) = -1/r_2^3$ .

В настоящей заметке нас будут интересовать прежде всего два потенциала взаимодействия  $\text{Xe} - \text{Br}^-$ , а именно потенциал 4 из табл. 1 и потенциал 11 из табл. 2. Значения параметров  $A_3$ ,  $\rho_3$ ,  $C_3$  потенциала 4 были определены в основном исходя из материала работ [55, 61], а потенциала 11 – путем аппроксимации экспериментальных табличных данных  $(r_{3,j}, U_{3,j})$ ,  $1 \leq j \leq 29$ , из статьи [62]. На рис. 1 изображены потенциалы 4 и 11 вместе с экспериментальными потенциалами  $\text{Xe} - \text{Br}^-$ , полученными на основе измерений подвижности иона  $\text{Br}^-$  в ксеноне при температуре 300 К [62, 63]. Как видно из табл. 1 и рис. 1, потенциалы 4 и 11 сильно различаются. В частности, потенциал 4 характеризуется исключительно малой глубиной потенциальной ямы  $D$  и очень большим равнове-

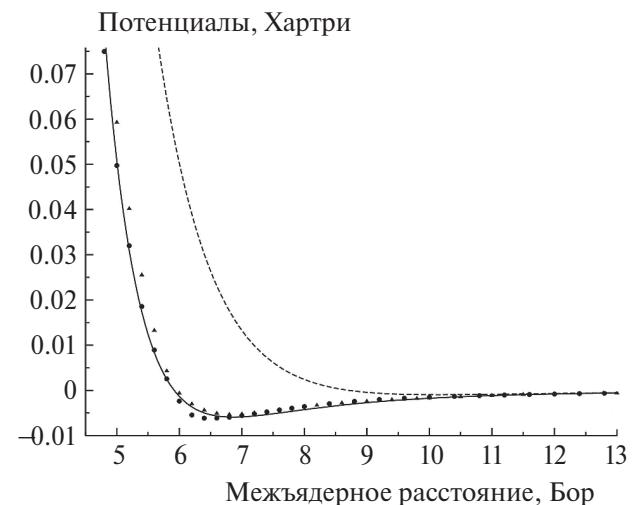


Рис. 1. Различные потенциалы взаимодействия  $\text{Xe} - \text{Br}^-$ . Кружки – экспериментальный потенциал из статьи [62]. Треугольники – экспериментальный потенциал из статьи [63]. Штриховая кривая – расчетный потенциал 4 из табл. 1. Сплошная кривая – расчетный потенциал 11 из табл. 2.

сным расстоянием  $R_m$  (табл. 1), а его борн-майеровская стенка заканчивается только при  $r_3 \approx 8.5$  а.е.

### 3. ОСОБЕННОСТИ ТРАЕКТОРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Мы провели квазиклассическое траекторное моделирование реакции СИД (4) на двух ППЭ вида (7)–(9) с перекрестным членом

$$U_{\text{cross}}(r_1, r_2, r_3) = -\frac{\alpha_{\text{Xe}}(\alpha_{\text{Cs}^+} + \alpha_{\text{Br}^-})}{2r_2^3} \left( \frac{1}{r_1^4} + \frac{1}{r_3^4} \right) \quad (10)$$

(в атомных единицах). Такой перекрестный член мы использовали во многих работах [30, 31, 37, 40, 41, 44]. В обеих ППЭ, которые мы будем обозначать ППЭ1 и ППЭ2, значения параметров  $A_1$ ,  $\rho_1$ ,  $C_1$  отвечали потенциалу 3 из табл. 1, а значения параметров  $A_2$ ,  $\rho_2$ ,  $C_2$  – потенциалу 1 из табл. 1. Значения параметров  $A_3$ ,  $\rho_3$ ,  $C_3$  соответствовали потенциалу 4 из табл. 1 для ППЭ1 и потенциалу 11 из табл. 2 для ППЭ2. Поляризуемости частиц  $\alpha_{\text{Cs}^+}$ ,  $\alpha_{\text{Br}^-}$  и  $\alpha_{\text{Xe}}$  принимались равными 16.48, 32.46 и

Таблица 1. Стандартные значения параметров попарных потенциалов в системе  $\text{Cs}^+ \text{Br}^- \text{Xe}$  (в атомных единицах)

№	Пара	$A_i$	$\rho_i$	$C_i$	$D$	$D$ , эВ	$R_m$	$R_z$
1	$\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$	127.5	0.7037	87.36	0.162765	4.42905	5.8169	4.17939
2	$\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$	127.5	0.7073	87.36	0.161393	4.39173	5.85949	4.21126
3	$\text{Xe} - \text{Cs}^+$	318.5	0.6494	490	0.00398748	0.108505	7.56831	6.51893
4	$\text{Xe} - \text{Br}^-$	62.84	0.877	297.3	0.00096192	0.0261752	10.17159	8.71574

Примечание. Поляризуемости частиц принимались равными  $\alpha_{\text{Cs}^+} = 16.48$ ,  $\alpha_{\text{Br}^-} = 32.46$  и  $\alpha_{\text{Xe}} = 27.2$  а.е.

Таблица 2. Альтернативные значения параметров попарных потенциалов в системе  $\text{Cs}^+\text{Br}^-\text{Xe}$  (в атомных единицах)

№	Пара	$A_i$	$\rho_i$	$C_i$	$D$	$D, \text{эВ}$	$R_m$	$R_z$	Ссылки
5	$\text{Xe}-\text{Cs}^+$	201.3	0.6758	490	0.00400312	0.108931	7.50513	6.42617	[28]
6	$\text{Xe}-\text{Br}^-$	56.1	0.75	380	0.00398881	0.108541	7.19294	6.01849	[28, 29]
7	$\text{Xe}-\text{Cs}^+$	955.76	0.557	296.3	0.00489409	0.133175	7.10395	6.17009	[41, 42]
8	$\text{Xe}-\text{Br}^-$	89	0.7222	664.2	0.00585822	0.15941	6.87654	5.76157	[41, 42]
9	$\text{Cs}^+-\text{Br}^-$	239.2279	0.6546488	256.8295	0.166815	4.53927	5.80571	4.27415	[44]
10	$\text{Xe}-\text{Cs}^+$	5000.2474	0.4821086	680.4546	0.00973047	0.26478	6.59488	5.79738	[44]
11	$\text{Xe}-\text{Br}^-$	513.5927	0.5838896	398.2733	0.00590585	0.160706	6.86421	5.91822	[44]

Примечание. Использовались те же значения поляризуемостей частиц, что и в потенциалах из табл. 1, за исключением того, что в потенциалах 7 и 8 мы полагали  $\alpha_{\text{Xe}}=27.26$  а.е.

27.2 а.е. соответственно. Таким образом, две рассматриваемые ППЭ различались только потенциалом взаимодействия  $\text{Xe}-\text{Br}^-$ .

На каждой из двух ППЭ вычисления проводились для энергий столкновения  $E_{\text{col}}$  от 3 до 12 эВ с шагом в 0.25 эВ (т.е. всего для 37 значений  $E_{\text{col}}$ ) и для трех разных значений температуры  $T$  соли  $\text{CsBr}$ : 1000, 1500 и 2000 К. Для каждой пары ( $E_{\text{col}}, T$ ) на каждой из двух ППЭ интегрировалось  $N=10^5$  траекторий. Прицельный параметр столкновений разыгрывался как  $b=b_{\text{max}}\xi^{1/2}$ , где  $b_{\text{max}}=10$  а.е., а  $\xi$  – случайная величина, равномерно распределенная между 0 и 1. При такой процедуре розыгрыша прицельного параметра  $b$  полное сечение любого химического канала взаимодействия вычисляется по формуле  $\sigma=\pi b_{\text{max}}^2 N_a/N$ , где  $N_a$  – число траекторий, отвечающих данному каналу (если при  $b>b_{\text{max}}$  этот канал не реализуется). Начальное расстояние между ядром атома  $\text{Xe}$  и центром масс молекулы  $\text{CsBr}$  полагалось равным  $(d_0^2+b^2)^{1/2}$  с  $d_0=75$  а.е. Гамильтоновы уравнения движения, как и во всех наших предыдущих работах, посвященных траекторному моделированию реакций (1)–(3), интегрировались методом Адамса–Башфорта шестого порядка, при этом первые пять шагов интегрирования для этого метода выполнялись с помощью процедуры Рунге–Кутта четвертого порядка. Величина шага интегрирования полагалась равной 20 а.е. времени, что обеспечивало очень хорошее сохранение полной энергии и полного углового момента системы на протяжении всей траектории.

Опишем применявшиеся нами критерии образования различных продуктов столкновения. Напомним, что  $r_1, r_2$  и  $r_3$  обозначают межъядерные расстояния в парах  $\text{Xe}-\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cs}^+-\text{Br}^-$  и  $\text{Xe}-\text{Br}^-$  соответственно. Сумму потенциальной энергии  $U_i(r_i)$  и кинетической энергии относительного

движения соответствующей пары частиц (т.е. полную энергию рассматриваемой пары частиц) мы обозначим через  $E_i$  ( $i=1, 2, 3$ ). Критерий нехимического (упругого или неупругого) рассеяния был следующим:  $r_2 < f, r_1 > F, r_3 > F, E_2 < 0$ , где  $f=20$  а.е. и  $F=250$  а.е. Критерий образования атомарных ионов (канал  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Xe}$ ) заключался в том, что все три расстояния  $r_1, r_2, r_3$  больше  $F$ , а все три энергии  $E_1, E_2, E_3$  положительны. Критерии образования комплексов  $\text{XeCs}^+$  (канал  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeCs}^+ + \text{Br}^-$ ) и  $\text{XeBr}^-$  (канал  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeBr}^- + \text{Cs}^+$ ) были более сложными. Мы укажем только критерий образования комплекса  $\text{XeCs}^+$  (критерий образования комплекса  $\text{XeBr}^-$  полностью аналогичен).

Прежде всего, критерий образования комплекса  $\text{XeCs}^+$  включает неравенства

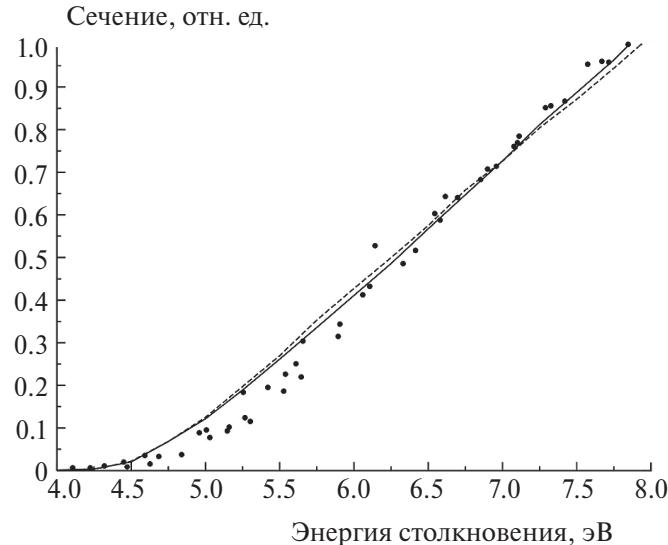
$$r_1 < f, \quad r_2 > F, \quad r_3 > F, \quad K > 1/r_2 \quad (11)$$

(в атомных единицах), где  $K$  – кинетическая энергия относительного движения иона  $\text{Br}^-$  и центра масс пары ( $\text{Xe}, \text{Cs}^+$ ). Через  $\Delta\mathbf{r}$  обозначим вектор, соединяющий частицы  $\text{Xe}$  и  $\text{Cs}^+$  (длина этого вектора равна  $r_1$ ), через  $\Delta\mathbf{v}$  – вектор относительной скорости этих частиц, а через  $\mu$  – их приведенную массу. Если в момент выполнения системы неравенств (11) оказывалось, что

$$E_1 = \mu|\Delta\mathbf{v}|^2/2 + U_1(r_1) < 0,$$

то критерий образования комплекса  $\text{XeCs}^+$  считался выполненным. В случае же положительной энергии  $E_1$  пара частиц  $\text{Xe}$  и  $\text{Cs}^+$  все равно может быть связанной за счет центробежного барьера в эффективном потенциале

$$U_1^{\text{eff}}(r_1) = U_1(r_1) + \frac{\mu[\Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{v}]^2}{2r_1^2} \leq E_1.$$



**Рис. 2.** Экспериментальная (кружки) и траекторные функции возбуждения  $\sigma(E_{col})$  канала  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Xe}$  при температуре  $T = 1000$  К соли  $\text{CsBr}$ . Штриховая и сплошная кривые – расчет на ППЭ1 и ППЭ2 соответственно. Каждая из траекторных функций возбуждения изображена со своим множителем  $c$ , при этом  $c(\text{ППЭ2})/c(\text{ППЭ1}) = 0.9619$ .

А именно, центробежный барьер стабилизирует комплекс с  $E_1 \geq 0$ , если существует такое расстояние  $r_1^* > r_1$ , что

$$E_1 < U_1^{ef}(r_1^*) \quad (12)$$

(т.е. “горб” центробежного барьера находится выше  $E_1$  и правее  $r_1$ ). Поэтому при положительной энергии  $E_1$  мы проверяли выполнение неравенства (12) последовательно для  $r_1^* = r_1 + \varepsilon k$ ,  $k = 1, 2, 3, \dots$ , с шагом в  $\varepsilon = 0.01$  а.е. до тех пор, пока либо очередное значение  $r_1^*$  не удовлетворяло неравенству (12), либо число  $k$  не становилось больше  $(10f - r_1)/\varepsilon$ , т.е.  $r_1^*$  не становилось больше  $10f$ . В первом случае критерий образования комплекса  $\text{XeCs}^+$  считался выполненным. Во втором случае мы считали, что комплекс  $\text{XeCs}^+$  не образовался, и траектория интегрировалась дальше.

Исходный код (на Fortran 90) использованной нами программы расчетов приведен в отчете [44]. Для каждой пары  $(E_{col}, T)$  на каждой из двух ППЭ мы вычисляли полные сечения образования атомарных и молекулярных ионов, соответствующие функции прозрачности и двойные дифференциальные сечения рассеяния ионов в системе центра масс.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Все результаты траекторных вычислений, относящиеся к рассеянию атомарных ионов  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Br}^-$  (образующихся в рамках канала  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Xe}$  взаимодействия  $\text{Xe}$  с  $\text{CsBr}$ ) и молекулярного иона  $\text{XeCs}^+$ , оказались каче-

ственными и даже во многих случаях количественно одинаковыми на ППЭ1 и ППЭ2, т.е. малочувствительными к выбору потенциала взаимодействия  $\text{Xe}-\text{Br}^-$ . Эти результаты включают функции возбуждения, функции прозрачности и двойные дифференциальные сечения. Никакие имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные по динамике двухканальной реакции СИД (4) не позволяют решить вопрос о том, какая из двух ППЭ является более адекватной. При одних и тех же  $E_{col}$  и  $T$  сечение образования атомарных ионов для ППЭ2 почти всегда (при  $E_{col} \geq 6.25$  эВ – всегда) больше, чем для ППЭ1, но эта разница незначительна. Напротив, при одних и тех же  $E_{col}$  и  $T$  сечение образования молекулярного иона  $\text{XeCs}^+$  для ППЭ2 почти всегда меньше, чем для ППЭ1, но эта разница также не очень существенна.

Сказанное иллюстрируют рис. 2 и 3. На рис. 2 представлена полученная нами [37, 41, 43, 44] экспериментальная функция возбуждения канала  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Xe}$  вместе с двумя расчетными функциями возбуждения, отвечающими температуре  $T = 1000$  К бромида цезия, что примерно соответствует условиям эксперимента (температуре выходной щели источника эффиционного пучка молекул  $\text{CsBr}$ ). На рис. 3 изображена экспериментальная функция возбуждения канала  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeCs}^+ + \text{Br}^-$  [18, 64] вместе с двумя расчетными функциями возбуждения, также отвечающими температуре  $T = 1000$  К бромида цезия. Рисунок 13 в статье [18] подсказывает, что

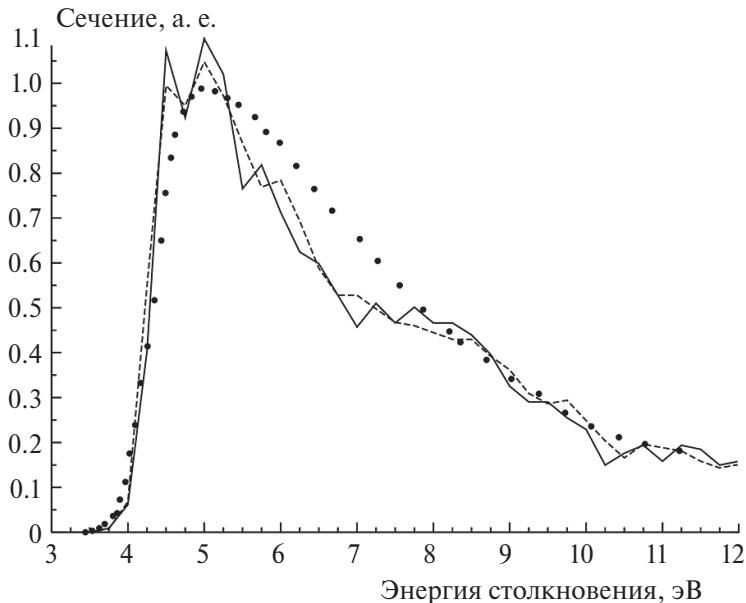


Рис. 3. Экспериментальная (кружки) и траекторные функции возбуждения  $\sigma(E_{col})$  канала  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeCs}^+ + \text{Br}^-$  при температуре  $T = 1000$  К соли  $\text{CsBr}$ . Для экспериментальной функции возбуждения [18, 64]  $c = 1$ . Штриховая кривая – расчет на ППЭ1 ( $c = 2.4$ ). Сплошная кривая – расчет на ППЭ2 ( $c = 2.8$ ).

такая оценка температуры щели источника пучка молекул соли в экспериментах [18, 64] является вполне приемлемой.

С другой стороны, результаты траекторных вычислений на ППЭ1 и ППЭ2, относящиеся к рассеянию молекулярного иона  $\text{XeBr}^-$ , кардинально различаются. При расчетах на ППЭ1 отрицательные комплексы  $\text{XeBr}^-$  вообще не образовывались (вследствие крайне малой глубины  $D$  потенциальной ямы потенциала 4 взаимодействия  $\text{Xe}-\text{Br}^-$ , см. табл. 1 и рис. 1), что согласуется с экспериментом: ни в каких экспериментах со скрещенными пучками  $\text{Xe}$  и  $\text{CsBr}$  образования комплекса  $\text{XeBr}^-$  не наблюдалось [3]. Напротив, потенциал 11 взаимодействия  $\text{Xe}-\text{Br}^-$  допускает образование комплексов  $\text{XeBr}^-$ . Функции возбуждения канала  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeBr}^- + \text{Cs}^+$  при расчетах на ППЭ2 для всех трех рассмотренных значений температуры  $T$  приведены на рис. 4.

Отметим, что глубина потенциальной ямы потенциала 11 взаимодействия  $\text{Xe}-\text{Br}^-$  даже больше, чем потенциальной ямы потенциала 3 взаимодействия  $\text{Xe}-\text{Cs}^+$  (ср. табл. 1 и 2). Тем не менее сечения образования комплекса  $\text{XeBr}^-$  в расчетах на ППЭ2 при  $E_{col} \leq 9$  эВ существенно меньше, чем сечения образования комплекса  $\text{XeCs}^+$  в расчетах на обеих ППЭ (ср. рис. 3 и 4). Причина этого состоит в разнице масс атомов  $\text{Cs}$  и  $\text{Br}$  и, как следствие, кинематических факторах, неблагоприят-

ных для реализации канала  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeBr}^- + \text{Cs}^+$  [35, 36]. На высокую вероятность распада молекулярного иона  $\text{XeBr}^-$  вскоре после его формирования под действием отлетающего атомарного иона  $\text{Cs}^+$  указывает и коллинеародинамическая модель, предложенная в статье [18]. Комплексы  $\text{XeCs}^+$  образуются в большем количестве, чем комплексы  $\text{XeBr}^-$ , даже при энергиях  $E_{col}$  от 6 до 9 эВ, отвечающих нисходящему участку функций возбуждения канала  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeCs}^+ + \text{Br}^-$  (у функций возбуждения канала  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeBr}^- + \text{Cs}^+$  такой участок отсутствует).

Амплитуда “осцилляций” на функциях возбуждения каналов образования комплексов (см. рис. 3 и 4) полностью согласуется с предсказаниями теории вероятностей [44]. Эти “осцилляции” вызваны лишь недостаточной статистикой.

Так как результаты расчетов на ППЭ1, относящиеся ко всем трем *a priori* возможным каналам химического рассеяния  $\text{CsBr} + \text{Xe}$ , согласуются с экспериментальными динамическими характеристиками СИД  $\text{CsBr} + \text{Xe}$ , наше решение выбрать параметры попарных потенциалов в системе  $\text{Cs}^+\text{Br}^-\text{Xe}$  из табл. 1 в качестве “основных” для моделирования реакций (4)–(6) вполне оправдано.

Приведем некоторые данные об абсолютных числах траекторий, соответствующих различным

Сечение, а. е.

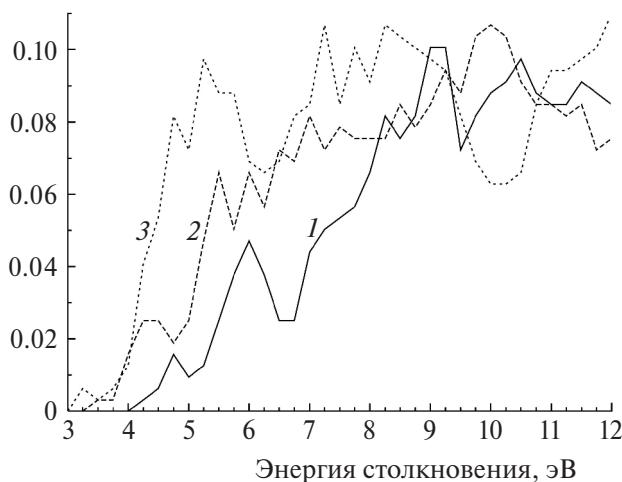


Рис. 4. Функции возбуждения канала  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeBr}^- + \text{Cs}^+$  при расчетах на ППЭ2 для разных значений температуры  $T$  соли  $\text{CsBr}$ . Кривые 1, 2 и 3 отвечают  $T = 1000, 1500$  и  $2000$  К соответственно.

каналам взаимодействия  $\text{CsBr} + \text{Xe}$ , при  $T = 1000$  К. Напомним, что для каждого значения  $E_{\text{col}}$  мы интегрировали  $10^5$  траекторий. При наибольшем значении энергии столкновения  $E_{\text{col}} = 12$  эВ нам встретилось 12 658 траекторий, отвечающих образованию атомарных ионов, в расчетах на ППЭ1 и 13 020 траекторий в расчетах на ППЭ2.

При энергии столкновения  $E_{\text{col}} = 5$  эВ, при которой функции возбуждения образования комплекса  $\text{XeCs}^+$  достигают максимума (см. рис. 3), нам встретилось 139 траекторий, отвечающих образованию этого комплекса, в расчетах на ППЭ1 и 125 траекторий в расчетах на ППЭ2. Из этих 139 (125) траекторий 15 (соответственно 12) траекторий характеризуются положительной полной энергией  $E_1$  пары частиц  $\text{Xe} - \text{Cs}^+$  (т.е. комплекс существует только за счет центробежного барьера).

При каждой из энергий столкновения  $E_{\text{col}} = 9$  и 9.25 эВ, при которых функция возбуждения образования комплекса  $\text{XeBr}^-$  (в расчетах на ППЭ2) достигает максимума (см. рис. 4), нам встретились 32 траектории, отвечающие образованию этого комплекса. Из этих 32 траекторий 7 (для  $E_{\text{col}} = 9$  эВ) и 13 (для  $E_{\text{col}} = 9.25$  эВ) траекторий характеризуются положительной полной энергией  $E_3$  пары частиц  $\text{Xe} - \text{Br}^-$  (т.е. комплекс существует только за счет центробежного барьера).

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В принципе, нет ничего странного в малой чувствительности функций возбуждения (и других динамических характеристик) обоих каналов реакции СИД (4) к параметрам потенциальной ямы потенциала взаимодействия  $\text{Xe} - \text{Br}^-$ . Очевидно, что парный потенциал взаимодействия  $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$  “отвечает” за все три *a priori* возможных канала химического рассеяния  $\text{CsBr} + \text{Xe}$ , парный потенциал взаимодействия  $\text{Xe} - \text{Cs}^+$  – прежде всего за канал  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeCs}^+ + \text{Br}^-$ , парный потенциал взаимодействия  $\text{Xe} - \text{Br}^-$  – главным образом за канал  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeBr}^- + \text{Cs}^+$  (почти запрещенный как кинематически [35, 36], так и динамически [18]). Влияние же потенциала взаимодействия  $\text{Xe} - \text{Br}^-$  на каналы  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Xe}$  и  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{XeCs}^+ + \text{Br}^-$  предсказуемо достаточно слабое.

Ситуация может измениться, если перейти от СИД к обратным реакциям рекомбинации (5) и (6). Кинематические факторы для этих процессов совершенно другие, и не исключено (хотя и маловероятно), что для динамики рекомбинации важны параметры потенциальных ям потенциалов взаимодействия атома  $\text{Xe}$  с обоими ионами  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Br}^-$ . Для достоверной проверки этого необходимо траекторное моделирование реакций (5) и (6) на ППЭ2, что будет темой дальнейших исследований.

По-настоящему парадоксальным является следующее обстоятельство. Как видно из рис. 1, потенциал 11 взаимодействия  $\text{Xe} - \text{Br}^-$  неизмеримо лучше воспроизводит экспериментальные потенциалы [62, 63], чем потенциал 4. Однако траекторный счет на ППЭ1 (включающей потенциал 4) согласуется с экспериментальными данными по образованию комплекса  $\text{XeBr}^-$  при столкновениях  $\text{Xe}$  с  $\text{CsBr}$  (ни в траекторных вычислениях на ППЭ1, ни в молекулярно-пучковых экспериментах ион  $\text{XeBr}^-$  не наблюдается). С другой стороны, траекторный счет на ППЭ2 (включающей гораздо более адекватный потенциал 11) этим экспериментальным данным противоречит (в траекторных вычислениях на ППЭ2 мы видели сечения образования молекулярного иона  $\text{XeBr}^-$ , которые нельзя назвать пренебрежимо малыми). Возможной причиной “нежелательного” образования комплексов  $\text{XeBr}^-$  при моделировании СИД  $\text{CsBr} + \text{Xe}$  на ППЭ2 является неадекватность перекрестного члена (10), и вполне вероятно, что использование других перекрестных членов

**Таблица 3. Стандартные значения параметров попарных потенциалов в системах, отличных от  $\text{Cs}^+\text{Br}^-\text{Xe}$   
(в атомных единицах)**

Пара	$A_i$	$\rho_i$	$C_i$	$D$	$D, \text{эВ}$	$R_m$	$R_z$
$\text{Cs}^-\text{F}^-$	89.237	0.6026	97.207	0.211937	5.7671	4.41726	3.00502
$\text{Cs}^-\text{Cl}^-$	136.266	0.6881	138	0.164673	4.48098	5.72863	4.11763
$\text{Cs}^-\text{I}^-$	179.6108	0.723	305	0.156215	4.25083	6.21427	4.54019
$\text{Ar}-\text{Cs}^+$	450.19	0.51773	89	0.00270164	0.0735154	6.52037	5.65221
$\text{Kr}-\text{Cs}^+$	796	0.5281	247.1	0.00444782	0.121031	6.6422	5.77282
$\text{Ar}-\text{F}^-$	52.95	0.574	55.2	0.00441314	0.120088	5.451	4.5457
$\text{Kr}-\text{F}^-$	77.1	0.55	69.6	0.00921055	0.250632	4.97233	4.10813
$\text{Xe}-\text{F}^-$	93.1	0.56	102	0.0163245	0.444211	4.78539	3.90401
$\text{Ar}-\text{Cl}^-$	90.18	0.619	119.6	0.00228142	0.0620807	6.73431	5.74204
$\text{Kr}-\text{Cl}^-$	213.7	0.586	170.1	0.00374276	0.101846	6.63384	5.68481
$\text{Xe}-\text{Cl}^-$	192.2	0.613	256.6	0.00624959	0.17006	6.4922	5.51367
$\text{Ar}-\text{Br}^-$	68.3	0.653	178.7	0.00235256	0.0640164	6.80925	5.78209
$\text{Kr}-\text{Br}^-$	62.3	0.723	317	0.00249603	0.0679204	7.40732	6.27292
$\text{Ar}-\text{I}^-$	250.84	0.6	227.3	0.00215646	0.0586802	7.22953	6.25879
$\text{Kr}-\text{I}^-$	332.5	0.633	322.4	0.00222226	0.0604707	7.83899	6.79914
$\text{Xe}-\text{I}^-$	62.84	0.742	297.3	0.00341522	0.0929328	7.41353	6.23855

*Примечание.* Поляризуемости частиц принимались равными  $\alpha_{\text{Cs}^+} = 16.48$ ,  $\alpha_{\text{F}^-} = 7.086$ ,  $\alpha_{\text{Cl}^-} = 24.93$ ,  $\alpha_{\text{I}^-} = 52.8$ ,  $\alpha_{\text{Ar}} = 11.1$ ,  $\alpha_{\text{Kr}} = 16.8$  и  $\alpha_{\text{Xe}} = 27.2$  а.е.

$U_{\text{cross}}(r_1, r_2, r_3)$ , в особенности более физически обоснованных и несимметричных относительно перестановки  $r_1$  и  $r_3$ , позволит устранить указанное расхождение между результатами экспериментов и расчетов.

Отметим, что, в отличие от потенциалов 4 и 11 взаимодействия  $\text{Xe}-\text{Br}^-$ , потенциалы 3 и 10 взаимодействия  $\text{Xe}-\text{Cs}^+$  достаточно близки [44]; при этом потенциал 3 лучше воспроизводит экспериментальные потенциалы [65, 66], чем потенциал 10. Потенциалы 1 и 9 взаимодействия  $\text{Cs}^+-\text{Br}^-$  также мало различаются.

Вычисления, представленные в настоящей работе, показывают, что вопрос об адекватности ППЭ изучаемому процессу является более “деликатным”, чем принято считать. Количественное воспроизведение экспериментальных данных (даже с низкой степенью усреднения по начальным условиям) могут обеспечивать поверхности с разной топографией (по крайней мере с разной топографией некоторых участков). Более того, исправление того или иного участка ППЭ может приводить к снижению качества поверхности в целом. Для уточнения структуры ППЭ в таких случаях необходимо использовать, во-первых, прямые экспериментальные определения потенциалов, а во-вторых, расчеты *ab initio*

(впрочем, построение качественной *ab initio* ППЭ для такой системы, как  $\text{Cs}^+\text{Br}^-\text{Xe}$ , содержащей в общей сложности 144 электрона, в настоящее время едва ли возможно). По всей видимости, при этом может оказаться полезен корреляционный анализ зависимостей между параметрами ППЭ и динамическими характеристиками элементарного процесса, развитый, например, в диссертации [42] и в статье [67].

## ПРИЛОЖЕНИЕ СВОДКА ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛОВ

В справочных целях приведем значения параметров  $A_i$ ,  $\rho_i$ ,  $C_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) в потенциалах (8) и (9) для двухатомных систем, отличных от  $\text{Cs}^+-\text{Br}^-$ ,  $\text{Xe}-\text{Cs}^+$ ,  $\text{Xe}-\text{Br}^-$ , а именно для систем  $\text{Cs}^+-\text{X}^-$  ( $\text{X}^-=\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-$ ),  $\text{R}-\text{Cs}^+$  ( $\text{R}=\text{Ar}, \text{Kr}$ ),  $\text{R}-\text{X}^-$  ( $\text{R}=\text{Ar}, \text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  и  $\text{X}^-=\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-$ ) и  $\text{R}-\text{Br}^-$  ( $\text{R}=\text{Ar}, \text{Kr}$ ). Все наборы параметров ( $A_i$ ,  $\rho_i$ ,  $C_i$ ), о которых идет речь, мы определили с целью изучения динамики реакций СИД (1) и обратных реакций рекомбинации (2) и (3), а также динамики взаимодействия  $\text{MX} + \text{NY}$  двух молекул галогенидов щелочных металлов (см., например, [21, 36, 39, 67]) и движения пары ионов  $\text{M}^+$  и  $\text{X}^-$  щелочного металла и галогена в замкнутой полости, имитирующей

Таблица 4. Альтернативные значения параметров попарных потенциалов в системах, отличных от  $\text{Cs}^+\text{Br}^-\text{Xe}$   
(в атомных единицах)

Пара	$A_i$	$\rho_i$	$C_i$	$D$	$D, \text{эВ}$	$R_m$	$R_z$
$\text{Cs}^-\text{F}^-$	142.768	0.5552956	52.5942	0.214315	5.83181	4.43207	3.14993
$\text{Cs}^-\text{Cl}^-$	504.5263	0.5686006	174.0743	0.178966	4.86992	5.49206	4.14174
$\text{Cs}^-\text{I}^-$	418.8824	0.6567181	382.1725	0.158293	4.30738	6.2648	4.72157
$\text{Ar}-\text{Cs}^+$	1472.0024	0.4722686	104.4545	0.00294437	0.0801203	6.52316	5.71248
$\text{Kr}-\text{Cs}^+$	5024.7474	0.4874171	968.5454	0.00953336	0.259416	6.61643	5.83462
$\text{Ar}-\text{F}^-$	285.0936	0.4705435	36.3736	0.00503844	0.137103	5.37459	4.59783
$\text{Kr}-\text{F}^-$	160.7067	0.4813894	20	0.0099539	0.270859	4.82439	4.04759
$\text{Xe}-\text{F}^-$	195.4147	0.4926028	20	0.015797	0.429857	4.79401	4.00219
$\text{Ar}-\text{Cl}^-$	999	0.4710935	105.4339	0.0036917	0.100456	6.17161	5.37908
$\text{Kr}-\text{Cl}^-$	331.5996	0.5622905	163.2527	0.00375993	0.102313	6.65578	5.73331
$\text{Xe}-\text{Cl}^-$	461.0274	0.5513831	207.138	0.00693061	0.188591	6.36019	5.45802
$\text{Ar}-\text{Br}^-$	496.0638	0.5355458	186.8911	0.00299202	0.081417	6.67622	5.80061
$\text{Kr}-\text{Br}^-$	148.785	0.6501986	339.5439	0.00326382	0.0888131	7.11389	6.08631
$\text{Ar}-\text{I}^-$	999	0.5322028	324.5417	0.00313242	0.0852375	6.98775	6.11935

Примечание. Использовались те же значения поляризуемостей частиц, что и в потенциалах из табл. 3.

надмолекулярную структуру полупроводникового полимера (см., например, [68]).

В табл. 3 собраны значения параметров, найденные посредством вычислительных процедур [12, 21, 22, 28, 29, 45, 51, 67], аналогичных тем, которые использовались для расчета параметров потенциалов 1–4 из табл. 1. Поляризуемость  $\alpha_{\text{Cs}^+}$  катиона цезия мы в некоторых работах полагали равной округленному значению 16.5 а.е. С другой стороны, в табл. 4 собраны значения параметров, вычисленные при помощи алгоритмов, описанных в отчете [44]. Эти алгоритмы также были использованы для определения параметров потенциалов 9–11 из табл. 2. Значений параметров  $A_3$ ,  $\rho_3$ ,  $C_3$ ,  $D$ ,  $R_m$ ,  $R_z$  для систем  $\text{Kr}-\text{I}^-$  и  $\text{Xe}-\text{I}^-$  в табл. 4 нет, так как экспериментальные данные для этих систем отсутствуют в статье [62]. Необходимо подчеркнуть, что все потенциалы из табл. 4 отличаются от соответствующих потенциалов из табл. 3 существенно меньше, чем потенциал 11 взаимодействия  $\text{Xe}-\text{Br}^-$  из табл. 2 от потенциала 4 из табл. 1.

Данная работа выполнена в рамках темы “Физико-химические проблемы энергетики и экологии” Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук и финансировалась за счет средств бюджета Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на про-

ведение или руководство данным исследованием получено не было.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. Фортова В.Е. Вводный том I (разд. I–III). М.: Наука, 2000.
2. Князев Б.А. Низкотемпературная плазма и газовый разряд. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2003.
3. Русин Л.Ю., Севрюк М.Б., Акимов В.М., Кабанов Д.Б. Отчет в ЦИТИС. Рег. номер АААА-Б16-216100670036-8. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2016.
4. Bayat P., Gatineau D., Lesage D., Martinez A., Cole R.B. // J. Mass Spectrometry. 2022. V. 57. № 9. P. e4879. <https://doi.org/10.1002/jms.4879>
5. Yassaghi G., Kukačka Z., Fiala J. et al. // Anal. Chem. 2022. V. 94. № 28. P. 9993. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c05476>
6. Xu F., Wang W., Ding L., Fang X., Ding Ch.-F. // Ibid. 2022. V. 94. № 51. P. 17827. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c03524>
7. Cho J., Tao Yu., Georgievskii Yu. et al. // Proc. Combustion Inst. 2023. V. 39. № 1. P. 601. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.07.155>
8. Parker K., Bollis N.E., Ryzhov V. // Mass Spectrometry Rev. 2024. V. 43. № 1. P. 47. <https://doi.org/10.1002/mas.21819>
9. Шумова В.В., Поляков Д.Н., Василяк Л.М. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 23. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22100090>
10. Чэнсюнь Ю., Чжисицзянь Л., Бычков В.Л. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 28.

- <https://doi.org/10.31857/S0207401X22100041>
11. Козлов С.Н., Жестков Б.Е. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 15. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22110061>
12. Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 26. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22120020>
13. Mirahmadi M., Pérez-Ríos J. // Intern. Rev. Phys. Chem. 2023. V. 41. № 3–4. Р. 233. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2023.2237300>
14. Шумова В.В., Поляков Д.Н., Василяк Л.М. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 8. С. 82. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23080095>
15. Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 24. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2312004X>
16. Ewing J.J., Milstein R., Berry R.S. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 4. Р. 1752. <https://doi.org/10.1063/1.1675082>
17. Parks E.K., Inoue M., Wexler S. // Ibid. 1982. V. 76. № 3. Р. 1357. <https://doi.org/10.1063/1.443129>
18. Parks E.K., Pobo L.G., Wexler S. // Ibid. 1984. V. 80. № 10. Р. 5003. <https://doi.org/10.1063/1.446523>
19. Давыдов А.С. Квантовая механика. М.: Наука, 1973.
20. Messia A. Квантовая механика. Т. 2. М.: Наука, 1979.
21. Азриель В.М. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН, 2008.
22. Akimov V.M., Azriel V.M., Ermolova E.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. № 13. Р. 7783. <https://doi.org/10.1039/d0cp04183a>
23. Kabanikhin S.I. // J. Inverse Ill-posed Probl. 2008. V. 16. № 4. Р. 317. <https://doi.org/10.1515/JIIP.2008.019>
24. Кабанихин С.И. Обратные и некорректные задачи. Новосибирск: Сибирск. научн. изд-во, 2009.
25. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Ленанд, 2022.
26. Шадан К., Сабатье П. Обратные задачи в квантовой теории рассеяния. М.: Мир, 1980.
27. Акимов В.М., Зембеков А.А., Ломакин Л.А. и др. // ДАН СССР. 1980. Т. 253. № 3. С. 633.
28. Зембеков А.А., Маергойз А.И., Никитин Е.Е., Русин Л.Ю. // Теорет. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. № 5. С. 579.
29. Маергойз А.И., Никитин Е.Е., Русин Л.Ю. // Химия плазмы. Вып. 12 / Под ред. Смирнова Б.М. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 3.
30. Азриель В.М., Акимов В.М., Грико Я., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 10. С. 1306.
31. Азриель В.М., Акимов В.М., Грико Я., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 11. С. 1463.
32. Rusin L.Yu. // J. Chem. Biochem. Kinetics. 1991. V. 1. № 3. Р. 205.
33. Азриель В.М., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 11. С. 1427.
34. Azriel V.M., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. // Theor. Chim. Acta. 1993. V. 87. № 3. Р. 195. <https://doi.org/10.1007/BF01112933>
35. Rusin L.Yu. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 42. Р. 15502. <https://doi.org/10.1021/j100042a026>
36. Русин Л.Ю. // Изв. АН. Энергетика. 1997. № 1. С. 41.
37. Азриель В.М., Кабанов Д.Б., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. // Изв. АН. Энергетика. 2007. № 5. С. 50.
38. Азриель В.М., Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 3. С. 3.
39. Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. // Прикл. физика и математика. 2018. № 2. С. 30.
40. Азриель В.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭПХФ АН СССР, 1990.
41. Русин Л.Ю. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ АН СССР, 1991.
42. Севрюк М.Б. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН, 2003.
43. Ермолова Е.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2013.
44. Русин Л.Ю., Севрюк М.Б., Азриель В.М., Акимов В.М., Кабанов Д.Б. Отчет в ЦИТИС. Рег. номер 216032240003. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2016.
45. Азриель В.М., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 7. С. 5.
46. Azriel V.M., Kolesnikova E.V., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 25. Р. 7055. <https://doi.org/10.1021/jp112344j>
47. Kabanov D.B., Rusin L.Yu. // Chem. Phys. 2012. V. 392. № 1. Р. 149. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.11.009>
48. Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 7. С. 16.
49. Колесникова Е.В., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 9. С. 3.
50. Azriel V.M., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. // Chem. Phys. 2013. V. 411. Р. 26. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.11.016>
51. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 5. С. 3. <https://doi.org/10.7868/S0207401X14050045>
52. Азриель В.М., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 3. <https://doi.org/10.7868/S0207401X16080045>
53. Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 11. <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120038>
54. Brumer P., Karplus M. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 9. Р. 3903. <https://doi.org/10.1063/1.1679747>
55. Brumer P. // Phys. Rev. A. 1974. V. 10. № 1. Р. 1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.10.1>

56. *Tully F.P., Cheung N.H., Haberland H., Lee Y.T.* // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. № 9. P. 4460.  
<https://doi.org/10.1063/1.440683>
57. *Rittner E.S.* // *Ibid.* 1951. V. 19. № 8. P. 1030.  
<https://doi.org/10.1063/1.1748448>
58. *Lenin L.V., Rusin L.Yu.* // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 175. № 6. P. 608.  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)85589-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85589-5)
59. *Русин Л.Ю., Севрюк М.Б.* Отчет в ЦИТИС. Рег. номер АААА-Б16-216092340017-7. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2016.
60. *Зембеков А.А., Шнайдер Ф.* // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 11. С. 1447.
61. *Gilbert T.L., Simpson O.C., Williamson M.A.* // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 63. № 9. P. 4061.  
<https://doi.org/10.1063/1.431848>
62. *Kirkpatrick C.C., Viehland L.A.* // *Chem. Phys.* 1985. V. 98. № 2. P. 221.
63. *Lamm D.R., Chelf R.D., Twist J.R. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. № 4. P. 1965.  
<https://doi.org/10.1063/1.445977>
64. *Parks E.K., Wexler S.* // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. № 20. P. 4492.  
<https://doi.org/10.1021/j150664a009>
65. *Gatland I.R., Thackston M.G., Pope W.M. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 68. № 6. P. 2775.  
<https://doi.org/10.1063/1.436069>
66. *Viehland L.A.* // *Chem. Phys.* 1984. V. 85. № 2. P. 291.  
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(84\)85040-5](https://doi.org/10.1016/0301-0104(84)85040-5)
67. *Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 5. С. 3.
68. *Колесникова Л.И., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 12. С. 14.  
<https://doi.org/10.7868/S0207401X15120043>

# A COMPARATIVE ANALYSIS OF SIMULATION OF COLLISION INDUCED DISSOCIATION ON TWO DIFFERENT POTENTIAL ENERGY SURFACES

V. M. Azriel<sup>1</sup>, V. M. Akimov<sup>1</sup>, E. V. Ermolova<sup>1</sup>, D. B. Kabanov<sup>1</sup>,  
L. I. Kolesnikova<sup>1</sup>, L. Yu. Rusin<sup>1\*</sup>, and M. B. Sevryuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

\*E-mail: rusin@chph.ras.ru

We present the results of quasiclassical trajectory simulation of dissociation of CsBr molecules in collisions with Xe atoms (at collision energies ranging from 3 to 12 eV) on two diabatic potential energy surfaces differing in the parameters of the potential well and of the repulsive wall for the pairwise interaction potential between the xenon atom and the bromide anion. The dynamical characteristics of both the dissociation channels (of the formation of the atomic ions and of that of the ion complex  $\text{XeCs}^+$ ) are practically independent of the interaction potential between Xe and  $\text{Br}^-$ .

**Keywords:** collision induced dissociation, crossed molecular beams, atomic and molecular ions, quasiclassical trajectory simulation, pairwise interaction potentials, cesium bromide, xenon

## REFERENCES

1. *Encyclopedia of Low Temperature Plasma, Introductory Vol. I (Sections I–III)*, Ed. by V. E. Fortov (Nauka, Moscow, 2000) [in Russian].
2. B.A. Knyazev. *Low Temperature Plasma and Gas Discharge* (Novosib. Gos. Univ., Novosibirsk, 2003) [in Russian].
3. L.Yu. Rusin, M.B. Sevryuk, V.M. Akimov, and D.B. Kabanov. TsITiS Report No. AAAA-B16-216100670036-8 (Tal'rose Inst. Energy Probl. Chem. Phys. RAS, Moscow, 2016).
4. P. Bayat, D. Gatineau, D. Lesage, A. Martinez, and R.B. Cole. *J. Mass Spectrometry* **57**, e4879 (2022). <https://doi.org/10.1002/jms.4879>
5. G. Yassaghi, Z. Kukačka, J. Fiala et al. *Anal. Chem.* **94**, 9993 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c05476>
6. F. Xu, W. Wang, L. Ding, X. Fang, and Ch.-F. Ding. *Anal. Chem.* **94**, 17827 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c03524>
7. J. Cho, Yu. Tao, Yu. Georgievskii et al., *Proc. Combustion Inst.* **39**, 601 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.07.155>
8. K. Parker, N.E. Bollis, and V. Ryzhov. *Mass Spectrometry Rev.* **43**, 47 (2024). <https://doi.org/10.1002/mas.21819>
9. V.V. Shumova, D.N. Polyakov, and L.M. Vasilyak. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 912 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122050232>
10. Y. Chengxun, L. Zhijian, V.L. Bychkov, D.V. Bychkov, M.G. Golubkov, T.A. Maslov, I.D. Rodionov, I.P. Rodionova, I.G. Stepanov, S.Ya. Umanskii, and G.V. Golubkov. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 955 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122050189>
11. S.N. Kozlov and B.E. Zhestkov. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 1030 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122060069>
12. V.M. Azriel', V.M. Akimov, E.V. Ermolova, D.B. Kabanov, L.I. Kolesnikova, L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 1057 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122060148>
13. M. Mirahmadi and J. Pérez-Ríos. *Intern. Rev. Phys. Chem.* **41**, 233 (2023). <https://doi.org/10.1080/0144235X.2023.2237300>
14. V.V. Shumova, D.N. Polyakov, and L.M. Vasilyak. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 986 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123040280>
15. V.M. Azriel', V.M. Akimov, E.V. Ermolova, D.B. Kabanov, L.I. Kolesnikova, L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 1270 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123060155>
16. J.J. Ewing, R. Milstein, and R. S. Berry. *J. Chem. Phys.* **54**, 1752 (1971). <https://doi.org/10.1063/1.1675082>
17. E.K. Parks, M. Inoue, and S. Wexler. *J. Chem. Phys.* **76**, 1357 (1982). <https://doi.org/10.1063/1.443129>
18. E.K. Parks, L.G. Pobo, and S. Wexler. *J. Chem. Phys.* **80**, 5003 (1984). <https://doi.org/10.1063/1.446523>
19. A.S. Davydov. *Quantum Mechanics* (Pergamon Press, Oxford, 1976).
20. A. Messiah. *Quantum Mechanics, Vol. 2* (North-Holland, Amsterdam, 1962).
21. V.M. Azriel'. Doctoral Dissertation in Physics and Mathematics (Inst. Energy Probl. Chem. Phys. RAS, Moscow, 2008).
22. V.M. Akimov, V.M. Azriel', E.V. Ermolova, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 7783 (2021). <https://doi.org/10.1039/d0cp04183a>
23. S.I. Kabanikhin, J. Inverse Ill-posed Probl. **16**, 317 (2008). <https://doi.org/10.1515/JIIP.2008.019>
24. S.I. Kabanikhin. *Inverse and Ill-posed Problems: Theory and Applications* (De Gruyter, Berlin, 2012). <https://doi.org/10.1515/9783110224016>
25. A.N. Tikhonov and V.Ya. Arsenin. *Solutions of Ill-posed Problems* (Winston, Washington, D.C. and Wiley, New York, 1977).
26. K. Chadan and P. C. Sabatier. *Inverse Problems in Quantum Scattering Theory* (Springer, New York, 1989). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-83317-5>

27. V.M. Akimov, A.A. Zembekov, L.A. Lomakin, et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR **253**, 633 (1980).
28. A.A. Zembekov, A.I. Maergož, E.E. Nikitin, and L.Yu. Rusin, Teoret. Eksper. Khimiya **17**, 579 (1981).
29. A.I. Maergož, E.E. Nikitin, and L. Yu. Rusin, in *Plasma Chemistry*, Ed. by B. M. Smirnov (Energoatomizdat, Moscow, 1985), Vol. 12, p. 3 [in Russian].
30. V.M. Azriel', V.M. Akimov, J. Gryko, and L.Yu. Rusin, Sov. J. Chem. Phys. **8**, 2205 (1991).
31. V.M. Azriel', V.M. Akimov, J. Gryko, and L.Yu. Rusin, Sov. J. Chem. Phys. **8**, 2464 (1991).
32. L.Yu. Rusin, J. Chem. Biochem. Kinetics **1**, 205 (1991).
33. V.M. Azriel', L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk, Sov. J. Chem. Phys. **12**, 2079 (1994).
34. V.M. Azriel', L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk, Theor. Chim. Acta **87**, 195 (1993).  
<https://doi.org/10.1007/BF01112933>
35. L.Yu. Rusin, J. Phys. Chem. **99**, 15502 (1995).  
<https://doi.org/10.1021/j100042a026>
36. L.Yu. Rusin, Izv. Akad. Nauk, Energet., No. 1, 41 (1997).
37. V.M. Azriel', D.B. Kabanov, L.I. Kolesnikova, and L.Yu. Rusin, Izv. Akad. Nauk, Energet., No. 5, 50 (2007).
38. V.M. Azriel', D.B. Kabanov, and L.Yu. Rusin, Russ. J. Phys. Chem. B **5**, 177 (2011).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793111020175>
39. V.M. Azriel', V.M. Akimov, E.V. Ermolova et al. Prikl. Fiz. Mat., No. 2, 30 (2018).
40. V.M. Azriel'. Candidate's Dissertation in Chemistry (Inst. Energy Probl. Chem. Phys. AS USSR, Moscow, 1990).
41. L.Yu. Rusin. Doctoral Dissertation in Physics and Mathematics (Inst. Energy Probl. Chem. Phys. AS USSR, Moscow, 1991).
42. M.B. Sevryuk. Doctoral Dissertation in Physics and Mathematics (Inst. Energy Probl. Chem. Phys. RAS, Moscow, 2003).
43. E.V. Ermolova, Candidate's Dissertation in Physics and Mathematics (Tal'rose Inst. Energy Probl. Chem. Phys. RAS, Moscow, 2013).
44. L.Yu. Rusin, M.B. Sevryuk, V.M. Azriel', V. M. Akimov, and D.B. Kabanov. TsITiS Report No. 216032240003 (Tal'rose Inst. Energy Probl. Chem. Phys. RAS, Moscow, 2016).
45. V.M. Azriel' and L.Yu. Rusin, Russ. J. Phys. Chem. B **2**, 499 (2008).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793108040015>
46. V.M. Azriel', E.V. Kolesnikova, L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk. J. Phys. Chem. A **115**, 7055 (2011).  
<https://doi.org/10.1021/jp112344j>
47. D.B. Kabanov and L.Yu. Rusin. Chem. Phys. **392**, 149 (2012).  
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.11.009>
48. D.B. Kabanov and L.Yu. Rusin. Russ. J. Phys. Chem. B **6**, 475 (2012).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793112040033>
49. E.V. Kolesnikova and L.Yu. Rusin. Russ. J. Phys. Chem. B **6**, 583 (2012).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793112050156>
50. V.M. Azriel', L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk. Chem. Phys. **411**, 26 (2013).  
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.11.016>
51. E.V. Ermolova and L.Yu. Rusin. Russ. J. Phys. Chem. B **8**, 261 (2014).  
<https://doi.org/10.1134/S199079311403004X>
52. V.M. Azriel', L.I. Kolesnikova, and L.Yu. Rusin. Russ. J. Phys. Chem. B **10**, 553 (2016).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793116040205>
53. V.M. Azriel', V.M. Akimov, E.V. Ermolova, D.B. Kabanov, L.I. Kolesnikova, L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk. Russ. J. Phys. Chem. B **12**, 957 (2018).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793118060131>
54. P. Brumer and M. Karplus. J. Chem. Phys. **58**, 3903 (1973).  
<https://doi.org/10.1063/1.1679747>
55. P. Brumer, Phys. Rev. A **10**, 1 (1974).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.10.1>
56. F.P. Tully, N.H. Cheung, H. Haberland, and Y.T. Lee. J. Chem. Phys. **73**, 4460 (1980).  
<https://doi.org/10.1063/1.440683>
57. E.S. Rittner. J. Chem. Phys. **19**, 1030 (1951).  
<https://doi.org/10.1063/1.1748448>
58. L.V. Lenin and L.Yu. Rusin, Chem. Phys. Lett. **175**, 608 (1990).  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)85589-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85589-5)
59. L.Yu. Rusin and M.B. Sevryuk. TsITiS Report No. AAAA-B16-216092340017-7 (Tal'rose Inst. Energy Probl. Chem. Phys. RAS, Moscow, 2016).
60. A.A. Zembekov and F. Shnaider, Sov. J. Chem. Phys. **5**, 2681 (1990).
61. T.L. Gilbert, O. C. Simpson, and M. A. Williamson. J. Chem. Phys. **63**, 4061 (1975).  
<https://doi.org/10.1063/1.431848>
62. C.C. Kirkpatrick and L.A. Viehland. Chem. Phys. **98**, 221 (1985).  
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(85\)80135-X](https://doi.org/10.1016/0301-0104(85)80135-X)
63. D.R. Lamm, R.D. Chelf, J.R. Twist et al. J. Chem. Phys. **79**, 1965 (1983).  
<https://doi.org/10.1063/1.445977>
64. E.K. Parks and S. Wexler, J. Phys. Chem. **88**, 4492 (1984). <https://doi.org/10.1021/j150664a009>
65. I.R. Gatland, M.G. Thackston, W. M. Pope, et al., J. Chem. Phys. **68**, 2775 (1978).  
<https://doi.org/10.1063/1.436069>
66. L.A. Viehland. Chem. Phys. **85**, 291 (1984).  
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(84\)85040-5](https://doi.org/10.1016/0301-0104(84)85040-5)
67. V.M. Azriel', V.M. Akimov, L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk. Russ. J. Phys. Chem. B **4**, 353 (2010).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793110030012>
68. L.I. Kolesnikova, L.Yu. Rusin, and M.B. Sevryuk. Russ. J. Phys. Chem. B **9**, 849 (2015).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793115060160>

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> С МОДЕЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ РОСТА АЛЛИЛХЛОРИДА ВИНИЛЬНОГО ТИПА

© 2024 г. Д. Р. Диниахметова<sup>1\*</sup>, С. В. Колесов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра  
Российской академии наук, Уфа, Россия

\*E-mail: diniakhmetova@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023;  
после доработки 15.03.2024;  
принята в печать 20.03.2024

Рассмотрены реакции последовательного четырехкратного присоединения радикалов роста аллилхлорида винильного типа к фуллерену C<sub>60</sub> с образованием практически всех возможных видов аддуктов. Проанализированы структуры продуктов данных реакций и рассчитаны термические характеристики реакций, такие как тепловые эффекты и энタルпии активации. При радикально инициируемом взаимодействии аллилхлорида и фуллерена C<sub>60</sub> возможно присоединение до трех радикалов роста аллилхлорида. Трисаддукты при этом представляют собой стабильные радикалы аллильного типа, которые способны к присоединению четвертого аллилхлоридного радикала с образованием молекулярных продуктов.

**Ключевые слова:** фуллерен C<sub>60</sub>, радикальное присоединение, радикалы роста аллилхлорида, квантовохимическое моделирование, аддукты фуллерена C<sub>60</sub>, термодинамические характеристики.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24120036

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Радикальной полимеризации в присутствии фуллерена C<sub>60</sub> посвящено множество работ, начиная с 90-х годов XX в. [1–10] и по настоящее время [11–16]. Существует устойчивое представление, что использование фуллеренсодержащих полимеров контролируемой структуры может привести к прорывным решениям в органической электронике, фотонике, материаловедении и других высокотехнологичных и наукоемких областях. Например, утверждается, что фуллеренсодержащие полимеры предлагают уникальную возможность создания самособирающихся наноразмерных структур для органической электроники [17–19]. В работе [20] полагают, что синтез четко определенных фуллеренсодержащих полимеров, имеющих по две полимерные цепи, присоединенные к фуллерену региоселективным образом, в частности полимерных 1,4-бисаддуктов фуллера, является фундаментальной задачей как в синтетической органической химии, так и в химии прецизионных полимеров. В то же время имеется много информации, что в ходе радикальной по-

лимеризации в присутствии фуллерена C<sub>60</sub> в силу статистического характера процесса образуются фуллеренсодержащие полимеры различного строения, которые, в частности, отличаются числом присоединенных полимерных радикалов и их длиной. Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время нет единого мнения о том, сколько полимерных радикалов роста различных мономеров присоединяется к фуллерену C<sub>60</sub> во время радикальной полимеризации. Однозначно известно лишь то, что образуются фуллеренильные радикалы, содержащие полимерные цепи.

Одни авторы утверждают, что возможно присоединение одного либо двух радикалов роста стирола (Ст) к фуллерену C<sub>60</sub> [3]. В других работах предполагается присоединение к фуллерену C<sub>60</sub> до 5–6 радикалов роста метилметакрилата (ММА) [7–9]. В работе [10] на примере полимеризации винилацетата в присутствии фуллерена C<sub>60</sub> полагают, что присоединяется до 15 олигомерных радикалов роста. С другой стороны, на примере полимеризации N-изопропилакриламида в при-

существии некоторых производных C<sub>60</sub> экспериментально и квантовохимическими расчетами установлено, что способность фуллерена присоединять радикалы резко снижается после разрушения шести двойных связей в молекуле C<sub>60</sub> за счет присоединения шести свободных радикалов. Расчеты показывают, что энергия образования химической связи между седьмым радикалом инициатора и C<sub>60</sub> в 20 раз меньше, чем в случае предыдущих шести и дальнейшее необратимое присоединение радикалов невозможно [21]. Таким образом, вопросы о термодинамике, стехиометрии и топохимии присоединения радикалов к фуллерену C<sub>60</sub> до сегодняшнего дня остаются дискуссионными, несмотря на большое число исследований, выполненных в этой области.

В случае взаимодействия полимерных радикалов с фуллереном C<sub>60</sub> присоединение различного количества радикалов роста может быть связано как с их реакционной способностью, так и со стерическими затруднениями, создаваемыми уже присоединенными в определенные положения фуллеренового ядра радикалами. Вопрос о связи закономерностей функционализации фуллерена с реакционной способностью радикалов роста в литературе обсуждался только в одной работе [22]. В ней высказано предположение, что ряд активности мономеров при взаимодействии с фуллереном может быть антибатен ряду их активности в гомополимеризации. Имея в виду большое число работ [23–28], посвященных присоединению небольших радикалов к фуллерену C<sub>60</sub>, выполненных методами квантовохимического моделирования, аналогичное изучение взаимодействия фуллерена C<sub>60</sub> с полимерными радикалами различных мономеров представляется также обоснованным и целесообразным.

В работах [29–31] успешно проведен квантовохимический анализ многократного взаимодействия модельных радикалов роста Ст и ММА, а также радикалов роста, содержащих от 1 до 4 мономерных звеньев, к фуллерену C<sub>60</sub> с образованием всех возможных аддуктов путем присоединения по множеству положений. В случае присоединения радикалов роста Ст наиболее вероятно протекание реакции присоединения радикалов роста к фуллерену C<sub>60</sub>, начиная с коротких, нежели рост цепи [29]. При этом присоединяется около четырех и более радикалов роста стирола; кроме того, ранее присоединенные полимерные

цепи не создают стерических затруднений для последующего взаимодействия, тем самым присоединение радикалов роста Ст протекает по вершинам радиленовой части аддуктов фуллерена [30]. В случае взаимодействия ММА и фуллерена C<sub>60</sub>, короткие радикалы роста расходятся в реакциях роста цепи, а не присоединения к фуллерену C<sub>60</sub> [29]. К тому же к фуллерену присоединяется около трех полиметилметакрилатных (ПММА) радикалов, так как присутствует стерическое затруднение протекания многократного присоединения радикалов роста [31]. Расширение круга рассматриваемых радикалов роста для выявления связи реакционной способности радикалов роста с топохимией их присоединения к фуллереновому ядру представляется весьма целесообразным.

Цель данной работы – оценка возможности протекания многократного присоединения радикалов роста аллильных мономеров к фуллерену C<sub>60</sub> методами DFT, которые хорошо подходят для моделирования сложных наноразмерных структур [32, 33], мономеров [34] и радикальных реакций [35, 36]. Для достижения цели ставились задачи: моделирование последовательного трехкратного присоединения радикалов роста аллилхлорида (AX) винильного типа к фуллерену C<sub>60</sub> и расчет термодинамических параметров.

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Квантовохимические расчеты реализованы в программе *Priroda 09* [37] с использованием функционала плотности Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [38] и базиса тройного расщепления 3z. Данный метод корректно воспроизводит как энергетические, так и геометрические характеристики фуллерена C<sub>60</sub> и его производных, что было показано ранее в работах [25, 39–43].

Оптимизацию строения исследуемых структур проводили без ограничения на симметрию. Тип стационарной точки на поверхности потенциальной энергии исследуемой системы (минимум, седловая точка) устанавливали на основании расчета матрицы силовых постоянных (матрицы Гессе). Спиновая плотность рассчитана по Хиршфильду. Нумерация атомов в фуллерене C<sub>60</sub> и его производных дана согласно ИЮПАК [44, 45].

В качестве термодинамических характеристик выбраны тепловые эффекты ( $\Delta H^\circ$ ) и энталпии

активации ( $\Delta H^\ddagger$ ) реакций, рассчитанные как разница между энталпиями продуктов/переходных состояний и исходных реагентов при температуре 298 К. В качестве модельного радикала роста AX использована частица  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}'\text{HCH}_2\text{Cl}$  (далее –  $\text{R}'$ ), которая представляет собой мономерное звено с присоединенной метильной группой, моделирующей всю оставшуюся цепь. Ранее на примерах ПММА [46] и полистирола (ПСт) [30] было показано, что увеличение числа мономерных звеньев в радикале роста не приводит к значительным изменениям энергетических параметров радикальных реакций, а именно роста цепи и присоединении таких радикалов к фуллерену  $\text{C}_{60}$  [30]. Кроме того, в работе [29] нами было показано, что реакционная способность коротких радикалов роста MMA по отношению к фуллерену  $\text{C}_{60}$  мало зависит от длины цепи.

Расчеты проводились для газовой фазы, так как в программе *Priroda 09* не реализован учет влияния растворителя. Моделирование с использованием наиболее простого метода учета растворителя, метода поляризованного континуума, в программном комплексе *Gaussian 09* [47] приводит к существенным временным и ресурсным затратам, по сравнению с *Priroda 09*. При этом значительного изменения энергетических параметров реакций, которые проводились с учетом влияния растворителя, не наблюдается. Данный факт был доказан на примере тестовых моделей реакций присоединения модельных радикалов ПММА и ПСт к фуллерену  $\text{C}_{60}$  с учетом и без учета влияния растворителя в модели поляризованного континуума [29, 30] в программе *Gaussian 09* с использованием методов B3LYP/6-31G(*d,p*) и TPSSTPSS/TZVP. Следовательно, расчет энергетических параметров радикальных реакций фуллерена  $\text{C}_{60}$  с радикалами роста методом PBE/3z в газовой фазе характеризуется незначительными погрешностями, что не влияет на выводы о возможности протекания тех или иных реакций.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Моноаддукты фуллерена $\text{C}_{60}$ с аллилхлоридными радикалами

Присоединение радикала роста AX винильного типа к фуллерену  $\text{C}_{60}$  возможно по любым атомам углерода  $\text{C}_{60}$  ввиду их идентичности. При этом возможно образование трех конформаций моно-

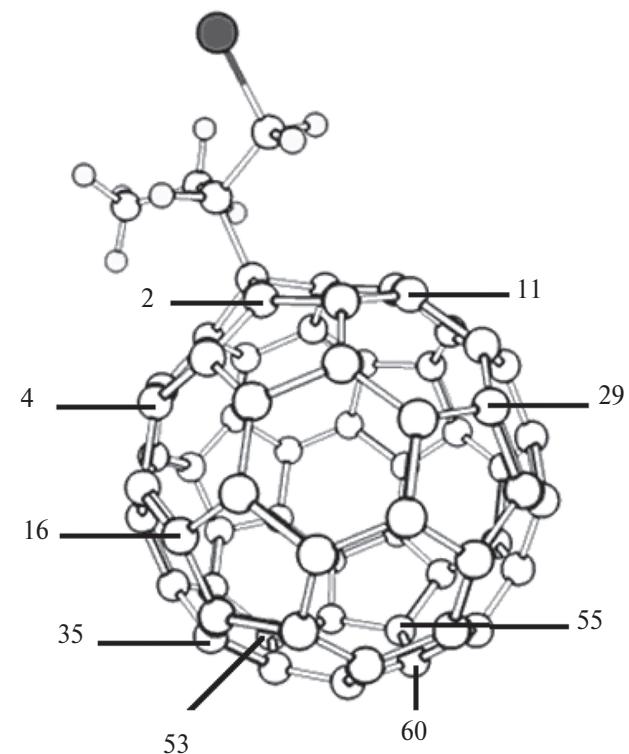


Рис. 1. Схематичное расположение атомов в фуллеренильной части аддукта  $\text{RC}_{60}^\bullet$ , по которым велось присоединение второго радикала роста AX.

аддукта, отличающихся расположением функциональных групп радикала роста относительно гексагонов и пентагона фуллеренильной части моноаддукта. Среди рассмотренных реакций образования трех конформеров наиболее выгодна с энергетической точки зрения реакция образования конформера, представленного на рис. 1, с  $\Delta H^\circ = -66.6$  кДж/моль, а  $\Delta H^\ddagger = 11.7$  кДж/моль, так как имеет наименьший энергетический барьер среди трех рассмотренных реакций (для двух других конформаций  $\Delta H^\ddagger = 12.3$  и 13.0 кДж/моль). По реакционной способности по отношению к молекуле фуллерена  $\text{C}_{60}$  радикал роста AX винильного типа занимает промежуточное положение между радикалами роста Ст ( $\Delta H^\ddagger = 9.5$  кДж/моль [30]) и MMA ( $\Delta H^\ddagger = 18.3$  кДж/моль [31]), причем наиболее реакционноспособен радикал роста Ст.

#### 3.2. Бисаддукты фуллерена $\text{C}_{60}$ с аллилхлоридными радикалами роста

Распределение спиновой плотности в моноаддукте  $\text{RC}_{60}^\bullet$  (рис. 1, табл. 1) абсолютно идентично распределению спиновой плотности во всех из-

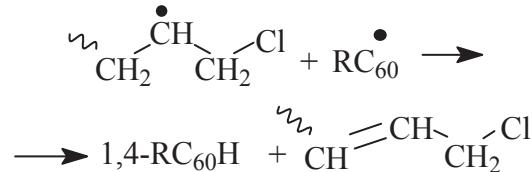
**Таблица 1. Термодинамические характеристики (в кДж/моль) реакции присоединения второго радикала роста AX по девяти атомам углерода моноаддукта RC<sub>60</sub><sup>•</sup>, а также их спиновые плотности**

Номер атома в RC <sub>60</sub> <sup>•</sup>	Значение спиновой плотности на атоме, а.е.	ΔH°	ΔH*
2	0.22	-121.9	0
4	0.12	-164.1	0
11	0.12	-156.5	0
16	0.05	-123.8	0
29	0.05	-125.2	0
35	0.04	-111.1	0
53	0.02	-97.2	0
55	0.02	-93.4	0
60	0	-35.9	40.4

вестных моноаддуктах фуллерена C<sub>60</sub>, в том числе с радикалами роста Ст [30], MMA [31] и цианизопропильного радикала [48]. Следовательно, присоединение второго радикала роста AX к RC<sub>60</sub><sup>•</sup> наиболее вероятно по 1,2-, 1,4- и 1,16- положениям (по атомам 2, 4 и 11, 16 и 29) относительно первого присоединенного радикала роста AX. Однако присоединение второго радикала по данным атомам RC<sub>60</sub><sup>•</sup>, в особенности по атому 2, может быть затруднено стерическими препятствиями, поэтому нами было проведено моделирование присоединения радикалов роста по положениям с меньшей спиновой плотностью, но не имеющих стерических препятствий. В качестве таких атомов были выбраны атомы 35, 53, 55, 60 фуллеренильной части аддукта RC<sub>60</sub><sup>•</sup> (рис. 1). Значения спиновых плотностей, характерных для данных атомов моноаддукта, и энергетические характеристики реакций присоединения второго радикала роста AX по этим атомам приведены в табл. 1.

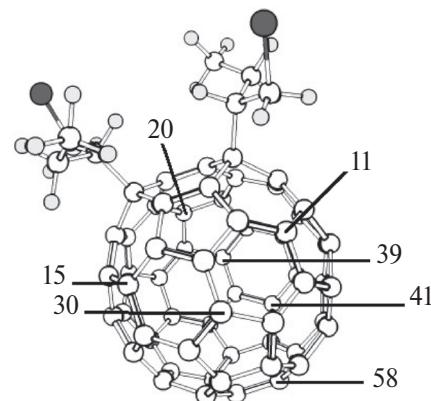
Из данных этой таблицы видно, что максимальное значение теплового эффекта присоединения второго радикала роста AX к моноаддукту RC<sub>60</sub><sup>•</sup> характерно для присоединения по положению 4. Присоединение радикала роста AX к моноаддукту RC<sub>60</sub><sup>•</sup> протекает безбарьерно, кроме присоединения по атому 60. Данная особенность, вероятнее всего, обусловлена тем, что на атоме 60 спиновая плотность имеет нулевое значение. К тому же при моделировании присоединения радикала роста AX по атому 60 было показано, что возможно безбарьерное присоединение по соседнему атому 59 с ΔH° = -77.1 кДж/моль.

Стоит отметить, что присоединение радикалов роста Ст и MMA по 1,2-положению к соответствующим моноаддуктам характеризуется наличием энергетического барьера, обусловленным стерическими препятствиями, создаваемыми заместителями радикалов роста [30, 31]. В случае же присоединения радикала роста AX такого стерического эффекта не наблюдается, а присоединение олигомерного радикала роста AX по атому 2 моноаддукта RC<sub>60</sub><sup>•</sup> протекает безбарьерно. Однако изменение энталпии реакции в данном случае меньше, чем для присоединения по атомам 4, 11, 16, 29. При моделировании присоединения радикала роста AX по атому 2 моноаддукта было обнаружено, что, кроме реакции рекомбинации, возможна и безбарьерная реакция диспропорционирования путем отрыва атома водорода от макрорадикала (ΔH° = -117.5 кДж/моль):



В реакциях рекомбинации радикала роста и моноаддукта наиболее реакционноспособным оказался радикал роста AX винильного типа по сравнению с радикалами роста Ст [30] и MMA [31]. Снижение теплового эффекта при уменьшении значения спиновой плотности на атоме фуллеренильной части моноаддукта RC<sub>60</sub><sup>•</sup> характерно для присоединения всех радикалов роста.

Ранее на примере радикалов роста Ст и MMA было показано, что реакция образования бисаддуктов в триплетном состоянии во всех случаях



**Рис. 2.** Строение 1,4-C<sub>60</sub>R<sub>2</sub>, расположение атомов, по которым велось присоединение третьего радикала роста AX к 1,4-C<sub>60</sub>R<sub>2</sub>.

имеет энергетический барьер, а изменение теплового эффекта намного меньше, чем для реакции в синглетном состоянии [30, 31]. Вследствие этого присоединение радикала роста AX к моноаддукту в триплетном состоянии не моделировалось. Таким образом, присоединение второго радикала роста AX к моноаддукту  $RC_{60}^{\cdot}$  не затруднено стерическими препятствиями, а исходя из значений величины тепловых эффектов наиболее вероятно образование 1,4-бисаддукта  $C_{60}R_2$ , строение которого показано на рис. 2.

### 3.3. Трисаддукты фуллерена $C_{60}$ с аллилхлоридными радикалами роста

Известно, что небольшие радикалы присоединяются к фуллерену  $C_{60}$  по вершинам радилена фуллеренильной части аддуктов [49]. В данной работе было проведено моделирование и расчет термодинамических характеристик реакции присоединения третьего радикала роста AX к 1,4-бисаддукту  $C_{60}R_2$  по вершинам радилена, а именно по 1,4-положению относительно первого и второго присоединенных радикалов, т.е. по атомам 11 и 15 (Схема 1). В ходе реакции образуется резонансно стабилизированный радикал аллильного типа. Кроме этих двух положений, рассмотрен атом углерода под номером 30 (Схема 1), который находится так же в этом радилене и равноудален от ранее уже присоединенных радикалов роста, следовательно, менее экранирован олигомерными цепями, что делает его более открытым для последующей атаки радикалом.

Однако схема присоединения небольших радикалов к фуллерену  $C_{60}$  может не соответствовать схеме присоединения объемных радикалов роста из-за стерических препятствий, создаваемых ранее присоединенными цепями. Как было показано на примере радикалов роста Ст и MMA, а также цианизопропильного радикала [30, 31, 48], такие стерические препятствия могут значительно изменить схему многократного присоединения объемных радикалов к фуллерену  $C_{60}$ . Поэтому кроме присоединения третьего радикала по данным трем атомам было рассмотрено присоединение по атомам 20, 39, 41 и 58, которые отдалены от ранее присоединенных цепей (рис. 2 и табл. 2).

Из Схемы 1 и табл. 2 видно, что максимальные значения тепловых эффектов и наименьшие значения энталпий активации характерны для ре-

акции присоединения радикалов роста AX к 1,4- $C_{60}R_2$  по вершинам радилена и термодинамические характеристики соответствующих реакций ( $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta H^{\neq}$ , кДж/моль)

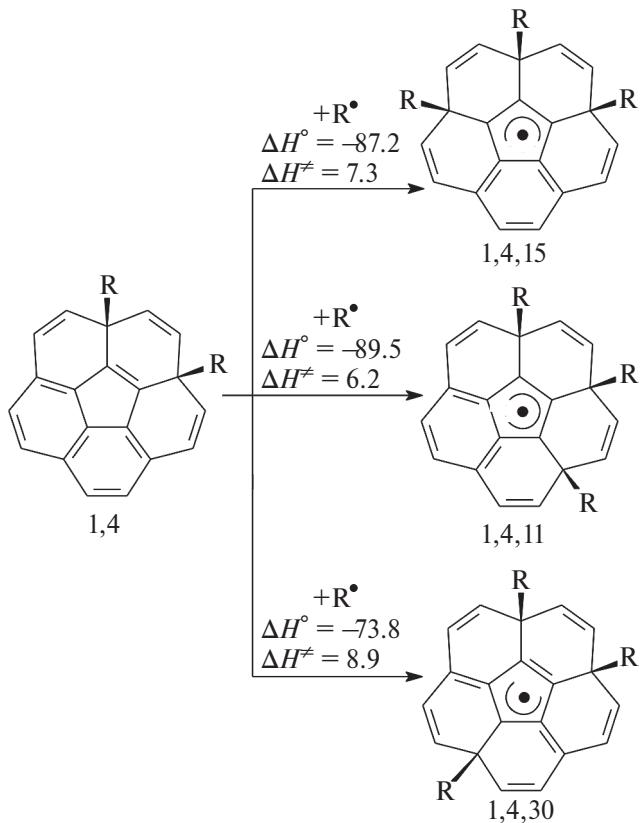
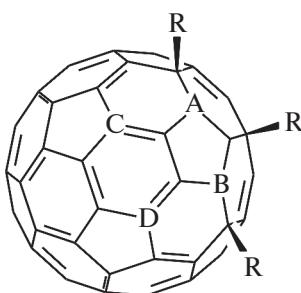


Таблица 2. Термодинамические характеристики (в кДж/моль) реакции присоединения третьего радикала роста AX по отдаленным от ранее присоединенных цепей атомам 1,4- $C_{60}R_2$

Номер углеродного атома в 1,4- $C_{60}R_2$	$\Delta H^{\circ}$	$\Delta H^{\neq}$
20	-60.3	15.0
39	-66.1	12.2
41	-65.8	13.1
58	-66.5	12.0

акции присоединения радикала роста AX винильного типа по атомам 11 и 15 бисаддукта 1,4- $C_{60}R_2$ . Наименее вероятно присоединение по отдаленным положениям относительно ранее присоединенных аддендов, так как подобные реакции имеют максимальные значения энергетического барьера. Данный факт свидетельствует о том, что радикалы роста AX в реакциях многократного присоединения к фуллерену  $C_{60}$  ведут себя аналогично стирольным, за исключением величины барьера и отсутствия барьера при образовании 1,2-бисаддукта [30]. Кроме того, радикалы роста

**Схема 2.** Расположение атомов с максимальной спиновой плотностью в 1,4,11- и 1,4,15-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>•

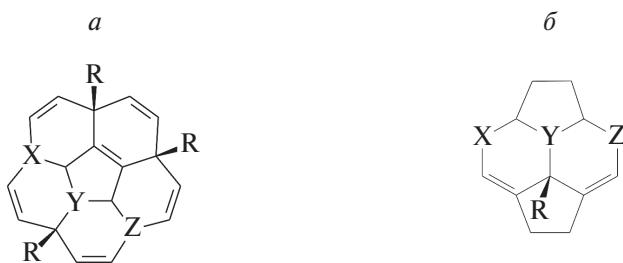


AX винильного типа являются самыми реакционноспособными (в реакциях многократного присоединения, начиная со второго радикала) по отношению к фуллерену C<sub>60</sub> и имеют большие значения тепловых эффектов и меньшие значения энタルпий активации по сравнению с радикалами роста Ст и MMA.

Распределение спиновой плотности в трисаддуктах R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>• имеет два возможных варианта: делокализация по четырем атомам в радилене (Схема 2, табл. 3) в 1,4,11- и 1,4,15-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>•, и делокализация по трем атомам в остальных трисаддуктах 1,4,30-, 1,4,39-, 1,4,41-, и 1,4,58-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>• (Схема 3 и табл. 4).

Из табл. 3 видно, что в случае структур 1,4,11- и 1,4,15-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>• образуются резонансно-стабилизированные радикалы аллильного типа. Причем образование таких трисаддуктов наиболее вероятно, и дальнейшее присоединение радикалов роста AX будет протекать по вершинам радиленов. Например, расчеты в случае радикалов роста Ст показали возможность присоединения фенилизопропильного радикала по вершинам радиленов с образованием 1,4,11-, 1,4,15- и 1,4,30-трисаддуктов [30]. Последующее присоединение фенилизопропильного радикала оказалось более вероятным с образованием тетракисаддуктов, где все

**Схема 3.** Расположение атомов с максимальной спиновой плотностью (X, Y, Z) в 1,4,30- (a) и 1,4,20-, 1,4,39-, 1,4,41-, 1,4,58-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>• (б) относительно третьего присоединенного радикала



**Таблица 3. Максимальные значения спиновой плотности (в а.е.) в 1,4,11- и 1,4,15-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>• (атомы обозначены в соответствии со Схемой 2)**

Трисаддукт R <sub>3</sub> C <sub>60</sub> •	Атомы			
	A	B	C	D
1,4,11-	0.22	0.21	0.08	0.09
1,4,15-	0.22	0.22	0.08	0.09

**Таблица 4. Максимальные значения спиновой плотности (в а.е.) в трисаддуктах 1,4,20-, 1,4,30-, 1,4,39-, 1,4,41-, 1,4,58-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>• (атомы обозначены в соответствии со Схемой 3)**

Атом С в R <sub>3</sub> C <sub>60</sub> •	Трисаддукт				
	1,4,30-	1,4,20-	1,4,39-	1,4,41-	1,4,58-
X	0.13	0.18	0.11	0.13	0.12
Y	0.18	0.20	0.22	0.21	0.21
Z	0.13	0.11	0.11	0.11	0.11

радикалы расположены по вершинам радиленов. Дальнейшее присоединение радикала роста AX с образованием тетракисаддукта показано экспериментально. В работе [22] при взаимодействии AX и фуллерена C<sub>60</sub> в присутствии радикального инициатора — пероксида бензола — при температуре 60 °C выделен темно-коричневый твердый продукт, растворимый в хлороформе, хлористом метилене и частично в CCl<sub>4</sub>. Молекулярная масса продукта, определенная методом измерения тепловых эффектов конденсации, составила 980–1000. Это как раз может соответствовать молекулярной массе фуллереновых производных, сформированных в результате присоединения к ядру C<sub>60</sub> четырех аллильных радикалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантовохимическими методами показано, что в ходе радикальной полимеризации AX в присутствии фуллерена C<sub>60</sub> без каких-либо проблем возможно присоединение, по меньшей мере, четырех радикалов роста AX к фуллерену C<sub>60</sub>. При этом среди всех рассмотренных трисаддуктов C<sub>60</sub> и радикалов роста AX наиболее вероятно образование трисаддуктов 1,4,11- и 1,4,15-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>•, в которых атомы с наибольшим значением спиновой плотности не экранированы полимерными цепями. По реакционной способности радикалы роста винильного типа расположены в ряду AX—Ст—MMA. Хотя присоединение первого радикала, т.е. образование моноаддукта наиболее вероятно в случае радикала роста Ст, однако в остальных

реакциях наиболее реакционноспособным оказался радикал роста АХ винильного типа. Таким образом, при радикальной полимеризации рассмотренных нами мономеров в присутствии фуллерена С<sub>60</sub> возможно многократное (не менее четырех радикалов) присоединение АХ.

Статья подготовлена в рамках выполнения Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2022–2024 гг. по госзаданию (тема № 1021062311391-0).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cao T., Webber S.E.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 10. P. 3741.  
<https://doi.org/10.1021/ma00114a033>
2. *Cao T., Webber S.E.* // *Ibid.* 1996. V. 29. № 11. P. 3826.  
<https://doi.org/10.1021/ma9517761>
3. *Stewart D., Imrie C.T.* // *Chem. Commun.* 1996. № 11. P. 1383.  
<https://doi.org/10.1039/CC9960001383>
4. *Arsalani N., Geckeler K.E.* // *Fullerene Sci. Technol.* 1996. V. 4. № 5. P. 897.  
<https://doi.org/10.1080/10641229608001151>
5. *Seno M., Fukunaga H., Sato T.* // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998. V. 36. № 16. P. 2905.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19981130\)36:16<2905::AID-POLA9>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19981130)36:16<2905::AID-POLA9>3.0.CO;2-9)
6. *Chen Y., Lin K.-C.* // *Ibid.* 1999. V. 37. № 15. P. 2969.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990801\)37:15<2969::AID-POLA30>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990801)37:15<2969::AID-POLA30>3.0.CO;2-G)
7. *Ford W.T., Graham T.D., Mourey T.H.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 21. P. 6422.  
<https://doi.org/10.1021/ma970238g>
8. *Ford W.T., Nishioka T., McCleskey S.C. et al.* // *Ibid.* 2000. V. 33. № 7. P. 2413.  
<https://doi.org/10.1021/ma991597+>
9. *Schröder C.* // *Fullerene Sci. Technol.* 2001. V. 9. № 3. P. 281.  
<https://doi.org/10.1081/FST-100104494>
10. *Seno M., Maeda M., Sato T.* // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000. V. 38. № 14. P. 2572.  
[https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20000715\)38:14<2572::AID-POLA80>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20000715)38:14<2572::AID-POLA80>3.0.CO;2-3)
11. *Курмаз С.В., Пыряев А.Н., Образцова Н.А.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2011. Т. 53. № 9. С. 1633.
12. *Singh R., Srivastava D., Upadhyay S.K.* // *J. Macromol. Sci., Part A*. 2011. V. 48. № 8. P. 595.  
<https://doi.org/10.1080/15226514.2011.586267>
13. *Singh R., Srivastava D., Upadhyay S.K.* // *Polym. Sci. Ser. B*. 2012. V. 54. № 1–2. P. 88.  
<https://doi.org/10.1134/S1560090412020066>
14. *Singh R., Srivastava D., Upadhyay S.K.* // *Des. Monomers Polym.* 2012. V. 15. № 3. P. 311.  
<https://doi.org/10.1163/156855511X615704>
15. *Курмаз С.В., Неделько В.В., Перепелицына Е.О. и др.* // ЖОХ. 2013. Т. 83. № 3. С. 443.
16. *Юмагулова Р.Х., Кузнецов С.И., Диниахметова Д.Р. и др.* // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 3. С. 383.  
<https://doi.org/10.7868/S0453881116030151>
17. *Cousseau J. et al.* // *ECS Meet. Abstr.* 2006. V. MA2005-01. Abstract 865.  
<https://doi.org/10.1149/MA2005-01/21/865>
18. *Huang C.-W., Chang Y.-Y., Cheng C.-C. et al.* // *Polymers*. 2022. V. 14. № 22. P. 4923.  
<https://doi.org/10.3390/polym14224923>
19. *Baskar A.V., Benzigar M.R., Talapaneni S.N. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2022. V. 32. № 6. P. 2106924.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202106924>
20. *Sakakibara K., Wakiuchi A., Murata Y. et al.* // *Polym. Chem.* 2020. V. 11. № 27. P. 4417.  
<https://doi.org/10.1039/D0PY00458H>
21. *Атоянян Е.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. Т. 66. № 3. С. 567.
22. *Юмагулова Р.Х., Колесов С.В.* // Вестн. Башкирского ун-та. 2020. Т. 25. № 1. С. 47.  
<https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2020.1.8>
23. *Rogers K.M., Fowler P.W.* // *Chem. Commun.* 1999. № 23. P. 2357.  
<https://doi.org/10.1039/A905719F>
24. *Ioffe I.N., Goryunkov A.A., Boltalina O.V. et al.* // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* 2005. V. 12. № 1–2. P. 169.  
<https://doi.org/10.1081/FST-120027152>
25. *Sabirov D.Sh., Bulgakov R.G.* // *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 506. № 1–3. P. 52.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.02.040>
26. *Евлампиева Н.П., Добродумов А.В., Назарова О.В. и др.* // ЖОХ. 2005. Т. 75. № 5. С. 795.
27. *Sabirov D.Sh., Garipova R.R., Bulgakov R.G.* // *J. Phys. Chem. A*. 2013. V. 117. № 49. P. 13176.  
<https://doi.org/10.1021/jp409845q>
28. *Zhao P., Li M., Yang T.* // *Handbook of Fullerene Science and Technology* / Eds. Lu X., Akasaka T., Slanina Z. Singapore: Springer, 2021. P. 541.
29. *Диниахметова Д.Р., Фризен А.К., Юмагулова Р.Х. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2018. Т. 60. № 3. С. 259.  
<https://doi.org/10.7868/S2308113918030105>
30. *Diniakhmetova D.R., Friesen A.K., Kolesov S.V.* // *Intern. J. Quantum Chem.* 2016. V. 116. № 7. P. 489.  
<https://doi.org/10.1002/qua.25071>
31. *Diniakhmetova D.R., Friesen A.K., Kolesov S.V.* // *Ibid.* 2020. V. 120. № 18. P. e26335.  
<https://doi.org/10.1002/qua.26335>

32. Sarvestani M.R.J., Doroudi Z. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. № 5. P. 820.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050098>
33. Azarakhshi F., Khaleghian M. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. № 1. P. 170.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121010152>
34. Akman F. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. № 3. P. 517.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121030027>
35. Садыков Р.А., Хурсан С.Л., Суханов А.А. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 3.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23120099>
36. Давтян А.Г., Манукян З.О., Арсентьев С.Д. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 20.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23040052>
37. Laikov D.N., PRIRODA, Electronic Structure Code. Version 6. 2006.
38. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
39. Лайков Д.Н., Устинюк Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804.
40. Sabirov D.Sh., Bulgakov R.G. // Comput. Theor. Chem. 2011. V. 963. № 1. P. 185.  
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2010.10.016>
41. Zverev V.V., Kovalenko V.I., Romanova I.P. et al. // Intern. J. Quantum Chem. 2007. V. 107. № 13. P. 2442.  
<https://doi.org/10.1002/qua.21373>
42. Misochnko E.Ya., Akimov A.V., Belov V.A. et al. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. № 8. P. 084301.  
<https://doi.org/10.1063/1.2768350>
43. Shestakov A.F. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. № 4. P. 811.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363208040403>
44. Godly E.W., Taylor R. // Pure Appl. Chem. 1997. V. 69. № 7. P. 1411.  
<https://doi.org/10.1351/pac199769071411>
45. Taylor R.J. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1993. V. 2. № 5. P. 813.
46. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Friesen A.K. et al. // Intern. J. Chem. Kinet. 2018. V. 50. № 10. P. 742.  
<https://doi.org/10.1002/kin.21209>
47. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision C.01. Wallingford (CT), USA: Gaussian, Inc., 2010.
48. Динаахметова Д.Р., Фризен А.К., Колесов С.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С.16.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20110035>
49. Krusic P.J., Wasserman E., Keizer P.N. et al. // Science. 1991. V. 254. № 5035. P. 1183.  
<https://doi.org/10.1126/science.254.5035.1183>

**QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF THE C<sub>60</sub>  
FULLERENES INTERACTION WITH ALLYL CHLORIDE VINYL-TYPE  
MODEL GROWTH RADICALS**  
**D. R. Diniakhmetova\*, S. V. Kolesov**

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia*

*\*E-mail: diniakhmetova@rambler.ru*

Stepwise fourfold addition reactions of vinyl chloride type of allyl chloride growth radicals to fullerene C<sub>60</sub> leading to formation of adduct's almost all possible types have been considered. The reactions product structures have been analyzed and the thermal characteristics, such as thermal effects and enthalpies of activation, have been calculated. At the radical-initiated interaction of allyl chloride and fullerene C<sub>60</sub>, up to three allyl chloride growth radicals' addition is possible. In this case, the trisadducts are stable allyl type radicals, which can attach a fourth allyl chloride radical to form molecular products.

**Keywords:** fullerenes, radical polymerization, quantum chemistry, allyl chloride growth radicals, thermodynamic characteristics.

**REFERENCES**

1. T. Cao, S.E. Webber. *Macromolecules*. **28** (10), 3741 (1995).  
<https://doi.org/10.1021/ma00114a033>
2. T. Cao, S.E. Webber. *Macromolecules*. **29** (11), 3826 (1996).  
<https://doi.org/10.1021/ma9517761>
3. D. Stewart, C.T. Imrie. *Chem. Commun.* (11), 1383 (1996).  
<https://doi.org/10.1039/CC9960001383>
4. N. Arsalani, K.E. Geckeler. *Fullerene Sci. Technol.* **4** (5), 897 (1996).  
<https://doi.org/10.1080/10641229608001151>
5. M. Seno, H. Fukunaga, T. Sato. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **36** (16), 2905 (1998).  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19981130\)36:16<2905::AID-POLA9>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19981130)36:16<2905::AID-POLA9>3.0.CO;2-9)
6. Y. Chen, K.-C. Lin. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **37** (15), 2969 (1999).  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990801\)37:15<2969::AID-POLA30>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990801)37:15<2969::AID-POLA30>3.0.CO;2-G)
7. W.T. Ford, T. Graham, T.H. Mourey. *Macromolecules*. **30** (21), 6422 (1997).  
<https://doi.org/10.1021/ma970238g>
8. W.T. Ford, T. Nishioka, S.C. McCleskey et al. *Macromolecules*. **33** (7), 2413 (2000).  
<https://doi.org/10.1021/ma991597+>
9. C. Schröder. *Fullerene Sci. Technol.* **9** (3), 281 (2001).  
<https://doi.org/10.1081/FST-100104494>
10. M. Seno, M. Maeda, T. Sato. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **38** (14), 2572 (2000).  
[https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20000715\)38:14<2572::AID-POLA80>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20000715)38:14<2572::AID-POLA80>3.0.CO;2-3)
11. S.V. Kurmaz, A.N. Pyryaev, N.A. Obraztsova. *Polym. Sci. Ser. B* **53** (9-10), 497 (2011).  
<https://doi.org/10.1134/S156009041109003X>
12. R. Singh, D. Srivastava, S.K. Upadhyay. *J. Macromol. Sci. A* **48** (8), 595 (2011).  
<https://doi.org/10.1080/15226514.2011.586267>
13. R. Singh, D. Srivastava, S.K. Upadhyay. *Polym. Sci. Ser. B* **54** (1-2), 88 (2012).  
<https://doi.org/10.1134/S1560090412020066>
14. R. Singh, D. Srivastava, S.K. Upadhyay. *Des. Monomers Polym.* **15** (3), 311 (2012).  
<https://doi.org/10.1163/156855511X615704>
15. S.V. Kurmaz, V.V. Nedel'ko, E.O. Perepelitsina et al. *Russ. J. Gen. Chem.* **83** (3), 496 (2013).  
<https://doi.org/10.1134/S107036321303016X>
16. R.K. Yumagulova, S.I. Kuznetsov, D.R. Diniakhmetova, et al. *Kinet. Catal.* **57** (3), 380 (2016).  
<https://doi.org/10.1134/S0023158416030150>
17. J. Cousseau et al. *ECS Meet. Abstr. Abstract* 865 (2006).  
<https://doi.org/10.1149/MA2005-01/21/865>
18. C.-W. Huang, Y.-Y. Chang, C.-C. Cheng et al. *Polymers*. **14** (22), 4923 (2022).  
<https://doi.org/10.3390/polym14224923>
19. A.V. Baskar, M.R. Benzigar, S.N. Talapaneni et al. *Adv. Funct. Mater.*, **32** (6), 2106924 (2022).  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202106924>
20. K. Sakakibara, A. Wakiuchi, Y. Murata et al. *Polym. Chem.* **11** (27), 4417 (2020).  
<https://doi.org/10.1039/D0PY00458H>
21. E.G. Atovmyan, *Russian Chemical Bulletin*. **66** (3), 567 (2017).  
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1773-0>
22. R.K. Yumagulova, S.V. Kolesov. *Bulletin of Bashkir university*. **25** (1), 47 (2020).  
<https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2020.1.8> [In Russian]
23. K.M. Rogers, P.W. Fowler. *Chem. Commun.* **23**, 2357 (1999).  
<https://doi.org/10.1039/A905719F>

24. I.N. Ioffe, A.A. Goryunkov, O.V. Boltalina et al. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. **12** (1–2), 169 (2005).  
<https://doi.org/10.1081/FST-120027152>
25. D.Sh. Sabirov, R.G. Bulgakov, *Chem. Phys. Lett.* **506** (1–3), 52 (2011).  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.02.040>
26. N.P. Evlampieva, A.V. Yakimanskii, A.V. Dobrodumov et al. *Russ. J. Gen. Chem.* **75** (5), 751 (2005).  
<https://doi.org/10.1007/s11176-005-0313-z>
27. D.Sh. Sabirov, R.R. Garipova, R.G. Bulgakov, *J. Phys. Chem. A* **117** (49), 13176 (2013).  
<https://doi.org/10.1021/jp409845q>
28. *Handbook of Fullerene Science and Technology* / Eds. Lu X., Akasaka T., Slanina Z. Singapore: Springer, 2021. Part II. P. 541.
29. D.R. Diniakhmetova, A.K. Frizen, R.K. Yumagulova et al. *Polymer Science. Series B*. **60** (3), 414 (2018).  
<https://doi.org/10.1134/S156009041803003X>
30. D.R. Diniakhmetova, A.K. Friesen, S.V. Kolesov. *Int. J. Quantum Chem.* **116** (7), 489 (2016).  
<https://doi.org/10.1002/qua.25071>
31. D.R. Diniakhmetova, A.K. Friesen, S.V. Kolesov. *Int. J. Quantum Chem.* **120** (18), e26335 (2020).  
<https://doi.org/10.1002/qua.26335>
32. M.R.J. Sarvestani, Z. Doroudi. *Rus. J. Phys. Chem. B* **16** (5), 820 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050098>
33. F. Azarakhshi, M. Khaleghian. *Rus. J. Phys. Chem. B* **15** (1), 170 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121010152>
34. F. Akman. *Rus. J. Phys. Chem. B* **15** (3), 517 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121030027>
35. R.A. Sadykov, S.L. Khursan, A.A. Sukhanov et al. *Rus. J. Phys. Chem. B* **17** (6), 1251 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060209>
36. A.H. Davtyan, Z.O. Manukyan, S.D. Arsentev et al. *Rus. J. Phys. Chem. B* **17** (2), 336 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020239>
37. D.N. Laikov, *PRIRODA*, Electronic Structure Code, Version 6, 2006.
38. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77** (18), 3865 (1996).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
39. D.N. Laikov, Y.A. Ustyynyuk. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, **54**, 820 (2005).  
<https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
40. D.Sh. Sabirov, R.G. Bulgakov. *Comput. Theor. Chem.* **963** (1), 185 (2011).  
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2010.10.016>
41. V.V. Zverev, V.I. Kovalenko, I.P. Romanova et al. *Int. J. Quantum Chem.* **107** (13), 2442 (2007).  
<https://doi.org/10.1002/qua.21373>
42. E.Ya. Misochko, A.V. Akimov, V.A. Belov et al. *J. Chem. Phys.* **127**, 084301 (2007).  
<https://doi.org/10.1063/1.2768350>
43. A.F. Shestakov. *Russ. J. Gen. Chem.* **78** (4), 811 (2008).  
<https://doi.org/10.1134/S1070363208040403>
44. E.W. Godly, R. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **69** (7), 1411 (1997).  
<https://doi.org/10.1351/pac199769071411>
45. R.J. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 813 (1993).
46. N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, A.K. Friesen et al. *Int. J. Chem. Kinet.* **50** (10), 742 (2018).  
<https://doi.org/10.1002/kin.21209>
47. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmanil, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox. *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2010.
48. D.R. Diniakhmetova, A.K. Friesen, S.V. Kolesov. *Rus. J. Phys. Chem. B* **14** (6), 922 (2020).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793120060032>
49. P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer et al. *Science*. **254** (5035), 1183 (1991).  
<https://doi.org/10.1126/science.254.5035.1183>

## УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТАХ С ПОМОЩЬЮ ЭВОЛЮЦИОННОГО АЛГОРИТМА ОПТИМИЗАЦИИ

© 2024 г. В. А. Курков<sup>1,2</sup>, Д. Д. Чесалин<sup>1</sup>, А. П. Разживин<sup>3</sup>,  
У. А. Шкирина<sup>1,4</sup>, Р. Ю. Пищальников<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.Н. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

<sup>3</sup> Научно-исследовательский институт физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>4</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: rpishchal@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023;

после доработки 03.04.2024;

принята в печать 22.04.2024

Моделирование оптического отклика фотосинтетических пигментов – неотъемлемая часть исследования фундаментальных физических процессов взаимодействия многоатомных молекул с внешним электромагнитным полем. В отличие от *ab initio* методов расчета основного и возбужденного состояний молекулы, применение полуклассических квантовых теорий позволяет не учитывать полный набор конфигураций электронов и атомов, а использовать характеристические функции, такие как спектральная плотность, для вычисления спектров поглощения. Основной недостаток такого подхода – постоянное сопоставление вычисленных и экспериментальных спектров и, как следствие, необходимость обосновывать единственность полученных параметров исследуемой системы и оценивать их статистическую значимость. Чтобы улучшить качество расчета оптического отклика, в работе использован эвристический эволюционный алгоритм оптимизации, который минимизирует разницу между измеренными и теоретическими спектрами, определяя наиболее подходящий набор модельных параметров. Показано, что при использовании в качестве примера спектров фотосинтетических пигментов, измеренных в разных растворителях, оптимизация моделирования позволила получить хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных и однозначно определить коэффициенты электрон-фононного взаимодействия для электронных возбужденных состояний хлорофилла, лютеина и β-каротина

**Ключевые слова:** хлорофилл *a*, лютеин, β-каротин, спектральная плотность, теория многомодовых броуновских осцилляторов, алгоритмы оптимизации, дифференциальная эволюция.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24120041

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Анализ и интерпретация данных оптической спектроскопии как мономерных фотосинтетических пигментов в растворителях, так и пигмент-белковых комплексов (ПБК) играет ключевую роль в исследованиях первичных процессов фотосинтеза [1–3]. Пигментбелковые комплексы растений, бактерий и сине-зеленых водорослей демонстрируют большое разнообразие оптических свойств и способов упаковки пигментов в белковом матриксе [4, 5]. Хлорофиллы (Хл), бактериохлорофиллы и каротиноиды являются основ-

ными пигментами, обеспечивающими оптическую активность ПБК фотосинтезирующих организмов в видимом спектральном диапазоне [6]. Особенности химической структуры фотосинтетических пигментов позволяют эффективно поглощать внешнее электромагнитное излучение, преобразуя его в энергию электронных возбуждений [7]. Взаимодействие пигментов внутри ПБК приводит к образованию квазичастиц – экситонов, обладающих разной степенью делокализации в комплексах, что приводит к изменению оптических свойств ПБК по сравнению с мономер-

ными пигментами [8–10]. В конечном счете разнообразие светособирающих комплексов и их взаимное расположение в мембранах фотосинтезирующих организмов обеспечивают эффективный перенос поглощенной энергии в специализированные белковые структуры – реакционные центры, в которых происходят химические процессы разделения зарядов [11, 12].

Теоретический анализ оптических свойств ПБК невозможен без знания основных квантовых характеристик пигментов, входящих в его состав, таких как энергия электронных возбужденных состояний и их время жизни, а также величина и направление дипольных моментов перехода из одного состояния в другое [13]. Эти характеристики определяют профиль спектров поглощения пигмента и его потенциальную способность обмениваться энергией с другими пигментами, входящими в состав ПБК. Использование современных *ab initio* квантовых расчетов [14–16] для моделирования электронных и колебательных возбужденных состояний органических пигментов позволяет с высокой точностью оценивать оптические свойства мономерных молекул, однако подобные расчеты для систем взаимодействующих пигментов становятся очень энергоемкими и продолжительными по времени.

Для ускорения расчетов альтернативой *ab initio* вычислениям можно рассматривать моделирование оптического отклика с помощью полуклассической квантовой теории взаимодействия электромагнитного излучения с веществом [17]. В основе этой теории лежит концепция функции спектральной плотности, которая несет информацию об эффективных колебательных модах, характеризующих исследуемое электронное возбуждение молекулы. Каждая колебательная мода определяется тремя величинами: частотой, коэффициентом затухания и интенсивностью взаимодействия с электронным возбуждением (фактор Хуана–Риса) [18]. В силу феноменологичности такого подхода для оценки параметров исследуемой системы необходимо сопоставление измеренных и вычисленных спектров. Процесс подгонки спектров связан с перебором фактически бесконечного количества возможных значений параметров и сравнения полученных результатов моделирования с экспериментальными данными для каждого набора потенциальных “идеальных” параметров системы.

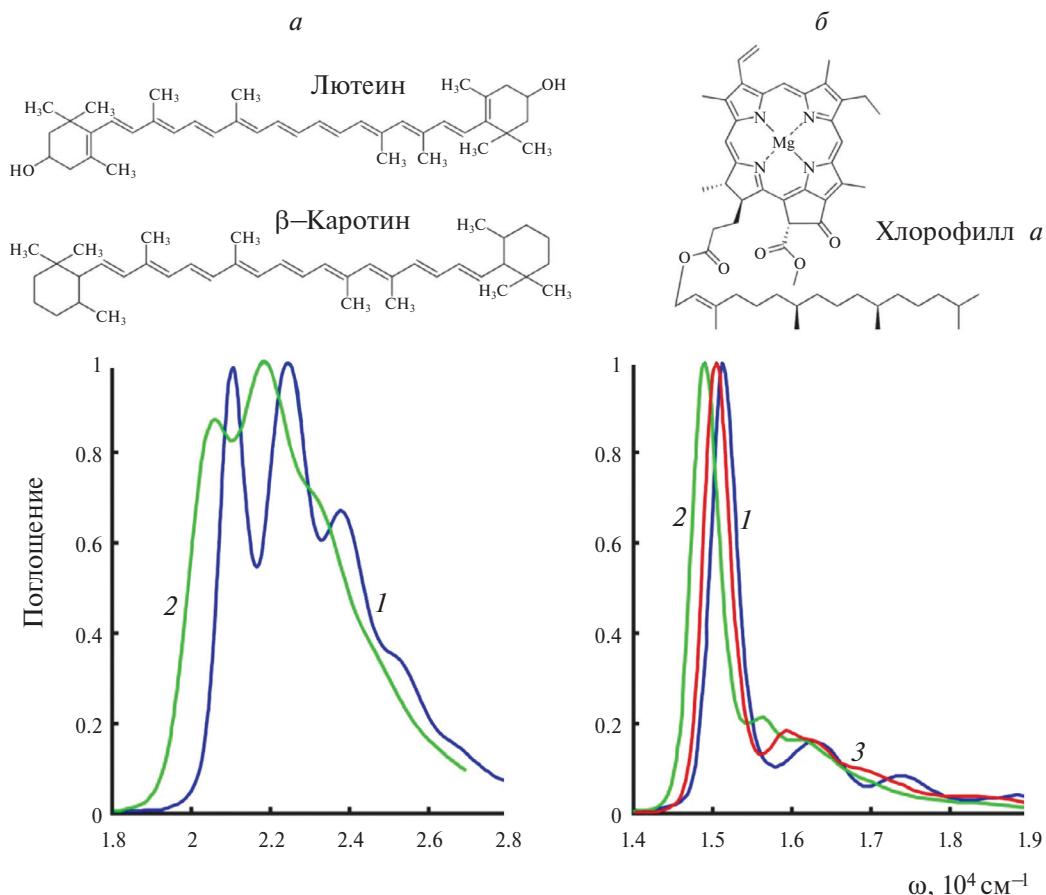
Как показывают результаты исследований, задача моделирования оптических свойств фотосинтетических пигментов может быть решена с помощью эволюционных алгоритмов, эвристическая природа которых позволяет настраивать оптимальный режим работы, не вдаваясь в нюансы и подробности конкретной задачи. Дифференциальная эволюция (ДЭ) является одним из наиболее широко применяемых оптимизационных методов [19, 20]. В основе алгоритма лежит способ выбора мутантного вектора оптимизируемых параметров; чтобы его получить, алгоритм добавляет масштабированную разность двух случайных векторов к третьему, случайно выбранному вектору популяции [21].

На примере моделирования спектров поглощения лютеина,  $\beta$ -каротина и Хл *a*, снятых при комнатной температуре в различных растворителях (рис. 1), было показано, что одновременное применение полуклассической квантовой теории и метода дифференциальной эволюции позволяет определить статистически значимые параметры спектральной плотности для каждой комбинации “пигмент–растворитель” [22]. Более того, использование оптимизационного алгоритма, в отличие от обычного расчета спектров, позволяет задавать начальную спектральную плотность с эквидистантным набором колебательных частот с фиксированными значениями факторов Хуана–Риса, которые в процессе подгонки экспериментальных спектров становятся либо значимыми, либо пре-небрежимо малыми. В результате полученная спектральная плотность может рассматриваться как характеристическая функция, описывающая степень электрон–фононного взаимодействия для каждой вибронной моды с электронным переходом.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### 2.1. Оптимизационный алгоритм дифференциальной эволюции

Для моделирования спектров поглощения был взят за основу классический вариант алгоритма дифференциальной эволюции, предназначенного для нахождения глобального минимума функций от многих переменных. Его преимуществом является то, что минимизируемая функция может быть нелинейной, недифференцируемой и мультимодальной. При корректно заданной физической модели большое количество свободных па-



**Рис. 1.** Химическая структура и спектры поглощения исследуемых фотосинтетических пигментов, измеренные при комнатной температуре: *а* – лютеин (1) и  $\beta$ -каротин (2) в THF и *б* – Хл *а* в диэтиловом эфире (1), пиридине (2) и THF (3).

параметров может увеличить только время работы алгоритма, при этом оставив приемлемой итоговую точность. Для работы алгоритма перед запуском необходимо задать целевую функцию, свободные параметры и их диапазон поиска [18, 23]. Если  $\sigma^{\text{exp}}(\omega_m)$  – экспериментальный спектр,  $\sigma(\omega_m, x_i)$  – теоретически рассчитанный спектр,  $x_i$  – набор параметров квантовой модели для оптимизации, а  $\omega_m$  – диапазон частот измеренного спектра, то целевая минимизируемая функция будет

$$\chi^2(x_i) = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \left[ \sigma^{\text{exp}}(\omega_m) - \sigma(\omega_m, x_i) \right]^2. \quad (1)$$

На начальном этапе инициализации внутри  $n$ -мерного пространства, где  $n$  – число свободных параметров, создается множество векторов, для каждого из которых вычисляется значение целевой функции. В следующее поколение беретсяся наилучший вектор, при котором значение функции наименьшее; далее путем мутации и

скрещивания создается новое поколение векторов, значения при которых будут сравниваться с наилучшим вектором из предыдущего, после чего снова будет выбран лучший вектор на данный момент. Цикл из последовательных процедур мутации, скрещивания и отбора будет действовать до остановки вычислений. Окончание работы программы может быть изначально задано числом поколений или достижением необходимого значения целевой функции.

## 2.2. Теория многомодовых броуновских осцилляторов

Для расчета профиля спектров поглощения использовалась полуклассическая теория многомодовых броуновских осцилляторов. В рамках данной теории обычно рассматривается система двух электронных уровней (основной и возбужденный), каждый из которых взаимодействует с множеством колебательных состояний молекулярного остова и ближайшего белкового окруже-

ния или растворителя, которое в свою очередь также моделируется набором затухающих осцилляторов [17]. Внешнее воздействие электрического поля рассматривается как возмущающий фактор системы электронных уровней в виде гауссова пакета  $E(\mathbf{r}, t)$  и не квантуется. Если поляризацию среды раскладывать по степеням возмущения как

$$P(\mathbf{r}, t) = P(\mathbf{r}, t)^{(1)} + P(\mathbf{r}, t)^{(2)} + P(\mathbf{r}, t)^{(3)} + \dots, \quad (2)$$

то выражение, соответствующее поляризации первого порядка, записывается в виде

$$P(\mathbf{r}, t)^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt_1 E(\mathbf{r}, t - t_1) S^{(1)}(t_1), \quad (3)$$

где  $S^{(1)}(t_1)$  – функция оптического отклика системы электронных уровней. Зная функцию оптического отклика, можно рассчитать спектр поглощения  $\sigma(\omega)$ , соответствующий переходу системы из основного в возбужденное состояние по формуле

$$\sigma(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt S^{(1)}(t_1) e^{i\omega t} \quad (4)$$

Методы расчета  $S^{(1)}(t_1)$  описаны во многих публикациях [1, 2, 17]. В общем случае формула (4), пригодная для численного моделирования, выражается через корреляционную функцию  $g(t)$  дипольного момента перехода из основного в возбужденное состояние:

$$g(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1 - \cos \omega t}{\omega^2} \coth(\beta \hbar \omega / 2) C''(\omega) - \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\sin(\omega t) - \omega t}{\omega^2} C''(\omega), \quad (5)$$

которая зависит от температуры ( $1/\beta = kT$ ) и от спектральной плотности  $C''(\omega)$  электронного перехода.

Выражение для спектральной плотности может быть получено методом континуального интегрирования [15] и выглядит следующим образом:

$$C''(\omega) = \sum_j \frac{2S_j \omega_j^3 \gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_j^2}, \quad (6)$$

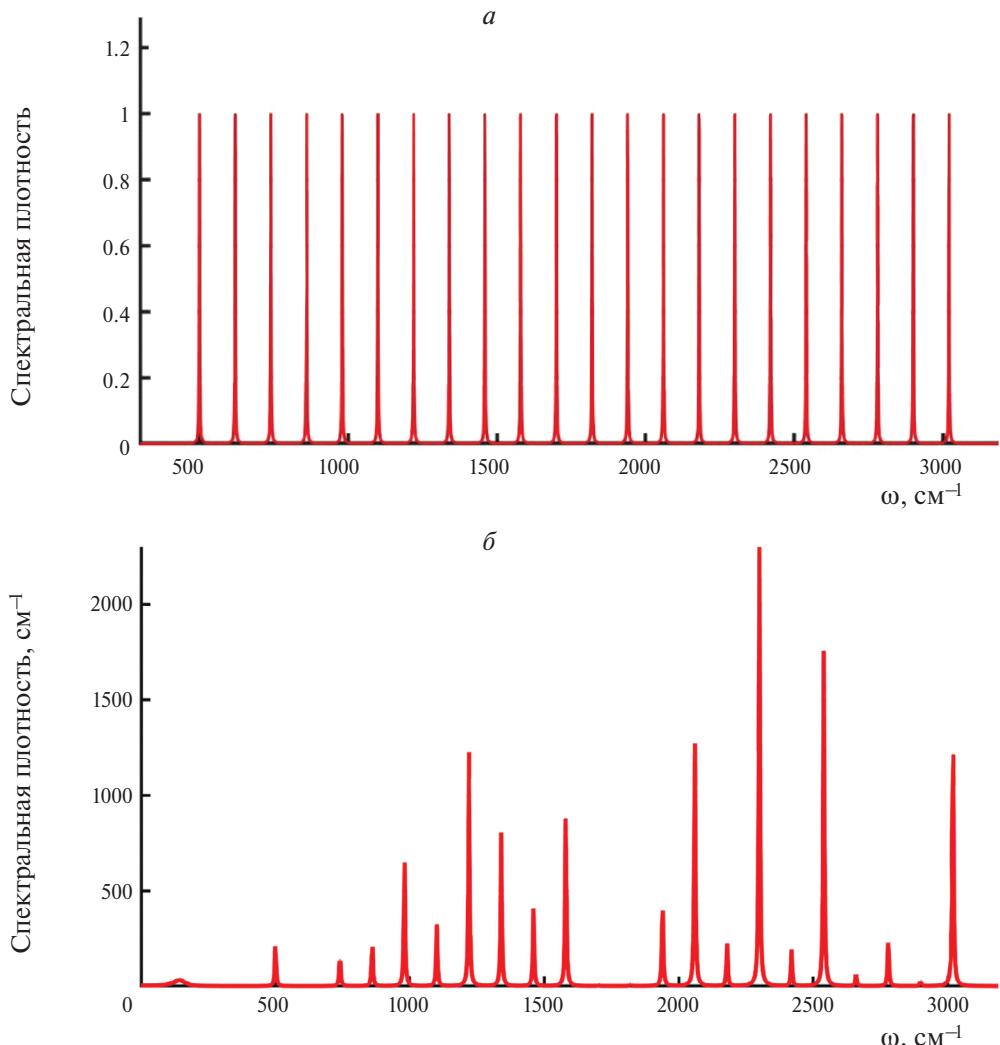
где  $\{\omega_j, S_j, \gamma_j\}$  – набор параметров, характеризующих колебательные моды пигмента, в котором  $\omega_j$  – частота  $j$ -й моды,  $S_j$  – фактор Хуана–Риса  $j$ -й моды,  $\gamma_j$  – коэффициент затухания для  $j$ -й моды.

Для получения максимально реалистичного профиля спектров поглощения необходимо также учитывать эффект неоднородного уширения, который моделируется путем добавления в выражение для  $\sigma(\omega)$  экспоненциального фактора  $e^{(-1/2)(\Delta t)^2}$ , где  $\Delta = FWHM / 2\sqrt{2 \cdot \ln 2}$ ; параметр  $FWHM$  определяет ширину на полуысоте гауссова распределения разброса значений  $\Omega_{eg}$ . Таким образом, выражение для расчета спектров поглощения имеет вид [24]

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^\infty dt \exp\{i(\omega - \Omega_{eg})t\} \exp\{-g(t)\} \exp\left\{-\frac{1}{2}(\Delta t)^2\right\}. \quad (7)$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В видимой области спектры поглощения каротиноидов связаны с электронным переходом, в то время как переход запрещен правилами симметрии [25]. Хлорофилл *a* оптически активен как в высокочастотной (полоса Соре), так и в низкочастотной областях видимого диапазона. В представленной работе рассматривались полосы низкочастотного электронного перехода Хл. Для проведения оптимизации моделирования использовались спектры поглощения лютеина и  $\beta$ -каротина в тетрагидрофуране (THF) и Хл *a* в диэтиловом эфире, пиридине и THF, измеренные при комнатной температуре. Начальные значения частот колебательных мод в функции спектральной плотности (рис. 2) были установлены в интервале от 500 до 3020  $\text{cm}^{-1}$  с равномерным шагом 120  $\text{cm}^{-1}$ . Таким образом, общее число свободных параметров равно  $D = 27$ : из них 22 – интенсивности электрон-фононного взаимодействия для каждой моды, характеризуемые величиной фактора Хуана–Риса; энергия электронного перехода между основным и возбужденным состояниями системы; ширина на полуысоте неоднородного уширения  $FWHM_\Omega$  и три параметра низкоэнергетической вибронной моды –  $\{\omega_{low}, S_{low}, g_{low}\}$ . Настройки параметров алгоритма аналогичны настройкам, которые использовались при вычислении линейного оптического отклика [18, 23] для системы, в которой спектральная плотность рассчитывалась с фиксированным набором значимых колебательных мод. Используемая стратегия оптимизации – DE/best/1/bin с весовым коэффициентом  $F = 0.55$  и вероятностью скрещивания  $Cr = 0.9$ . Общее число поколений фиксировано для каждого за-



**Рис. 2.** Вид функции обобщенной спектральной плотности перед началом моделирования спектра (*a*) и после (*b*). Вначале вибронные частоты равномерно распределены в диапазоне от 500 до 3020  $\text{cm}^{-1}$ , коэффициент затухания одинаков для каждой моды и фиксирован, факторы Хуана–Риса являются свободными параметрами (данний факт отображается одинаковыми интенсивностями для каждой моды). После окончания оптимизации значения факторов Хуана–Риса определены и соответствуют теоретическому спектру, максимально совпадающему с экспериментальным.

пуска программы  $P = 300$ . Количество вызовов расчетной функции за один запуск программы оптимизации определяется числом свободных параметров  $D$  и равно  $K = 10PD$ . Результаты моделирования спектров для всех пар “пигмент–растворитель” представлены на рис. 3 и 4. Параметры квантовых моделей для каждого спектра приведены в табл. 1, а рассчитанные характеристики соответствуют наименьшему значению функции  $\chi^2(x_i)$ , полученному после 10 запусков алгоритма ДЭ.

Как видно из представленных результатов, для Хл *a* и каротиноидов значения  $\chi^2$  оказались одного порядка, что свидетельствует об универсальности используемого метода для различных

типов пигментов. Принимая во внимание тот факт, что спектры лежат в разных энергетических диапазонах (каротиноиды – от 19 000 до 26 000  $\text{cm}^{-1}$ , Хл *a* – от 14 000 до 17 000  $\text{cm}^{-1}$ ), можно утверждать, что алгоритм оптимизации стablyно сходится для электронных переходов, у которых значения  $\Omega_{eg}$  лежат в видимом диапазоне. Аналогичный вывод об универсальности можно сделать и для используемых растворителей: диэтиловый эфир и THF являются неполярными, в то время как пиридин – полярным. На всех графиках функция невязки после 300 поколений асимптотически приближается к пределу, который определяется качеством измеренных спектров.

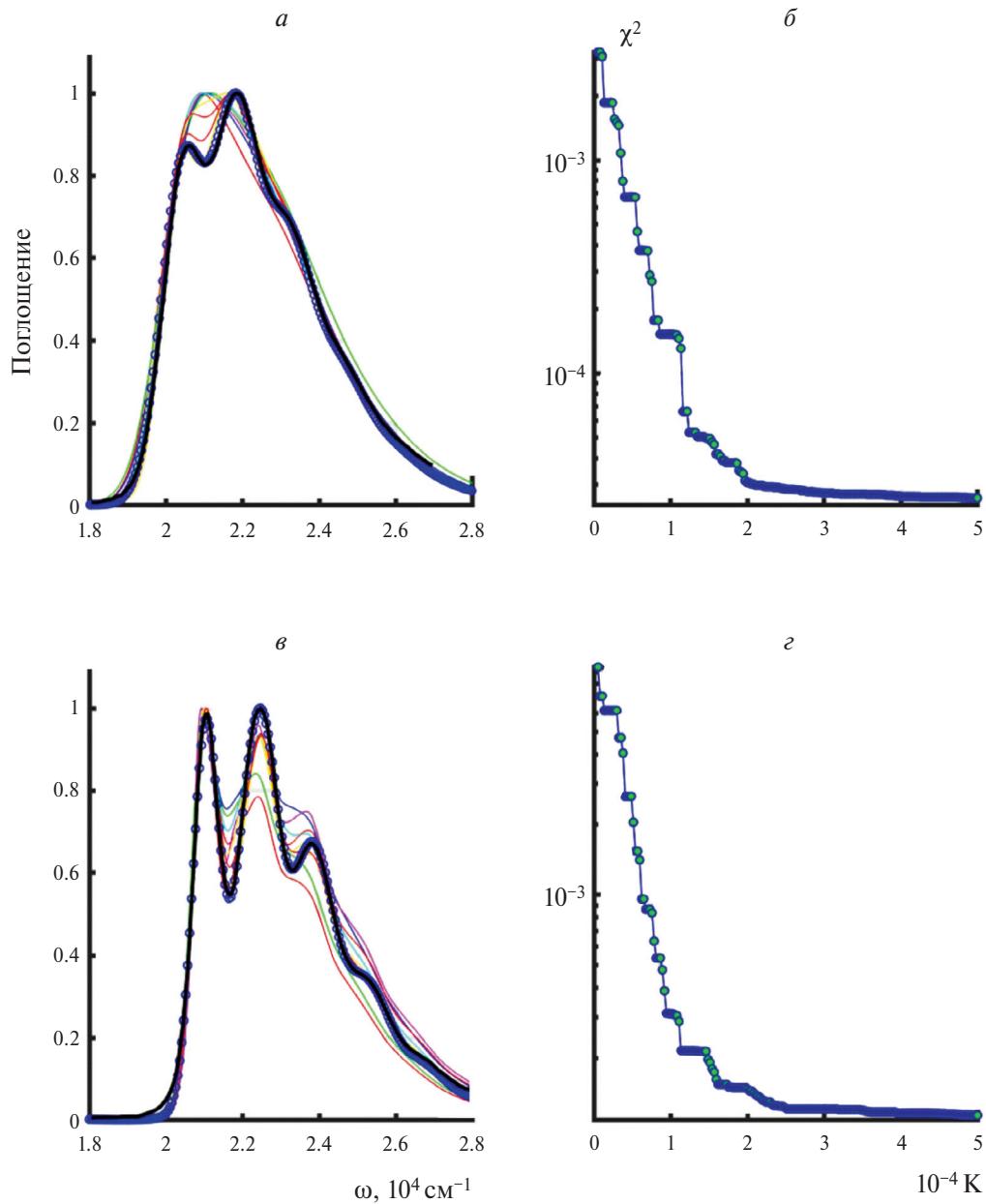
**Таблица 1. Параметры полуклассической квантовой теории, на основе которых рассчитываются спектры поглощения  $\beta$ -каротина и лютеина в THF и Хл *a* в пиридине, диэтиловом эфире и THF, полученные в процессе работы оптимизационного алгоритма**

Свободные параметры	Значения параметров				
	$\beta$ -каротин–THF	Лютеин–THF	Хл <i>a</i> –THF	Хл <i>a</i> – пиридин	Хл <i>a</i> – диэтиловый эфир
1	$\Omega_{eg}$	22463.75	23175.85	15836.04	15518.32
2	FWHM $_{\Omega}$	1307.67	793.40	50.15	357.86
3	$\omega_{low}$	175.87	82.94	163.13	295.85
4	$S_{low}$	0.025	0.24	0.49	0.16
5	$\gamma_{low}$	63.42	287.75	182.48	37.20
6	$S_{500}$	0.00057	0.00012	0.059	0.0061
7	$S_{620}$	0.00031	0.00088	0.00029	0.053
8	$S_{740}$	0.00050	0.0018	0.023	0.12
9	$S_{860}$	0.00022	0.21	0.050	0.018
10	$S_{980}$	0.00072	0.027	0.032	0.022
11	$S_{1100}$	0.048	0.21	0.054	0.052
12	$S_{1220}$	0.30	0.27	0.050	0.028
13	$S_{1340}$	0.52	0.0060	0.037	0.057
14	$S_{1460}$	0.045	0.0042	0.031	0.00073
15	$S_{1580}$	0.13	0.49	0.018	0.047
16	$S_{1700}$	0.014	0.13	0.0044	0.010
17	$S_{1820}$	0.00078	1.18e–005	0.0070	0.0095
18	$S_{1940}$	0.14	0.015	0.0078	0.015
19	$S_{2060}$	0.032	0.0024	0.016	0.011
20	$S_{2180}$	0.0017	1.07e–006	0.033	0.0017
21	$S_{2300}$	0.0017	0.0023	0.0039	0.012
22	$S_{2420}$	3.50e–005	0.029	0.032	0.00096
23	$S_{2540}$	3.23e–005	0.0059	0.0043	0.00054
24	$S_{2660}$	1.33e–005	0.0033	0.0084	0.0057
25	$S_{2780}$	7.38e–006	3.29e–005	0.00097	0.00013
26	$S_{2900}$	0.021	6.76e–005	5.71e–005	8.47e–006
27	$S_{3020}$	0.051	0.076	0.016	0.012

Начальная спектральная плотность для каждого запуска оптимизации была одинаковой (рис. 2а). Конечным результатом оптимизации являются 27 параметров квантовой модели, усредненные после 10 запусков программы, на основе которых вычисляется результатирующая спектральная плотность (рис. 2б). Спектральные плотности для лютеина и  $\beta$ -каротина, а также для Хл *a* в диэтиловом эфире, пиридине и THF после каждого запуска ДЭ, представлены на рис. 5 и 6. Стрелки указывают на те области частот, в которых наблюдаются максимальные отличия у пигментов в разных растворителях.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование линейного оптического отклика с помощью дифференциальной эволюции уже успешно применялось нами для анализа спектров поглощения астаксантина [18] в полярных и неполярных растворителях. В данной работе была использована спектральная плотность, для которой количество вибронных мод было фиксировано и равнялось восьми. Известно, что молекулы типа каротиноидов характеризуются четырьмя основными модами: колебания двойных и одинарных связей углерода, а также метильных групп и водорода. Учитывая два обертона и еще одну частоту, соответствующую сумме двойных и



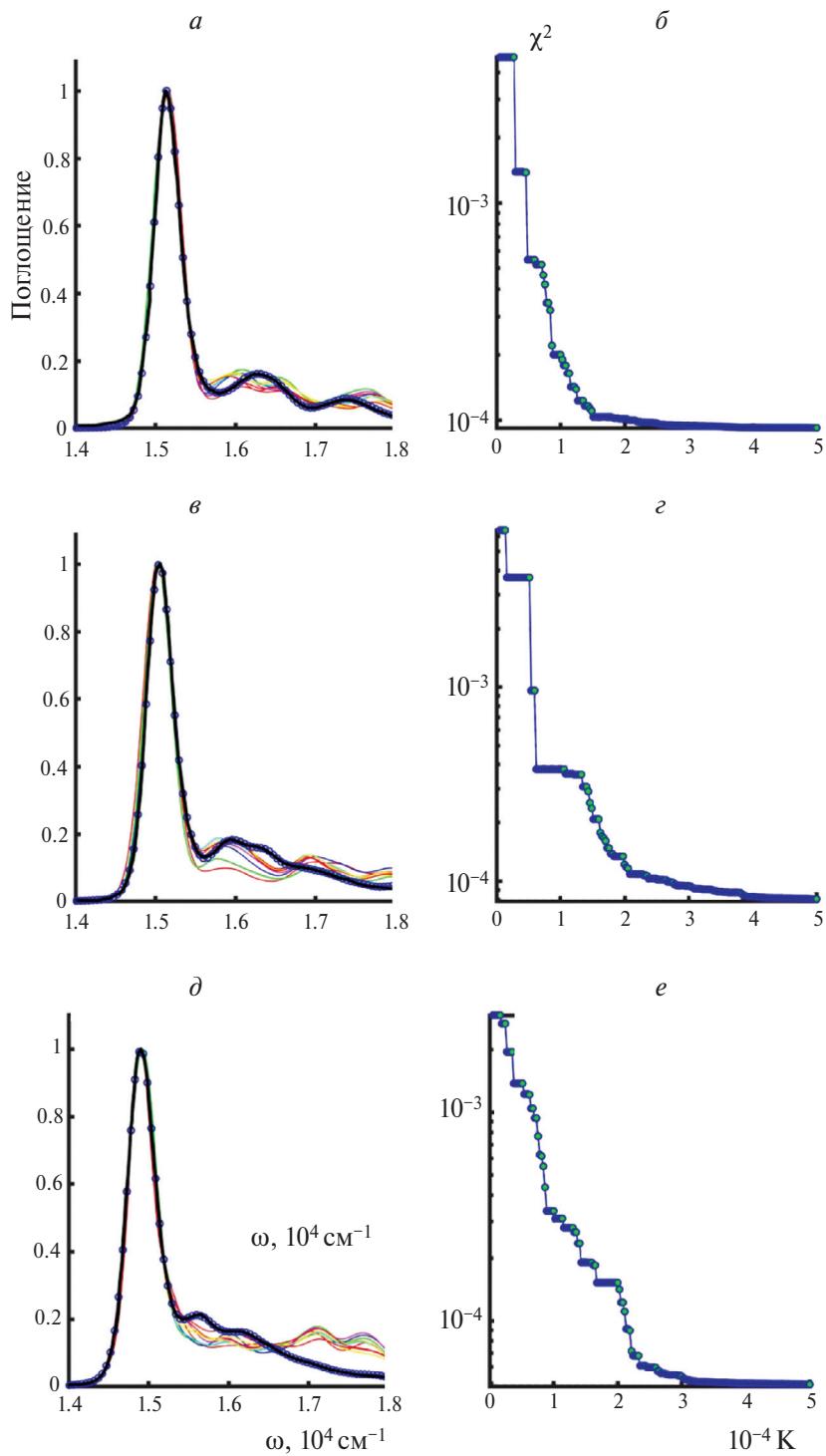
**Рис. 3.** Результат моделирования спектров поглощения лютеина (а) и  $\beta$ -каротина (в) в THF. Тонкими линиями обозначены промежуточные результаты расчетов для первых семи поколений работы алгоритма ДЭ. Динамика минимизируемой функции невязки экспериментальных и теоретических спектров в зависимости от количества вызовов функции расчета спектров для лютеина и  $\beta$ -каротина показана на рис. 3б и г.

одинарных связей, было получено хорошее соответствие теории и эксперимента.

Однако в настоящей работе мы используем более общий подход для спектральной плотности, не ограничиваясь конечным набором мод на определенных частотах, а задавая “гребенку” вибронных мод с фиксированным шагом в широком диапазоне (рис. 2). С одной стороны, такие расчеты становятся гораздо более длительными из-за

большего числа свободных параметров; с другой стороны, при правильной реализации алгоритма общая точность может возрасти. Например, в ранее опубликованном исследовании [26] имеется большое расхождение в высокоэнергетической области, поскольку учитывались только две вибронные моды каротиноидов без обертонов.

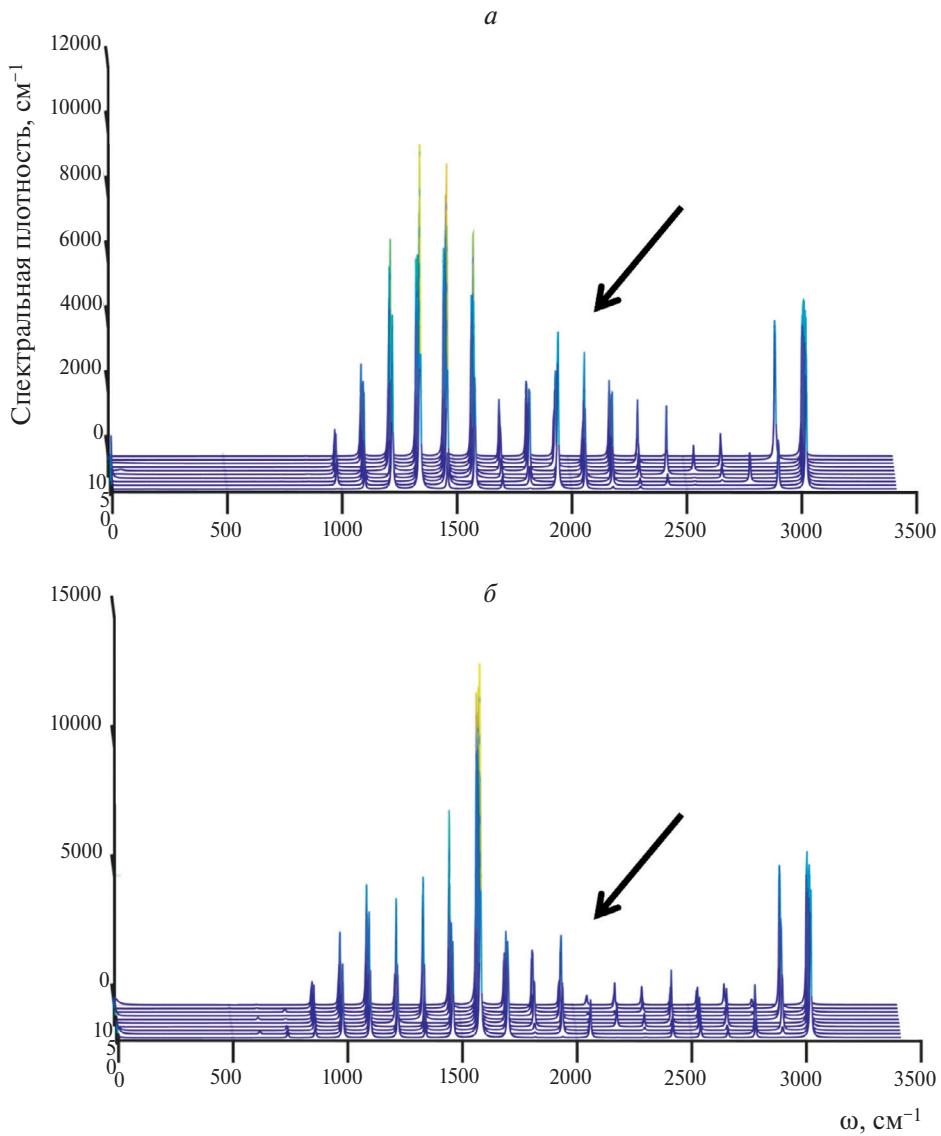
Стоит отметить, что концепция обобщенной спектральной плотности может быть реализована



**Рис. 4.** Результат моделирования спектров поглощения Хл *a* в диэтиловом эфире (а), пиридине (в) и в THF (д). Тонкими линиями обозначены промежуточные результаты расчетов для первых семи поколений работы ДЭ. Динамика минимизируемой функции невязки экспериментальных и теоретических спектров в зависимости от количества вызовов функции расчета спектров Хл *a* в каждом растворителе показана на рис. 4б, г и е соответственно.

только с помощью эффективного и стабильного оптимизационного алгоритма, поскольку аналитически или “вручную” решить такого типа задачу невозможно. Если провести подобное моделиро-

вание спектров каротиноидов, измеренных в разных растворителях, и создать базу данных, включающую спектры, химические формулы и параметры полуклассической квантовой теории в виде



**Рис. 5.** Спектральные плотности для лютеина (a) и  $\beta$ -каротина (б) в THF, полученные после 10 запусков оптимизационного алгоритма. Во всех случаях величина невязки не превышала  $10^{-4}$ . Стрелки указывают на частотный диапазон, в котором наблюдаются наибольшие отличия.

обобщенной спектральной плотности, то на основе полученных и систематизированных данных можно будет выявлять специфические закономерности и классифицировать тип непосредственного окружения в зависимости от его влияния на изучаемые пигменты. Следует подчеркнуть, что точность результатов сильно зависит от шага между пиками в “гребенке” (в данной работе он был постоянным и равнялся  $120 \text{ см}^{-1}$ ). Это значение нуждается в тонкой оптимизации, поскольку при слишком большом шаге многие пики могут быть пропущены, а при слишком маленьком – неотличимы друг от друга. На основе имеющихся гребенчатых пиков можно рассчитать

окончательный спектр поглощения. Очевидно, что идея обобщенной спектральной плотности нуждается в дальнейшем детальном анализе и проработке.

Несмотря на одинаковые начальные условия спектральной плотности для всех комбинаций молекул и растворителей, на выходе работы программы были получены разные результаты, по которым можно однозначно классифицировать каждую пару “пигмент–растворитель”. Это подтверждается незначительным разбросом данных, полученным для каждой пары, а также низким значением невязки, показывающим хорошее

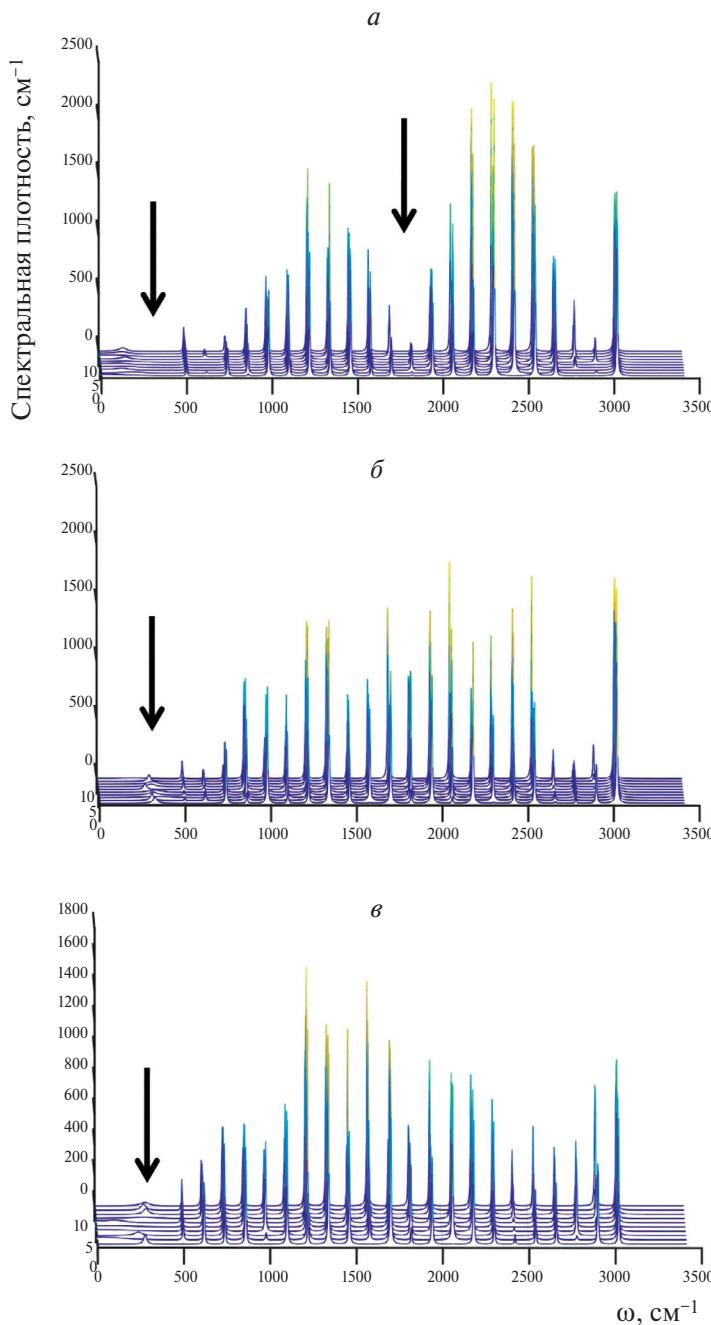


Рис. 6. Спектральные плотности для Хл *a* в диэтиловом эфире (*a*), пиридине (*б*) и THF (*в*), полученные после 10 запусков оптимизационного алгоритма. Во всех случаях величина невязки не превышала  $10^{-4}$ . Стрелки указывают на частотный диапазон, в котором наблюдаются наибольшие отличия.

соответствие экспериментальных и расчетных данных.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере Хл *a* в трех растворителях (диэтиловый эфир, пиридин и THF), а также лютеина и  $\beta$ -каротина в THF показано, что использование функции спектральной плотности специального

вида (в виде “гребенки” с эквидистантным расположением вибронных мод в диапазоне от 500 до  $3020\text{ см}^{-1}$ ) в качестве начального условия для многопараметрической оптимизации позволило с большой точностью смоделировать экспериментальные данные и при этом получить статистически различимые значения полученной спектральной плотности. Для всех пар “пигмент–

растворитель" были однозначно определены интенсивности электрон-фононного взаимодействия, определяемые факторами Хуана—Риса.

Работа выполнена при поддержке Российским научным фондом, (грант № 22-21-00905; <https://rscf.ru/en/project/22-21-00905/>).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jang S.J., Mennucci B.* // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. № 035003.  
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.035003>
2. *Mirkovic T., Ostroumov E.E., Anna J.M. et al.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 2. P. 249.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00002>
3. *Горохов В.В., Нокс П.П., Корватовский Б.Н. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 6. С. 63.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23060055>
4. *Blankenship R. E.* Molecular Mechanisms of Photosynthesis. 2nd ed., Oxford: Wiley-Blackwell, 2014.
5. *Renger T., Madjet M.E.A., Busch M.S.A. et al.* // Photosynth. Res. 2013. V. 116. P. 367.  
<https://doi.org/10.1007/s11120-013-9893-3>
6. *Черепанов Д.А., Милановский Г.Е., Айбуши А.В. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 6. С. 77.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23060031>
7. *Renger T.* // J. Phys. Chem. B. 2021. V. 125. № 4. P. 6406.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c01479>
8. *Novoderezhkin V. I., Romero E., Dekker J.P. et al.* // ChemPhysChem. 2011. V. 12. № 3. P. 681.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.201000830>
9. *Bruggemann B., Sznee K., Novoderezhkin V. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 35. P. 13536.  
<https://doi.org/10.1021/jp0401473>
10. *Brixner T., Hildner R., Kohler J. et al.* // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 16. P. 1700236.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201700236>
11. *Croce R., van Amerongen H.* // Nat. Chem. Biol. 2014. V. 10. P. 492.  
<https://doi.org/10.1038/nchembio.1555>
12. *Черепанов Д.А., Милановский Г.Е., Надточенко В.А. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 6. С. 88.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23060043>
13. *Nelson T.R., White A.J., Bjorgaard J.A. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 4. P. 2215.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00447>
14. *Cremer D., Pople J.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 6. P. 1354.  
<https://doi.org/10.1021/ja00839a011>
15. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 2. P. 724.  
<https://doi.org/10.1063/1.1674902>
16. *Хренова М.Г., Поляков И.В., Немухин А.В.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 65.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060061>
17. *Mukamel S.* Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy. New York, Oxford: Oxford University Press, 1995.
18. *Chesalin D.D., Kulikov E.A., Yaroshevich I.A. et al.* // Swarm Evol. Comput. 2022. V. 75. № 101210.  
<https://doi.org/10.1016/j.swevo.2022.101210>
19. *Storn R.* // IEEE Trans. Evol. Comput. 1999. V. 3. № 1. P. 22.  
<https://doi.org/10.1109/4235.752918>
20. *Storn R., Price K.* // J. Global Optim. 1997. V. 11. P. 341.  
<https://doi.org/10.1023/A:1008202821328>
21. *Opara K.R., Arabas J.* // Swarm Evol. Comput. 2019. V. 44. P. 546.  
<https://doi.org/10.1016/j.swevo.2018.06.010>
22. *Гудков С.В., Саримов Р.М., Асташев М.Е. и др.* // УФН. 2024. Т. 194 С. 208.  
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2023.09.039577>
23. *Pishchalnikov R.Y., Yaroshevich I.A., Zlenko D.V. et al.* // Photosynth. Res. 2023. V. 156. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1007/s11120-022-00955-2>
24. *Pishchalnikov R.Y., Yaroshevich I.A., Slastnikova T.A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 46. P. 25707.  
<https://doi.org/10.1039/c9cp04508b>
25. *Balevičius V., Abramavicius D., Polýka T.* // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. № 17. P. 3347.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b01455>
26. *Uragami C., Saito K., Yoshizawa M., Molnar P. et al.* // Arch. Biochem. Biophys. 2018. V. 650. P. 49.  
<https://doi.org/10.1016/j.abb.2018.04.021>

# A GENERALIZED METHOD FOR THE ESTIMATION OF THE INTENSITY OF ELECTRON-PHONON INTERACTION IN PHOTOSYNTHETIC PIGMENTS USING THE EVOLUTIONARY OPTIMIZATION ALGORITHM

V. A. Kurkov<sup>1,2</sup>, D. D. Chesalin<sup>1</sup>, A. P. Razjivin<sup>3</sup>, U. A. Shkirina<sup>1,4</sup>, R. Y. Pishchalnikov<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russia*

<sup>3</sup>*Belozerky Research Institute of Physico-Chemical Biology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

<sup>4</sup>*Department of Mechanics and Mathematics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

\**E-mail: rpishchal@kapella.gpi.ru*

Modeling of the optical response of photosynthetic pigments is an essential part of the study of fundamental physical processes of interaction of multi-atomic molecules with an external electromagnetic field. The use of semiclassical quantum theories in this case is more preferable than the use of *ab initio* methods for calculating the ground and excited states of a molecule, since semiclassical theories allow us to use characteristic functions, such as spectral density, to calculate absorption spectra rather than to take into account the full set of electron and atom configurations. The main disadvantage of this approach is the necessity of constant comparison of the calculated and experimental spectra and, as a consequence, the need to justify the uniqueness of the obtained parameters of the system under study and to evaluate their statistical significance. One of the possible options to significantly improve the quality of the optical response calculation is the use of a heuristic evolutionary optimization algorithm that minimizes the difference between the measured and theoretical spectra by determining the most appropriate set of model parameters. Using the spectra of photosynthetic pigments measured in different solvents as an example, we have shown that the modeling optimization not only allows us to obtain a good agreement between the calculated and experimental data, but also to unambiguously determine such parameters of the theory as the electron-phonon interaction coefficients for the electronic excited states of chlorophyll, lutein and  $\beta$ -carotene.

**Keywords:** chlorophyll *a*, lutein,  $\beta$ -carotene, spectral density, multimode Brownian oscillator theory, evolutionary optimization algorithms, differential evolution.

## REFERENCES

1. Jang S. J., and Mennucci B. *Rev. Mod. Phys.* **90**, 035003 (2018).  
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.035003>
2. Mirkovic T., Ostroumov E. E., Anna J. M. et al. *Chem. Rev.* **117**, 249 (2017).  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00002>
3. Gorokhov V.V., Knox P.P., Korvatovsky B.N. et al. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 571 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S199079312303020X>
4. Blankenship R.E. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, 2nd ed., Wiley-Blackwell, Oxford, (2014).
5. Renger T., Madjet M.E.A., Busch M.S.A. et al. *Photosynth. Res.* **116**, 367 (2013).  
<https://doi.org/10.1007/s11120-013-9893-3>
6. Cherepanov D.A., Milanovsky G.E., Aybush A.V. et al. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 584 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123030181>
7. Renger T.J. *Phys. Chem. B* **125**, 6406 (2021).  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c01479>.
8. Novoderezhkin V.I., Romero E., Dekker J.P. et al. *ChemPhysChem* **12**, 681 (2011).  
<https://doi.org/10.1002/cphc.201000830>.
9. Bruggemann B., Sznee K., Novoderezhkin V. et al. *J. Phys. Chem. B* **108**, 13536 (2004).  
<https://doi.org/10.1021/jp0401473>
10. Brixner T., Hildner R., Kohler J. et al. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1700236 (2017).  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201700236>
11. Croce R., and van Amerongen H. *Nature Chemical Biology* **10**, 492 (2014).  
<https://doi.org/10.1038/nchembio.1555>
12. Cherepanov D.A., Milanovsky G.E., Nadtochenko V.A. et al. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 594 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123030193>
13. Nelson T.R., White A.J., Bjorgaard J.A. et al. *Chem. Rev.* **120**, 2215 (2020).  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00447>.
14. Cremer D.. Pople J.A.J. *Am. Chem. Soc.* **97**, 1354 (1975).  
<https://doi.org/10.1021/ja00839a011>
15. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.J. *Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).  
<https://doi.org/10.1063/1.1674902>
16. Khrenova M.G., Polyakov I.V., Nemukhin A.V. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 455 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030174>
17. Mukamel S. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, (1995).
18. Chesalin D.D., Kulikov E.A., Yaroshevich I.A. et al. *Swarm Evol. Comput.* **75**, 101210 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.swevo.2022.101210>
19. Storn R. *IEEE Trans. Evol. Comput.* **3**, 22 (1999).  
<https://doi.org/10.1109/4235.752918>

20. Storn R., Price K. J. *Glob. Opt.* **11**, 341 (1997).  
<https://doi.org/10.1023/A:1008202821328>
21. Opara K.R., Arabas J. *Swarm Evol. Comput.* **44**, 546 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.swevo.2018.06.010>
22. Gudkov S.V., Sarimov R.M., Astashev M.E. et al. *Phys. Usp.* **67**, 194 (2024).  
<https://doi.org/10.3367/UFNe.2023.09.039577>
23. Pishchalnikov R.Y., Yaroshevich I.A., Zlenko D.V. et al. *Photosynth. Res.* **156**, 3 (2023).
24. Pishchalnikov R.Y., Yaroshevich I.A., Slastnikova T.A. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 25707 (2019).  
<https://doi.org/10.1039/c9cp04508b>
25. Balevičius V., Abramavicius D., Polívka T. J. *Phys. Chem. Lett.* **7**, 3347 (2016).  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b01455>
26. Uragami C., Saito K., Yoshizawa M., Molnar P. et al. *Arch. Biochem. Biophys.* **650**, 49 (2018).  
<https://doi.org/10.1016/j.abb.2018.04.021>

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ УСТАНОВЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ В ПРОТИВОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ВЫТЕСНЕНИЯ

© 2024 г. Н. Г. Самойленко<sup>1</sup>, К. Г. Шкадинский<sup>1</sup>,  
Е. Н. Шатунова<sup>1\*</sup>, [Б. Л. Корсунский]<sup>1</sup>

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

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

Поступила в редакцию 25.10.2023;  
после доработки 22.12.2023;  
принята в печать 22.01.2024

Для противоточного реактора идеального вытеснения жидкость–жидкость проведены теоретические исследования реализации возможных типов стационарных состояний. Обнаружены состояния типа устойчивого узла, устойчивого фокуса и неустойчивого фокуса с устойчивым предельным циклом (колебания). С использованием этих данных исследована эволюция стационарных состояний при непрерывном изменении внешних управляющих параметров. При изменении соотношения между скоростями течения фаз обнаружена структура стационарных состояний, которая может реализовываться как у входа, так и у выхода дисперсионной среды.

**Ключевые слова:** противоточный реактор, гетерогенная система, экзотермическая реакция, математическое моделирование, колебания.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24120053

### ВВЕДЕНИЕ

С точки зрения безопасной работы химического реактора, представляет интерес исследование как его тепловых режимов работы, так и изучение нестационарных явлений, протекающих в реакционном объеме. Математическое моделирование экзотермической химической реакции эффективно для анализа работы реактора с целью определения оптимальных значений определяющих параметров процесса. Авторами работы [1] проведен анализ математических моделей, описывающих нелинейные явления в гетерогенных каталитических системах с учетом кинетических особенностей протекания реакции, и обсуждены наиболее перспективные математические модели для понимания механизма гетерогенных каталитических реакций. В работе [2] методами численного моделирования рассмотрена динамика развития фронта горения обедненной водородно-воздушной смеси и проанализирована структура фронта горения для проточного реактора.

Для противоточных реакторов вытеснения исследования в основном направлены на модели-

рование конкретных промышленных процессов. В работе [3] с помощью одномерной гетерогенной математической модели противоточного изотермического реактора вытеснения проведен анализ работы промышленного реактора гидрокрекинга. В работе [4] приведена математическая модель изотермического противоточного реактора вытеснения на примере восстановления железа и получены параметры, обеспечивающие оптимальный выход конечного продукта. Авторами работы [5] для реактора с противотоком твердого гранулированного теплоносителя и реагирующих газов исследована конверсия низкокалорийных горючих в синтез-газ в зависимости от основных управляющих параметров.

Представляют интерес вопросы реализации различных типов стационарных состояний, а также возможные типы установившихся режимов работы, как устойчивых, так и колебательных. В работе [6] проведены исследования механизма и эволюции колебательных режимов с гетерогенной реагирующей системой для проточного реактора идеального смешения. В работе [7] рассмотрены автоколебания кипящего слоя и полу-

чены решения в виде затухающих и незатухающих колебаний конечной амплитуды.

Цель настоящей работы – исследование стационарных состояний противоточного реактора идеального вытеснения с экзотермической реакцией в зависимости от внешних управляющих параметров, таких как соотношение скоростей движения фаз и теплообмен реактора с внешней средой. Полученные результаты будут полезны при анализе оптимальных режимов работы конкретного технологического процесса.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

**Физическая модель.** В противоточный реактор идеального вытеснения высотой  $H$  сверху со скоростью  $-V$  подается жидкий раствор вещества А. Это дисперсионная среда с концентрацией  $[A]$  вещества в ней. Снизу в виде капель одного размера с постоянной скоростью  $U$  подается раствор вещества В (дисперсная фаза). Дисперсная фаза представляет собой организованный ансамбль сферических частиц одного радиуса  $r$ , расстояние между частицами –  $l$  (выражено в долях радиуса  $r$ ) [8]. Рассматривается два физических процесса между фазами: массообмен с коэффициентом  $\sigma$  и теплообмен с коэффициентом  $\alpha_1$ . Компонент дисперсной фазы (вещество В) экстрагируется дисперсионной средой (его концентрация в среде будет  $[B]_A$ ), где и вступает с веществом А в экзотермическую химическую реакцию второго порядка. Теплообмен реактора с внешней средой (теплообменником) происходит по закону Ньютона с коэффициентом  $\alpha$ .

**Математическая модель.** Модель сформулирована при следующих основных допущениях:

- движение дисперсионной среды – ламинарное;
- теплофизические характеристики дисперсионной среды и дисперсной фазы постоянны;
- радиус частиц в дисперсной фазе не изменяется при работе реактора.

В математическую модель вводится параметр, характеризующий расположение в дисперсионной среде частиц дисперсной фазы и учитывающий структуру гетерогенной среды [8].

Система дифференциальных уравнений с краевыми условиями имеет вид следующий вид: уравнение теплового баланса для дисперсионной среды –

$$c_A \rho_A \frac{\partial T_A}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2} + c_A \rho_A V \frac{\partial T_A}{\partial x} + \\ + Qk \exp\left(-\frac{E}{RT_A}\right) [A][B]_A - \\ - \frac{4\pi\alpha_1}{(2+l)^3 mr} (T_A - T_B) - \frac{\alpha S}{mv_S} (T_A - T_0);$$

уравнение теплового баланса для дисперсной фазы В –

$$c_B \rho_B \frac{\partial T_B}{\partial t} = -c_B \rho_B (U - V) \frac{\partial T_B}{\partial x} + \\ + \frac{4\pi\alpha_1}{(2+l)^3 (1-m)r} (T_A - T_B);$$

уравнение материального баланса для вещества А дисперсионной среды –

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 [A]}{\partial x^2} + V \frac{\partial [A]}{\partial x} - k \exp\left(-\frac{E}{RT_A}\right) [A][B]_A;$$

уравнение материального баланса для вещества В в дисперсной фазе –

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = -(U - V) \frac{\partial [B]}{\partial x} - \\ - \frac{\sigma}{r} \frac{4\pi}{(2+l)^3 (1-m)} (\varepsilon [B] - [B]_A);$$

уравнение материального баланса для вещества В в дисперсионной среде –

$$\frac{\partial [B]_A}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 [B]_A}{\partial x^2} + V \frac{\partial [B]_A}{\partial x} - \\ - k \exp\left(-\frac{E}{RT_A}\right) [A][B]_A + \frac{\sigma}{r} \frac{4\pi}{(2+l)^3 m} (\varepsilon [B] - [B]_A).$$

Начальные условия:

$$T_A = T_{A0}, T_B = T_{B0}, [A] = [A]_0, [B] = [B]_0, \\ [B]_A = 0 \text{ при } t = 0.$$

Границные условия:

$$\frac{\partial T_A}{\partial x} = 0, T_B = T_{Ben}, \frac{\partial [A]}{\partial x} = 0, [B] = [B]_{en},$$

$$\frac{\partial [B]_A}{\partial x} = 0 \text{ при } t > 0, x = 0;$$

$$T_A = T_{Aen}, \frac{\partial T_B}{\partial x} = 0, [A] = [A]_{en}, \frac{\partial [B]}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{\partial [B]_A}{\partial x} = 0 \text{ при } t > 0, x = H.$$

Здесь  $c_A$  и  $c_B$  – удельные теплоемкости дисперсионной среды и дисперсной фазы;  $\rho_A$  и  $\rho_B$  – плотности дисперсионной среды и дисперсной фазы;  $T_A$  – температура дисперсионной среды;  $T_B$  – температура дисперсной фазы;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $k$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации;  $Q$  – тепловой эффект;  $m$  – доля дисперсионной среды;  $\alpha_1$  – коэффициент межфазного теплообмена;  $\alpha$  – коэффициент теплообмена с окружающей средой;  $S$  – теплоотдающая поверхность;  $v_s$  – реакционный объем;  $D_{ef}$  – коэффициент диффузии;  $\sigma$  – коэффициент межфазного массообмена;  $\varepsilon$  – коэффициент распределения, характеризующий концентрацию реагента B на границе раздела фаз.

Для получения обобщенных результатов математическая модель записана в безразмерном виде:

уравнение теплового баланса для дисперсионной среды –

$$\frac{\partial \theta_A}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial \xi^2} + U_m \frac{\partial \theta_A}{\partial \xi} + \frac{Da}{\gamma} \times \times \exp\left(\frac{\theta_A}{1 + \beta \theta_A}\right) \eta_A \eta_B^A - S_1(\theta_A - \theta_0) - S_2(\theta_A - \theta_B);$$

уравнение теплового баланса для дисперсной фазы –

$$\frac{\partial \theta_B}{\partial \tau} = -(1 - U_m) \frac{\partial \theta_B}{\partial \xi} + S_3(\theta_A - \theta_B);$$

уравнение материального баланса для вещества A дисперсионной среды –

$$\frac{\partial \eta_A}{\partial \tau} = \frac{Le}{Pe} \frac{\partial^2 \eta_A}{\partial \xi^2} + U_m \frac{\partial \eta_A}{\partial \xi} - Da \exp\left(\frac{\theta_A}{1 + \beta \theta_A}\right) \eta_A \eta_B^A;$$

уравнение материального баланса для вещества B в дисперсной фазе –

$$\frac{\partial \eta_B}{\partial \tau} = -(1 - U_m) \frac{\partial \eta_B}{\partial \xi} - M_1(\varepsilon \eta_B - \eta_B^A / P);$$

уравнение материального баланса для вещества B в дисперсионной среде –

$$\frac{\partial \eta_B^A}{\partial \tau} = \frac{Le}{Pe} \frac{\partial^2 \eta_B^A}{\partial \xi^2} + U_m \frac{\partial \eta_B^A}{\partial \xi} - Da \exp\left(\frac{\theta_A}{1 + \beta \theta_A}\right) \eta_A \eta_B^A + M_2(\varepsilon P \eta_B - \eta_B^A).$$

Начальные условия:

$$\theta_A = \theta_{A0}, \theta_B = \theta_{B0}, \eta_A = \eta_{A0}, \eta_B = \eta_{B0}, \eta_B^A = 0 \text{ при } \tau = 0.$$

Границные условия:

$$\frac{\partial \theta_A}{\partial \xi} = 0, \theta_B = \theta_{Ben}, \frac{\partial \eta_A}{\partial \xi} = 0, \eta_B = \eta_{Een}, \frac{\partial \eta_B^A}{\partial \xi} = 0$$

при  $\tau > 0, \xi = 0$ ;

$$\theta_A = \theta_{Aen}, \frac{\partial \theta_B}{\partial \xi} = 0, \eta_A = \eta_{Aen}, \frac{\partial \eta_B}{\partial \xi} = 0, \frac{\partial \eta_B^A}{\partial \xi} = 0$$

при  $\tau > 0, \xi = 1$ .

Безразмерные переменные:

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2}(T - T_*), \eta_A = \frac{[A]}{[A]_{en}}, \eta_B = \frac{[B]}{[B]_{en}},$$

$$\eta_B^A = \frac{[B]_A}{[A]_{en}}, \tau = \frac{Ut}{H}, \xi = \frac{x}{H},$$

$$P = \frac{[B]_{en}}{[A]_{en}}, U_m = \frac{V}{U}, \gamma = \frac{c_A \rho_A}{Q[A]_{en}} \frac{RT_*^2}{E}, \beta = \frac{RT_*}{E},$$

$$Da = \frac{H}{U} [A]_{en} k \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right), Pe = \frac{UH}{\lambda / c_A \rho_A},$$

$$Le = \frac{D}{\lambda / c_A \rho_A},$$

$$S_1 = \frac{H}{c_A \rho_A U} \frac{\alpha S}{v_s m}, S_2 = \frac{H}{c_A \rho_A U} \frac{4\pi \alpha_1}{(2 + l)^3 m r},$$

$$S_3 = \frac{H}{c_B \rho_B U} \frac{4\pi \alpha_1}{(2 + l)^3 (1 - m) r},$$

$$M_1 = \frac{4\pi H \sigma}{Ur(2 + l)^3 (1 - m)}, M_2 = \frac{4\pi H \sigma}{Ur(2 + l)^3 m}.$$

Здесь  $T_*$  – масштабная температура. Заметим, что при таком выборе безразмерных переменных размерная скорость дисперсионной среды входит только в комплекс  $U_m = V/U$ , что значительно упрощает физический анализ тепловых режимов противоточного реактора вытеснения. Изменяя параметр  $U_m$  и оставляя все остальные параметры постоянными, мы тем самым можем выяснить влияние только скорости дисперсионной среды на динамику поведения конкретной реакционной системе в реакторе.

Система дифференциальных уравнений в безразмерных переменных решалась численно с использованием разработанной авторами программы. Алгоритм решения системы уравнений основан на использовании линеаризованной неявной двухслойной разностной схемы. Аппроксимация строилась на подвижной, неравномерной по времени и пространству, адаптирующейся

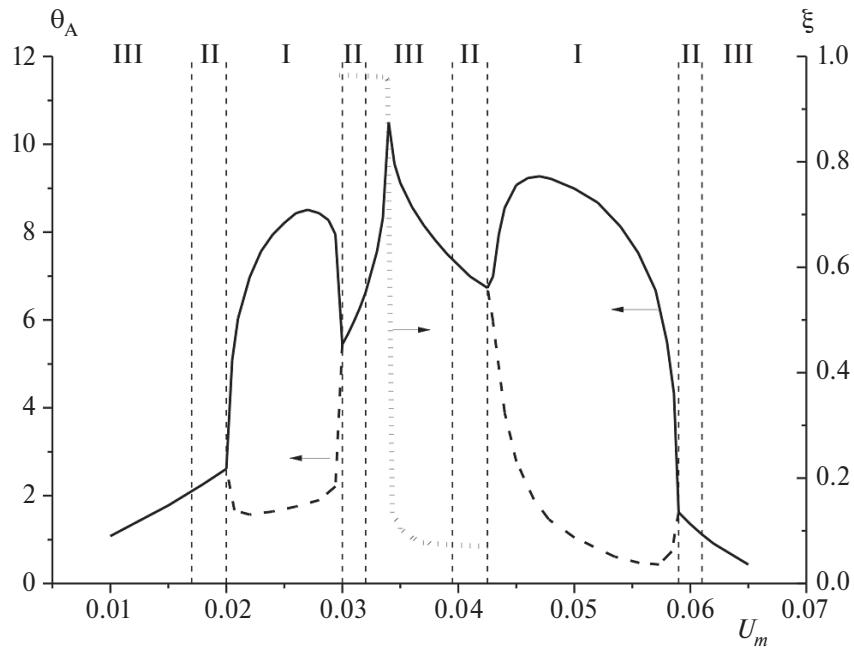


Рис. 1. Динамика тепловых режимов и координаты максимума температуры дисперсионной среды в зависимости от параметра  $U_m$  при  $S_1 = 0.2$ .

к решению разностной сетке. В зависимости от направления конвективной составляющей аппроксимация осуществлялась с помощью правой или левой трехточечной схемы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установившийся режим теплового и химического взаимодействия в противоточном реакторе вытеснения существенно зависит от внешних управляющих параметров. Он имеет сложную структуру. Это и стационарная фронтальная структура, которая не меняется во времени, и периодически меняющаяся структура, когда внутри реактора возникает автоколебательный режим протекания реакции с повторяющимися характеристиками процесса. Возникает вопрос, касающийся изучения устойчивости таких структур с использованием сложного анализа динамики ее на фазовых плоскостях. Были проведены исследования по поиску возможных типов стационарных состояний противоточного реактора вытеснения. Обнаружены следующие типы: устойчивый узел, устойчивый фокус, неустойчивый фокус с устойчивым предельным циклом (колебания). На основании полученных результатов проведены исследования эволюции стационарных состояний в зависимости от внешних управляющих параметров, таких как соотношение между скоростями движения фаз  $U_m$  и теплообмен реак-

тора  $S_1$  с окружающей средой (теплообменником). При расчетах были приняты постоянными следующие значения параметров:  $\theta_{A0} = -3$ ,  $\theta_{B0} = -3$ ,  $\theta_{Aen} = -3$ ,  $\theta_{Ben} = -3$ ,  $\theta_0 = 0$ ,  $P = 1$ ,  $\gamma = 0.07$ ,  $\beta = 0.03$ ,  $Da = 0.038$ ,  $Pe = 2000$ ,  $Le = 4.1 \cdot 10^{-3}$ ,  $S_2 = 11$ ,  $S_3 = 162$ ,  $M_1 = 195$ ,  $M_2 = 13.7$ ,  $\varepsilon = 1$ .

На рис. 1 представлена смена типов стационарных состояний в реакторе при изменении скорости движения фаз,  $U_m$ , для значения параметра теплообмена с окружающей средой  $S_1 = 0.2$ . Область, обозначенная римской цифрой I, соответствует области стабильных релаксационных колебаний различной частоты и амплитуды. Область II – область устойчивого фокуса, III – область устойчивого узла. Значения максимального разогрева дисперсионной среды  $\theta_{Amax}$  изображены сплошной линией, штриховые части кривых областей I отображают наименьшее значение амплитуды в областях устойчивых колебаний –  $\theta_{Amin}$ . На рис. 1 представлено также изменение координаты максимума температуры дисперсионной среды,  $\xi$ , от параметра  $U_m$  в областях II и III, в которых отсутствуют колебательные режимы. Эта зависимость изображена точками, представляет собой “ступеньку” и является, по-видимому, критическим условием, разделяющим местоположение максимальной температуры дисперсионной среды ( $U_m \approx 0.034$ ).

Используя результаты расчета, приведенные на рис. 1, проследим эволюцию стационарного со-

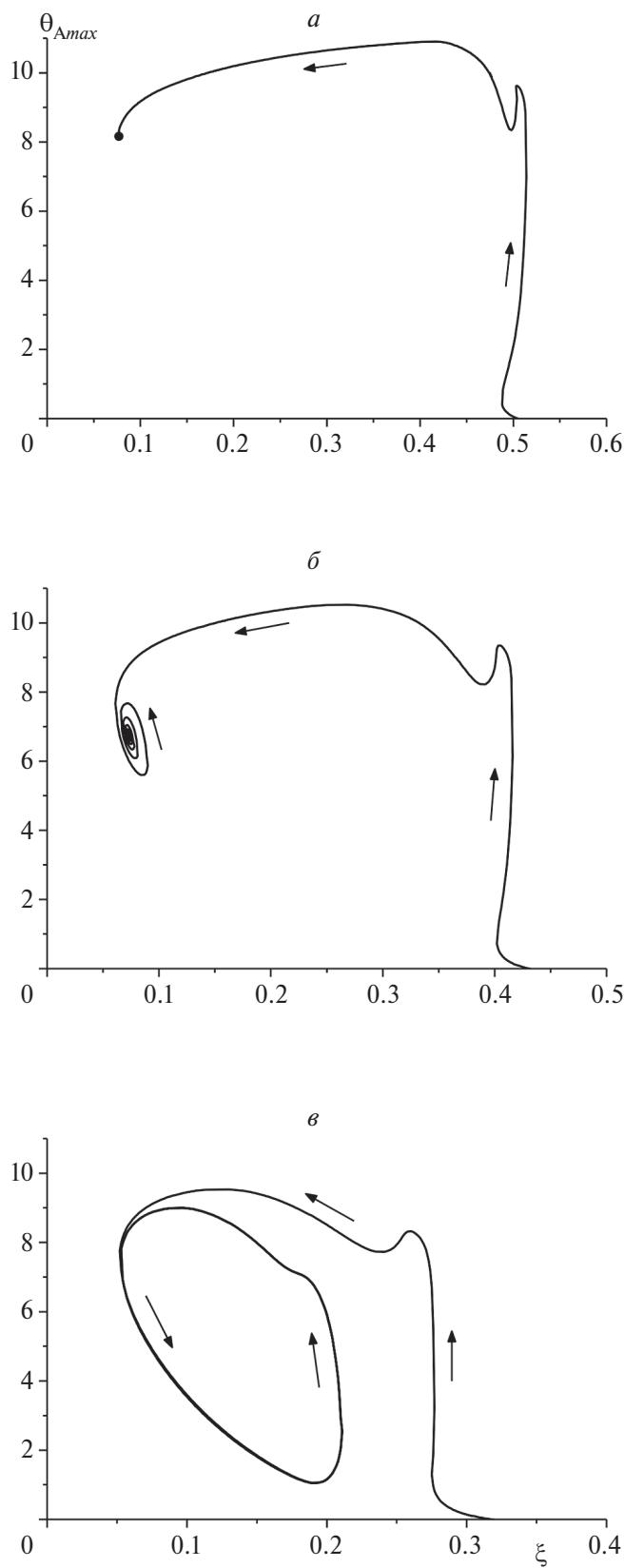


Рис. 2. Характерные фазовые траектории выхода реактора на тепловой режим при  $S_1 = 0.2$ : *a* – узел,  $U_m = 0.037$ ; *b* – устойчивый фокус,  $U_m = 0.041$ ; *в* – колебательный режим,  $U_m = 0.05$ .

стояния при непрерывном изменении параметра  $U_m$ , т.е. при изменении скорости подачи дисперсионной среды. Начнем с относительно малых значений параметра  $U_m$ . В области, отмеченной римской цифрой III ( $U_m \leq 0.017$ ), стационарное состояние представляет собой устойчивый узел. На рис. 2а представлена одна из таких траекторий.

При переходе через границу (вертикальная штриховая линия) начинается область II. Ее правая граница соответствует значению  $U_m \approx 0.02$ . Здесь уже стационарное состояние представляет собой устойчивый фокус (рис. 2б). С переходом через границу между областями II и I ( $U_m \approx 0.02$ ) стационарное состояние теряет устойчивость, порождая устойчивый предельный цикл (рис. 2в). “Мягко” возникают колебания. Максимальная амплитуда колебаний в области II сначала резко возрастает, затем резко уменьшается, и при  $U_m \approx 0.03$  колебания также “мягко” исчезают – на фазовой плоскости режим процесса выглядит как устойчивый фокус.

С дальнейшим увеличением параметра  $U_m$ , до его значения, равного 0.032, начинается область III устойчивого узла. В этой области происходит “скачкообразная” смена координаты максимального разогрева реактора, которая теперь локализуется вблизи входа в реактор дисперсной фазы. Анализ результатов рис. 1 показал, что последующая эволюция стационарного состояния аналогична рассмотренной части. Дальнейшая эволюция типов стационарного состояния после быстрого изменения координаты максимума температуры есть практически “зеркальное” отражение картины, рассмотренной выше.

Далее рассмотрено влияние внешнего теплообмена (параметр  $S_1$ ) на эволюцию изменения типа стационарного состояния. На рис. 3 приведены результаты аналогичного эволюционного процесса, но при большем значении параметра  $S_1$ . Обращает на себя внимание, что вид правой части графика (большие значения параметра  $U_m$ ) качественно не изменился: максимальный разогрев также расположен у выхода дисперсионной среды, области и характер колебаний такие же. Существенно изменилась левая часть (малые значения параметра  $U_m$ ): исчезла область колебательной неустойчивости, расширив при этом свои границы, остались области III и II (соответственно узел и фокус).

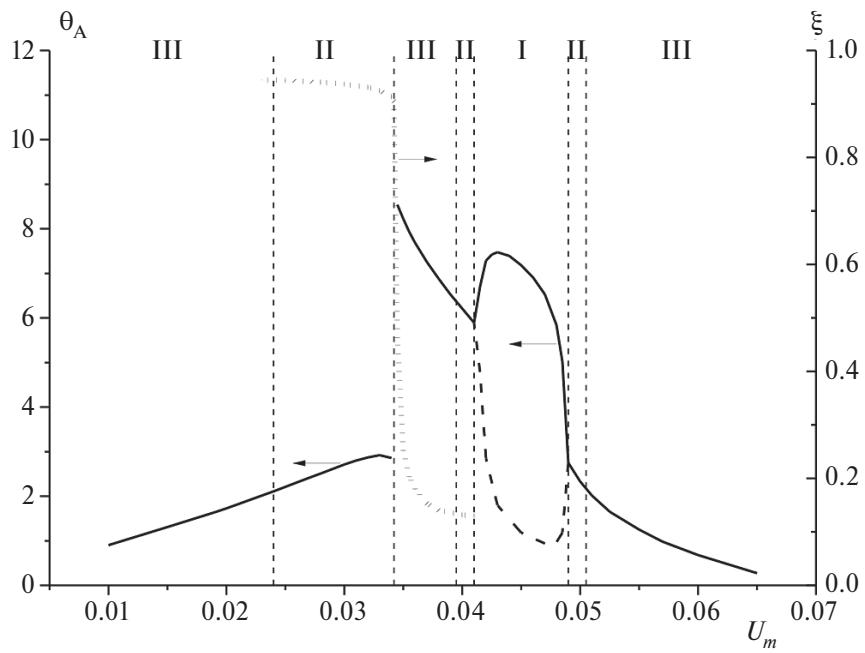


Рис. 3. Динамика тепловых режимов и координаты максимума температуры дисперсионной среды в зависимости от параметра  $U_m$  при  $S_1 = 0.4$ .

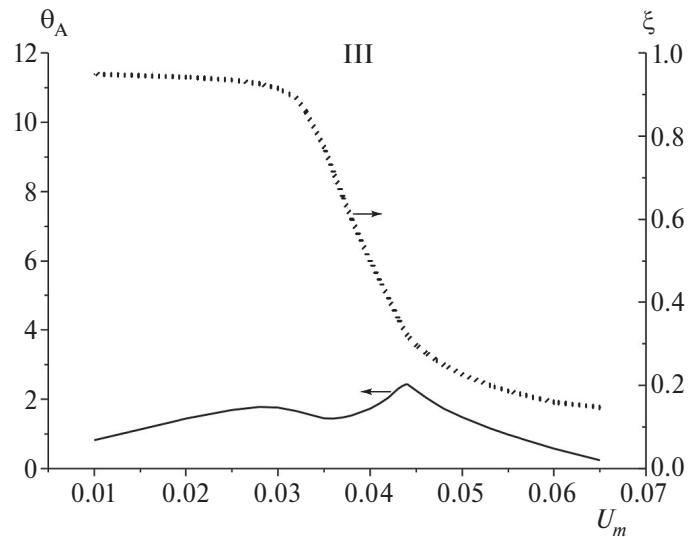


Рис. 4. Зависимость максимальных разогревов дисперсионной среды и координаты максимума температуры от параметра  $U_m$  при  $S_1 = 0.47$ .

Дальнейшее увеличение параметра  $S_1$  до 0.47 (рис. 4) приводит к исчезновению областей колебательной неустойчивости. Стационарные состояния типа узла устойчивы (область III). Исчезает “критичность” на зависимости координаты максимального разогрева от параметра  $U_m$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для противоточного реактора идеального вытеснения жидкость–жидкость исследована эволюция стационарного состояния при изменении

внешних управляемых параметров. Показано, что при изменении соотношения между скоростями движения фаз образуется следующая структура: устойчивый узел – устойчивый фокус – устойчивый предельный цикл – устойчивый фокус – устойчивый узел. Эта структура реализуется при входе как дисперсной фазы, так и дисперсионной среды. Переход носит критический характер. Структура и критический характер перехода нарушаются при увеличении теплообмена реактора с окружающей средой (теплообменником).

Работа выполнена по теме госзадания (темы № 124020500064-2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слинько М.М., Макеев А.Г. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 447.  
<https://doi.org/10.31857/S0453881120040140>
2. Яковенко И.С., Медведков И.С., Киверин А.Д. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 85.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030141>
3. Mederos-Nieto F.S., Elizalde-Martínez I., Trejo-Zárraga F. et al. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2020. V. 131. P. 613.  
<https://doi.org/10.1007/s11144-020-01896-4>
4. Назмутдинова Л.Р. // Тр. ИМех УНЦ РАН. 2007. Т. 5. С. 279.
5. Дорофеенко С.О., Полианчик Е.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 29.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030049>
6. Самойленко Н.Г., Шатунова Е.Н., Шкадинский К.Г., Корсунский Б.Л., Кустова Л.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 42.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21080100>
7. Ковенский В.И. // Теорет. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 6. С. 619.  
<https://doi.org/10.7868/S0040357116040072>
8. Самойленко Н.Г., Шатунова Е.Н., Шкадинский К.Г., Корсунский Б.Л. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 49.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22120081>

## REGULARITIES OF ESTABLISHING OF THERMAL REGIMES IN COUNTERCURRENT PLUG REACTOR

**N. G. Samoilenco<sup>1</sup>, K. G. Shkadinskiy<sup>1</sup>, E. N. Shatunova<sup>1\*</sup>, B. L. Korsunskiy<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,  
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

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

For a countercurrent liquid–liquid plug reactor, theoretical studies of the implementation of possible types of stationary states were carried out. States such as a stable node and focus, and an unstable focus with a stable limit cycle (oscillations) have been discovered. Using these data, the evolution of stationary states with continuous changes in external control parameters was studied. When the relationship between the flow rates of the phases changes, a structure of stationary states is discovered, which can be realized both at the entrance and exit of the dispersion medium.

**Keywords:** countercurrent reactor, heterogeneous system, exothermic reaction, mathematical modeling, oscillations.

### REFERENCES

1. M.M. Slinko, A.G. Makeev. *Kinet. Catal.* **61**, 495 (2020).  
<https://doi.org/10.1134/S0023158420040114>
2. I.S. Yakovenko, I.S. Medvedkov, A.D. Kiverin. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 294 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020142>
3. F.S. Mederos-Nieto, I. Elizalde-Martínez, F. Trejo-Zárraga et al. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **131**, 613 (2020).  
<https://doi.org/10.1007/s11144-020-01896-4>
4. L.R. Nazmutdinova. *Articles of Mechanics Institute of Ufa science centre of the RAS* **5**, 279 (2007) [in Russian].
5. S.O. Dorofeenko, E.V. Polianczyk. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 242 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S199079312202004X>
6. N.G. Samoilenco, E.N. Shatunova, K.G. Shkadinsky, B.L. Korsunsky, L.V. Kustova. *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 833 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040230>
7. V.I. Kovenskii. *Theor. Found. Chem. Eng.* **50**, 1015 (2016).  
<https://doi.org/10.1134/S0040579516040382>
8. N.G. Samoilenco, E.N. Shatunova, K.G. Shkadinsky, B.L. Korsunskiy. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 1130 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122060203>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ФТОРИСТОГО ЛИТИЯ ПРИ АДСОРБЦИИ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

© 2024 г. В. Я. Агроскин<sup>1\*</sup>, Б. Г. Бравый<sup>1</sup>, В. И. Гурьев<sup>1</sup>,  
С. А. Каштанов<sup>1</sup>, Ю. А. Чернышев<sup>1</sup>

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

\*E-mail: agroskin@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2024;  
после доработки 15.03.2024;  
принята в печать 20.03.2024

Экспериментально исследовано изменение поверхностной проводимости фтористого лития (LiF) при адсорбции фтористого водорода (HF). Показано, что удельная поверхностная проводимость LiF в процессе изменения давления HF в диапазоне 0–200 Торр возрастает примерно в  $10^4$  раз. Предложена модель для описания полученных экспериментальных результатов.

**Ключевые слова:** фтористый водород, фтористый литий, адсорбция, поверхностная проводимость.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24120061

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Важная задача, которую часто приходится решать, в химических процессах с участием молекулярного фтора, заключается в удалении примесей. Одной из нежелательных примесей является фтористый водород (HF). Это вызвано тем, что даже незначительное присутствие HF в силу его высокой активности может существенно влиять на ход химических процессов, приводя к нежелательным результатам. Кроме того, фтористый водород часто присутствует в качестве сопутствующих выбросов на целом ряде химических производств. В этой связи удаление HF становится как технологической, так и экологической проблемой.

Среди методов, которые применяются для улавливания HF, основным является адсорбция на гранулированных высокопористых сорбентах. В качестве материала сорбентов используются фториды щелочных металлов – фторид лития (LiF) и фторид натрия (NaF) [1–3]. При этом образуются комплексы  $\text{LiF}\cdot\text{HF}$  и  $\text{NaF}\cdot n\text{HF}$ , где  $n = 1–4$ . Если комплексы  $\text{NaF}\cdot n\text{HF}$  довольно прочные и для их разрушения требуется повышенная температура, то комплекс  $\text{LiF}\cdot\text{HF}$  можно разрушить простым вакуумированием с помощью форвакуумного насоса, так как при комнатной

температуре давление паров HF над  $\text{LiF}\cdot\text{HF}$  составляет около 2 Торр [4]. Для процесса адсорбции фтористого водорода на гранулированных фторидах лития и натрия важное значение приобретает способ приготовления гранул, а также пористость материала. Это вызывает сложности при описании адсорбции в такой системе. С целью изучения процесса в более наглядном виде в настоящей работе исследуется адсорбция HF на полированных стеклах из LiF. В качестве метода исследования был использован метод измерения поверхностной проводимости при разных давлениях HF.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и в работах [5, 6], экспериментальная установка, на которой проводились измерения поверхностной электропроводимости, состояла из кюветы, системы приготовления и напуска фтористого водорода, системы регистрации. Кювета представляла собой цилиндр из тефлона с внутренним диаметром 2.0 см и длиной 10.0 см, который по концам герметично уплотнялся фланцами из нержавеющей стали. Внутрь кюветы помещался образец из LiF, изготовленный в виде параллелепипеда сечением  $4.6 \times 4.8$  мм и длиной 34 мм. Концы образца длиной 7 мм имели форму цилиндров. На концах крепились кольцевые медные

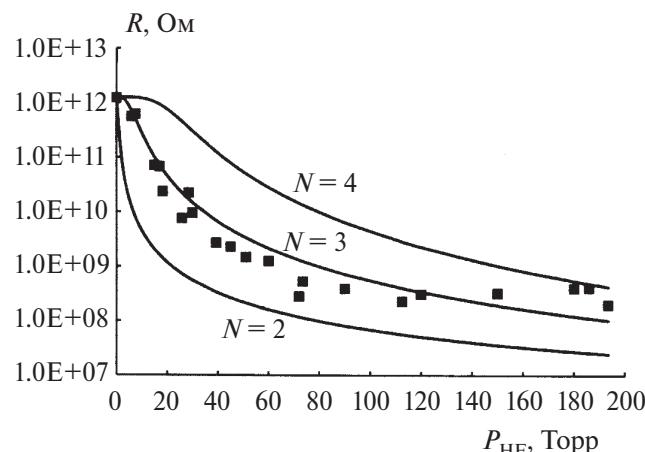


Рис. 1. Экспериментальная зависимость удельного поверхностного сопротивления LiF от давления HF – точки; сплошные кривые – результаты расчета для трех значений чисел сольватации  $N$ .

электроды. Расстояние между электродами составляло 20 мм. В исходном состоянии боковые грани образца были отполированы. В ходе экспериментов измерялось поверхностное сопротивление. Система регистрации позволяла измерять сопротивление в диапазоне  $1-10^{13}$  Ом. Кроме измерения сопротивления проводили контроль давления HF ( $P_{HF}$ ) в реакторе.

Фтористый водород получали из фтора и водорода с последующей очисткой его перемораживанием с использованием жидкого азота. Эксперименты проводили при температуре 294 К с разными, но идентичными по размерам образцами LiF. Так как площадь поверхности образца существенно уступала внутренним поверхностям кюветы и подводящих трубопроводов, то для устранения влияния адсорбции HF на этих поверхностях все измерения проводили в статических условиях, т.е. после установления в системе постоянного давления. Обычно давление устанавливалось за несколько минут после напуска HF. Измерения были проведены при давлениях фтористого водорода в диапазоне 0–200 Торр.

На рис. 1 точками представлена экспериментальная зависимость удельного поверхностного сопротивления от давления HF в кювете. В ходе проведения экспериментов по измерению поверхностного сопротивления было отмечено, что воздействие фтористого водорода на полированную поверхность фторида лития вызывает ее помутнение. С целью исследования этого явления нами была создана установка, схема которой представлена на рис. 2. Излучение полупроводнико-

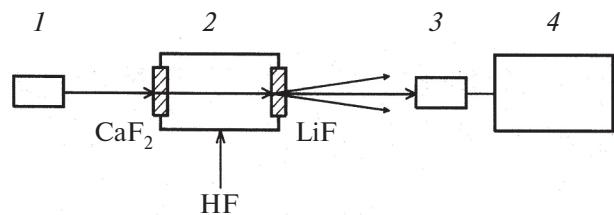


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования помутнения поверхности LiF под действием HF: 1 – лазер, 2 – оптическая кювета, 3 – фотодиод, 4 – милливольтметр.

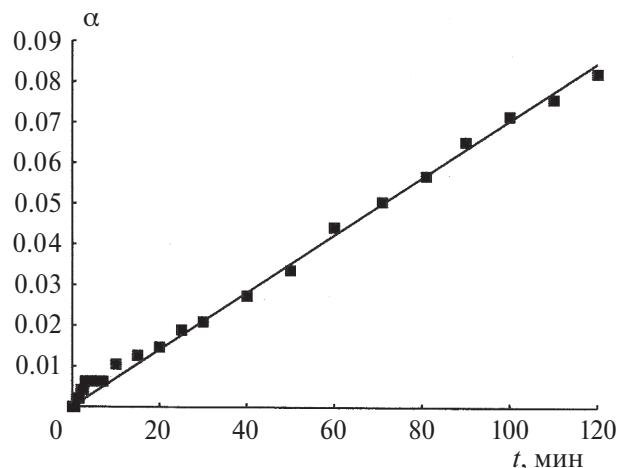


Рис. 3. Зависимость изменения относительной интенсивности излучения, прошедшего через оптическую кювету,  $\alpha = (I_0 - I)/I_0$ , от времени при  $P_{HF} = 48$  Торр.

вого лазера с длиной волны 660 нм пропускали через оптическую кювету. Входное окно кюветы было изготовлено из  $\text{CaF}_2$ , а выходное окно – из  $\text{LiF}$ . Окно из  $\text{CaF}_2$  не претерпевало изменений во всем диапазоне изменения  $P_{HF}$ . Была проведена серия экспериментов, в которых в оптическую кювету напускали фтористый водород до постоянного давления и в течение 2–3 ч при помощи фотоэлемента регистрировали интенсивность прошедшего через кювету излучения. В каждом последующем эксперименте серии давление в кювете было больше предыдущего.

На рис. 3 в качестве примера представлена зависимость изменения относительной интенсивности  $\alpha = (I_0 - I)/I_0$  во времени при  $P_{HF} = 48$  Торр. Здесь  $I_0$  и  $I$  – начальная и текущая интенсивности излучения соответственно. Видно, что эта зависимость с хорошей точностью описывается линейной функцией. Аналогичные зависимости были получены и при других давлениях фтористого водорода. При этом тангенс угла наклона  $k = da/dt$  зависит от давления HF.

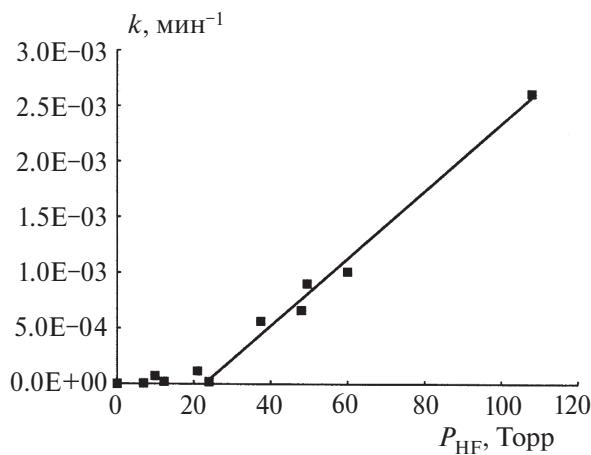


Рис. 4 Зависимость изменения тангенса угла наклона  $k$  от давления фтористого водорода  $P_{\text{HF}}$ .

На рис. 4 представлен график зависимости  $k$  от  $P_{\text{HF}}$ . Видно, что зависимость имеет пороговый характер при давлении  $P_{\text{HF}} \approx 24$  Торр.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [7] изменение поверхностной проводимости при адсорбции воды на поверхности щелочно-галоидных кристаллов авторы объясняли сольватацией (гидратацией) поверхностных ионов. При этом было сделано предположение, что ион теряет связь с решеткой и может относительно свободно перемещаться по поверхности только при условии, что на то место, где он расположен, адсорбируется не менее определенного количества  $N$  молекул воды. Для объяснения полученных результатов мы использовали такой же подход. То есть мы предположили, что увеличение поверхностной проводимости фторида лития в присутствии фтористого водорода обусловлено увеличением поверхностных носителей заряда вследствие полимолекулярной адсорбции HF. При этом дополнительный носитель заряда появляется только в тех точках поверхности, на которых адсорбируется не менее определенного количества  $N$  молекул HF. В отличие от работы [7], в которой молекулы распределялись по местам адсорбции вероятностным способом, мы для описания экспериментальных результатов используем теорию полимолекулярной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ); см., например, [8]. Согласно теории БЭТ доля мест адсорбции, на которых адсорбированные молекулы отсутствуют, равна  $\theta_0 = (1 - h) / [1 - h(1 - C)]$ , а доля мест, на которых адсорбировано по  $i > 0$  молекул, выражается

следующей зависимостью:  $\theta_i = Ch^i \theta_0$ . В этих формулах параметр  $h$  – отношение давления фтористого водорода к давлению, при котором происходит его конденсация;  $C$  – постоянная в теории БЭТ. В соответствии с вышесказанным для описания полученных экспериментальных результатов поверхностной проводимости была использована следующая зависимость [9]:

$$R = \left[ \lambda a_m \left( 1 - \sum_{i=0}^{i=N-1} \theta_i \right) + 1/R_0 \right]^{-1},$$

где  $\lambda$  – эквивалентная электропроводность (подвижность) сольватированных ионов;  $a_m$  – концентрация центров адсорбции;  $N$  – минимальное количество адсорбированных молекул HF, приходящееся на один центр адсорбции, при котором ион теряет связь с решеткой;  $R_0$  – удельное поверхностное сопротивление LiF при нулевом давлении HF. Для расчетов по формуле (1) необходимо знание входящих в нее параметров. Величина подвижности в соответствии с данными, приведенными в работе [10], принята равной  $\lambda = 100$  см<sup>2</sup>/Ом·моль. Поверхностную концентрацию центров адсорбции  $a_m$ , как и в работе [7], считали равной концентрации катионов на поверхности LiF:  $a_m = 2.56 \cdot 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup>. Давление насыщенных паров фтористого водорода при температуре 294 К, в соответствии с данными из работы [10], составляет 800 Торр.

Значение константы  $C$  в теории БЭТ определяется соотношением энергий взаимодействия адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат и может изменяться в довольно широких пределах от нескольких единиц до нескольких сотен. Чем больше  $C$ , тем больше энергия адсорбции и тем при меньших давлениях адсорбата образуется мономолекулярный слой адсорбированных молекул. Как показали проведенные по формуле (1) расчеты, результаты не сильно зависят от значения константы  $C$ . Наилучшее совпадение расчетов с экспериментальными результатами происходит при  $C=6$ .

Расчеты были выполнены для трех значений  $N$ , равных 2, 3 и 4. Результаты расчетов представлены на рис. 1. Видно, что наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных зависимостей  $R$  от давления фтористого водорода  $P_{\text{HF}}$  имеет место при  $N=3$ . То есть для создания одного иона проводимости необходимо, чтобы на место его расположения адсорбировалось не менее трех молекул HF.

Авторами работы [7] было высказано предположение, что при повышении давления паров воды на участках поверхности щелочногалоидных кристаллов, на которых имеются неоднородности, вначале происходит сольватация катионов, а затем, при достижении некоторого критического давления, – сольватация как катионов, так и анионов. При этом на этих участках поверхности процесс растворения кристалла в адсорбированном слое ускоряется. Возможно, в нашем случае происходят аналогичные процессы. В пользу данного предположения свидетельствует наличие порогового характера помутнения полированной поверхности фторида лития с ростом давления фтористого водорода (см. рис.4).

Экспериментальные данные по измерению удельного поверхностного сопротивления  $\text{LiF}$  (рис. 1) показывают, что в диапазоне давления 0–100 Торр они вполне удовлетворительно описываются теорией БЭТ при следующих значениях параметров:  $C=6$  и  $N=3$ . При дальнейшем увеличении давления ( $>100$  Торр) было обнаружено, что удельное поверхностное сопротивление перестает уменьшаться, что противоречит теории БЭТ. Обнаруженное несоответствие требует дополнительных исследований. Возможно, это является следствием образования гидрофторида лития  $\text{LiF}\cdot\text{HF}$ , что может привести к уменьшению концентрации носителей заряда и, как следствие, сказаться на форме зависимости удельного поверхностного сопротивления от давления фтористого водорода.

С точки зрения практического значения, полученные в настоящей работе результаты могут быть полезны при оценке адсорбционных характеристик  $\text{HF}$  на пористых сорбентах на основе фторида лития.

## ВЫВОДЫ

1. Для исследования процесса адсорбции фтористого водорода на поверхности фторида лития предложен и реализован метод измерения поверхностной электропроводности.

2. Экспериментально показано, что в процессе изменения давления  $\text{HF}$  от 0 до 200 Торр удельное поверхностное сопротивление изменяется почти на четыре порядка.

3. На основе теории полимолекулярной теории адсорбции БЭТ предложена модель для объяснения изменения поверхностного сопротивления фторида лития с ростом давления фтористого водорода. Модель удовлетворительно описывает экспериментальные результаты в диапазоне давлений 0–100 Торр.

4. Экспериментально показано, что в процессе адсорбции фтористого водорода на полированной поверхности фторида лития происходит помутнение, которое происходит при давлениях фтористого водорода  $>24$  Торр, т.е. имеет пороговый характер.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института на выполнение госзадания (тема № 124013000686-3). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кобзарь Н.Ю., Макасеев А.Ю., Хохлов В.А. // Изв. Томского политех. унта. 2006. Т. 309. № 6. С. 68.
2. Билялов Р.М., Кобзарь Н.Ю., Макасеев А.Ю., Хохлов В.А. // Изв. Томского политех. унта. 2006. Т. 309. № 6. С. 70.
3. Afzal S., Rahimi A., Ehsani M.R., Tavakoli H. // J. Indust. Engin. Chem. 2010. V. 16. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.004>
4. Рузматова Г.К. Дис. ... канд. хим. наук. Душанбе: Таджикский технический университет, 2018.
5. Агроскин В.Я., Бравый Б.Г., Васильев Г.К. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 1. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22070020>
6. Агроскин В.Я., Бравый Б.Г., Васильев Г.К. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 18. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23120026>
7. Luna M., Rieutord F., Melman N.A. et al. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 6793.
8. Карнаухов А.П. Адсорбция и текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука СО РАН, 1999.
9. Сваровская Н.А., Колесников И.М., Винокуров В.А. Электрохимия растворов электролитов. Ч. I. Электропроводность: Уч. пособие. М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2017.
10. Неводные растворители / Под ред. Ваддингтона Т. М.: Химия, 1971.

# INVESTIGATION OF CHANGES IN THE SURFACE CONDUCTIVITY OF LITHIUM FLUORIDE DURING HYDROGEN FLUORIDE ADSORPTION

V. Ya. Agroskin<sup>1\*</sup>, B. G. Bravy<sup>1</sup>, V. I. Guriev<sup>1</sup>, S. A. Kashtanov<sup>1</sup>, Yu. A. Chernyshev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry,*

*Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

\*E-mail: agroskin@mail.ru

The change in the surface conductivity of lithium fluoride (LiF) during the adsorption of hydrogen fluoride (HF) has been experimentally investigated. It is shown that the specific surface conductivity of lithium fluoride increases approximately 104 times during the HF pressure change in the range of 0–200 Torr. A model is proposed to describe the experimental results obtained.

**Keywords:** hydrogen fluoride, lithium fluoride, adsorption, surface conductivity.

## REFERENCES

1. Kobzar N.Y., Makaseev A.Y., Khokhlov V.A. // Proceedings of Tomsk Polytechnic University, **309**, No. 6. 68 (2006).
2. Bilyalov R.M., Kobzar N.Y., Makaseev A.Y., Khokhlov V.A. // Proceedings of Tomsk Polytechnic University, **309**, No. 6. 70 (2006).
3. Sahar Afzal, Amir Rahimi, Mohammad Reza Ehsani, Hossein Tavakoli // J. Industr. and Engin. Chem. No. 16, 147 (2010).  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.004>
4. Ruzmatova G.K. // Dis. ... Cand. of Chem. Sciences, Dushanbe: Tajik Technical University. (2018).
5. Agroskin V.Ya., Bravy B.G., Vasiliev G.K. et al. // Russian Journal of Physical Chemistry B, **16**, No. 4, 596 (2022).
6. Agroskin V.Ya., Bravy B.G., Vasiliev G.K. et al. // Russian Journal of Physical Chemistry B, **17**, No. 6, 1265 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060131>
7. Luna M., Rieutord F., Melman N.A. et al. // J. Phys. Chem. A. **102**, 6793 (1998).
8. Karnaughov A.P. // Adsorption and texture of dispersed and porous Materials. Novosibirsk, Nauka, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. (1999).
9. Swarovskaya N.A., Kolesnikov I.M., Vinokurov V.A. Electrochemistry solutions of electrolytes. Part I. Electrical Conductivity: Educational manual. Moscow: Publishing Center of the Russian State University of Oil and Gas (NRU) named after I.M. Gubkin, 2017.
10. Non-aqueous solvent systems / Ed. T. Waddington. London, New York: Academic press, 1965.

## ФОТОГЕНЕРАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ. РОЛЬ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК

© 2024 г. Л. В. Лукин<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: leonid.v.lukin@gmail.com

Поступила в редакцию 24.12.2023;  
после доработки 19.02.2024;  
принята в печать 20.02.2024

Рассматривается фотогенерация носителей тока в структурированных наnanoуровне смесях донорного (Д) и акцепторного (А) материалов. Поглощение кванта света в одном из этих материалов создает молекулярный экситон, который может достигнуть границы раздела между Д- и А-фазами и образовать на этой границе межфазное состояние с переносом заряда (называемое также межфазным СТ-состоянием). Это состояние диссоциирует на электрон и дырку, которые сначала находятся в неравновесном, “горячем” состоянии. Предложена эмпирическая модель термализации электрон-дырочной пары в кулоновском поле. Рассчитана вероятность диссоциации СТ-состояний на свободные носители тока как функция электрического поля, эффективной температуры и длины термализации электрон-дырочной пары.

**Ключевые слова:** фотоионизация, органическая фотовольтаика, разделение зарядов.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24120071

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Активный слой органических фотовольтаических (ОФ) элементов состоит из структурированной на nanoуровне смеси двух материалов: донора (Д) и акцептора (А) электрона. При освещении ОФ-элемента фотоны, поглощенные в одном из этих материалов, создают молекулярные экситоны, которые могут диффундировать к границе между Д и А материалами и образовывать на этой Д–А-границе межфазные состояния с переносом заряда (называемые также межфазными СТ-состояниями или связанными электрон-дырочными парами) [1, 2]. Межфазное СТ-состояние может диссоциировать на геминальную пару подвижных заряженных частиц ( $e^-$ ,  $h^+$ ), в которой электрон  $e^-$  движется в А-материале, а дырка  $h^+$  – в Д-материале. В органических веществах с низкой диэлектрической проницаемостью геминальные электрон и дырка связаны сильным кулоновским притяжением. Тем не менее в современных ОФ-элементах фотогенерированная электрон-дырочная пара ( $e^-$ ,  $h^+$ ) эффективно диссоциирует на пару свободных зарядов, для которых энергия

кулоновского притяжения меньше тепловой энергии. Однако, детальный механизм разделения связанный электрон-дырочной пары в Д–А-системах все еще до конца не ясен. Понимание механизма фотоионизации позволило бы облегчить выбор параметров ОФ-устройств для повышения эффективности их работы.

В настоящей работе развивается модель фотоионизации сложно структурированных Д–А-систем, в которой фотогенерация носителей тока происходит в результате диссоциации межфазных СТ-состояний в приложенном электрическом поле. Как и в статьях [1–4], модель основана на предположении о существовании различных межфазных СТ-состояний, называемых “горячими” межфазными СТ-состояниями. Эти состояния соответствуют различным уровням энергии электронного возбуждения межфазного комплекса с переносом заряда  $D^+/A^-$ . Среди этих состояний выделяют межфазное состояние с переносом заряда,  $CT_0$ , с низко лежащей энергией  $E_{CT_0}$ , обладающее временем жизни 0.1–1 нс. Состояние  $CT_0$  называют “холодным” межфазным СТ-состоя-

нием. Оно может быть идентифицировано по спектрам оптического поглощения и фотолюминесценции [3, 5].

Горячие межфазные СТ-состояния наблюдались в экспериментах по абсорбционной спектроскопии с высоким ( $\sim 10$  фс) временным разрешением [6–8]. Многие исследователи предполагают, что для изученных ими Д–А-систем горячие межфазные СТ-состояния распадаются на электрон-дырочные пары более эффективно, чем холодные состояния  $CT_0$ , так как они обладают значительной пространственной делокализацией по сравнению с холодными состояниями [9–11]. Однако для других Д–А-систем было показано, что холодные межфазные состояния диссоциируют на электрон-дырочные пары ( $e^-, h^+$ ) так же эффективно, как и горячие состояния [5, 12, 13].

В настоящей работе вероятность разделения электрон-дырочных пар, образованных в результате диссоциации СТ-состояний, рассчитывается в приближении эффективной однородной среды. В этом приближении структурированная Д–А-смесь трактуется как однородная диэлектрическая среда, в которой могут перемещаться и электроны, и дырки, а для расчета вероятности разделения электрон-дырочной пары используется диффузионная модель ионизации молекул в однородной среде. Такой подход следует рассматривать как эмпирический, поскольку он не учитывает существование границы между Д- и А-материалами. Однако модель эффективной однородной среды ранее использовалась в работах [3, 4, 14–16]. В рамках этой модели, как показано ниже, удается изучить роль межфазных СТ-состояний в процессе фотогенерации носителей тока в реальных Д–А-смесях.

Использование приближения эффективной однородной среды, как и других приближенных методов, вызвано сложностью задачи разделения зарядов на границе Д- и А-материалов. Здесь следует упомянуть также и другой подход, часто используемый для анализа фотопроводимости двухслойных ОФ-элементов. В этом подходе предполагается, что одна из заряженных частиц (например, электрон в акцепторном материале) неподвижна, тогда как другая частица (дырка) преодолевает кулоновский барьер в процессе движения в донорном материале [17–20]. Такое приближение обусловлено тем, что еще не получено аналитическое выражение для вероятности

разделения связанных межфазных СТ-состояний в случае, когда подвижны и электроны, и дырки.

Для определенности мы будем рассматривать ОФ-ячейки, в которых электрон-акцепторным материалом служит фуллерен или его производные, а донором – сопряженные полимеры. Для простоты электроны и дырки рассматриваются ниже как классические заряженные частицы, совершающие броуновское движение в однородном диэлектрике. Цель работы состоит в том, чтобы рассчитать вероятность разделения электрон-дырочных пар в приложенном электрическом поле и установить, как параметры переноса заряженных частиц и свойства межфазных СТ-состояний влияют на эффективность генерации носителей тока.

## 2. ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

На рис. 1 показана схема процессов с участием межфазных СТ-состояний и соответствующие уровни энергии [1, 3]. Кванты света  $h\nu$  поглощаются в донорном или акцепторном материале, создавая экситоны. После колебательно-вращательной релаксации уровень энергии экситонов есть  $E_g$ . При фотовозбуждении фотонами достаточно низкой энергии происходит генерация низколежащего состояния экситонов, и в этом случае  $E_g$  соответствует уровню энергии первого электронного возбужденного состояния молекулы матрицы, соответствующего LUMO (наиболее низко

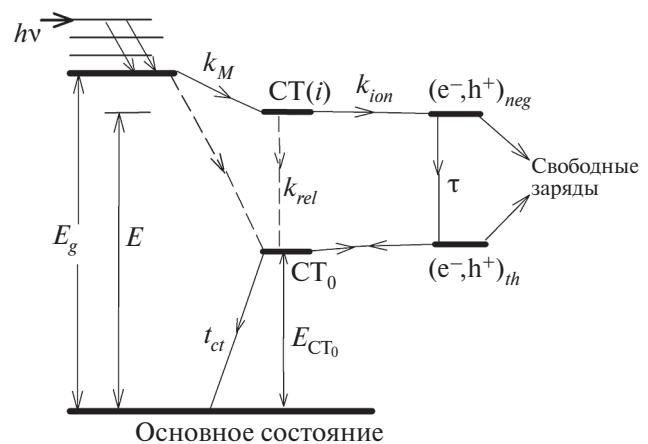


Рис. 1. Схема процессов фоторазделения зарядов с участием межфазных СТ-состояний:  $E$  – энергия горячего межфазного состояния  $CT(i)$ ,  $E_{CT_0}$  – энергия холодного состояния  $CT_0$ ,  $(e^-, h^+)_{neg}$  – неравновесная геминальная электрон-дырочная пара,  $(e^-, h^+)_{th}$  – геминальная пара термализованных электронов и дырок.

лежащей незанятой молекулярной орбитали). Достигнув Д–А-границы, экситоны могут образовывать различные межфазные состояния: холодное межфазное состояние  $CT_0$  с энергией  $E_{CT_0}$  и горячее состояние  $CT(i)$  с энергией  $E$ . Для различных Д–А-систем энергия холодных состояний  $E_{CT_0}$  находится в диапазоне 1–2 эВ, тогда как энергия горячих состояний превышает энергию  $E_{CT_0}$  на 1 эВ [1, 3, 5]. Образование межфазных  $CT$ -состояний происходит в результате переноса электрона от молекулы донора к близлежащей молекуле акцептора с константой скорости переноса  $k_m$ . Холодное межфазное состояние  $CT_0$  может перейти в основное состояние в результате излучательного или без-излучательного переходов с суммарной константой скорости  $1/t_{ct}$  или диссоциировать на подвижные термализованные частицы  $e^-$  и  $h^+$  (здесь  $t_{ct}$  – время жизни холодного состояния  $CT_0$ ). Последний процесс обратимый  $CT_0 \leftrightarrow (e^-, h^+)_th$ , т.е. за время  $t_{ct}$  термализованная электрон-дырочная пара  $(e^-, h^+)_th$  может совершить несколько попыток разделиться на свободные носители тока.

Межфазные состояния  $CT(i)$  либо релаксируют в результате внутренней конверсии к низколежащему холодному состоянию  $CT_0$  с константой скорости  $k_{rel}$ , либо превращаются в геминальную пару подвижных заряженных частиц  $(e^-, h^+)_neq$  с константой скорости  $k_{ion}$ . В последнем случае электрон  $e^-$  и дырка  $h^+$  в образованной неравновесной электрон-дырочной паре  $(e^-, h^+)_neq$  могут в начале не быть в равновесии со средой. В процессе их термализации образуется пара подвижных термализованных заряженных частиц  $(e^-, h^+)_th$ , которые могут геминально рекомбинировать с образованием холодного состояния или “убежать” друг от друга на достаточно большие расстояния, образуя пару свободных носителей тока. Если  $k_{ion} \ll k_{rel}$ , то для таких Д–А-систем эффективность генерации носителей тока для горячих межфазных состояний  $CT(i)$ , как ожидается, будет примерно такая же, как и для холодных состояний  $CT_0$ . Это согласуется с выводами авторов работы [13], показавшими, что холодное межфазное состояние диссоциирует на электрон и дырку также эффективно, как и горячее межфазное  $CT$ -состояние. В настоящей работе мы будем рассматривать другой предельный случай:  $k_{ion} \gg k_{rel}$ , для которого основным каналом гибели состояния  $CT(i)$  является диссоциация на пару

неравновесных зарядов  $(e^-, h^+)_neq$  – предшественнику термализованных электронов и дырок.

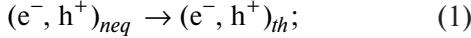
Как отмечено в работе [1], в настоящее время нет ясного понимания того, как межфазное состояние  $CT(i)$  превращается в пару подвижных, химически не связанных заряженных частиц: электрон и дырку. Можно лишь утверждать, что электрон и дырка в разупорядоченных материалах становятся локализованными за время, меньшее чем 1 пс. При временах  $t > 1$  пс после генерации зарядов термализация электронов и дырок в разупорядоченных Д- и А-материалах происходит в ходе некогерентных прыжков из одного локализованного состояния в другое. Такой вывод подтверждается следующими экспериментами.

Используя времяразрешенный метод генерации второй гармоники, стимулированной электрическим полем [21], авторы работ [22, 23] изучали динамику разделения зарядов в ОФ-элементах с объемным гетеропереходом, где в качестве доноров использовались различные сопряженные полимеры. Акцепторным материалом в этих опытах служил метиловый эфир  $C_{61}$ -бутировой кислоты (PCBM [22] или PC<sub>71</sub>BM [23]). Сразу после фотогенерации неравновесные электроны и дырки занимают верхние уровни энергии в распределении плотности состояний. В процессе термализации электроны и дырки теряют энергию, и этот процесс сопровождается перескоками из одного места пространственной локализации в другое. Время термализации  $t$  лежит в диапазоне между примерно 10 и 100 пс. Такая оценка следует из экспериментальной кинетической кривой спада средней подвижности заряженных частиц, усредненной по электронам и дыркам. В частности, для солнечного элемента поли(3гексилтиофиен): PCBM средняя подвижность падает от начальной величины  $\sim 0.1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $t \approx 1$  пс сразу после импульса генерации до значений, меньших, чем  $10^{-3} \text{--} 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $t > 1$  нс [22]. Аналогичные результаты были получены для подвижности дырок в сополимере [21], а также для подвижностей электронов и дырок в различных ОФ-элементах [23].

Найдем пространственное распределение термализованных зарядов. Релаксация неравновесных электронов и дырок в кулоновском потенциале – сложная задача, при решении которой следует учитывать потери энергии неравновесных

$e^-$  и  $h^+$ , их геминальную рекомбинацию и эволюцию пространственного распределения электрон-дырочных пар, избежавших геминальной рекомбинации. Ниже мы предлагаем простую экспоненциальную модель двух состояний. Модель основана на следующих предположениях:

1) термализацию неравновесных электрон-дырочных пар в кулоновском поле будем рассматривать как необратимую реакцию первого порядка с характерным временем  $\tau$ :



2) как для неравновесных электрон-дырочных, так и для термализованных пар движение заряженных частиц будем предполагать диффузионным с независящими от времени коэффициентом диффузии и подвижностью. В частности, для электрон-дырочной пары  $(e^-, h^+)_{neq}$  будем обозначать через  $D_0$  сумму коэффициентов диффузии электрона в акцепторном материале и дырки в донорном материале, а через  $\mu_0$  — сумму их подвижностей. Кроме того, мы учтем нарушение соотношения Эйнштейна для неравновесных заряженных частиц [24] и будем считать, что величина  $eD_0/\mu_0 k_B = T_{ef}$ , называемая эффективной температурой, может быть больше температуры среды  $T$ . Здесь  $e$  — элементарный заряд и  $k_B$  — постоянная Больцмана. В *Приложении А* показано, что  $T_{ef}$  может быть больше, чем  $T$ ;

3) мы пренебрежем влиянием внешнего электрического поля на движение зарядов в неравновесной электрон-дырочной паре  $(e^-, h^+)_{neq}$  и будем считать, что пространственное распределение электронов и дырок в процессе термализации изотропно. Внешнее электрическое поле влияет только на движение термализованных электронов и дырок, т.е. на поздних стадиях разделения зарядов;

4) разделение термализованных электрон-дырочных пар в постоянном внешнем электрическом поле можно описать в рамках модели Онзагера [25] и модели Сэки–Войчика [26].

При сделанных упрощающих предположениях плотность вероятности  $f(r, t)$  найти электрон и дырку для пары  $(e^-, h^+)_{neq}$  на расстоянии  $r$  друг от друга удовлетворяет уравнению Смолуховского:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D_0 \left[ \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \left( \frac{2}{r} + \frac{r_{cef}}{r^2} \right) \frac{\partial f}{\partial r} \right] - \frac{f(r, t)}{\tau}, \quad (2)$$

описывающего относительное диффузионное движение неравновесных  $e^-$  и  $h^+$  в изотропном кулоновском потенциале,  $-e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon r)$ , и термализацию с характеристическим временем  $\tau$ . Здесь  $\tau$  — время,  $r$  — расстояние между  $e^-$  и  $h^+$ ;  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная;  $r_{cef} = e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T_{ef})$  — радиус Онзагера, соответствующий эффективной температуре  $T_{ef}$ ,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость. Предполагается, что функция распределения  $f(r, t)$  нормирована условием, что  $\int f(r, t) d^3r$  есть вероятность для расстояния между электроном и дыркой лежать в слое  $(r, r + dr)$  в момент времени  $t$ , где  $d^3r = 4\pi r^2 dr$ . Функция  $f(r, t)$  определена при  $r > a$ , где  $a \approx 1$  нм — радиус рекомбинации. Кроме того,  $f(r, t)$  удовлетворяет начальному условию  $f = f_{init}(r)$  при  $t = 0$ , где функция  $f_{init}(r)$  нормирована условием  $\int f_{init}(r) d^3r = 1$ . Форма  $f_{init}(r)$  обсуждается в следующем разделе.

Мы фактически заменили сложную задачу о термализации неравновесных заряженных частиц в кулоновском поле задачей о диффузионном разделении зарядов с не зависящим от времени коэффициентом диффузии и эффективной температурой  $T_{ef} > T$ . Такой подход позволяет, как обсуждается ниже, выразить пространственное распределение термализованных заряженных частиц в терминах лишь двух параметров: эффективной температуры и диффузионной длины неравновесных зарядов (пределный случай  $T_{ef} = \infty$  рассматривался в работе [4]).

Для функции распределения  $f(r, t)$  мы используем условие  $f \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$  и “радиационное” граничное условие при  $r = a$  [27]:

$$k_{intr} f(a, t) = 4\pi a^2 [-S(a)], \quad (3)$$

$$S(r) = -D_0 \left( \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{r_{cef}}{r^2} f \right). \quad (4)$$

Здесь  $k_{intr}$  — внутренняя константа скорости рекомбинации, а  $S$  — радиальная компонента плотности тока вероятности. Легко показать, что граничное условие (3) определяется величиной  $Z_0 = k_D/k_{intr}$ , где  $k_D = 4\pi D_0 r_{cef}$ . Мы будем рассматривать в основном значения  $Z_0 \gg 1$ , что отвечает низкой скорости геминальной рекомбинации пар  $(e^-, h^+)_{neq}$ . Решение уравнения (2) можно представить в виде

$$f(r, t) = f_0(r, t) \exp(-t/\tau), \quad (5)$$

где  $f_0(r, t)$  – решение уравнения (6) с теми же начальными и граничными условиями, что и для уравнения (2):

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = D_0 \left[ \frac{\partial^2 f_0}{\partial r^2} + \left( \frac{2}{r} + \frac{r_{cef}}{r^2} \right) \frac{\partial f_0}{\partial r} \right]. \quad (6)$$

Зная  $f_0(r, t)$ , можно найти вероятность  $P_W$  того, что неравновесная электрон-дырочная пара ( $e^-, h^+$ )<sub>unr</sub> избежит геминальной рекомбинации и станет парой термализованных заряженных частиц. Действительно, в результате интегрирования  $f_0(r, t)$  по  $d^3r$  получаем зависящую от времени вероятность выживания  $W$ :

$$W = \int f_0(r, t) d^3r. \quad (7)$$

Вероятность выживания падает от величины  $W = 1$  при  $t = 0$  до вероятности диссоциации  $q$  при  $t \rightarrow \infty$ , где  $q$  определяется соотношением

$$q = \int f_{init}(r) p(r) d^3r. \quad (8)$$

Здесь  $p(r)$  есть вероятность диссоциации отдельной геминальной ионной пары с расстоянием  $r$  между партнерами в среде с температурой  $T_{ef}$ . Величина  $p$  дается известным соотношением [27, 28]:

$$p = \frac{\exp(-r_{cef} / r) + (Z_0 - 1)\exp(-r_{cef} / a)}{1 + (Z_0 - 1)\exp(-r_{cef} / a)}, \quad (9)$$

где  $Z_0 = 4\pi D_0 r_{cef} / k_{intr}$ . Учитывая, что вероятность термализации в течение времени  $t$  равна  $1 - \exp(-t/\tau)$ , величину  $P_W$  можно найти следующим образом:

$$\begin{aligned} P_W &= q + \int_0^\infty (-dW / dt) [1 - \exp(-t / \tau)] dt = \\ &= \int_0^\infty W(t) \exp(-t / \tau) dt / \tau. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь мы использовали тот факт, что  $(-dW/dt)dt$  есть доля электрон-дырочных пар ( $e^-, h^+$ )<sub>neq</sub>, для которых время жизни в отсутствие термализации (т.е. при  $t = \infty$ ) лежит в интервале  $(t, t+dt)$ .

Мы будем рассматривать случай, когда время термализации  $\tau$  значительно меньше времени диффузионного разделения термализованных электрон-дырочных пар:

$$\tau \ll r_c^2 / D, \quad (11)$$

где  $r_c = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T)$  – радиус Онзагера,  $D = (\mu_e + \mu_h)k_B T/e$  – сумма коэффициентов диффузии термализованных электронов и дырок, а  $\mu_e$  и  $\mu_h$  – подвижности термализованных электронов в электрон-акцепторном материале и термализованных дырок в донорном материале соответственно. Для  $\epsilon = 3.5$  и  $T = 296$  К радиус Онзагера равен  $r_c = 16.13$  нм. Подвижность дырок  $\mu_h$  во многих полимерах при комнатной температуре меньше, чем  $10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [29–32]. В Д–А-смесях, в которых фуллерен или его производные используются в качестве электронного акцептора, подвижность термализованных электронов намного выше, чем  $\mu_h$ . Например, для акцептора PCBМ значения  $\mu_e = 0.05 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $\mu_e = 0.002 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  были получены в работах [33] и [34] соответственно. Еще более высокие подвижности:  $\mu_e = 0.3–0.5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  были измерены в тонких пленках C<sub>60</sub> [35]. Используя для суммы подвижностей верхнюю границу  $\mu_e + \mu_h \approx \approx \mu_e < 0.1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , получаем  $D \approx \mu_e k_B T/e < < 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , что дает оценку  $r_c^2 / D > 1 \text{ нс} \gg \tau$ .

Условие (11) означает, что диссоциацию неравновесных электрон-дырочных пар можно разделить на две стадии: быструю термализацию и эволюцию пространственного распределения неравновесных пар в течение времени  $\tau$  и медленное разделение образованных термализованных электрон-дырочных пар на свободные заряды. Будем для простоты считать, что начальное пространственное распределение термализованных электрон-дырочных пар,  $w_0(r)$ , сформировано мгновенно по сравнению с временем  $r_c^2 / D$  и определяется соотношением

$$w_0(r) = \int_0^\infty f(r, t) dt / \tau = \int_0^\infty f_0(r, t) \exp(-t / \tau) dt / \tau. \quad (12)$$

Следует отметить, что вероятность  $P_W$  образования термализованных заряженных частиц равна  $P_W = \int w_0(r) d^3r$ , что совпадает с правой частью соотношения (10).

### Эффективность образования термализованных электрон-дырочных пар в кулоновском потенциале

В этом разделе будет показано, что форма диффузионной части функции распределения  $w_0(r)$  практически не зависит от  $k_{intr}$  и от начального распределения  $f_{init}(r)$  для достаточно малых на-

чальных расстояний между неравновесными  $e^-$  и  $h^+$ . Для нахождения  $w_0(r)$  мы вычисляли  $f_0(r,t)$  путем численного решения уравнения (6). Как видно, вероятность выживания  $W$  зависит от  $D_0t/r_{cef}^2$ , а вероятность образования термализованных заряженных частиц  $P_W$  определяется безразмерным временем термализации:

$$D_0\tau / r_{cef}^2 = L_{th}^2 / r_{cef}^2,$$

где  $L_{th} = (D_0\tau)^{1/2}$  есть диффузионная длина неравновесных пар  $(e^-, h^+)_\text{neq}$  за время  $\tau$ . Все расчеты были сделаны для  $T = 296$  К,  $\epsilon = 3.5$  и для двух значений радиусов рекомбинации:  $a = 1$  и  $0.8$  нм. Внутреннюю константу скорости рекомбинации  $k_{intr}$  в соотношении (3) можно оценить следующим образом.

Будем предполагать, что геминальная рекомбинация неравновесных электрон-дырочных пар  $(e^-, h^+)_\text{neq}$  происходит в результате обратного переноса электрона от подвижной частицы  $e^-$  к подвижной дырке  $h^+$ , когда расстояние между ними лежит в узком слое  $(a, a + \Delta a)$ . (Этот процесс рекомбинации не показан на рис. 1). Константу рекомбинации  $k_{intr}$  можно оценить как  $k_{intr} = 4\pi a^2 \Delta a k_{ET}$ , где  $k_{ET}$  – константа скорости обратного переноса электрона (в  $\text{с}^{-1}$ ). В этом случае отношение  $k_D/k_{intr} = Z_0$  можно представить в виде

$$Z_0 = \frac{4\pi D_0 r_{cef}}{k_{intr}} = \frac{D_0 r_{cef}}{a^2 \Delta a k_{ET}}. \quad (13)$$

Предположим далее, что обратный перенос электрона от  $e^-$  к  $h^+$  приводит к образованию нового межфазного состояния СТ( $n$ ) с последующей быстрой релаксацией к холодному межфазному состоянию СТ<sub>0</sub>. Таким состоянием СТ( $n$ ) может служить одно из возбужденных состояний межфазного комплекса D<sup>+</sup>/A<sup>-</sup> с подходящей энергией. Такой механизм соответствует нормальному режиму в теории электронного переноса Маркуса, если изменение энергии конечного и начального состояний в реакции обратного переноса электрона составляет порядка нескольких десятых эВ. В этом случае, как показано в *Приложении B*, константа  $k_{ET}$  при комнатной температуре лежит в диапазоне между примерно  $10^6$  и  $5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ . Это дает довольно широкий интервал для возможных значений параметра  $Z_0$ : от  $Z_0 \approx 4-5$  до  $Z_0 \approx 2 \cdot 10^7$  при  $D_0 = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $a = 1$  нм,  $\Delta a = 0.1$  нм,  $T_{ef} = 600$  К и  $T = 296$  К.

В качестве пробной начальной функции  $f_{init}(r)$  мы использовали узкое гауссово распределение:

$$f_{init} = \frac{A_{init}}{r^2} \exp\left\{-(r - r_{init})^2/b^2\right\}, \quad (14)$$

с шириной  $b = 0.05$  нм, которое аппроксимирует  $\delta$ -функцию. Нормировочный коэффициент  $A_{init}$  определяется условием  $\int f_{init}(r) d^3r = 1$ .

Расчеты функции  $f_0(r, t)$  были сделаны для  $r_{init} = 2.5$  и  $1.5$  нм. На достаточно малых временах  $e^-$  и  $h^+$  дрейфуют в кулоновском поле навстречу друг к другу. Время дрейфа можно оценить по формуле

$$t_{drift} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon(r_{init}^3 - a^3)}{3\epsilon\mu_0} = \frac{r_{init}^3 - a^3}{3r_{cef}^3} \frac{r_{cef}^2}{D_0}. \quad (15)$$

Для  $a = 1$  нм,  $T_{ef} = 600$  К и  $r_{cef} \approx 8$  нм уравнение (15) дает  $t_{drift} = 1.5 \cdot 10^{-3} \cdot r_{cef}^2/D_0$  и  $t_{drift} = 0.01 \cdot r_{cef}^2/D_0$  для  $r_{init} = 1.5$  и  $2.5$  нм соответственно. На временах порядка  $t_{drift}$  конкуренция между дрейфом и диффузией приводит к формированию функции распределения  $f_0(r, t)$ , которое близко к равновесному. На этих малых временах профиль распределения  $f_0(r, t)$  вблизи радиуса рекомбинации  $r = a$  можно найти в квазистационарном приближении:

$$f_0(r, t) = \frac{J}{k_D} \left[ 1 + \left( \frac{k_D}{k_{intr}} - 1 \right) \exp\left(r_{cef}/r - r_{cef}/a\right) \right], \quad (16)$$

где  $k_D = 4\pi D_0 r_{cef}$ ,  $J = 4\pi r^2 |S(r, t)|$  – не зависящий от расстояния  $r$  поток вероятности к кулоновскому центру, соответствующий условию  $\partial f_0/\partial t = 0$ . Здесь предполагается, что характеристическое время спада потока  $J$  значительно больше, чем время установления квазистационарного распределения (16). Уравнение (16) описывает форму зависимости  $f_0(r, t)$  для малых расстояний  $r - a$  порядка (или меньших чем) нескольких десятых долей нанометра. Для  $Z_0 \gg 1$  функция  $f_0$  имеет вид узкого пика при  $r = a$  с шириной  $\sim a^2/r_{cef}$ .

Параллельно с узким квазистационарным распределением  $f_0(r, t)$ , которое формируется на малых расстояниях  $r - a$ , происходит формирование диффузионной части функции  $f_0(r, t)$  с шириной порядка  $(D_0 t)^{1/2}$ . Относительная доля заряженных частиц в диффузионной части функции  $f_0$  увеличивается со временем. В результате функция распределения термализованных зарядов,  $w_0(r)$ , имеет две компоненты: узкий пик вблизи радиуса рекомбинации  $r = a$ , возникающий вследствие релаксации квазивесной части функции  $f_0$ , и

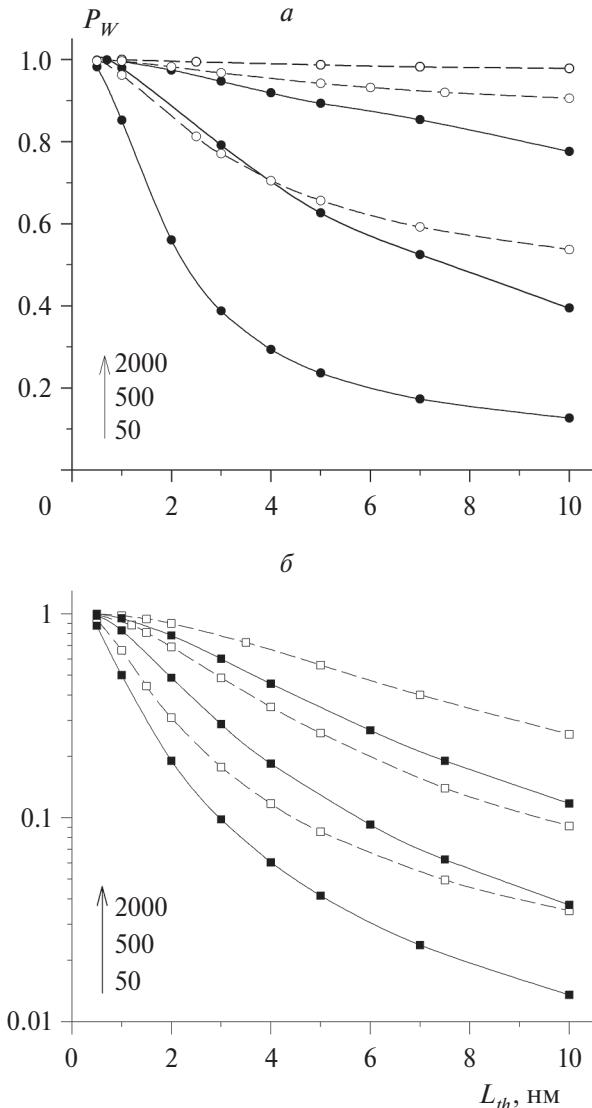


Рис. 2. Вероятность образования термализованных электрон-дырочных пар в кулоновском поле как функция диффузионной длины для различных  $T_{ef}$  и  $Z_0$ : *a* –  $T_{ef} = 600$  К (сплошные линии, черные кружки) и  $T_{ef} = 1000$  К (штриховые линии, белые кружки); *б* –  $T_{ef} = 296$  К (сплошные линии, черные квадраты) и  $T_{ef} = 400$  К (штриховые линии, белые квадраты). Числа рядом со стрелками – величины  $Z_0$ . Использованы следующие значения параметров:  $\varepsilon = 3.5$ ,  $r_{init} = 2.5$  нм.

более широкую диффузионную компоненту, образованную в ходе релаксации диффузионной части функции  $f_0$ .

Рисунок 2 показывает, как вероятность образования термализованных зарядов,  $P_W$ , зависит от  $L_{th}$  для различных значений  $Z_0$  и  $T_{ef}$ . Вероятность геминальной рекомбинации пары  $(e^-, h^+)_{neq}$  равна  $1 - P_W$ . Как видно, величина  $P_W$  падает с увеличением диффузионной длины и растет с ростом  $T_{ef}$ . В частности, при  $T_{ef} \rightarrow \infty$  кулоновское

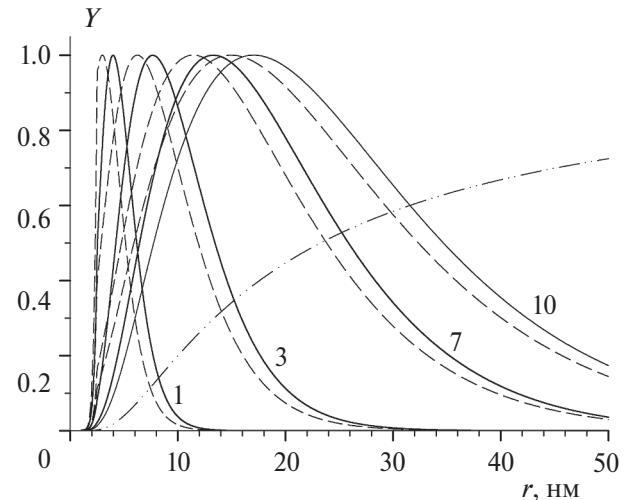


Рис. 3. Зависимость параметра  $Y = r^2 w_0 \exp(-r_c/r)$  от расстояния между термализованными электронами и дырками при  $T_{ef} = 600$  К (сплошные линии) и  $T_{ef} = 296$  К (штриховые линии). Числа рядом с кривыми – величины диффузионной длины  $L_{th}$  (в нм). Штрих-пунктирная кривая показывает зависимость “онзагеровского” множителя  $\exp(-r_c/r)$  от  $r$ . Использованы следующие значения параметров:  $Z_0 = 500$ ,  $T = 296$  К,  $r_c = 16.13$  нм,  $\varepsilon = 3.5$ .

поле не действует на неравновесные электроны и дырки, и в этом случае  $P_W = 1$  [4].

В следующих секциях будут проведены расчеты квантового выхода носителей тока во внешнем электрическом поле  $F$ . В связи с этим отметим, что в пределе  $F \rightarrow 0$  вклад в выход свободных зарядов, который дают термализованные электрон-дырочные пары с расстоянием  $r$  между  $e^-$  и  $h^+$ , пропорционален величине  $Y$ :

$$Y(r) = r^2 w_0(r) \exp(-r_c/r). \quad (17)$$

Графики  $Y(r)$  на рис. 3 приведены к единице в максимуме. Профили  $Y(r)$ , полученные для  $r_{init} = 1.5$  и 2.5 нм, практически совпадают друг с другом за исключением малых  $r < 2$  нм. Как видно из рис. 3, даже для малой диффузионной длины  $L_{th} = 1$  нм основной вклад в интеграл  $\int Y(r) dr$  дают термализованные электрон-дырочные пары с  $r > 2-2.5$  нм, тогда как вклад в этот интеграл от пар с  $r < 2$  нм незначителен. Для определенности функции  $Y(r)$  на рис. 3 получены для  $Z_0 = 500$ . Однако численные расчеты показывают, что как форма  $Y(r)$ , так и форма диффузионной части функции  $w_0(r)$  слабо зависят от  $Z_0$  и от расстояния  $r_{init}$ , по крайней мере при  $r_{init} < 2.5$  нм. Таким образом, для фиксированной температуры  $T_{ef}$  функция

распределения  $w_0(r)$  определяется единственным параметром – диффузионной длиной  $L_{th}$ .

Интересно отметить, что для больших расстояний  $r$  функция распределения  $w_0(r)$  падает экспоненциально с ростом  $r$ . В самом деле, для достаточно больших  $r$  зависимость функции  $f_0(r, t)$  от времени можно аппроксимировать формулой

$$f_0 \approx q (4\pi D_0 t)^{-3/2} \exp\left(-r^2 / 4D_0 t\right). \quad (18)$$

Интегрирование (18) дает экспоненциальное распределение:

$$w_0(r) = \int_0^\infty f_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \frac{dt}{\tau} = q \left(4\pi L_{th}^2 r\right)^{-1} \exp\left(-\frac{r}{L_{th}}\right). \quad (19)$$

### Диссоциация холодного состояния $CT_0$ во внешнем электрическом поле

Геминальная рекомбинация термализованных пар  $(e^-, h^+)_{th}$  приводит к холодному состоянию  $CT_0$  (рис. 1), а размер этого состояния ассоциируется в рассматриваемой модели с радиусом рекомбинации  $R$  термализованных зарядов. С другой стороны, возможен перенос заряда от состояния  $CT_0$  к близлежащей молекуле акцепторного или донорного материала, что снова приводит к образованию пары  $(e^-, h^+)_{th}$  с расстоянием  $r = R$  между электроном и дыркой. Таким образом, плотность вероятности  $w(r, \theta, t)$  для координат  $(r, \theta)$  термализованных пар лежать в элементе объема  $2\pi r^2 \sin \theta d\theta dr$  в момент времени  $t$ , определенная для  $r > R$ , удовлетворяет условию частичного отражения на сфере радиуса  $r = R$ ; здесь  $\theta$  – угол между вектором электрического диполя  $e^- \rightarrow h^+$  и вектором напряженности внешнего электрического поля. Важным параметром в схеме реакций на рис. 1 является вероятность  $q_{CT}$  того, что пара термализованных зарядов  $(e^-, h^+)_{th}$ , первоначально созданных на сфере радиуса  $r = R$ , избежит геминальной рекомбинации и станет парой свободных зарядов. Строгий теоретический анализ диссоциации ионных пар во внешнем электрическом поле был сделан в работе [36]. Однако полученная в этой работе математическая процедура нахождения решения уравнения Смолуховского, как отмечено в статье [26], чрезвычайно сложна для практического использования. Поэтому, чтобы найти  $q_{CT}$ , Сэки и Войчик [26] рассмотрели случай стационарной генерации термализованных электрон-дырочных пар при  $r = R$ .

Предположив, что вблизи сферы рекомбинации стационарная функция распределения  $w_s(r, \theta)$  близка к равновесному распределению, авторы [26] получили следующую формулу для вероятности диссоциации электрон-дырочных пар, созданных при  $r = R$ :

$$q_{CT}(R, F) = \left\{ 1 + \frac{1}{Z} \frac{\text{sh}(b)}{b} \left[ \exp\left(\frac{r_c}{R}\right) \frac{\sqrt{c}}{I_1(2\sqrt{c})} - 1 \right] \right\}^{-1}, \quad (20)$$

где  $Z = 4\pi D r_c / k_i$ ,  $D$  – сумма коэффициентов диффузии термализованных электрона и дырки,  $k_i$  – внутренняя (intrinsic) константа рекомбинации,  $c = eFr_c/k_B T$ ,  $F$  – напряженность внешнего электрического поля,  $b = eFR/k_B T$ , а  $I_1(x)$  есть модифицированная функция Бесселя первого рода.

Уравнение (20) было получено в предположении, что  $c < 1$ . Следует отметить, что поскольку при  $x \rightarrow 0$  функция Бесселя  $I_1(x) \approx x/2$ , то в предельном случае  $F \rightarrow 0$  уравнение (20) принимает вид

$$q_{CT} = \frac{Z \exp(-r_c / R)}{1 + (Z - 1) \exp(-r_c / R)}, \quad (21)$$

что совпадает с хорошо известной формулой для вероятности разделения геминальных ионных пар в отсутствие внешнего электрического поля, когда расстояние между зарядами равно радиусу реакции  $R$  [27, 28]. Уравнение (20) справедливо для таких значений  $F$  и  $r_c/R$ , для которых параметр  $\xi$ , определенный соотношением

$$\xi = \frac{\exp(r_c / R) \sqrt{c}}{I_1(2\sqrt{c})} \quad (22)$$

значительно больше единицы. Величина  $\xi$  уменьшается с увеличением параметра  $c$ . Для достаточно больших электрических полей параметр  $\xi$  становится порядка или даже меньше единицы. В этом случае было показано [26], что вероятность  $q_{CT}$  может быть рассчитана в хорошем приближении по соотношению

$$q_{CT}(R, F) = \left[ 1 + \frac{1}{Z} \frac{\text{sh} b}{b} \exp(r_c / R) \frac{\sqrt{c}}{I_1(2\sqrt{c})} \right]^{-1}. \quad (23)$$

В настоящей работе вероятность  $q_{CT}$  вычисляли по формуле (20) для не очень высоких электрических полей, для которых  $c < 1$  и  $\xi > \xi_0 = 20-40$ . Для высоких полей, для которых  $\xi < \xi_0$  и  $c > 1$ , величину  $q_{CT}$  находили по соотношению (23). По-

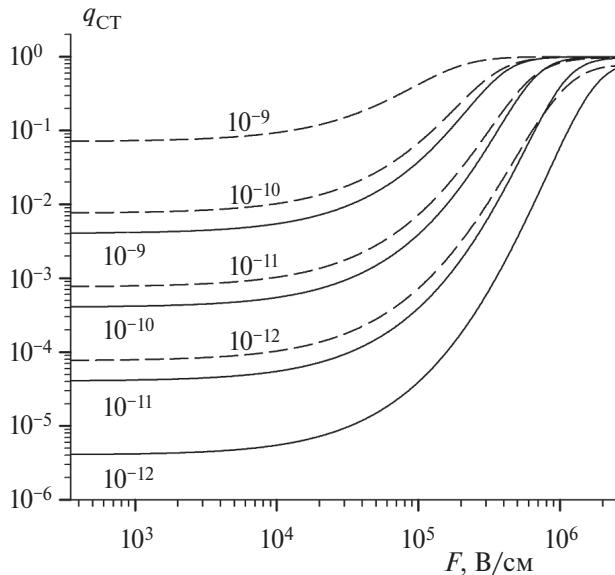


Рис. 4. Зависимость вероятности диссоциации холодного межфазного состояния СТ<sub>0</sub> от напряженности приложенного электрического поля при  $R=1$  нм (сплошные линии) и при  $R=1.3$  нм (штриховые линии). Числа рядом с кривыми – значения  $t_{ct}\mu/\eta$  (измеренные в  $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$ ).

лученные значения  $q_{CT}$  слабо зависели от  $\xi_0$  при  $\xi_0 > 20$ . Отметим, что предельное значение электрического поля,  $\approx 2 \cdot 10^6$  В/см, используемого в наших расчетах, соответствует условию  $c < 100$ , при котором в работе [26] было выведено уравнение (23).

Важная задача – установить связь между внутренней константой рекомбинации  $k_i$  термализованных электрон-дырочных пар и свойствами холодного состояния СТ<sub>0</sub>. Константу  $k_i$  можно представить в виде  $k_i = 4\pi R^2 v_{rec}$ , где  $v_{rec}$  – так называемая рекомбинационная скорость (в см/с). Оценки, сделанные в *Приложении С*, показывают, что  $v_{rec}$  можно аппроксимировать формулой  $v_{rec} = R\eta/t_{ct}$ , где  $t_{ct}$  – время жизни холодного состояния, а  $\eta \approx 1$  – коэффициент, зависящий от исследуемой Д-А-системы. Таким образом, параметр  $Z$  равен

$$Z = \frac{4\pi D r_c}{k_i} = \frac{e\mu t_{ct}}{R^3 \eta}, \quad (24)$$

где  $\mu = D(e/k_B T)$  – сумма подвижностей термализованного электрона и дырки. Наиболее высокие значения параметров  $Z$  и  $t_{ct}\mu/\eta$  достигаются, по-видимому, при использовании в качестве электрон-акцепторного материала фуллерена или его производных, поскольку подвижность термализованных электронов  $\mu_e$  в фуллерене намного

больше подвижности термализованных дырок  $\mu_h$  в полимерах. В частности, для  $t_{ct} = 1$  нс,  $\mu = \mu_e + \mu_h = 0.1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при комнатной температуре и  $\eta = 1$  мы получаем  $t_{ct}\mu/\eta = 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$  и  $Z = 4 \cdot 10^3$  для радиуса  $R = 1$  нм. На рис. 4 показаны полевые зависимости вероятности  $q_{CT}$ , рассчитанные по формулам (20) и (23). Как видно, вероятность диссоциации холодного состояния зависит от  $R$ .

### 3. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ ЗАРЯДОВ

Пусть координаты  $(r, \theta)$  термализованных электрон-дырочных пар распределены равномерно на сфере радиуса  $r$ , где  $r > R$ . Вероятность разделения этих пар на свободные заряды во внешнем поле  $F$  можно найти следующим образом [26]:

$$U_{fi} = P_{av} + (1 - P_{av})q_{CT}(R, F), \quad (25)$$

где  $P_{av}$  – усредненная по углу  $\theta$  вероятность диссоциации термализованных электрон-дырочных пар с расстоянием  $r$  между  $e^-$  и  $h^+$ , рассчитанная по соотношению

$$P_{av}(r, F) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \varphi_{ons}(r, \theta, F). \quad (26)$$

Здесь  $\varphi_{ons}$  есть вероятность избежать геминальной рекомбинации для термализованной ионной пары с координатами  $(r, \theta)$  в электрическом поле  $F$ , полученная Онзагером [25] в предельном случае нулевого радиуса рекомбинации.

Вероятность,  $Q_1$ , образования свободных носителей тока из неравновесной электрон-дырочной пары  $(e^-, h^+)_{neq}$  определяется уравнением

$$Q_1 = (1 - P_W)q_{CT} + Q_2. \quad (27)$$

Первое слагаемое в правой части (27) равно произведению вероятности геминальной рекомбинации пары неравновесных зарядов,  $1 - P_W$ , с образованием состояния СТ( $n$ ) и вероятности диссоциации холодного состояния, образованного в результате релаксации состояния СТ( $n$ ). Величина  $Q_2$  отвечает вкладу в  $Q_1$  от термализованных электрон-дырочных пар:

$$Q_2 = \int U_{fi}(r) w_0(r) d^3r = Q_{ons}(1 - q_{CT}) + q_{CT} P_W, \quad (28)$$

$$Q_{ons}(F) = \int P_{av}(r, F) w_0(r) d^3r, \quad (29)$$

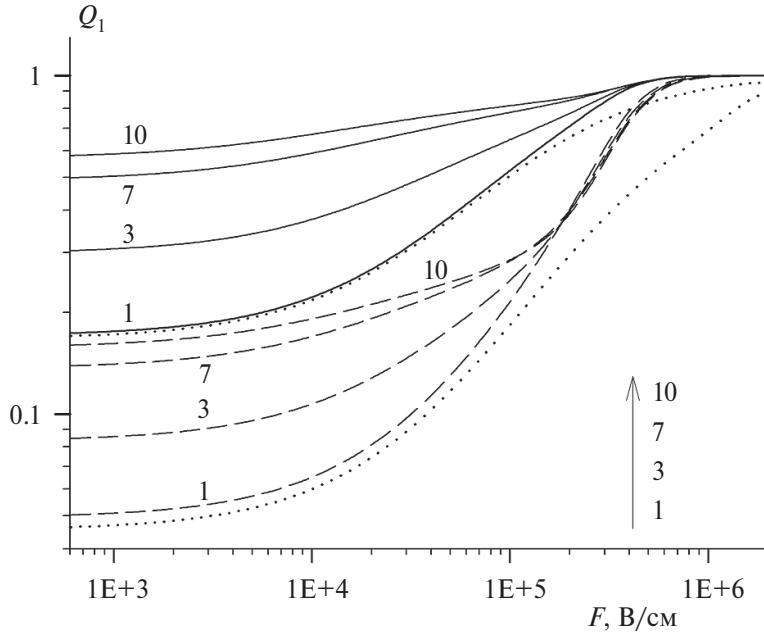


Рис. 5. Зависимость вероятности  $Q_1$  от напряженности приложенного электрического поля при  $T_{ef}=1000$  К (сплошные линии,  $t_{ct}\mu/\eta=10^{-9}$  см $^2\cdot$ В $^{-1}$ ) и  $T_{ef}=600$  К (штриховые линии,  $t_{ct}\mu/\eta=10^{-9}$  см $^2\cdot$ В $^{-1}$ ). Точечные кривые получены для  $t_{ct}\mu/\eta=10^{-12}$  см $^2\cdot$ В $^{-1}$ . Числа рядом с кривыми и рядом со стрелкой – величины диффузационной длины  $L_{th}$  (в нм). Использованы следующие значения параметров:  $T=296$  К,  $\epsilon=3.5$ ,  $r_{init}=2.5$  нм,  $Z_0=500$ .

где  $d^3r=4\pi r^2dr$ , а через  $Q_{ons}$  обозначена так называемая “онзагеровская” вероятность разделения термализованных геминальных пар, полученная в модели Онзагера [25]. Из соотношений (27) и (28) находим

$$Q_1 = q_{CT} + Q_{ons}(1 - q_{CT}) = Q_{ons} + (1 - Q_{ons})q_{CT}. \quad (30)$$

Поскольку  $\int w_0 d^3r = P_W$ ,  $Q_{ons} \rightarrow P_W$  при  $F \rightarrow \infty$ , и, следовательно,  $Q_1 \rightarrow 1$  при  $F \rightarrow \infty$ .

На рис. 5 и 6 представлены результаты расчетов вероятности  $Q_1$  как функции приложенного электрического поля. Для простоты расчеты были сделаны для  $R = a = 1$  нм. Как видно, для  $T_{ef} > 600$  К значения  $Q_1$  слабо зависят от параметра  $t_{ct}\mu/\eta$ . Даже для малой диффузационной длины  $L_{th} = 1$  нм увеличение  $t_{ct}\mu/\eta$  от  $10^{-12}$  до  $10^{-9}$  см $^2\cdot$ В $^{-1}$  приводит к увеличению  $Q_1$  не больше чем на несколько процентов. Это можно объяснить следующим образом. Как видно из рис. 4–6 и соотношения (30), для электрических полей  $F < 10^4$  В/см

$$Q_1 \approx Q_{ons} + q_{CT}. \quad (31)$$

Сравнение величин  $q_{CT}$  на рис. 4 и  $Q_1$  на рис. 5 и 6 показывает, что для  $T_{ef} > 600$  К основной вклад в вероятность  $Q_1$  дает член  $Q_{ons}$ , а свойства холодного состояния СТ<sub>0</sub> слабо влияют на выход свободных зарядов в низких электрических полях. Это означает, что эффективная температура не-

равновесных электрон-дырочных пар увеличивает ширину распределения  $w_0(r)$  и, следовательно, увеличивает  $Q_{ons}$ . Важно отметить, что для  $T_{ef} > 600$  К величина  $P_W$  и, следовательно, предельная величина  $Q_{ons}$  при  $F \rightarrow \infty$  незначительно (не более чем в 2 раза) уменьшается с ростом  $L_{th}$  (рис. 2). Для более низкой температуры  $T_{ef}=400$  К поведение функции  $Q_1(F)$  при  $F > 10^4$  В/см, как видно из рис. 6, зависит от параметра  $t_{ct}\mu/\eta$ . Это можно пояснить следующим образом.

Рассмотрим сначала функцию  $Q_1(F)$  при  $t_{ct}\mu/\eta = 10^{-12}$  см $^2\cdot$ В $^{-1}$  и  $T_{ef}=400$  К (рис. 6). В относительно слабых полях  $F < 10^4$  В/см значения  $Q_1 \gg q_{CT} \approx 0.5 \cdot 10^{-5}$  (рис. 4). Это означает, что для графиков на рис. 6, построенных для  $t_{ct}\mu/\eta = 10^{-12}$  см $^2\cdot$ В $^{-1}$ , величины  $Q_1 \approx Q_{ons}$ . Для диффузационной длины  $L_{th} = 1$  нм вероятность  $Q_{ons} \rightarrow P_W \approx 1$  при  $F \rightarrow \infty$ , так как при  $L_{th} = 1$  нм вероятность термализации  $P_W$  близка к единице (рис. 2). Однако для  $T_{ef}=400$  К, как видно из рис. 2, увеличение  $L_{th}$  приводит к значительному уменьшению вероятности термализации неравновесных зарядов  $P_W$ : от  $P_W \approx 1$  при  $L_{th} = 1$  нм до  $P_W \approx 0.1$  при  $L_{th} = 10$  нм. Это означает, что для  $L_{th} \gg 1$  нм “онзагеровская” вероятность разделения  $Q_{ons}$  при достаточно больших значениях  $F$  стремится к своей предельной величине  $P_W \ll 1$ , и поэтому в электрических полях  $F > 10^4$ – $10^5$  В/см вероятность  $q_{CT}$  становится

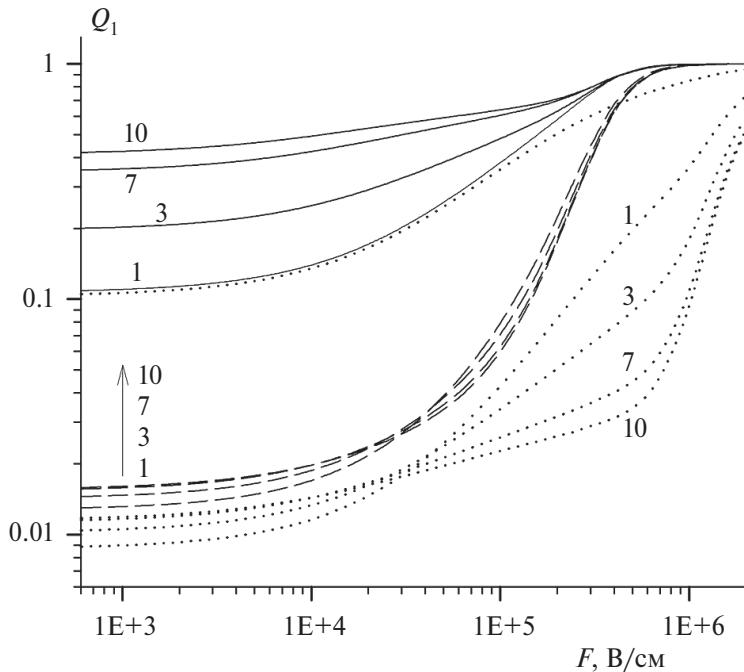


Рис. 6. Зависимость вероятности  $Q_1$  от напряженности приложенного электрического поля при  $T_{ef}=800$  К (сплошные линии,  $t_{ct}\mu/\eta=10^{-9}$  см $^2\cdot$ В $^{-1}$ ) и  $T_{ef}=400$  К (штриховые линии,  $t_{ct}\mu/\eta=10^{-9}$  см $^2\cdot$ В $^{-1}$ ). Точечные линии показывают графики  $Q_1(F)$ , полученные для  $t_{ct}\mu/\eta=10^{-12}$  см $^2\cdot$ В $^{-1}$ . Числа рядом с кривыми и рядом со стрелкой – величины диффузионной длины  $L_{th}$  (в нм). Использованы следующие значения параметров:  $T=296$  К,  $\varepsilon=3.5$ ,  $r_{init}=2.5$  нм,  $Z_0=500$ .

больше, чем  $Q_{ons}$ . Это объясняет довольно при- чудливое поведение полевой зависимости  $Q_1(F)$  при  $T_{ef}=400$  К, полученное для  $t_{ct}\mu/\eta=10^{-12}$  см $^2\cdot$ В $^{-1}$  (рис. 6).

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотренная модель позволяет объяснить следующие экспериментальные результаты.

1. Для изучения кинетики разделения зарядов в Д–А-смесях в работах [37–39] был разработан “памп–пуш”-метод измерения фототока с времененным разрешением. В этом методе первый лазерный “памп”-импульс с длиной волны в полосе поглощения полимера, донора электрона, создавал экситоны в полимерной фазе. Достигнув Д–А-границы, экситоны образовывали “холодные” и “горячие” межфазные СТ-состояния. Второй лазерный “пуш”-импульс с длиной волны 1000 или 2000 нм освещал образец после окончания “памп”-импульса. На основании полученных нами результатов (рис. 4–6) можно сделать вывод, что наблюдаемое [37–39] увеличение фототока из-за действия “пуш”-импульса после “памп”-импульса вызвано фотовозбуждением холодного межфазного состояния СТ<sub>0</sub> и дополнительной генерацией горячих состояний СТ(*i*).

Действительно, в этих опытах акцептором электрона служил PC<sub>71</sub>BM [37–39]. Можно допустить, что подвижность термализованных электронов в PC<sub>71</sub>BM близка к подвижности электронов, полученной для метанофуллерена PCBМ [34], т.е. 0.002 см $^2\cdot$ В $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$ . Если это так, то для суммы подвижностей  $\mu=\mu_e+\mu_h\approx\mu_e=0.002$  см $^2\cdot$ В $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$ , типичного времени жизни  $t_{ct}=0.3$  нс и  $\eta=1$  мы получим оценку  $t_{ct}\mu/\eta\approx0.6\cdot10^{-12}$  см $^2\cdot$ В $^{-1}$ . Из рис. 4 видно, что для такого значения  $t_{ct}\mu/\eta$  и электрического поля в  $0.5\cdot10^5$  В/см, типичного при измерениях фототока, вероятность диссоциации холодного межфазного состояния довольно мала:  $q_{CT}\approx2\cdot10^{-5}$ . Предположим далее, что возбуждение холодного состояния СТ<sub>0</sub> “пуш”-импульсом приводит к образованию состояния СТ(*i*), которое диссоциирует на пару неравновесных зарядов  $(e^-, h^+)_{neq}$ . Если температура неравновесной электрон–дырочной пары  $T_{ef}>400$  К и  $L_{th}>1$  нм, то вероятность диссоциации  $Q_1$  в поле  $0.5\cdot10^5$  В/см, как видно из рис. 5 и 6, значительно больше вероятности диссоциации  $q_{CT}$  холодного состояния. Это объясняет наблю- даемое увеличение фототока по крайней мере для таких Д–А-систем, в которых используется PCBМ или PC<sub>71</sub>BM.

2. В работе [40] измерялись полевые зависимости фототока в ОФ элементах, в которых доно-ром служили PCDTBT и PCPDTBT – полимеры с узкой запрещенной зоной. Форма зависимости внешней квантовой эффективности EQE от электрического поля изменялась с изменением энергии фотона  $h\nu$ , а значение EQE при  $F = 10^4$  В/см увеличивалось на порядок величины с увеличением  $h\nu$  от 1.5 до  $\approx 3.5$  эВ. Экспериментальные зависимости фотопроводимости от поля  $F$  [40] согласуются с кривыми зависимости  $Q_1(F)$ , рассчитанными в настоящей работе для эффективной температуры  $T_{ef} > 600$  К (рис. 5 и 6). Рост фототока с увеличением  $h\nu$  можно объяснить ростом диффузионной длины  $L_{th}$ , если предположить, что  $L_{th}$  растет с увеличением энергии “горячего” состояния СТ( $i$ ).

Важная задача – установить связь между диффузионной длиной и энергией горячего межфазного СТ-состояния. С экспериментальной точки зрения, длину  $L_{th}$  можно определить на основании измерения среднего расстояния смещения зарядов методом генерации второй гармоники [21, 22]. Например, для ОФ-элементов РЗНТ:PCBM было получено среднее расстояние смещения в 6–8 нм для времени задержки 100 пс между импульсом фотоионизации и импульсом генерации 2-й гармоники [22]. Однако такие экспериментальные данные отсутствуют для широкого диапазона длин волн и для многих Д–А-систем. Таким образом, определение длины  $L_{th}$  как функции энергии горячего межфазного состояния остается пока нерешенной задачей.

Следует отметить, что модель эффективной однородной среды может быть применена также для изучения свойств современных композиционных материалов [41–43].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссоциация межфазных СТ-состояний приводит к образованию неравновесных электрон-дырочных пар. Предложена модель термализации этих заряженных частиц в кулоновском поле, которая позволяет связать эффективность фотогенерации носителей тока с диффузионной длиной и эффективной температурой электрон-дырочных пар. Модель позволяет объяснить результаты измерений двухимпульсной фотопроводимости органических фотовольтаических элементов [37–39] и влияние энергии фотонов на

полевые зависимости эффективности генерации носителей тока [40].

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Ниже будет сделана оценка  $T_{ef}$  для заряженной частицы, совершающей некогерентные прыжки по локализованным состояниям. Для определенности будем рассматривать движение положительного заряда (дырки). Будем предполагать, что в органических разупорядоченных материалах распределение по энергиям локализованных состояний,  $u$ , имеет гауссову форму, так что выражение для плотности состояний принимает вид [24]

$$g(u) = (\sigma\sqrt{2\pi})^{-1} \exp(-u^2/2\sigma^2), \quad (A.1)$$

где  $\sigma \approx 0.1$  эВ – ширина распределения. Скорость перехода из локализованного состояния с энергией  $u_0$  в состояние с энергией  $u$  равна [24]

$$v = v_0 \begin{cases} \exp[-(u - u_0)/k_B T], & \text{если } u > u_0, \\ 1, & \text{если } u < u_0, \end{cases} \quad (A.2)$$

где  $v_0 = v_1 \exp(-2r_0/\alpha)$ ,  $r_0$  – расстояние между состояниями,  $\alpha \approx 0.1–0.2$  нм – длина локализации,  $v_1$  – частотный фактор.

Оценим  $T_{ef}$  для заряженной частицы с энергией  $u_0$  вблизи нулевой энергии. В отсутствие электрического поля суммарная скорость переходов из начального состояния с энергией  $u_0$  во все состояния с энергией  $u > u_0$  равна

$$W_0(\uparrow) = \int_{u_0}^{+\infty} v(u) g(u) du < v_0 k_B T / (\sigma\sqrt{2\pi}) \ll v_0 \quad (A.3)$$

при  $\sigma/k_B T > 3$ . Полная скорость переходов с потерей энергии равна  $W_0(\downarrow) = v_0 N(u_0)$ , где  $N(u)$  – число состояний с энергией меньшей чем  $u$ :

$$N(u) = \int_{-\infty}^u g(x) dx. \quad (A.4)$$

Если энергия  $u_0$  близка к нулю, то  $W_0(\downarrow) \gg W_0(\uparrow)$ . Учет распределения по расстояниям  $r_0$  не изменяет этого условия. Поэтому мы будем далее рассматривать только переходы с потерей энергии, пренебрегая переходами вверх по энергии.

Ограничимся рассмотрением прыжков длиной  $r_0$ . Пусть начальное состояние с энергией  $u_0$  находится в начале координат и дырка совершает прыжки в локализованные состояния, распре-

Таблица 1. Отношение  $eD/\mu$ , рассчитанное по формуле (A.6) для различных значений  $\sigma$  и  $u_0$

$\sigma$ , эВ	$eD/\mu$ , эВ			
	$u_0 = 0$		$u_0 = -0.02$ эВ	
	$y = 0.01$	$y = 0.1$	$y = 0.01$	$y = 0.1$
0.08	0.0503	0.073	0.0417	0.059
0.1	0.063	0.08	0.054	0.068
0.12	0.0753	0.089	0.066	0.078
0.13	0.0816	0.094	0.072	0.083

деленные по сфере радиуса  $r_0$ . Коэффициент диффузии равен  $D = r_0^2 W_0(\downarrow)/6 = r_0^2 v_0 N(u_0)/6$ . В электрическом поле  $F$  энергия локализованных состояний, лежащих в телесном угле  $2\pi \sin\theta d\theta$ , понижается на величину  $er_0 F \cos\theta$ , где  $\theta$  – угол между вектором напряженности поля  $F$  и вектором  $r_0$ , направленным из начала координат к конечному локализованному состоянию. Средняя проекция  $\langle x \rangle$  вектора  $r_0$  на направление электрического поля равна

$$\langle x \rangle = (4\pi)^{-1} \int_0^\pi 2\pi \sin\theta d\theta r_0 \cos\theta \times \\ \times N(u_0 + er_0 F \cos\theta) = \frac{r_0}{4} \left[ \int_{u_0-y}^{u_0+y} g(u) du - \frac{2}{3} y g(u_0) \right], \quad (\text{A.5})$$

где  $y = er_0 F$ . Учитывая, что подвижность  $\mu = v_0 \langle x \rangle / F$ , получаем

$$\frac{eD}{\mu} = N(u_0) \left[ \frac{3}{2y} \int_{u_0-y}^{u_0+y} g(u) du - g(u_0) \right]^{-1}. \quad (\text{A.6})$$

Как видно из табл. 1, значения  $eD/\mu$ , полученные по соотношению (A.6), больше по крайней мере в два раза, чем  $k_B T = 0.025$  эВ, при комнатной температуре. Это согласуется с предполагаемой величиной  $T_{ef} > 600$  К. Другая причина нарушения соотношения Эйнштейна состоит в нелинейных полевых эффектах. Как отмечено в работе [24], коэффициент диффузии электрона или дырки в разупорядоченных органических материалах зависит от электрического поля сильнее, чем подвижность. Поэтому в кулоновском поле средняя величина  $eD/\mu$  больше, чем  $k_B T$ .

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

Здесь мы оценим константу скорости  $k_{ET}$  обратного переноса электрона в неравновесной электрон-дырочной паре  $(e^-, h^+)_{neq}$ . Предполагается,

что эта реакция приведет к межфазному состоянию с переносом заряда  $CT(n)$ , энергия которого может отличаться от энергии  $E$ . Будем считать, что свободная энергия реакции обратного переноса электрона,  $G_0$ , порядка нескольких десятых электрон-вольта, и обратный перенос электрона от  $e^-$  к  $h^+$  соответствует нормальной области Маркуса. Величина  $k_{ET}$  описывается формулой [44]

$$k_{ET} = \frac{V_0^2}{\hbar} \left( \frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{(G_0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right], \quad (\text{B.1})$$

где  $V_0^2$  – квадрат электронного матричного элемента,  $\lambda = \lambda_s + \lambda_i$  – энергия реорганизации,  $\lambda_s$  – энергия реорганизации растворителя,  $\lambda_i$  – внутренняя (колебательная) энергия реорганизации. Следует отметить, что обратный перенос электрона происходит между подвижными, химически не связанными заряженными частицами. В рамках приближения двух сфер, основанного на модели диэлектрической однородной среды Маркуса, энергия  $\lambda_s$  записывается в виде [44]

$$\lambda_s = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_D} - \frac{1}{R_{AD}} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_{opt}} - \frac{1}{\epsilon} \right), \quad (\text{B.2})$$

где  $r_A$  – радиус восстановленного акцептора,  $r_D$  – радиус окисленного донора,  $R_{AD}$  – расстояние между их центрами,  $\epsilon_{opt} = n^2$  – оптическая диэлектрическая проницаемость и  $n$  – индекс рефракции растворителя.

Сделаем оценку  $\lambda_s$  для  $r_A = 0.56$  нм (как в случае аниона фуллерена [45]),  $r_D = 0.3$  нм и  $\epsilon = 3.5$ . Используя значение  $\epsilon_{opt} = 2.56$  ( $n = 1.6$ ) [46], получаем  $1/\epsilon_{opt} - 1/\epsilon = 0.105$ , что дает  $\lambda_s = 0.236$  и 0.249 эВ при  $R_{AD} = 1$  и 1.1 нм соответственно. Следует отметить, что высокое содержание фуллерена в Д–А-смесях может приводить к большим индексам рефракции по сравнению с чистым полимером без фуллерена. В частности, измерения индекса рефракции в полизэфирах с фуллереном в боковой цепи дали  $n = 1.7 - 1.75$  для длины волны 900 нм [47]. Для  $n = 1.7$  мы получаем  $1/\epsilon_{opt} - 1/\epsilon = 0.0603$ , что дает  $\lambda_s = 0.135$  и 0.143 эВ при  $R_{AD} = 1$  и 1.1 нм соответственно.

Внутреннюю энергию реорганизации  $\lambda_i$  определяют, изучая оптические переходы между межфазным холодным состоянием  $CT_0$  и основным состоянием (рис. 1) в спектре фотопроводимости и спектре люминесценции состояния  $CT_0$  [48]. Энергия  $\lambda_i$  связана с измеряемыми величинами

$E_{abs}^m$  и  $E_{fl}^m$  соотношением  $2\lambda_i = E_{abs}^m - E_{fl}^m$ , где  $E_{abs}^m$  и  $E_{fl}^m$  – энергии фотонов, соответствующих максимуму в спектре оптического поглощения и, соответственно, в спектре флуоресценции состояния  $CT_0$ . Для нескольких сопряженных полимеров, смешанных с PCBM, полученные значения  $\lambda_i$  лежат в довольно узком диапазоне между 0.19 и 0.27 эВ при  $T = 300$  К [48]. Для ОФ-элементов на основе смеси полимера MeLPPP и акцептора PCBM была получена величина  $\lambda_i = (0.17 \pm 0.03)$  эВ [49]. Эти значения  $\lambda_i$  близки к колебательной энергии реорганизации, равной 0.3 эВ для комплекса с переносом заряда фуллерен/N,N-диэтиланилин [45]. В этом случае, энергия  $\lambda_i$  оценивалась по спектру поглощения  $C_{60}$  в чистом N,N-диэтиланилине ( $E_{abs}^m = 2.25$  эВ) [50] и по спектру люминесценции комплекса  $C_{60}$ /диэтиланилин в метилциклогексане ( $E_{fl}^m = 1.676$  эВ) [51]. Таким образом, ожидаемая энергия реорганизации  $\lambda = \lambda_i + \lambda_s$  лежит между  $\approx 0.2$  и  $\approx 0.4$  эВ. Такой вывод согласуется с оценкой  $\lambda = (0.3 \pm 0.1)$  эВ, полученной для смесей полимера PCPDTBT с различными производными фуллерена [46], и с оценкой  $\lambda = (0.4 \pm 0.1)$  эВ, полученной для смесей полимера PTB7 с различными акцепторами, включая фуллерен [52].

Что касается матричного элемента  $V_0$ , то для донорно-акцепторных диад и триад были получены значения  $V_0 < 10$  мэВ [53, 54]. В работе [55] методами молекулярной динамики и квантовой химии исследовались межфазные CT-состояния между полигексилтиофеном и PCBM. Было показано, что  $V_0 \approx 20$  мэВ для  $R_{AD} < 0.7$  нм. Учитывая уменьшение  $V_0$  с увеличением расстояния  $R_{AD}$ , разумно предположить, что для обратного переноса электрона между  $e^-$  и  $h^+$  матричный элемент  $V_0$ , вероятно, не больше 10 мэВ при  $R_{AD} = 1$  нм.

На рис. 7 представлены результаты расчета константы скорости  $k_{ET}$ . Как видно,  $k_{ET}$  не превышает  $(1 \div 5) \cdot 10^{12}$  с<sup>-1</sup>, что подтверждает сделанное предположение о том, что величина  $Z_0 = k_D/k_{intr} \gg 1$  в граничном условии (3).

## ПРИЛОЖЕНИЕ С

Ниже будет сделана полуоколичественная оценка параметра  $v_{rec}$ , который определяет граничное условие для термализованных электрон-дырочных пар при  $r = R$ . Холодное межфазное состояние  $CT_0$  представляет собой низколежащее электронно-возбужденное состояние комплекса

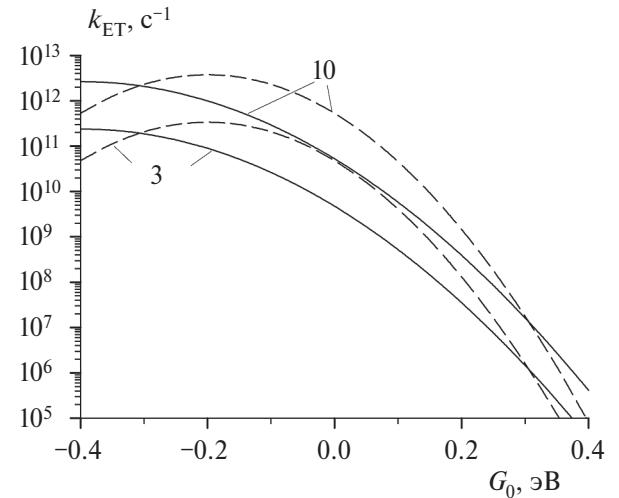
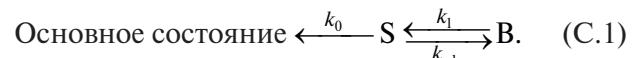


Рис. 7. Константа скорости обратного переноса электрона как функция энергии реакции. Значения  $k_{ET}$  были рассчитаны по уравнению (B.1) для  $\lambda = 0.4$  эВ (сплошные линии) и для  $\lambda = 0.2$  эВ (штриховые линии). Числа рядом с кривыми – величины  $V_0$  (в мэВ);  $T = 296$  К.

с переносом заряда  $D^+/A^-$ , в котором расстояние  $r_1$  между центрами положительно и отрицательно заряженных “половинок” комплекса  $< 0.7$  нм [55]. Будем предполагать, что радиус рекомбинации термализованных электрон-дырочных пар  $R > r_1$ .

Рассмотрим ансамбль центров ионизации, каждый из которых создает термализованные электрон-дырочные пары. Будем трактовать геминальную рекомбинацию термализованных пар с расстоянием  $R$  между партнерами как реакцию переноса электрона, в которой электрон, локализованный на молекуле акцептора на расстоянии  $R$  от своей геминальной дырки  $h^+$ , пересекает на другую молекулу акцептора по соседству с  $h^+$  и образует состояние  $CT_0$ , т.е. электрон-дырочная пара  $(e^-, h^+)_th$  при  $r = R$  превращается в пару  $(e^-, h^+)_th$  с  $r = r_1$ . Обратный перенос электрона от холодного состояния  $CT_0$  на молекулу акцептора, расположенную на расстоянии  $R$  от положительно заряженной “половинки” комплекса  $D^+/A^-$ , снова образует пару  $(e^-, h^+)_r=R$  в соответствии со следующей схемой:



Здесь через  $S$  обозначено состояние  $CT_0$ , символ “B” обозначает термализованную электрон-дырочную пару с расстоянием  $r = R$  между партнерами,  $k_0 = 1/t_{ct}$ ,  $k_1$  – константа скорости реакции с переносом электрона пары  $(e^-, h^+)_th$  при  $r = R$ .

превращается в пару  $(e^-, h^+)_h$  при  $r = r_1$ ;  $k_{-1}$  обозначает константу скорости обратного переноса электрона на молекулу акцептора, расположенную на расстоянии  $r = R$  от дырки. В приближении стационарных концентраций концентрация холодных состояний  $CT_0$  равна  $C_S = k_1 C_B / (k_0 + k_{-1})$ , где  $C_B = w_s(R)$  – концентрация электрон-дырочных пар с расстоянием  $r = R$  между партнерами. Концентрация термализованных электрон-дырочных пар с расстоянием  $r = R$  между партнерами описывается уравнением

$$dC_B/dt = k_{-1}C_S - k_1C_B = -k_1^{ef}C_B,$$

в котором эффективная константа скорости равна

$$k_1^{ef} = k_1 / (1 + t_{ct}k_{-1}). \quad (C.2)$$

Для параметра  $v_{rec}$  получаем  $v_{rec} = (R - r_1)k_1^{ef}$ . Чтобы оценить  $k_1^{ef}$ , предположим, что расстояние между отрицательной и положительной “половинками” в состоянии  $CT_0$  меньше, чем  $R$ , т.е.  $r_1 < R$ . Константу скорости  $k_{-1}$  можно найти по формуле

$$k_{-1} = \frac{V_0^2}{\hbar} \left( \frac{\pi}{\Delta\lambda_S k_B T} \right)^{1/2} \times \times \exp \left[ -(\Delta G + \Delta\lambda_S)^2 / (4\Delta\lambda_S k_B T) \right], \quad (C.3)$$

где  $\Delta\lambda_S = (e^2/4\pi\epsilon_0)(\epsilon_{opt}^{-1} - \epsilon^{-1})(r_1^{-1} - R^{-1})$  – изменение энергии реорганизации растворителя,  $\Delta G = (e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon)(r_1^{-1} - R^{-1})$  – свободная энергия реакции. При  $\epsilon = 3.5$  и  $\epsilon_{opt} = n^2 = 2.89$  [47] получаем  $\epsilon_{opt}^{-1} - \epsilon^{-1} \approx 0.06$ . Для  $r_1 = 0.7$  нм,  $R = 0.9$  нм и разумной величины  $V_0 = 0.035$  эВ [49] уравнение (C.3) дает  $k_{-1} = 1.7 \cdot 10^{10}$  с<sup>-1</sup>, и, следовательно,  $t_{ct}k_{-1} > 1$  при  $t_{ct} > 0.2$  нс. Таким образом,  $v_{rec}$  можно представить в виде

$$v_{rec} = (R - r_1)k_1^{ef} \approx R\eta / t_{ct}, \quad (C.4)$$

где  $\eta = [(R - r_1)/R]k_1/k_{-1}$  – эмпирический параметр. С одной стороны, можно ожидать, что  $k_1/k_{-1} > 1$ . С другой стороны, чтобы перенос электрона происходил с минимальным изменением конфигурации ядер, необходима реорганизация ядер в электрон-дырочной паре  $(e^-, h^+)_h$  до электронного переноса. Такая реорганизация конфигурации ядер уменьшает величину  $k_1$  и должна быть учтена при расчете. Для определения точного значения  $\eta$  требуются методы квантовой химии.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500074-1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Brédas J.-L., Norton J.E., Cornil J., Coropceanu V. // Acc. Chem. Res. 2009. V. 42. No. 11. P. 1691. <https://doi.org/10.1021/ar900099h>
- Clarke T.M., Durrant J.R. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 11. P. 6736. <https://doi.org/10.1021/cr900271s>
- Sosorev A.Yu., Godovsky D.Yu., Paraschuk D.Yu. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 5. P. 3658. <https://doi.org/10.1039/c7cp06158g>
- Лукин Л.В. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 54. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23120075>
- Vandewal K. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2016. V. 67. P. 113. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040215-112144>
- Jailaubekov A.E., Willard A.P., Tritsch J.R. et al. // Nature Mater. 2013. V. 12. P. 66. <https://doi.org/10.1038/NMAT3500>
- Chen K., Barker A.J., Reish M.E., Gordon K.C., Hodgkiss J.M. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 49. P. 18502. <https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/ja408235h>
- Grancini G., Maiuri M., Fazzi D. et al. // Nature Mater. 2013. V. 12. № 1. P. 29. <https://doi.org/10.1038/NMAT3502>
- Bakulin A.A., Rao A., Pavelyev V.G. et al. // Science. 2012. V. 335. № 6074. P. 1340.
- Ohkita H., Cook S., Astuti Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 10. P. 3030.
- Gélinas S., Rao A., Kumar A. et al. // Science. 2014. V. 343. № 6170. P. 512–516.
- Jakowetz A.C., Böhm M.L., Zhang J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 36. P. 11672. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05131>
- Vandewal K., Albrecht S., Hoke E.T. et al. // Nature Mater. 2014. V. 13. P. 63.
- Servaites J.D., Savoie B.M., Brink J.B., Marks T.J., Ratner M.A. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 8. P. 8343.
- Hilczer M., Tachiya M. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 14. P. 6808.
- Trukhanov V.A., Bruevich V.V., Paraschuk D.Y. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2011. V. 84. № 20. 205318.
- Wiemer M., Nenashev A.V., Jansson F., Baranovskii S.D. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. № 1. 013302. <https://doi.org/10.1063/1.3607481>
- Baranovskii S.D., Wiemer M., Nenashev A.V., Jansson F., Gebhard F. // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V. 3. № 9. P. 1214. <https://doi.org/10.1021/jz300123k>
- Tscheuschner S., Bässler H., Huber K., Köhler A. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 32. P. 10359. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b05138>

20. Lukin L.V. // *Chem. Phys.* 2021. V. 551. № 111327. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111327>
21. Devižis A., Serbenta A., Meerholz K., Hertel D., Gulbinas V. // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. № 2. 027404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.027404>
22. Vithanage D.A., Devižis A., Abramavičius V. et al. // *Nature Commun.* 2013. V. 4. № 2334. <https://doi.org/10.1038/ncomms3334>
23. Melianas A., Pranculis V., Xia Y., Felekidis N., Gulbinas V., Kemerink M. // *Adv. Energy Mater.* 2017. V. 7. № 9. 1602143.
24. Baranovski S., Rubel O. // *Charge Transport in Disordered Solids with Application in Electronics* / Ed. Baranovski. Chichester: S. John Wiley & Sons, 2006. P. 221.
25. Onsager L. // *Phys. Rev.* 1938. V. 54. № 8. P. 554.
26. Seki K., Wojcik M. // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. № 6. P. 3632.
27. Hong K.M., Noolandi J. // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 68. № 11. P. 5163.
28. Mauzerall D., Ballard S.G. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1982. V. 33. P. 377.
29. Martens H.C.F., Huiberts J.N., Blom P.W.M. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. № 12. P. 1852. <https://doi.org/10.1063/1.1311599>
30. Kumar A., Bhatnagar P.K., Mathur P.C., Husain M., Sengupta S., Kumar J. // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. № 2. 024502. <https://doi.org/10.1063/1.1968445>
31. Coakley K.M., McGehee M.D. // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 23. P. 4533. <https://doi.org/10.1021/cm049654n>
32. Noriega R., Rivnay J., Vandewal K. et al. // *Nature Mater.* 2013. V. 12. P. 1038.
33. Devižis A., Hertel D., Meerholz K., Gulbinas V., Moser J.-E. // *Organic Electronics.* 2014. V. 15. № 12. P. 3729.
34. Mihalethi V.D., van Duren J.K.J., Blom P.W.M. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2003. V. 13. № 1. P. 43.
35. Kobayashi S., Takenobu T., Mori S., Fujiwara A., Iwasa Y. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2003. V. 4. № 4. P. 371.
36. Noolandi J., Hong K.M. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. № 7. P. 3230.
37. Bakulin A.A., Dimitrov S.D., Rao A. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. № 1. P. 209. <https://doi.org/10.1021/jz301883y>
38. Bakulin A.A., Silva C., Vella E. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. № 2. P. 250. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01955>
39. Dong Y., Cha H., Zhang J. et al. // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 150. № 10. 104704. <https://doi.org/10.1063/1.5079285>
40. Hahn T., Geiger J., Blase X. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2015. V. 25. № 8. P. 1287. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403784>
41. Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 4. С. 32. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22040094>
42. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И. // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 11. С. 65. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21110030>
43. Симбирцева Г.В., Бабенко С.Д. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 12. С. 64. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23120117>
44. Marcus R.A., Sutin N. // *Biochim. Biophys. Acta Rev. Bioenergetics.* 1985. V. 811. № 3. P. 265. [https://doi.org/10.1016/0304-4173\(85\)90014-X](https://doi.org/10.1016/0304-4173(85)90014-X)
45. Williams R.M., Zwier J.M., Verhoeven J.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 14. P. 4093. <https://doi.org/10.1021/ja00119a025>
46. Leng C., Qin H., Si Y., Zhao Y. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 4. P. 1843.
47. Yan H., Chen S., Lu M. et al. // *Mater. Horiz.* 2014. V. 1. № 2. P. 247. <https://doi.org/10.1039/C3MH00105A>
48. Vandewal K., Tvingstedt K., Gadisa A., Inganäs O., Manca J.V. // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. № 12. 125204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.125204>
49. Unger T., Wedler S., Kahle F.J., Scherf U., Bässler H., Köhler A. // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. № 41. P. 22739. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09213>
50. Wang Y., Cheng L.T. // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 4. P. 1530.
51. Wang Y. // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 2. P. 764.
52. Ward A.J., Ruseckas A., Kareem M.M. et al. // *Advan. Mater.* 2015. V. 27. № 15. P. 2496. <https://doi.org/10.1002/adma.201405623>
53. Karsten B.P., Bouwer R.K.M., Hummelen J.C., Williams R.M., Janssen R.A.J. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010. V. 9. № 7. P. 1055. <https://doi.org/10.1039/c0pp00098a>
54. Veldman D., Chopin S.M.A., Meskers S.C.J., Janssen R.A.J. // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. № 37. P. 8617. <https://doi.org/10.1021/jp805949r>
55. Liu T., Cheung D.L., Troisi A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. № 48. P. 21461. <https://doi.org/10.1039/C1CP23084K>

# PHOTOGENERATION OF CHARGE CARRIERS IN ORGANIC SOLAR CELLS. THE ROLE OF NONEQUILIBRIUM STATES FOR ELECTRONS AND HOLES

L. V. Lukin<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

\*E-mail: leonid.v.lukin@gmail.com

The aim of this study is to consider a photogeneration of charge carriers in nano-structured blends of the donor (D) and acceptor (A) materials. Upon optical excitation photons absorbed in one of these materials produce intramolecular excitons which can diffuse to the D–A interface and form at the interface the interfacial CT states. The interfacial CT state dissociates into a geminate pair of the non-equilibrium mobile electron and hole. In the present study, an empirical model describing thermalization of the non-equilibrium charges within the Coulomb well is proposed. Efficiency of the interfacial CT state dissociation into a pair of free charges is found as a function of the electric field applied, effective temperature and diffusion length of non-equilibrium electron-hole pairs.

**Keywords:** photoionization, organic photovoltaics, charge separation.

## REFERENCES

1. J.-L. Brédas, J.E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1691 (2009). <https://doi.org/10.1021/ar900099h>
2. T.M. Clarke, J.R. Durrant. *Chem. Rev.* **110**, 6736 (2010). <https://doi.org/10.1021/cr900271s>
3. A.Yu. Sosorev, D.Yu. Godovsky, D.Yu. Paraschuk. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3658 (2018). <https://doi.org/10.1039/c7cp06158g>
4. L.V. Lukin. *Russian J. Phys. Chem. B: Focus on Physics*, **17**, 1300 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123060180>
5. K. Vandewal. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **67**, 113 (2016). <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040215-112144>
6. A.E. Jallaubekov, A.P. Willard, J.R. Tritsch, W.-L. Chan et al. *Nature Mater.* **12**, 66 (2013). <https://doi.org/10.1038/NMAT3500>
7. K. Chen, A.J. Barker, M.E. Reish, K.C. Gordon, J.M. Hodgkiss. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18502 (2013). <https://doi.org/10.1021/ja408235h>
8. G. Grancini, M. Maiuri, D. Fazzi, A. Petrozza, H.-J. Egelhaaf et al. *Nature Mater.* **12**, 29 (2013). <https://doi.org/10.1038/NMAT3502>
9. A.A. Bakulin, A. Rao, V.G. Pavelyev, P.H.M. van Loosdrecht, M.S. Pshenichnikov, D. Niedzialek, J. Cornil, D. Beljonne, R.H. Friend. *Science*, **335**, 1340 (2012).
10. H. Ohkita, S. Cook, Y. Astuti, W. Duffy, S. Tierney, W. Zhang, M. Heeney, L. McCulloch, J. Nelson, D.D.C. Bradley, J.R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3030 (2008).
11. S. Gélinas, A. Rao, A. Kumar, S.L. Smith, A.W. Chin, J. Clark, T.S. van der Poll, G.C. Bazan, R.H. Friend. *Science*, **343**, 512 (2014).
12. A.C. Jakowetz, M.L. Böhm, J. Zhang, A. Sadhanala, S. Huettner, A.A. Bakulin, A. Rao, R.H. Friend. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 11672 (2016). <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05131>
13. K. Vandewal, S. Albrecht, E.T. Hoke, K.R. Graham, J. Widmer et al. *Nature Mater.* **13**, 63 (2014).
14. J.D. Servaites, B.M. Savoie, J.B. Brink, T.J. Marks, M.A. Ratner. *Energy Environ. Sci.* **5**, 8343 (2012).
15. M. Hilczer, M. Tachiya. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 6808 (2010).
16. V.A. Trukhanov, V.V. Bruevich, D.Y. Paraschuk. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 205318 (2011).
17. M. Wiemer, A.V. Nenashev, F. Jansson, S.D. Baranovskii. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 013302 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3607481>
18. S.D. Baranovskii, M. Wiemer, A.V. Nenashev, F. Jansson, F. Gebhard. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1214 (2012). <https://doi.org/10.1021/jz300123k>
19. S. Tscheuschner, H. Bässler, K. Huber, A. Köhler. *J. Phys. Chem. B*, **119**, 10359 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b05138>
20. L.V. Lukin. *Chem. Phys.* **551**, 111327 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111327>
21. A. Devižis, A. Serbenta, K. Meerholz, D. Hertel, V. Gulbinas. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 027404 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.027404>
22. D.A. Vithanage, A. Devižis, V. Abramavičius, Y. Infahsaeng, D. Abramavičius, R.C.I. MacKenzie, P.E. Keivanidis, A. Yartsev, D. Hertel, J. Nelson, V. Sundström, V. Gulbinas. *Nature Commun.* **4**, 2334 (2013). <https://doi.org/10.1038/ncomms3334>
23. A. Melianas, V. Pranculis, Y. Xia, N. Felekidis, V. Gulbinas, M. Kemerink. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1602143 (2017).
24. S. Baranovski, O. Rubel, in: S. Baranovski (Ed.) *Charge Transport in Disordered Solids with Application in Electronics*, John Wiley & Sons, Chichester, 2006, Chapter 6. P. 221–266.
25. L. Onsager. *Phys. Rev.* **54**, 554 (1938).
26. K. Seki, M. Wojcik. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 3632 (2017).

27. K.M. Hong, J. Noolandi. *J. Chem. Phys.* **68**, 5163 (1978).
28. D. Mauzerall, S.G. Ballard. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **33**, 377 (1982).
29. H.C.F. Martens, J.N. Huiberts, P.W.M. Blom. *Appl. Phys. Letters.* **77**, 1852 (2000). <https://doi.org/10.1063/1.1311599>
30. A. Kumar, P.K. Bhatnagar, P.C. Mathur, M. Husain, S. Sengupta, J. Kumar. *J. Appl. Phys.* **98**, 024502 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1968445>
31. K.M. Coakley, M.D. McGehee. *Chem. Mater.* **16**, 4533 (2004). <https://doi.org/10.1021/cm049654n>
32. R. Noriega, J. Rivnay, K. Vandewal, F.P.V. Koch, N. Stingelin, P. Smith, M.F. Toney, A. Salleo. *Nature Mater.* **12**, 1038 (2013).
33. A. Devižis, D. Hertel, K. Meerholz, V. Gulbinas, J.-E. Moser. *Organic Electronics*, **15**, 3729 (2014).
34. V.D. Mihailetti, J.K.J. van Duren, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, J.M. Kroon, M.T. Rispens, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk. *Advan. Funct. Mater.* **13**, 43 (2003).
35. S. Kobayashi, T. Takenobu, S. Mori, A. Fujiwara, Y. Iwasa, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **4**, 371 (2003).
36. J. Noolandi, K.M. Hong. *J. Chem. Phys.* **70**, 3230 (1979).
37. A.A. Bakulin, S.D. Dimitrov, A. Rao, P.C.Y. Chow, C.B. Nielsen, B.C. Schroeder, I. McCulloch, H.J. Bakker, J.R. Durrant, R.H. Friend. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 209 (2013). <https://doi.org/10.1021/jz301883y>
38. A.A. Bakulin, C. Silva, E. Vella. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 250 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01955>
39. Y. Dong, H. Cha, J. Zhang, E. Pastor, P.S. Tuladhar, I. McCulloch, J.R. Durrant, A.A. Bakulin. *J. Chem. Phys.* **150**, 104704 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5079285>
40. T. Hahn, J. Geiger, X. Blase, I. Duchemin, D. Niedzialek, S. Tscheuschner, D. Beljonne, H. Bässler, A. Köhler. *Advan. Funct. Mater.* **25**, 1287 (2015). <https://doi.org/10.1002/adfm.201403784>
41. G.V. Simbirtseva, N.P. Piven', S.D. Babenko. *Russ. J. Phys. Chem. B: Focus on Physics*, **16**, 323 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122020233>
42. G.N. Gerasimov, V.F. Gromov, M.I. Ikim, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B: Focus on Physics*, **15**, 1072 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121060038>
43. G.V. Simbirtseva, S.D. Babenko. *Russ. J. Phys. Chem. B: Focus on Physics*, **17**, 1309 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123060222>
44. R.A. Marcus and N. Sutin. *Biochim. Biophys. Acta Rev. Bioenergetics*, **811**, 265 (1985). [https://doi.org/10.1016/0304-4173\(85\)90014-X](https://doi.org/10.1016/0304-4173(85)90014-X)
45. R.M. Williams, J.M. Zwier, J.W. Verhoeven. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4093 (1995). <https://doi.org/10.1021/ja00119a025>
46. C. Leng, H. Qin, Y. Si, Y. Zhao. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 1843 (2014).
47. H. Yan, S. Chen, M. Lu, X. Zhu, Y. Li, D. Wu, Y. Tu, X. Zhua. *Mater. Horiz.* **1**, 247 (2014). <https://doi.org/10.1039/C3MH00105A>
48. K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J.V. Manca. *Phys. Rev. B*, **81**, 125204 (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.125204>
49. T. Unger, S. Wedler, F.J. Kahle, U. Scherf, H. Bässler, A. Köhler. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 22739 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09213>
50. Y. Wang, L.T. Cheng. *J. Phys. Chem.* **96**, 1530 (1992).
51. Y. Wang. *J. Phys. Chem.* **96**, 764 (1992).
52. A.J. Ward , A. Ruseckas , M.M. Kareem , B. Ebenhoch, L.A. Serrano, M. Al-Eid, B. Fitzpatrick, V.M. Rotello, G. Cooke, I.D.W. Samuel. *Advan. Mater.* **27**, 2496 (2015). <https://doi.org/10.1002/adma.201405623>
53. B.P. Karsten, R.K.M. Bouwer, J.C. Hummelen, R.M. Williams, R.A.J. Janssen. *Photochem. Photobiol. Sci.* **9**, 1055 (2010). <https://doi.org/10.1039/c0pp00098a>
54. D. Veldman, S.M.A. Chopin, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 8617 (2008). <https://doi.org/10.1021/jp805949r>
55. T. Liu, D.L. Cheung, A. Troisi. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 21461 (2011). <https://doi.org/10.1039/C1CP23084K>

## ОСОБЕННОСТИ СВЯЗЫВАНИЯ ДНК С ДВУМЕРНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ БАКТЕРИАЛЬНОГО БЕЛКА DPS БАКТЕРИИ *Escherichia coli* НА ОСНОВЕ ДАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2024 г. Э. В. Терешкин<sup>1\*</sup>, К. Б. Терешкина<sup>1</sup>, Н. Г. Лойко<sup>2</sup>,  
В. В. Коваленко<sup>1</sup>, Ю. Ф. Крупянский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр “Фундаментальные основы биотехнологии”  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: ramm@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2024;  
после доработки 18.04.2024;  
принята в печать 22.04.2024

В данной работе с использованием методов крупнозернистого молекулярного моделирования проводится исследование взаимодействия связывающего ДНК белка из голодающих клеток (DNA-binding protein from starved cells (Dps)) бактерии *Escherichia coli* с участками ДНК различной длины и состава. Исследованы особенности связывания ДНК в двумерных кристаллах белка Dps. С помощью методов поиска свободной энергии – термодинамического интегрирования и линейной энергии взаимодействия – определены наиболее благоприятные условия связывания ДНК и Dps.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, термодинамическое интегрирование, линейная энергия взаимодействия, взаимодействия Dps–ДНК, полноатомные модели, крупнозернистые модели, бактерия *Escherichia coli*.

DOI: 10.31857/S0207401X24120086

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В природной среде бактерии постоянно подвергаются различным стрессам. Для сохранения популяции, задействуется ряд стратегий, в первую очередь направленных на сохранение генетического материала [1]. Нуклеоид бактерии *Escherichia coli* (*E. coli*) состоит из ДНК длиной 4.5 млн пар нуклеотидов (п.н.), иерархически организованной связывающими ДНК белками (nucleoid-associated proteins (NAPs)) [2]. Ими же обеспечивается защита генетического материала бактерий при любом стрессовом воздействии на протяжении всего жизненного цикла колонии. Бактериальная хромосома претерпевает глубокие топологические изменения при стрессе, меняя форму и состав в зависимости от фазы роста популяции и состояния клеток, а при длительном голодании может образовывать различные конденсированные структуры [3–6].

Одним из важнейших белков бактериальной клетки в стрессовых условиях является белок

Dps – связывающий ДНК белок голодающих клеток (DNA-binding protein from starved cells) [7]. Наибольшее количества белка Dps наблюдается в стационарной фазе роста бактериальной колонии (85–180 тыс. молекул на клетку), в то время как в логарифмической фазе его содержание значительно ниже (6–8.5 тыс. молекул) [8]. Гомологи Dps обнаруживаются у большинства бактерий и архей. Белок Dps принадлежит к семейству ферритиновых. Они играют важную роль в стабилизации ДНК, защите клетки от активных форм кислорода, а также в накапливании и хранении ионов железа [9].

В исследованиях *in vitro* показано, что белок Dps может образовать кристаллы разных пространственных форм [10–15]. Обнаружено, что присутствие ДНК не является обязательным для кристаллообразования Dps, однако значительно ускоряет процесс [16, 17]. Методами компьютерного моделирования *in silico* исследованы температурные флуктуации белка Dps [18, 19] и меха-

низмы связывания Dps с ДНК для различных ионных составов [20], в трехмерных кластерах и кристаллах [21], в присутствии малых молекул [22].

На данный момент отсутствуют точные структурные данные, подтверждающие какое-то определённое положение молекул ДНК относительно Dps. Делаются различные предположения [9], однако они не могут полностью объяснить наблюдавшиеся экспериментально структуры [4]. Целью данной работы было исследование двумерных кристаллов Dps бактерии *E. coli* с молекулами ДНК различной длины и состава методами молекулярной динамики.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### 2.1. Модели белка и ДНК

Модели белка, ДНК, ионов и неполяризуемых молекул воды строились с использованием стандартных представлений элементов силового поля MARTINI 2.1\_DNA [23] и соответствующих справочников [24]. Ионы во всех системах добавлялись в такой концентрации, которая бы отвечала циtoplазматической концентрации бактерии *E. coli*.

Для изучения адсорбции длинноцепочечных ДНК на двумерную однослойную кристаллическую подложку из молекул белка Dps моделировалась последовательность из 165 п.н., используемая в экспериментальной части работы (ДНК-матрица s603) [15]: 5'-AGCGACACCGGCCTG GGCCCGGTCGCGCTCCGCCTCCGTGT GTTGTGCTCTCGGGCGTCTAAGTACGCT TAGCGCACGGTAGAGCGCAATCCAAGGCTA ACCACCGTGCATCGATGTTGAAAGAGGCC TCCGTCCTTATTACTCAAGTCCCTGGGGT-3' (M165). Здесь и далее в скобках после последовательности ДНК указано ее условное обозначение, используемое в статье. Нанокристалл белка размером  $10 \times 7 \times 1$  молекул Dps был вырезан из структуры PDB 6GCM. Размер периодической расчетной ячейки  $75.07 \times 62.76 \times 29.55 \text{ нм}^3$  – был выбран таким образом, чтобы моделировать структуру бесконечного периодического однослойного кристалла (белковую подложку), совпадающую с экспериментально определенной [4, 15]. Было добавлено 18972 иона  $\text{Na}^+$ , 100  $\text{Ca}^{2+}$ , 14500  $\text{Cl}^-$  и 864 860 молекул воды.

Возможность встраивания ДНК внутрь кристаллов изучалась на примере нанокристаллов из

семи молекул белка Dps и последовательностей ДНК разной длины и состава. Моделировались участок гена *yhis* (330 п.н.) бактерии *E. coli* штамма K-12 MG1655 (номер в генбанке – U00096.3), показавший в экспериментах повышенную способность к связыванию с белком Dps [25] – 5'-GC ACTATATTATGGGGTGATGGATATTGTCACGTCACCTAAAC AGAAAGGATATAACATCAGACAGGTTACG TTACTATCAGGCATATCACCTCAGAATCAGA TGAAAATATAAGAAATATCTATTATGGTT TAATATTGTTGATAAGGATAGTAACATGAA CATGACAAAAGGTGCACTCATCCTCAGCCTT TCATTTTGCTGCCGCATGTAAGTTCAATT CGCAAAATATCAAAGGCAATAACCAACCTGA TATTCAAAAAAGTTTGTGCTGTTCATAAC CAGCCGGGGTATATGT-3' (YHIS330), последовательность ДНК такой же длины из чередующихся остатков ATCG (ATCG330), а также указанные выше последовательности ДНК длиной 165 п.н. (M165) и 24 п.н. 5'-AAGTCGACCCCTAGA GGATCTTGT-3' (L24). В расчетную ячейку объемом  $18 \times 10^3 \text{ нм}^3$  была добавлена одна молекула YHIS330 или ATCG330, две молекулы M165 или девять молекул L24. Для нейтрализации заряда белка и ДНК было добавлено соответствующее количество противоионов.

Поиск свободной энергии связывания ДНК с белковой подложкой проводили для участков двуцепочечной ДНК длиной 24–26 п.н.: 5'-GGGTGATGGATATTGTCACGC-3' (YHIS24), 5'-GGGTTTGTGTTGATAACTT-GAGTG-3' (DPS26) и ДНК из чередующихся остатков ATCG (ATCG24). Нанокристалл белка размером  $2 \times 2 \times 1$  молекул Dps был вырезан из структуры PDB 6GCM. В периодическую ячейку объемом  $14.7 \times 17.7 \times 20.0 \text{ нм}^3$  добавлялась одна из изучаемых молекул ДНК, около 800 ионов  $\text{Na}^+$ ,  $4 \text{ Ca}^{2+}$ , 600  $\text{Cl}^-$  и 38 000 молекул воды.

### 2.2. Параметры расчетов

Расчеты всех систем проводились методами классической и управляемой молекулярной динамики в программном комплексе Gromacs 5.1 [26]. Собранные системы содержали молекулы Dps, ДНК, ионы и молекулы воды. Для контроля во всех случаях моделировались также системы, не содержащие белка или ДНК. Во избежание эффекта замораживания крупнозернистых частиц

воды 10% ее молекул в системах заменяли на “воду–антифриз” [21, 27].

При подготовке систем к расчету проводилась минимизация энергии систем методом наискорейшего спуска, затем релаксация систем при постоянном объеме и постоянном давлении (суммарно в течение 200 пс). Расчеты классической молекулярной динамики систем проводились при постоянном числе частиц, давлении 1 бар и температуре 300 К (ансамбль NPT) в периодических граничных условиях. Исследовали динамику систем на временах 0.5–1 мкс с шагом интегрирования 10 фс. Температура поддерживалась с помощью термостата, в котором используется масштабирование скорости со стохастической составляющей V-rescale [28] (постоянная времени – 0.5 пс). Радиусы обрезания, равные 1.2 нм, применялись для электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Давление поддерживалось с помощью баростата Парринелло–Рамана (постоянная времени – 4 пс, изотермическая сжимаемость воды  $4.5 \times 10^{-5}$  бар<sup>-1</sup>). Диэлектрическая проницаемость среды была равна 15 для обеспечения явного экранирования.

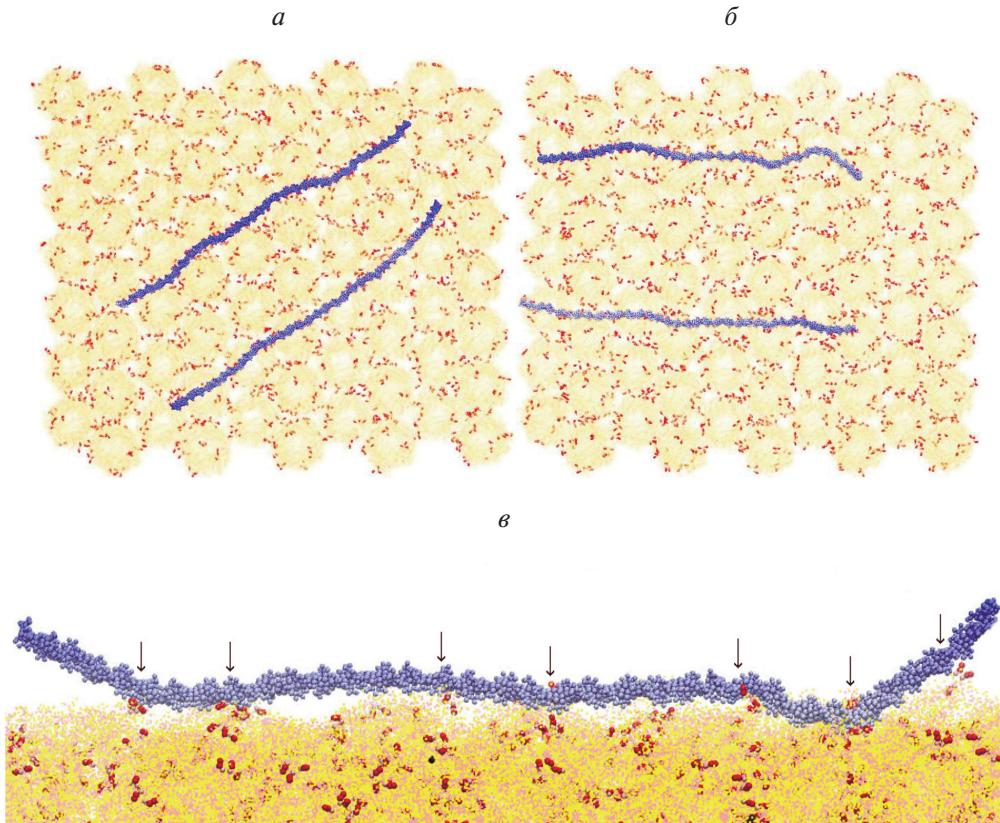
Подготовку систем к расчету методами управляемой молекулярной динамики проводили в два этапа. Первый этап совпадал с расчетами методов классической молекулярной динамики, описанными выше. Затем проводили исследование свободной энергии взаимодействия ДНК с белковой подложкой методом термодинамического интегрирования (TI). Методика проведения TI подробно описана в работе [24]. Рассчитывалась динамика поведения ДНК в растворе и в комплексе с белковой подложкой. В обоих случаях было выбрано 52 точки при переходе от полного взаимодействия ДНК с окружением до отсутствия взаимодействия. Каждая точка рассчитывалась в течение 30 нс.

Для определения термодинамических характеристик связывания ДНК с Dps наряду с методом TI использовался также метод поиска линейной энергии взаимодействия [29]. Для нахождения важных динамических характеристик белков и ДНК использовался метод главных компонент [30]. Анализ результатов и визуализацию проводили с помощью оригинальных модулей, а также средствами программ Gromacs и VMD.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование динамики адсорбции длинноцепочечных ДНК на поверхность сформированных двумерных кристаллов белка Dps показало, что в процессе адсорбции происходит подстраивание конформации ДНК под локальные особенности белковой подложки. Линейная ДНК, помещенная в ячейку с подложкой, начинает при этом изгибаться. Основное влияние на конформационные изменения ДНК оказывают N-концевые остатки лизина (LYS). Подложка, состоящая из 70 молекул Dps, содержит 10080 остатков LYS, из которых к N-концевым регионам (с 1-го по 20-й остаток каждого мономера Dps) относятся 2520. На рис. 1 показаны конформации ДНК после 0.6 мкс расчета. Стрелками на рис. 1в указаны места взаимодействия ДНК с остатками лизина N-концов, благодаря которым ДНК связывается с подложкой. Механизм адсорбции ДНК на поверхности двумерного кристалла зависит от его локальных свойств и главным образом определяется взаимным расположением N-концевых участков белковых молекул. Также играет роль положение ДНК относительно главных направлений кристалла. Во всех изученных системах нить ДНК распределялись на поверхности кристаллов неупорядоченно, образуя изгибы в процессе укладки.

В процессе адсорбции на белковую подложку Dps нить ДНК испытывает значительные флуктуации. Основные флуктуации, вызывающие изгибание нитей ДНК, приходятся на концы олигонуклеотидов (рис. 2а). На рис. 2б приведены временные зависимости числа контактов между атомами ДНК и остатков лизина. Под контактами подразумевались сближения атомов на расстояние менее 0.6 нм. Остатки лизина были распределены на группы по номеру в первичной последовательности белка Dps. В одной субединице белка содержится 12 остатков лизина. Соответственно, для всей подложки были выделены 12 групп по 840 остатков в каждой. Как видно из рис. 2, связывание ДНК происходит на уровне N-концевых остатков LYS 5, 8 и 10. Участие в связывании ДНК с кристаллом принимают также экспонированные наружу аминокислотные остатки LYS 27, 101, 105, 119 и 134. Кривые, соответствующие LYS 26, 48, 140, 157, не обозначены, так как число контактов между ними и ДНК близко к нулю.

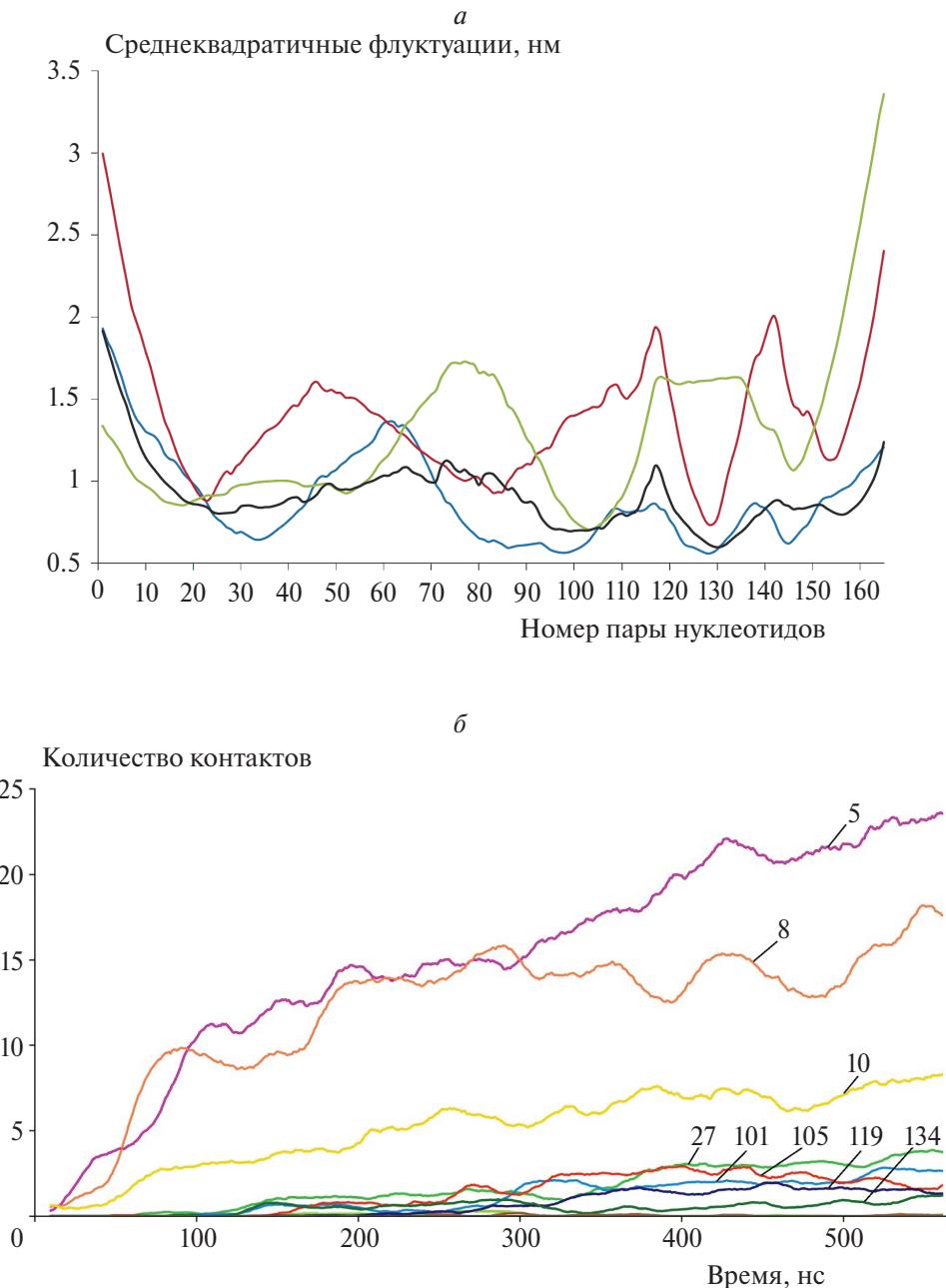


**Рис. 1.** Двумерный однослойный кристалл белка Dps, на котором адсорбированы молекулы ДНК (траектория движения рассчитывается на временном участке 0.6 мкс): *а*, *б* – вид сверху слоя при разной ориентации молекул ДНК, *в* – вид сбоку. Молекулы ДНК показаны синими тяжами, N-концевые остатки лизина – красными бусинами. Стрелками указаны места связывания ДНК N-концами белка. Молекулы воды не показаны.

Как показано в экспериментальных исследованиях, аффинность связывания ДНК с белком Dps низка относительно ряда других важных связывающих ДНК белков *E. coli* (nucleoid-associated proteins (NAPs)). Белки NAP структурируют и стабилизируют ДНК, оказывают влияние на метаболические процессы в клетке, играют важную роль в реакции на стресс, вирулентности и взаимодействии с клетками-хозяевами. К таким белкам относятся изогнутые связывающие ДНК белки типов А и В (curved DNA-binding protein (CbpA, CbpB)), фактор стимуляции инверсии (factor for inversion stimulation (Fis)), гистоноподобный нуклеоид-структуррирующий белок (histone-like nucleoid structuring protein (H-NS)), низкомолекулярный U-белок (nucleoid protein (HU)) и другие белки. Аффинность связывания этих белков с ДНК убывает в следующем порядке: HU > IHF > CbpB > Fis > H-NS > CbpA > Dps [31]. При этом важно учитывать, что на участках ДНК обычно специфичными являются только один или несколько сайтов связывания для того или

иного белка, в то время как остальные сайты связывания неспецифичны, и аффинность связывания с ними ниже.

Аффинность связывания разных белков с неспецифичными участками ДНК примерно совпадает. Для белка Dps общепринята точка зрения о том, что вся ДНК связывается им неспецифично, однако в работе [25] экспериментально показано, что геномная ДНК бактерии *E. coli* связывается с Dps неслучайным образом. Что касается энергетических характеристик связывания ДНК с белками, то известные экспериментальные данные говорят о том, что значения свободной энергии связывания белков со специфичными участками ДНК лежат в пределах  $-5 \div -12$  кДж/моль на пару нуклеотидов, в то время как энергия связывания с неспецифическими участками примерно в три раза меньше [32]. На аффинность оказывают влияние параметры среды: концентрация ионов, ионная сила раствора, pH. В работе [24] в расчетах с помощью крупнозернистых моделей взаимодействия ДНК-Dps было показано, что ионная кон-

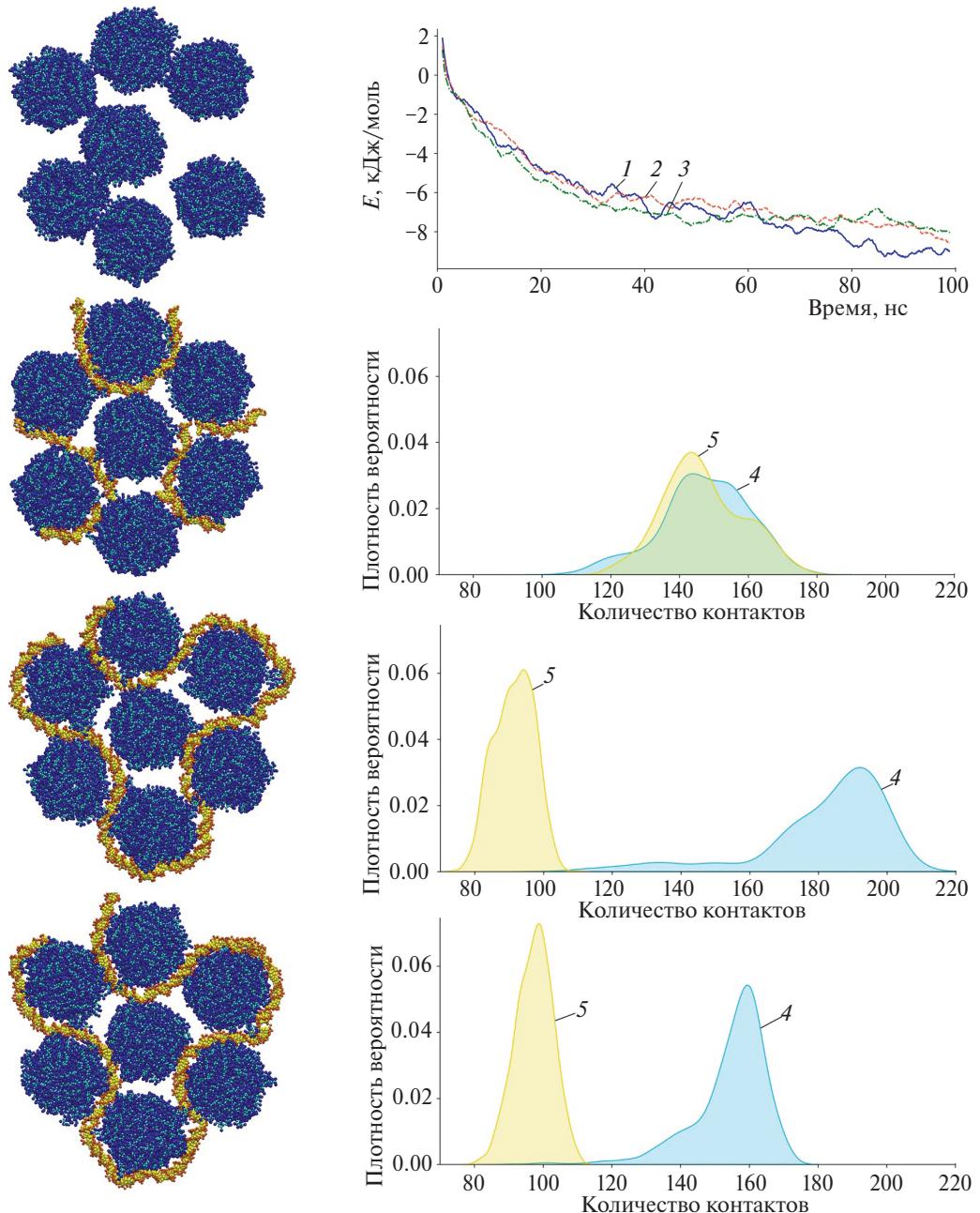


**Рис. 2.** *a* – Среднеквадратичные флюктуации атомов в четырёх идентичных молекулах ДНК длиной 165 п.н. M165 (каждой из молекул соответствует одна из кривых) в процессе адсорбции на различные участки 2D кристалла Dps. По оси абсцисс указаны номера пар нуклеотидов, начиная от 5'-конца ДНК; *б* – среднее количество контактов между атомами ДНК (в расчете на 100 п.н. ДНК) и остатков лизина. Числа – номера остатков лизина в первичной последовательности белка Dps.

центрация оказывает видимый эффект на свободную энергию взаимодействия. Поэтому здесь мы сосредоточились на изучении возможностей связывания ДНК различного состава в наиболее благоприятных по ионному составу системах.

Как показали расчеты, связывание молекулами белка Dps молекул ДНК позволяет нанокристаллам Dps сохранять упорядоченность в случае ги-

стоноподобных комплексов (рис. 3, слева). Нити ДНК разной длины и состава – девять молекул L24, две молекулы M165 и одна молекула YHIS330 – оказывают одинаковое влияние на эволюцию кристалла, не позволяя молекулам Dps смещаться. Линейная энергия взаимодействия, найденная как разница потенциальных энергий взаимодействия ДНК в комплексе с белком и



**Рис. 3.** Слева – структура нанокристаллов, состоящих из семи молекул белка Dps; сверху вниз: без ДНК, в присутствии ДНК длиной 24 п.н. (L24), 165 п.н. (M165) и 330 п.н. (YHIS330). Справа вверху – зависимость изменения средней энергии взаимодействия ДНК-Dps от времени для ДНК L24 (1), M165 (2) и YHIS330 (3), рассчитанная на 1 п.н. Ниже справа – распределения вероятностей для среднего количества контактов между атомами ДНК и N-концевыми остатками лизина (4), остальными остатками лизина (5), в расчете на 100 п.н. ДНК, соответствующие структурам слева.

ДНК в растворе (коэффициенты, приведенные в работе [29], взяты равными 0.5), показывает, что молекулам ДНК всех рассмотренных типов выгодно находиться внутри нанокристаллов (рис. 3, график справа вверху) при температуре 300 К. Значения свободной энергии связывания ДНК–белок (в расчете на одну пару нуклеотидов ДНК) близки и составляют  $\Delta\Delta G(L24) = -(8.93 \pm 0.25)$

кДж/моль,  $\Delta\Delta G(M165) = -(7.81 \pm 0.32)$  кДж/моль,  $\Delta\Delta G(YHIS330) = -(7.51 \pm 0.34)$  кДж/моль. Наблюдается небольшое уменьшение по абсолютному значению  $\Delta\Delta G$  при увеличении длины ДНК. Следует отметить, что основной вклад в межмолекулярные взаимодействия в крупнозернистых моделях вносят ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Отношения вкладов энергии Ван-дер-Ваальса

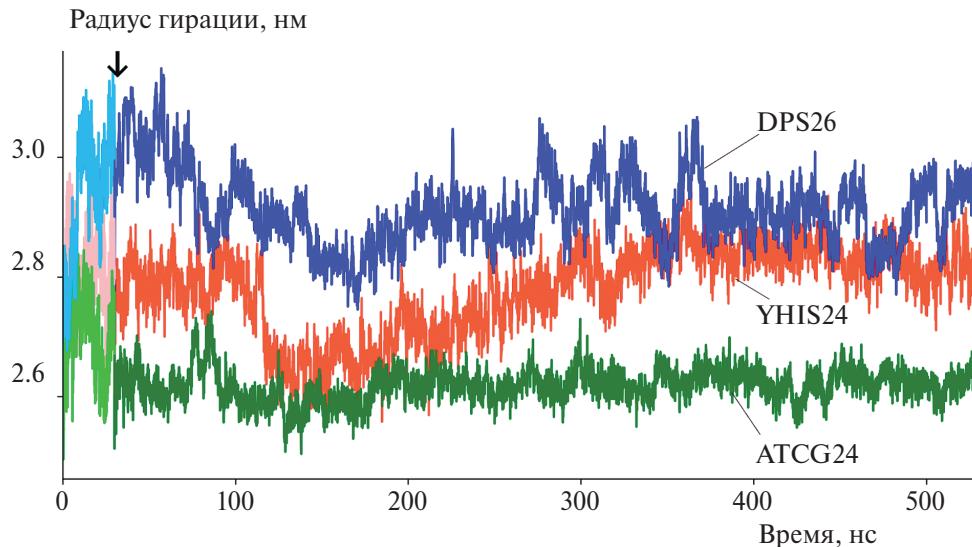


Рис. 4. Изменение радиусов гиляции ДНК в зависимости от времени в воде и на двумерной белковой подложке для молекул ДНК DPS26 (26 п.н.), ATCG24 (24 п.н.) и YHIS24 (24 п.н.). Стрелкой вверху указан момент времени перехода от водного окружения к белковой подложке.

к энергии электростатического взаимодействия ДНК с другими молекулами составляют  $E_{vdW}/E_{el} \approx 110-130$ . Известно, что силы Ван-дер-Ваальса определяют в первую очередь аффинность связывания ДНК, но не селективность [33]. Нить ДНК всех типов (включая короткоцепочечные, в начальный момент времени линейные) в изучаемых нанокристаллах изгибалась, огибая молекулу белка. Обнаружено, что в случае короткоцепочечных ДНК N-концевые аминокислотные остатки лизина (LYS 5, 8 и 10) и остальные остатки лизина в равной степени участвуют в связывании ДНК с белком. В то время как для длинноцепочечных ДНК количество контактов между LYS 5, 8 и 10 с ДНК в 1.5–2 раза выше, чем между другими остатками лизина.

В расчетах адсорбции двуцепочечных олигонуклеотидов (24–26 п.н.) показано, что разные участки ДНК ведут себя неодинаково – как в воде, так и на 2Dподложке белка Dps. Радиусы гиляции изначально линейных коротких ДНК изменяются (рис. 4) в обоих случаях. На рис. 4 до стрелки показаны радиусы гиляции ДНК в воде и дальнейшее их изменение (после стрелки) радиусов гиляции при адсорбции ДНК на подложку. Методом классической молекулярной динамики проведены расчеты для получения отрелаксированной структуры олигонуклеотида в воде и комплексов ДНК с подложкой. Дальнейшие расчеты методом термодинамического интегрирования выявили различия в свободных энергиях гидратации и связы-

вания, приходящихся на 1 п.н. для изученных последовательностей ДНК (табл. 1). Свободные энергии гидратации находятся в согласии с литературными данными [34] и близки для ДНК разных типов. Что касается взаимодействий молекул ДНК с белком, то для всех ДНК благоприятным оказывается положение на подложке. Наиболее благоприятным является связывание участка YHIS24 геномной ДНК бактерии *E. coli*, отмеченного в работе [25] в качестве специфичного.

## 5. ВЫВОДЫ

1. Расчеты, проведенные методом классической молекулярной динамики в крупнозернистом приближении, показывают, что длинноцепочечные молекулы ДНК адсорбируются на сформированные кристаллы Dps неравномерно. Механизм адсорбции зависит от локальных свойств кристалла (область N-концов, область остава) и рельефа поверхности белкового кристалла.

2. Сокристаллизация ДНК с Dps способствует образованию симметричных форм в нанокристаллах. Молекула ДНК, вне зависимости от начальной конформации, начинает огибать молекулы Dps, образуя гистоноподобные комплексы. Линейная энергия взаимодействия показывает, что аффинность короткоцепочечных ДНК больше.

3. Расчеты олигонуклеотидов (24–26 п.н.) выявляют конформационную неоднородность разных по составу участков ДНК на белковой под-

**Таблица 1. Свободные энергии гидратации ДНК ( $\Delta G_H$ ) и связывания ДНК с белковой подложкой ( $\Delta\Delta G$ ) в расчете на одну пару нуклеотидов (в кДж/моль)**

Модель ДНК	$\Delta G_H$	$\Delta\Delta G$
DPS26	$-155 \pm 0.79$	$-9.17 \pm 0.01$
YHIS24	$-154 \pm 0.50$	$-9.88 \pm 0.11$
ATCG24	$-154 \pm 0.55$	$-7.76 \pm 0.05$

ложке. Свободная энергия взаимодействия на одну пару нуклеотидов, найденная методом термодинамического интегрирования, лежит в пределах  $\Delta\Delta G \sim -7 \div -10$  кДж/моль. Аффинность больше у участка геномной ДНК, обладающего, согласно литературным данным, большей специфичностью к белку Dps.

Расчеты проведены на высокопроизводительной вычислительной системе МВС-10П Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МСЦ РАН).

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования Российской Федерации (темы № 122040400089-6 и № 122040800164-6).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткаченко А.Г. Молекулярные механизмы стрессорных ответов у микроорганизмов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012.
2. Amemiya H.M., Schroeder J., Freddolino P.L. // Transcription. 2021. V. 12. № 4. P. 182. <https://doi.org/10.1080/21541264.2021.1973865>
3. Minsky A., Shimon I., Frenkel-Krispin D. // Nat. Rev. Mol. Cell. Biol. 2002. V. 3. № 1. P. 50. <https://doi.org/10.1038/nrm700>
4. Loiko N., Danilova Y., Moiseenko A. et al. // PLoS One. 2020. V. 15(10). № e0231562. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231562>
5. Крупянский Ю.Ф. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 60. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030079>
6. Крупянский Ю.Ф., Коваленко В.В., Лойко Н.Г. и др. // Биофизика. 2022. Т. 67. № 4. С. 638. <https://doi.org/10.31857/S0006302922040020>
7. Almirón M., Link A.J., Furlong D., Kolter R. // Genes Dev. 1992. V. 612. P. 2646. <https://doi.org/10.1101/gad.6.12b.2646>
8. Karas V.O., Westerlaken I., Meyer A.S. // J. Bacteriol. 2015. V. 197. № 19. P. 3206. <https://doi.org/10.1128/jb.00650-15>
9. Orban K., Finkel S.E. // J. Bacteriol. 2022. V. 204. № e00036-22. <https://doi.org/10.1128/jb.00036-22>
10. Grant R.A., Filman D.J., Finkel S.E. et al. // Nat. Struct. Biol. 1998. № 5. P. 294. <https://doi.org/10.1038/nsb0498-294>
11. Frenkel-Krispin D., Minsky A. // J. Struct. Biol. 2006. V. 156. P. 311. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2006.05.014>
12. Лойко Н.Г., Сузина Н.Е., Соина В.С. и др. // Микробиология. 2017. Т. 86. № 6. С. 703. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35516020>
13. Kovalenko V., Popov A., Santoni G. et al. // Acta Cryst. 2020. V. F76. P. 568. <https://doi.org/10.1107/S2053230X20012571>
14. Синицын Д.О., Лойко Н.Г., Гуларян С.К. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 59. <https://doi.org/10.1134%2FS1990793117050128>
15. Moiseenko A., Loiko N., Tereshkina K. et al. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2019. V. 517 № 3. P. 463. <https://doi.org/10.1016%2Fj.bbrc.2019.07.103>
16. Ceci P., Cellai S., Falvo E. et al. // Nucleic Acids Res. 2004. V. 32(19). P. 5935. <https://doi.org/10.1093/nar/gkh915>
17. Minsky A., Wolf S.G., Frenkel D. et al. // Nature. 1999. V. 400. P. 83. <https://doi.org/10.1038/21918>
18. Tereshkin E.V., Tereshkina K.B., Krupyanskii Y.F. // JPCS. 2021. V. 2056 (1). № 012016. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2056/1/012016>
19. Loiko N.G., Tereshkin E.V., Kovalenko V.V. et al. // Microbiology. 2023. V. 92 (1). P. S78. <https://doi.org/10.1134/S0026261723603640>
20. Tereshkin E., Tereshkina K., Loiko N. et al. // J. Biomol. Struct. Dyn. 2018. V. 37. P. 2600. <https://doi.org/10.1080/07391102.2018.1492458>
21. Терешкин Э.В., Терешкина К.Б., Коваленко В.В. и др. // Хим. физика. 2019. V. 38. № 40. С. 48. <https://doi.org/10.1134/S199079311905021X>
22. Терешкин Э.В., Терешкина К.Б., Лойко Н.Г. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 30. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23050138>
23. Uusitalo J.J., Ing'olfsson H.I., Akhshi P. et al. // JCTC. 2015. V. 11. № 8. P. 3932. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00286>
24. Tereshkin E.V., Tereshkina K.B., Krupyanskii Y.F. // Supercomput. Front. Innov. 2022. V. 9. № 2. P. 33. <https://doi.org/10.14529/jsfi220203>
25. Antipov S.S., Tutukina M.N., Preobrazhenskaya E.V. et al. // PLoS One. 2017. V. 12. № e0182800. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0182800>
26. Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., Lindahl E. // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 435. <https://doi.org/10.1021/ct700301q>
27. Hadley K.R., McCabe C. // Mol. Simul. 2012. V. 38. P. 671. <https://doi.org/10.1080/08927022.2012.671942>
28. Bussi G., Donadio D., Parrinello M. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126(1). № 014101. <https://doi.org/10.1063/1.2408420>

29. *Aqvist J., Marelius J.* // Comb. Chem. High Throughput Screening. 2001. V. 4. P. 613.  
<https://doi.org/10.2174/1386207013330661>
30. *Amadei A., Linszen A.B., Berendsen H.J.* // Proteins. 1993. V. 17. № 4. P. 412.  
<https://doi.org/10.1002/prot.340170408>
31. *Azam T.A., Ishihama A.* // J. Biol. Chem. 1999. V. 274(46). P. 33105.  
<https://doi.org/10.1074/jbc.274.46.33105>
32. *Jen-Jacobson L.* // Biopolymers. 1997. V. 44. P. 153.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0282\(199744;2<153::AID BIP4>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0282(199744;2<153::AID BIP4>3.0.CO;2-U)
33. *Anashkina A.A.* // Biophys Rev. 2023. V. 15. P. 1007.  
<https://doi.org/10.1007/s12551-023-01137-7>
34. *Miller J.L., Kollman P.A.* // Phys. Chem. 1996. V. 100. № 20. P. 8587.  
<https://doi.org/10.1021/jp9605358>

# PECULIARITIES OF DNA BINDING TO TWO-DIMENSIONAL CRYSTALS OF BACTERIAL PROTEIN DPS FROM *Escherichia coli* BASED ON MOLECULAR DYNAMICS DATA

E. V. Tereshkin<sup>1\*</sup>, K. B. Tereshkina<sup>1</sup>, N. G. Loiko<sup>2</sup>, V. V. Kovalenko<sup>1</sup>, Y. F. Krupyanskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Federal Research Centre “Fundamentals of Biotechnology” of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*\*E-mail: ramm@mail.ru*

In this work, using coarse-grained molecular modeling methods, the interactions of DNA-binding protein from starved cells (Dps) of the bacterium *Escherichia coli* with DNA sections of various lengths and composition were investigated. The binding features in two-dimensional crystals of the Dps protein were studied. Using free energy search methods – thermodynamic integration and linear interaction energy – the most favorable conditions for the binding of DNA and Dps were determined.

**Keywords:** molecular dynamics, thermodynamic integration, linear interaction energy, Dps-DNA interactions, all-atom models, coarse-grained models, *Escherichia coli*.

## REFERENCES

1. A.G. Tkachenko. Molecular Mechanisms of Stress Responses in Microorganisms. Yekaterinburg: Ural Branch of RAS (2012). [in Russian].
2. H.M. Amemiya, J. Schroeder, P.L. Freddolino. Transcription **12**, 182 (2021).  
<https://doi.org/10.1080/21541264.2021.1973865>
3. A. Minsky, E. Shimoni, D. Frenkel-Krispin. Nat Rev Mol Cell Biol. **3**, 50 (2002).  
<https://doi.org/10.1038/nrm700>
4. N. Loiko, Y. Danilova, A. Moiseenko et al. PLoS One **15**, e0231562 (2020).  
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231562>
5. Y.F. Krupyanskii. Russian Journal of Physical Chemistry B. **15**, 326 (2021).  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21030079>
6. Y.F. Krupyanskii, V.V. Kovalenko, N.G. Loiko et al. Biophysics **67**(4), 638 (2022).  
<https://doi.org/10.31857/S0006302922040020>
7. M. Almirón, A. J. Link, D. Furlong, R. Kolter. Genes Dev. **6**12, 2646 (1992).  
<https://doi.org/10.1101/gad.6.12b.2646>
8. V.O. Karas, I. Westerlaken, A.S. Meyer. J. Bacteriol. **197**, 3206 (2015).  
<https://doi.org/10.1128/jb.00650-15>
9. K. Orban, S.E. Finkel. J. Bacteriol. **204**, e00036-22 (2022).  
<https://doi.org/10.1128/jb.00036-22>
10. R.A. Grant, D.J. Filman, S.E. Finkel et al. Nat. Struct. Biol. **5**, 294 (1998).  
<https://doi.org/10.1038/nsb0498-294>
11. D. Frenkel-Krispin and A. Minsky. J. Struct. Biol. **156**, 311 (2006).  
<https://doi.org/10.1016/j.jsb.2006.05.014>
12. N.G. Loiko, N.E. Suzina, V.S. Soina et al. Microbiology **86**, 714 (2017).  
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35516020>
13. V. Kovalenko, A. Popov, G. Santoni et al. Acta Cryst. **F76**, 568 (2020).  
<https://doi.org/10.1107/S2053230X20012571>
14. D.O. Sinitsyn, N.G. Loiko, S.K. Gulyaryan et al. Russian Journal of Physical Chemistry B. **11**, 833 (2017).  
<https://doi.org/10.1134%2FS1990793117050128>
15. A. Moiseenko, N. Loiko, K. Tereshkina et al. Biochemical and Biophysical Research Communications **517**, 463 (2019).  
<https://doi.org/10.1016%2Fj.bbrc.2019.07.103>
16. P. Ceci, S. Cellai, E. Falvo et al. Nucleic Acids Res. **32**(19), 5935 (2004).  
<https://doi.org/10.1093/nar/gkh915>
17. A. Minsky, S. G. Wolf, D. Frenkel et al. Nature **400**, 83 (1999).  
<https://doi.org/10.1038/21918>
18. E.V. Tereshkin, K.B. Tereshkina and Y.F. Krupyanskii. JPCS **2056**(1), 012016 (2021).  
<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/2056/1/012016>
19. N.G. Loiko, E.V. Tereshkin, V.V. Kovalenko et al. Microbiology **92**(1), S78 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S0026261723603640>
20. E. Tereshkin, K. Tereshkina, N. Loiko et al. J Biomol Struct Dyn. **37**, 2600 (2018).  
<http://dx.doi.org/10.1080/07391102.2018.1492458>
21. E.V. Tereshkin, K.B. Tereshkina, V.V. Kovalenko et al. Russian Journal of Physical Chemistry B. **13**(5), 769 (2019).  
<http://dx.doi.org/10.1134/S199079311905021X>
22. E. Tereshkin, K. Tereshkina, N. Loiko et al. Russian Journal of Physical Chemistry B. **17**, 608 (2023).  
<http://dx.doi.org/10.1134/S1990793123030132>
23. J.J. Uusitalo, H.I. Ing’olfsson, P. Akhshi, et al., Journal of chemical theory and computation **11**, 3932 (2015).  
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00286>
24. E.V. Tereshkin, K.B. Tereshkina, Y.F. Krupyanskii. Supercomputing Frontiers and Innovations **9**, 33 (2022).  
<https://doi.org/10.14529/jfsi220203>

25. S.S. Antipov, M.N. Tutukina, E.V. Preobrazhenskaya. et al., PLoS One **12**, e0182800 (2017).  
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0182800>
26. B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, E. Lindahl. Theory Comput. **4**, 435 (2008).  
<https://doi.org/10.1021/ct700301q>
27. K.R. Hadley, C. McCabe. Mol. Simul. **38**, 671 (2012).  
<https://doi.org/10.1080/08927022.2012.671942>
28. G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello. J Chem Phys. **126**(1), 014101 (2007).  
<https://doi.org/10.1063/1.2408420>.
29. J. Aqvist, J. Marelius. Comb. Chem. High Throughput Screening. **4**, 613 (2001).  
<https://doi.org/10.2174/1386207013330661>
30. A. Amadei, A.B. Linssen, H.J. Berendsen. Proteins. **17**(4), 412 (1993).  
<https://doi.org/10.1002/prot.340170408>
31. T.A. Azam, A. Ishihama. J Biol Chem. **274**(46), 33105 (1999).  
<https://doi.org/10.1074/jbc.274.46.33105>.
32. L. Jen-Jacobson. Biopolymers. **44**, 153 (1997).  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0282\(199744:2<153::AID-BIP4>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0282(199744:2<153::AID-BIP4>3.0.CO;2-U)
33. A.A. Anashkina. Biophys Rev. **15**, 1007 (2023).  
<https://doi.org/10.1007/s12551-023-01137-7>
34. J.L. Miller, P.A. Kollman. Physical Chemistry **100**(20), 8587 (1996).  
<https://doi.org/10.1021/jp9605358>

## МАГНИТНЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФИТА – СОРБЕНТЫ КАНЦЕРОГЕННОГО СОЕДИНЕНИЯ $K_2Cr_2O_7$ ,

© 2024 г. Е. А. Еремина<sup>1\*</sup>, А. А. Добровольский<sup>1</sup>, И. А. Лемеш<sup>1</sup>,  
А. В. Каплин<sup>1,2</sup>, А. В. Григорьева<sup>1</sup>, Е. А. Гудилин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова

Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: ea\_er@mail.ru

Поступила в редакцию 25.10.2023;

после доработки 25.11.2023;

принята в печать 20.12.2023

Изучена зависимость сорбции дихромата калия аэрогелями на основе восстановленного оксида графита и суперпарамагнитных наночастиц оксида железа ( $rGO \cdot Fe_3O_4$ ) от массы сорбента, pH среды и температуры. Показано, что для увеличения сорбции дихромата калия магнитным аэрогелем  $rGO \cdot Fe_3O_4$  процесс лучше проводить при комнатной температуре в средах со значениями pH < 5. Полученные результаты свидетельствуют о том, что аэрогели состава  $rGO \cdot Fe_3O_4$  могут быть использованы в качестве экологически безопасных сорбентов для очистки воды от канцерогенного вещества дихромата калия. Предложенные материалы после окончания процесса сорбции могут быть полностью удалены из реакционной среды при помощи внешнего магнитного поля. Тем самым предотвращается их действие в качестве загрязняющих веществ. Важно отметить, что описанные 3D-структуры на основе оксида графита и наночастиц суперпарамагнитного оксида железа  $Fe_3O_4$  имеют практическое значение для очистки сточных вод предприятий, где применяют окислительный способ освобождения от примесей фенолов, крезолов, циансодержащих веществ с использованием дихромата калия и серной кислоты.

**Ключевые слова:** восстановленный оксид графита, магнитные наночастицы, сорбция, дихромат калия.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24120099

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Ухудшение экологической обстановки окружающей среды стало причиной поиска новых способов очистки воды. Перспективными материалами для решения этой проблемы могут быть материалы на основе оксида графита [1].

Оксид графита (GO) – соединение углерода и кислорода нерегулярного состава, впервые синтезированное более 160 лет назад, получается при воздействии на графит сильных окислителей [2]. При этом частично разрушаются  $\pi$ -связи между отдельными слоями графита, и на поверхности углеродсодержащих слоев образуются различные функциональные кислородные группы ( $C=O$ ,  $C-OH$ ,  $C-O-C$ ,  $CO-OH$ ), что сопровождается уменьшением проводимости и возникновением гидрофильных свойств [3, 4]. В водных дисперсиях слои оксида графита заряжены отрицательно, что

позволяет материалу сорбировать катионы металлов, вступая с ними в электростатическое взаимодействие [5].

Восстановленный оксид графита (rGO) – продукт частичного восстановления GO, при котором происходит значительное восстановление кислородсодержащих групп, что способствует увеличению проводимости и делает материал гидрофобным. Таким образом, контролируя условия синтеза производных графена, можно управлять гидрофобными свойствами конечного углеродсодержащего продукта, что позволит предотвратить сорбцию воды в процессе ее очистки.

При проведении восстановления GO происходит формирование гидро- и аэрогелей, трехмерных (3D) структур на основе rGO. Различие между гидро- и аэрогелями заключается в количестве воды, присутствующей в материале. Однако

чаще всего используют не сами гидро- и аэрогели, а их производные, модифицированные различными металлами или оксидами [6].

Все методы получения 3D структур на основе графена можно разделить на две группы. В первой применяется химическое восстановление GO, во второй – гидротермальный метод. Для химического восстановления могут быть использованы различные восстановители:  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ , аскорбиновая кислота (AA), HI и гидрохинон [6]. Наиболее часто для восстановления используют аскорбиновую кислоту, так как это вещество не оказывает неблагоприятного влияния на окружающую среду, и при ее использовании не наблюдается выделение газообразных продуктов, разрушающих структуру гидро- и аэрогелей. Для получения аэрогеля из гидрогеля используют вакуумную сушку [7].

В литературе описаны способы получения композитов на основе графена и наночастиц благородных металлов [8, 9], а также способы создания магнитных композитов. Введение в 3D-структуру оксида графита наночастиц благородных металлов позволяет сочетать процесс сорбции с фототермическим разрушением молекул загрязнителя за счет каталитической активности наночастиц золота.

При использовании сорбентов на основе графеновых 3Dматериалов возникает проблема полного удаления загрязненного примесями сорбента, иначе он сам становится загрязнителем с высокой концентрацией опасных веществ. Введение в пористую структуру 3Dматериалов на основе оксида графита магнитных наночастиц, например  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , позволит удалять сорбент из раствора при помощи внешнего магнитного поля. Кроме того, наночастицы оксида железа являются дополнительными активными центрами, которые будут способствовать лучшему захвату загрязняющих веществ из раствора. Композитные материалы на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и rGO могут быть получены двумя способами. Первым способом независимо получают суспензию rGO и наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , после чего их смешивают и проводят ультразвуковую обработку суспензии, приводящую к получению композита. Второй способ: к суспензии rGO добавляют одну или две соли железа. Образование наночастиц происходит непосредственно в растворе при получении композитов [10, 11].

В литературе описано применение композитов на основе оксида графита и наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  для сорбции Родамина Б. Исследуемые материалы состава  $\text{GO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  показали высокую способность к поглощению Родамина Б, максимальное значение сорбции вещества составило 99.6% от загруженного количества. Также были проведены исследования по изучению сорбции метиленового синего. Степень поглощения красителя возрастала с увеличением массы GO, а также с увеличением pH среды, достигая 99% при pH = 9 [12–17].

Магнитные композиты на основе оксида графита были использованы для удаления из растворов ионов различных металлов, например  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  [18–21], и продемонстрировали наилучшую сорбционную способность среди других материалов, применяющихся для очистки. Представленные данные свидетельствуют о том, что подобные материалы могут с успехом применяться в качестве сорбентов не только в лабораторных условиях, но и на практике.

Цель настоящего исследования – создание аэрогелей на основе восстановленного оксида графита и суперпарамагнитных наночастиц оксида железа состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и изучение их сорбционных свойств по отношению к дихромату калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , являющемуся канцерогенным веществом. В работе проведено сравнение сорбционных свойств аэрогелей  $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  в зависимости от различных факторов – pH среды, массы сорбента и концентрации раствора анализируемого вещества.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реагенты

В качестве исходных реагентов использовали терморасширенный графит,  $\text{KMnO}_4$  марки “ч.д.а.”, концентрированную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  марки “х.ч.”,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  чистотой 85% марки “х.ч.”,  $\text{H}_2\text{O}_2$  чистотой 37%, дистиллированную  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  чистотой 95% (СОАО “Ферейн”), аскорбиновую кислоту  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  марки “ч.д.а.”,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  марки “ч.”,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  марки “ч.д.а.”,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  компании Riedel-de Haen (Germany) и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“АО Рехим”).

### Получение оксида графита

Оксид графита синтезировали по методике, описанной в работе [5], с использованием терморасширенного графита, перманганата калия, кон-

центрированных серных и фосфорных кислот. Для перевода соединений марганца в степень окисления “+2” использовали раствор щавелевой кислоты и перекись водорода. Полученную суспензию оксида графита подвергали многократному промыванию и центрифугированию до тех пор, пока значение pH надосадочной жидкости не составило 6–7.

Для определения концентрации водной суспензии оксида графита проводили взвешивание отобранных аликов. По результатам эксперимента концентрация GO в водной суспензии составила 2 мг/мл.

#### **Получение магнитных наночастиц оксида $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

Для получения наночастиц оксида железа состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  2.327 г соли  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 3.524 г соли  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворили в 10 мл дистиллированной воды, после чего добавили 200 мл водного раствора аммиака с концентрацией 4.84 мас.%. По мере добавления водного раствора аммиака наблюдали образование черного осадка, который притягивался к постоянному магниту. Образовавшийся осадок декантировали, промывали этиловым спиртом и высушивали в сушильном шкафу при температуре 120 °C.

#### **Приготовление аэрогеля композита на основе оксида графита и наночастиц $\text{GO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$**

К 40 мл раствора GO (2 мг/мл) добавляли 0.283 г аскорбиновой кислоты и 0.389 г полученных ранее наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Полученную суспензию трижды (по 5 мин) обрабатывали в ультразвуковой ванне, затем нагревали до 90 °C. Образовавшуюся пасту подвергли сушке на сублиматоре Labconco 7948 030 (USA) при давлении 0.7 мбар в температурном интервале от –20 до +20 °C. В результате получили светло-коричневый аэрогель, притягивающийся к постоянному магниту.

#### **Методы исследования**

Спектры оптического поглощения регистрировали на сканирующем спектрофотометре УФ-/видимого/ближнего ИК-диапазона Lambda 950 производства компании Perkin-Elmer (USA). Анализ электронной дифракции и детальное исследование микроструктуры проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB Omega с ка-

тодом LaB6 с ускоряющим напряжением 100 кВ (Carl Zeiss, Germany). При съемке электронной дифракции длина камеры составляла 265 мм; в качестве стандарта выступало металлическое золото. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра D/MAX 2500 компании Rigaku (Japan) с геометрией Брегга–Брентано с вращающимся анодом (излучение  $\text{Cu}(K_\alpha)$ ). Обработку полученных данных проводили с использованием стандартных пакетов программы WinXpow.

Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) проводили с помощью микроскопа InVia Reflex (Renishaw, Britain) в конфокальном режиме с использованием красного ( $\text{He}/\text{Ne}$ , длина волны – 632.8 нм) и зеленого лазеров ( $\text{Ar}$ , длина волны – 514.4 нм). Мощность фильтра нейтральной плотности для спектров КР – 100%. Время накопления сигнала – 10 с. Юстировку прибора проводили с использованием монокристаллических пластин кремния в качестве стандарта. Спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 100–3200  $\text{cm}^{-1}$ . Контроль мощности лазера проводили путем использования светопоглощающих фильтров на оптическом пути.

Магнитные измерения проводили на магнитометре типа “весы Фарадея”. Намагниченность образца измеряли при температуре  $T = 293$  К при нескольких значениях магнитного поля в процессе развертки поля от 0 до 15 000 Э, от 15 000 до –15 000 Э и от –15 000 до 15 000 Э (в режиме получения петли гистерезиса).

#### **ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Результаты рентгенофазового анализа всех образцов на основе графита и оксида железа представлены на рис. 1. Согласно этим результатам, рентгенограмма исходного графита значительно отличается от рентгенограммы GO. На рентгенограмме чистого графита присутствует интенсивный пик 002 при  $2\theta = 26.4^\circ$ , соответствующий межплоскостному расстоянию в 3.4 Å, который отсутствует у GO. У образца оксида графита появляется широкий пик при  $2\theta = 12.3^\circ$ , свидетельствующий об образовании дефектов и увеличении межплоскостного расстояния до 7.3 Å (рис. 1).

Синтезированные наночастицы состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  являются однофазными, положения пиков полностью совпадают с данными, приведенными в карточке C89-691 (PDF-2). На дифрактограмме

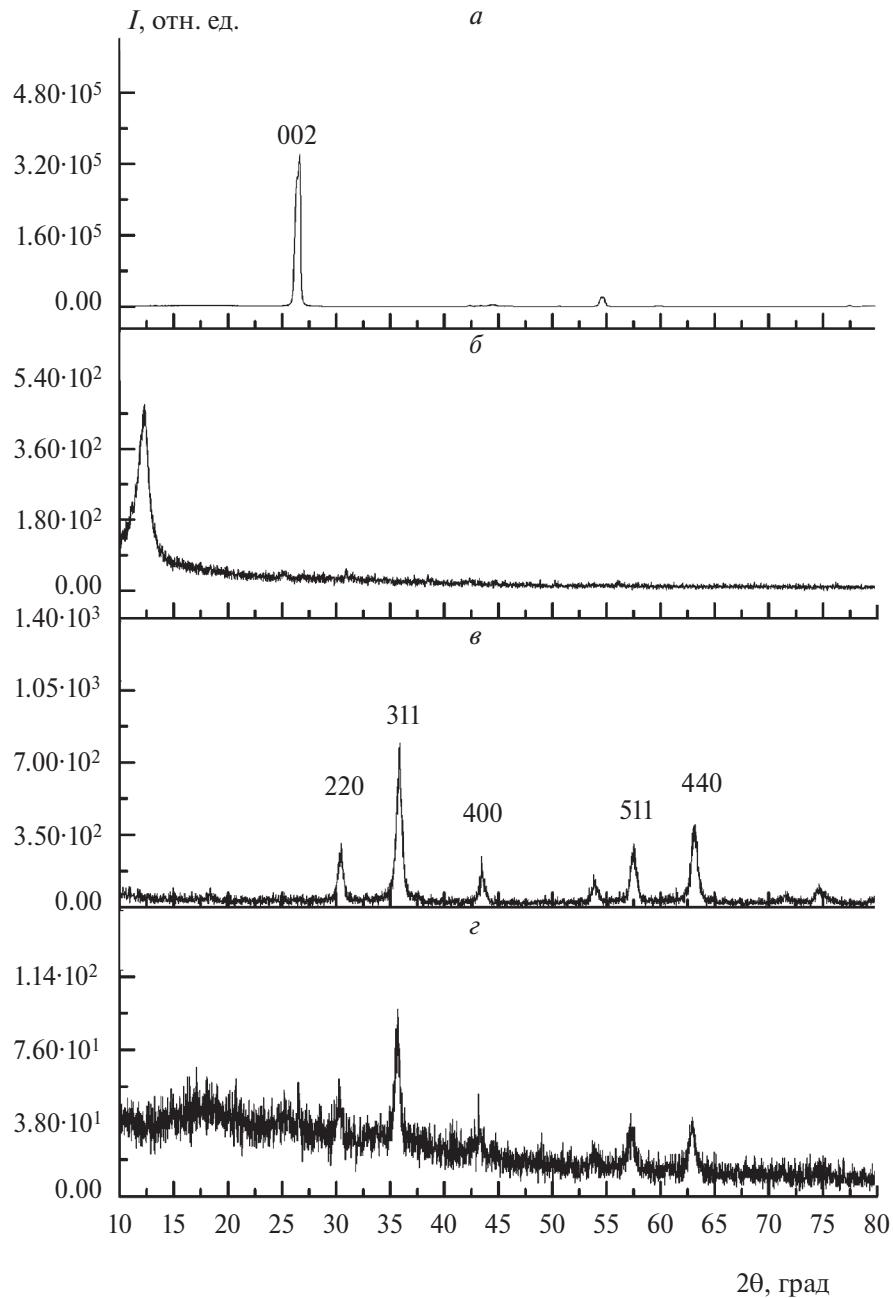


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа образцов, содержащих графит и наночастицы оксида железа: *a* — графит, *b* — GO, *c* — наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , *c* — аэрогель  $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ .

образца аэрогеля  $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  присутствуют пики, соответствующие оксиду  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , и наблюдается смещение максимума полосы оксида графита к углу  $2\theta = 17^\circ$ , что соответствует межплоскостному расстоянию в  $5.2 \text{ \AA}$ . Уменьшение межплоскостного расстояния свидетельствует о частичном восстановлении оксида графита и появлении восстановленной формы  $\text{rGO}$ .

Для спектра комбинационного рассеяния исходного графита характерно наличие G-полосы при  $1593 \text{ cm}^{-1}$ , относящейся к атомам углерода

в состоянии  $sp^2$ гибридизации. Отсутствие в спектре КР D-полосы при  $1340 \text{ nm}$ , характерной для атомов углерода в состоянии  $sp^3$ гибридизации, подтверждает чистоту исходного графита (рис. 2). В отличие от чистого графита для спектров КР образцов GO и  $\text{rGO}$  характерно наличие двух полос — D и G, свидетельствующих об окислении графита и появлении дефектов в структуре.

Из результатов спектроскопии комбинационного рассеяния видно, что для аэрогеля состава  $\text{GO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  полосы D и G находятся почти при тех

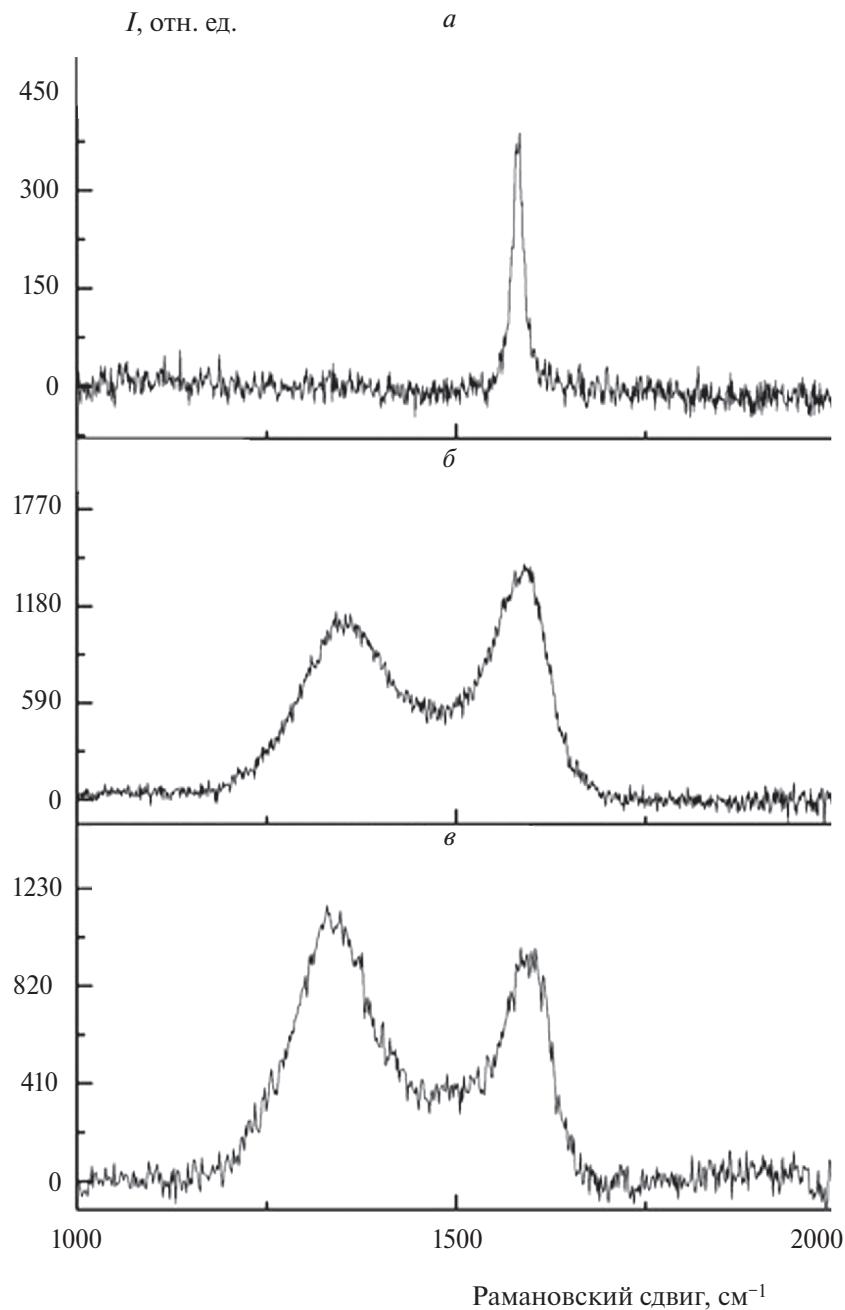


Рис. 2. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния: *a* – графит, *b* – GO, *в* – аэрогель rGO · Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

же значениях энергии сдвига, что и для чистого GO (рис. 2). Сравнение величин отношений интенсивностей  $I_D/I_G$  полос D и G, соответственно, показало, что полученный аэрогель rGO · Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> является более дефектной формой, чем чистый образец GO, что связано с введением в 3Dструктуру аэрогеля rGO наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

По результатам ПЭМ для полученных образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и аэрогеля rGO · Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> оценили распределения частиц по размерам в обоих образцах (рис. 3, 4). Обработку проводили при помощи

программы Adobe Photoshop CS5.1. Полученные распределения частиц по размерам аппроксимировали с помощью функции Гаусса (рис. 4). В полученном композите не произошло укрупнения частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, что свидетельствует об отсутствии агрегирования в процессе формирования аэрогеля.

Согласно результатам магнитных измерений, зависимость намагниченности насыщения  $M(H)$ , нормированной на массу образца, от поля для изученных образцов оксида железа и аэрогеля

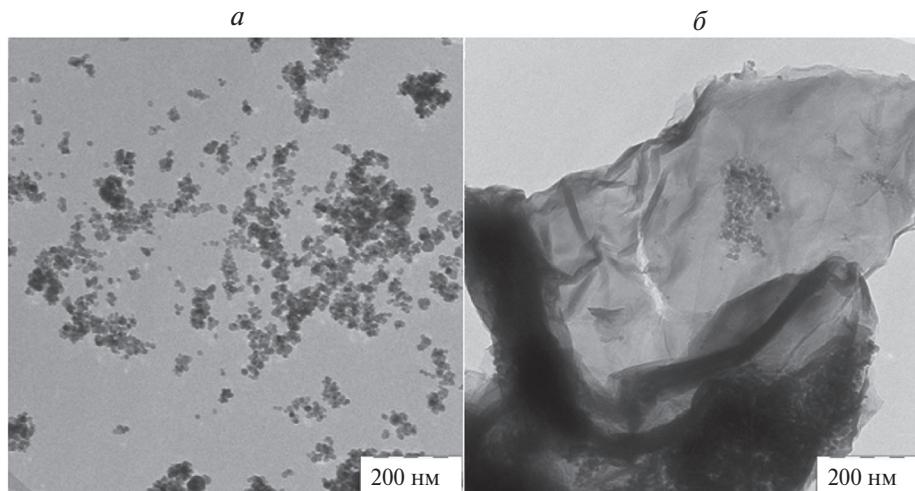


Рис. 3. Изображения ПЭМ для наночастиц исходного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (а) и в составе аэрогеля на основе оксида графита и оксида железа (б).

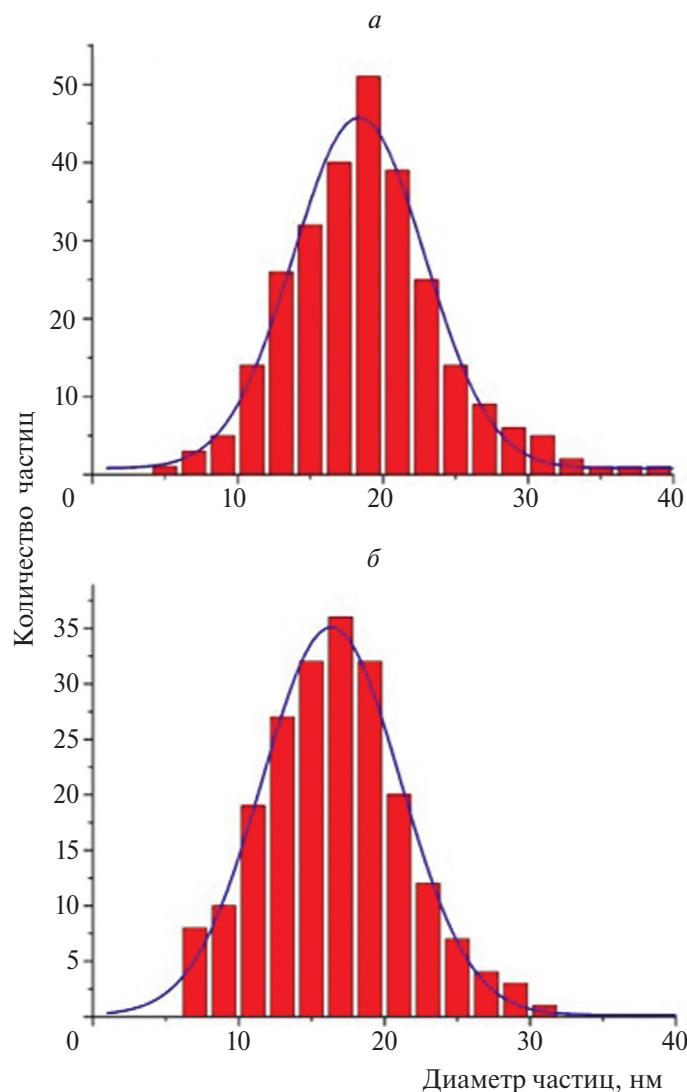


Рис. 4. Распределение наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  по размерам (столбики) в свободном виде (а) и в аэрогеле  $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  (б). Сплошные кривые – функция Гаусса распределения частиц по размерам. Средний размер частиц – 16.35 (а) и 18.36 нм (б).

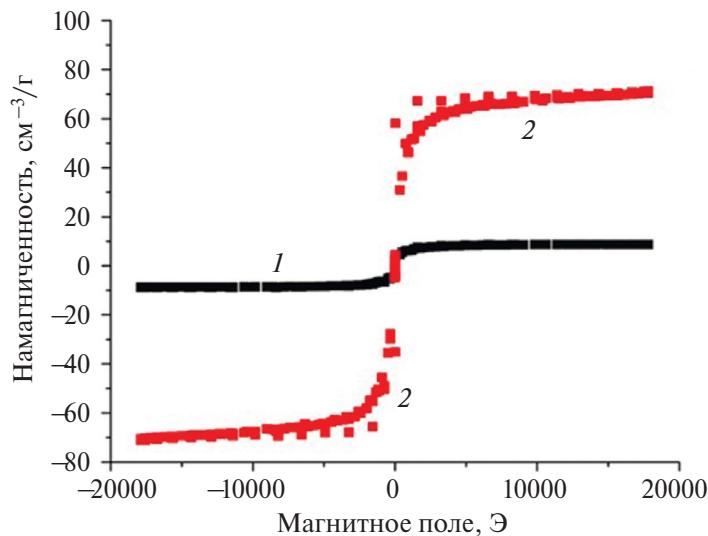


Рис. 5. Зависимости намагниченности насыщения, нормированной на массу образца, от магнитного поля для наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1) и аэрогеля состава  $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  (2).

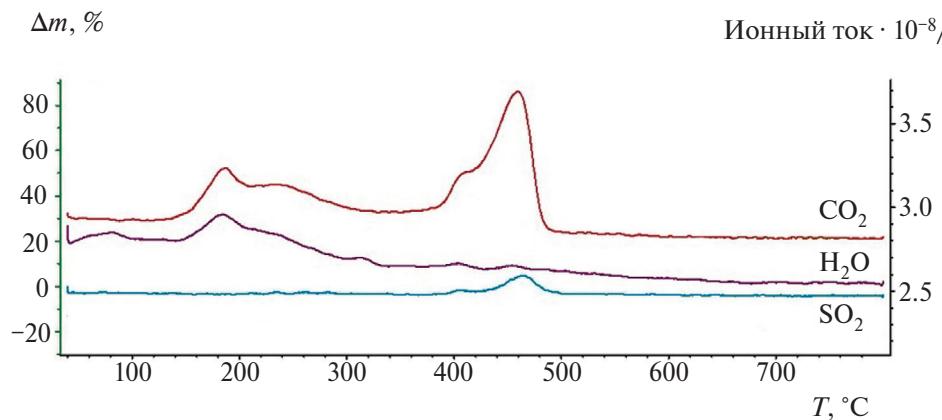


Рис. 6. Результаты термогравиметрического анализа аэрогеля состава  $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ .

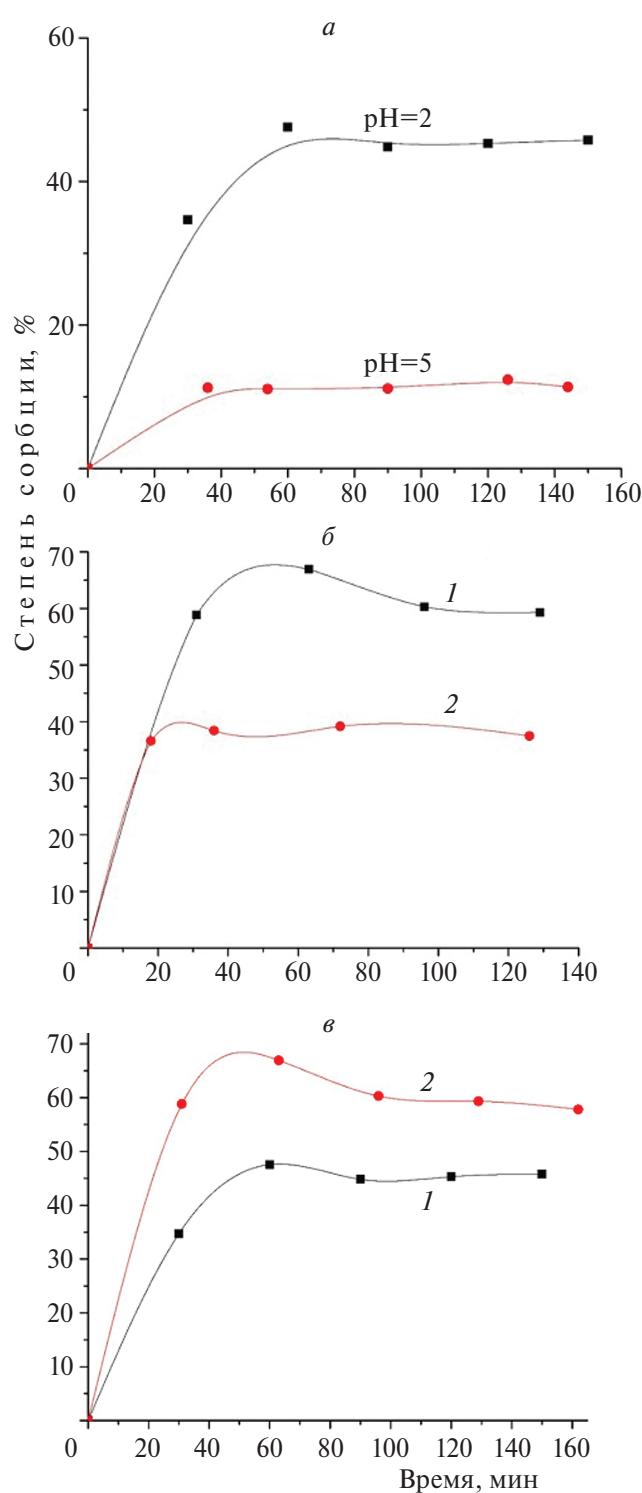
имеет обратимый характер и нелинейна, остаточная намагниченность практически отсутствует (рис. 5). Полученные вещества можно характеризовать как мягкие ферромагнетики с очень узкой петлей гистерезиса, намагниченность которых плавно выходит на насыщение, что указывает на суперпарамагнитное состояние материала. Таким образом, можно утверждать, что в ходе данной работы был получен композит аэрогеля с суперпарамагнитными частицами оксида железа состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 5).

Данные термогравиметрического анализа, представленные на рис. 6, свидетельствуют о наличии двух экзотермических пиков, сопровождающихся значительными потерями массы при температурах  $T \approx 180$  и  $470$  °C соответственно. При  $T \approx 180$  °C наблюдается удаление воды из структуры аэрогеля, а при  $T \approx 470$  °C – основное

окисление композита и образование  $\text{CO}_2$ . Наличие пиков, соответствующих  $\text{SO}_2$ , свидетельствует об остаточном количестве серной кислоты, которую использовали при синтезе GO. Твердый остаток представляет собой  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , присутствующий в аэрогеле.

#### Результаты УФ-видимой спектроскопии растворов дихромата калия

Для проведения количественных экспериментов по сорбции аэрогелем состава  $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  была построена градуировочная зависимость с использованием результатов УФ-видимой спектроскопии поглощения водных растворов дихромата калия с концентрациями 10, 3, 1, 0.3 и 0.1 мг/л. При помощи полученной прямой пересчитывали оптическую плотность растворов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  при длине волны  $\lambda = 350$  нм в концентрацию раствора



**Рис. 7.** Зависимость степени сорбции дихромата калия от времени при различных значениях pH (а), концентрации  $K_2Cr_2O_7$  55.56 (1) и 166.67 мг/л (2) при массе сорбента 15 мг (б) и массе сорбента 5 (1) и 15 г (2) при концентрации дихромата 166.67 мг/л (в).

дихромата калия. Уравнение прямой:  $A = 0.03743 (\pm 0.00201) + 0.00662 (\pm 0.00022)C$ , где  $C$  – концентрация  $K_2Cr_2O_7$  в мг/л.

### Изучение сорбционных свойств композита $rGO \cdot Fe_3O_4$

Для исследования сорбции дихромата калия образец магнитного аэрогеля помещали в исследуемый раствор  $K_2Cr_2O_7$  и при постоянном перемешивании через определенные интервалы времени осуществляли отбор пробы раствора  $K_2Cr_2O_7$  для исследования методом оптической спектроскопии.

При изучении степени сорбции в зависимости от времени была использована формула  $(C_0 - C_t) / C_0 \cdot 100\%$ , где  $C_0$  – начальная концентрация раствора  $K_2Cr_2O_7$ ,  $C_t$  – концентрация в текущий момент времени. При этом считали, что при малых концентрациях  $K_2Cr_2O_7$  оптическая плотность раствора линейно зависит от его концентрации.

#### Зависимость сорбции дихромата калия от величины pH, концентрации раствора $K_2Cr_2O_7$ и массы сорбента

Для исследования влияния pH раствора дихромата калия на степень сорбции эксперименты проводили в средах со значениями pH = 2 и 5; pH раствора дихромата калия доводили до необходимого значения при помощи раствора соляной кислоты (рис. 7а).

Исходя из данных, представленных на рис. 7а, можно сделать вывод, что равновесие устанавливается примерно в течение 40 мин. Эффективность сорбции после установления равновесия для растворов с pH = 2 оказалась почти в 3 раза выше, чем для раствора с pH = 5 (40% и 14% соответственно). Более высокая сорбционная способность в кислой среде может быть объяснена следующим образом. Ранее при измерении дзета-потенциала наночастиц оксида графита и композитов на его основе нами было показано, что наночастицы заряжены отрицательно. При понижении значения pH водного раствора происходит протонирование поверхности частиц композита  $rGO \cdot Fe_3O_4$ , что способствует возникновению положительного поверхностного заряда. В этих условиях за счет электростатического притяжения между положительно заряженной адсорбирующей поверхностью и отрицательно заряженным дихромат ионом усиливается адсорбция загрязнителя. При повышении значения pH плотность отрицательного заряда на поверхности композита  $rGO \cdot Fe_3O_4$  увеличивается, что приводит к отталкиванию его поверхностью отрицательно заря-

женных дихроматионов и, следовательно, уменьшает эффективность сорбции. С учетом более высокой степени сорбции при  $\text{pH} = 2$  все дальнейшие эксперименты по сорбции раствора дихромата калия проводили при данном значении  $\text{pH}$ .

Сравнение результатов, представленных на рис. 7б, (концентрация  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 166.67 \text{ мг/мл}$ , масса аэрогеля – 15 мг) и рис. 7в (концентрация  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 55.56 \text{ мг/мл}$ , масса аэрогеля – 5 мг), позволяет заметить, что при сохранении одинакового соотношения между массой сорбента и концентрацией загрязнителя  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  степень сорбции также сохраняется (44% и 40% соответственно). Полученные данные свидетельствуют об одинаковом соотношении количества активных центров сорбента  $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  и концентрации сорбируемого вещества при фиксированном  $\text{pH}$ .

Из зависимости степени сорбции дихромата калия от массы сорбента следует, что изменение степени сорбции увеличивается нелинейно (рис. 7в). При увеличении массы аэрогеля в три раза степень сорбции увеличивается с 45 до 60%. Меньшее увеличение можно объяснить следующим образом.

Предположим, что образцы магнитного аэрогеля представляют собой кубы с линейными размерами  $a_1$  и  $a_2$  соответственно. Тогда  $V_1 = a_{13}$  и  $V_2 = a_{23}$ , и из соотношения масс  $m_2/m_1 = 3$  получаем  $a_2/a_1 = \sqrt[3]{3} = 1.44$ .

Предположим, что одна грань куба образца аэрогеля состава  $\text{GO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  плотно соприкасается с дном химического стакана, в котором происходит исследуемый процесс, тогда адсорбция дихромата калия происходит оставшимися пятью гранями куба. Площадь поверхности каждого образца, на которой происходит сорбция, выражается следующим образом:  $S = 5a_2$ . Найдем отношение  $S_2/S_1 = (a_2/a_1)2 = 1.442 \approx 2$ . Приведенные расчеты показывают, что увеличение степени сорбции не может превышать 50%, в нашем случае оно составляет 33%.

Для исследования влияния температуры на эффективность сорбции раствора дихромата калия провели две серии экспериментов – при 25 и 45 °C. В качестве сорбента использовали 5 мг магнитного аэрогеля (рис. 8).

Проведенные исследования, посвященные влиянию температуры на степень сорбции, подтвердили, что процесс адсорбции дихроматиона

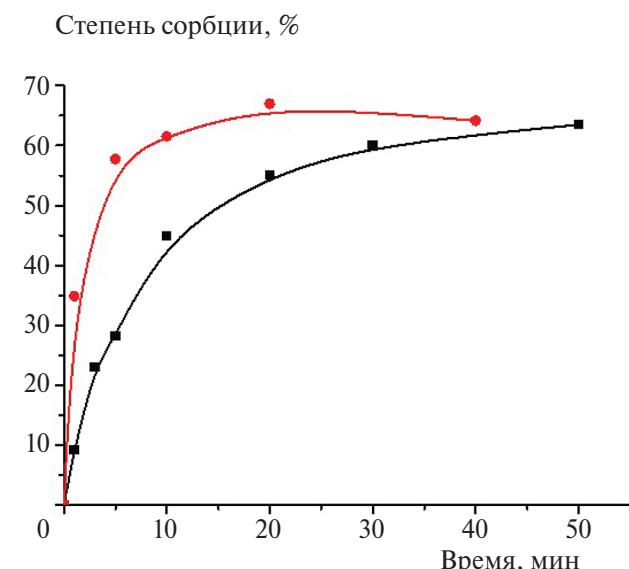


Рис. 8. Зависимость степени сорбции дихромата калия от температуры:  $T = 45 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (■) и  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (•).

является эндотермическим. При 25 °C степень сорбции достигает 60% уже через 10 мин после начала эксперимента. Такие же показатели сорбции при 45 °C могут быть достигнуты через 50 мин.

Таким образом, проведенное исследование доказывает, что магнитный аэрогель  $\text{GO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  на основе оксида графита и суперпарамагнитных наночастиц оксида железа показал высокую способность к сорбции дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в кислой среде при комнатной температуре. Для повышения степени сорбции процесс лучше проводить в средах с низкими фиксированными значениями  $\text{pH}$ , использовать значительные массы аэрогеля и оптимальное соотношение массы сорбента и концентрации сорбируемого вещества.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования синтезированы магнитные аэрогели  $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  на основе восстановленного оксида графита и суперпарамагнитных наночастиц оксида железа. Сформированная пористая 3D-структура аэрогеля эффективно сорбирует дихромат калия, а суперпарамагнитные наночастицы оксида железа позволяют под действием внешнего магнитного поля количественно удалять загрязненный примесями сорбент. Изучена зависимость степени сорбции дихромата калия аэрогелями состава  $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  от  $\text{pH}$  среды, температуры и массы сорбента.

В работе показано, что созданный магнитный аэрогель  $r\text{GO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  показал высокую способность к сорбции дихроматиона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в кислой среде при комнатной температуре. Сорбция дихромата калия материалами на основе оксида графита происходит более эффективно в средах с низкими значениями рН при комнатной температуре, а также при фиксированном соотношении массы сорбента и концентрации модельного раствора загрязнителя.

Полученные результаты позволяют предположить, что аэрогели на основе оксида графита и наночастиц оксида железа можно использовать в качестве экологически безопасных сорбентов для очистки воды от канцерогенного вещества дихромата калия. Предложенные материалы после окончания процесса сорбции могут быть полностью удалены из реакционной среды при помощи внешнего магнитного поля. Тем самым предотвращается их действие в качестве загрязняющих веществ.

Исследование выполнено при поддержке грантом Российского научного фонда (№ 22-29-00544).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нескоромная Е.А., Бабкин А.В., Захарченко Е.А. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 79.
2. Brodie B.C. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1859. V. 149. P. 249.
3. Gao H., Duan H. // Biosens. Bioelectron. 2015. V. 65. P. 404.
4. Hummers W.S., Offeman R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 6. P. 1339.
5. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M. et al. // ACS Nano. 2010. V. 4. № 8. P. 4806.
6. Chen W., Yan L. // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 3132.
7. Kondratowicz I., Źelechowska K., Nadolska M. et al. // Colloids Surf., A. 2017. V. 528. P. 65.
8. Иони Ю.В., Воронов В.В., Наумкин А.В. и др. // ЖХХ. 2015. Т. 60. № 6. С. 783.
9. Ioni Yu., Buslaeva E., Gubin S. // Mater. Today. V. 3. 2016. P. 209.
10. Magdalena A.G., Silva I.M.B., Marques R.F.C. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2018. V. 113. P. 5.
11. Zhao D., Zhang Q., Xuan H. al. // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 506. P. 300.
12. Yang Y., Zhao Y., Sun Sh. et al. // Materials Res. Bull. 2016. V. 73. P. 401.
13. Ren M., Yang M., Liu W. et al. // Electrochim. Acta. 2016. V. 194. P. 219.
14. Fana J.-P., Zhenga B., Qina Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 364. P. 332.
15. Li Y., Zhang R., Tian X. et al. // Ibid. 2016. V. 369. P. 11.
16. Wang Y., Jin Y., Zhao Ch. et al. // Ibid. 2018. V. 458. P. 1035.
17. Othman N.H., Alias N.H., Shahruddin M.Z. et al. // J. Environ. Chem. Engin. 2018. V. 6. P. 2803.
18. Mishra Sh., Yadav A., Verma N. // Chem. Engin. J. 2017. V. 326. P. 987.
19. Dahagin Z., Mousavi H.Z., Sajjadi S.M. // J. Mol. Liq. 2017. V. 231. P. 386.
20. Zhao D., Zhang Q., Xuan H. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 444. P. 691.
21. Бабкин А.В., Нескоромная Е.А., Бураков А.Е., Буракова И.В. // Вест. ТГТУ. 2018. Т. 24. № 1. С. 79.

## MAGNETIC AEROGELS BASED ON REDUCED GRAPHITE OXIDE – SORBENTS OF THE CARCINOGENIC COMPOUND $K_2Cr_2O_7$

E. A. Eremina<sup>1\*</sup>, A. A. Dobrovolskii<sup>1</sup>, I. A. Lemesh<sup>1</sup>,  
A. V. Kaplin<sup>1, 2</sup>, A. V. Grigoryeva<sup>1</sup>, E. A. Gudilin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Semenov Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*\*E-mail: ea\_er@mail.ru*

Nanocomposites based on graphite oxide aerogel and superparamagnetic iron oxide nanoparticles ( $rGO \cdot Fe_3O_4$ ) are able to sorb potassium dichromate from aqueous solutions. The superparamagnetic nature of the composite makes it possible to extract it after the completion of the sorption process from the pollutant solution using an external magnetic field. The dependence of the degree of sorption of potassium dichromate by aerogels of the composition  $rGO \cdot Fe_3O_4$  on the mass of the sorbent, acidity, and temperature of the medium was studied. It has been shown that in order to increase the degree of potassium dichromate sorption by the  $rGO \cdot Fe_3O_4$  magnetic aerogel, the process is best carried out at room temperature in media with low pH values. The results obtained make it possible to propose aerogels based on graphite oxide and  $rGO \cdot Fe_3O_4$  iron oxide nanoparticles as environmentally friendly sorbents for water purification from the carcinogenic substance potassium dichromate. The proposed materials after the end of the sorption process can be completely removed from the reaction medium using an external magnetic field, thereby preventing their action as pollutants. It is important to note that the described 3D structures based on graphite oxide and nanoparticles of superparamagnetic iron oxide  $Fe_3O_4$  are of practical importance for the treatment of wastewater from enterprises using an oxidative method for removing phenols, cresols, and cyan-containing substances from impurities using potassium dichromate and sulfuric acid.

**Keywords:** reduced graphite oxide, magnetic nanoparticles, sorption, potassium dichromate.

### REFERENCES

1. Neskromnaya E.A., Babkin A.B., Zakharchenko E.A., Morozov Yu.G., Kabachkov E.N., Shulga E.M. // Russ. J. Phys. Chem. B. **17**, 818. (2023)
2. Brodie B.C., Phil. Trans. R. Soc. Lond. **149**, 249. (1859).
3. Hongcai Gao, Hongwei Duan. Biosens. Bioelectron. **65**, 404. (2015).
4. Hummers W.S., Offeman R.E. J. Am. Chem. Soc. **80**, 1339. (1958).
5. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinit斯基 A. ACS Nano. **4**, 4806. (2010).
6. Wufeng Chen, Lifeng Yan. Nanoscale. **3**, 3132. (2011).
7. Kondratowicz I., Źelechowska K., Nadolska M., Jaźdżewska A. et al. Colloids Surf., A. **528**, 65. (2011).
8. Iony Y.V., Voronov V.V., Naumkin A.V. J. Inorg. Chemistry. **60**, 783. (2015).
9. Ioni Yu., Buslaeva E., Gubin S. Mater. Today. **3**, 209. (2016).
10. Magdalena A.G., Silva I.M.B., Marques R.F.C., Pipi A.R.F. et al. J. Phys. Chem. Solids. **113**, 5. (2018).
11. Donglin Zhao, Qi Zhang, Han Xuan, Yan Chen et. al. J. Colloid Interface Sci. **506**, 300. (2017).
12. Yue Yang, Yanrong Zhao, Shihan Sun, Xueyu Zhang et al. Materials Research Bulletin. **73**, 401. (2017).
13. Manman Ren, Mingzhi Yang, Weiliang Liu, Mei Li et al. Electrochimica Acta. **194**, 219. (2016).
14. Jie-Ping Fana, Bing Zhenga, Yu Qina, Dan Yanga et al. Applied Surface Science. **364**, 332. (2016).
15. Yong Li, Ruofang Zhang, Xike Tian, Chao Yang et al. Applied Surface Science. **369**, 11. (2016).
16. Yu Wang, Yuhong Jin, Chenchen Zhao, Erzhuang Pan et al., Applied Surface Science. **458**, 1035. (2018).
17. Nur Hidayati Othman, Nur Hashimah Alias, Munawar Zaman Shahruddin, Noor Fitrah Abu Bakar et al., Journal of Environmental Chemical Engineering. **6**, 2803. (2018).
18. Shraddha Mishra, Ashish Yadav, Nishith Verma. Chemical Engineering Journal. **326**, 987. (2017).
19. Zohreh Dahaghin, Hassan Zavvar Mousavi, S. Maryam Sajjadi. Journal of Molecular Liquids. **231**, 386. (2017).
20. Donglin Zhao, Qi Zhang, Han Xuan, Yan Chen et al., Applied Surface Science. **444**, 691. (2018).
21. Babkin A.B., Neskromnaya E.A., Burakov A.E., Burakova I.V. Bulletin of TSTU. **24**, 79. (2018).

# ПРОЯВЛЕНИЕ СПИН-СЕЛЕКТИВНОСТИ РАСПАДА СИНГЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ НА ПАРЫ ТРИПЛЕТОВ В КИНЕТИКЕ РАСПАДА ЭКСИТОНОВ В ПЛЕНКАХ РУБРЕНА

© 2024 г. А. И. Шушин<sup>1\*</sup>, С. Я. Уманский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: shushin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 28.12.2023;  
после доработки 10.01.2024;  
принята в печать 22.01.2024

Кинетика распада синглетного возбужденного ( $S_1$ ) состояния (РСС), т.е. расщепление  $S_1$  на пару триплетных (Т) экситонов (ТТ-пару), как известно, подвержена существенному влиянию спин-селективной обратной ТТ-аннигиляции (ТТА), которая проявляется в магнитных эффектах в ТТА и, в частности, в магнитозависимости РСС-кинетики. В работе в рамках модели двух состояний (МДС) предложен метод описания магнитных эффектов в РСС-кинетике с корректным учетом стохастической миграции Т-экситонов, проявление которой трактуется как результат переходов между двумя состояниями: [ТТ]-состоянием взаимодействующих экситонов (на малых Т–Т-расстояниях) и [Т+Т]-состоянием свободно диффундирующих экситонов (на больших Т–Т-расстояниях). В рамках МДС получено аналитическое выражение для магниточувствительной части РСС-кинетики. Это выражение применено для анализа РСС-кинетики, измеренной в аморфных пленках рубрена в отсутствие магнитного поля ( $B \approx 0$  и в поле  $B \approx 8$  кГс).

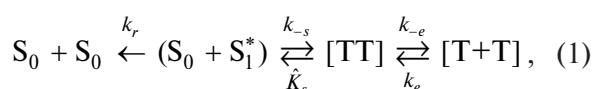
**Ключевые слова:** распад синглета, триплет-триплетная аннигиляция.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24120106

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Распад синглетного возбужденного ( $S_1$ ) состояния (РСС), т.е. расщепление состояния на пару триплетных (Т) экситонов (ТТ-пару) является важным фотофизическим процессом, оказывающим серьезное влияние на фотоэлектрические и спинтронные свойства органических полупроводников, важные для приложений [1–3]. Эксперименты по изучению этого процесса активно проводятся в течение многих лет [1–3]. Интенсивные экспериментальные исследования обусловливают большой интерес к развитию теории для их описания [3–13].

Теоретический анализ характерных свойств кинетики РСС обычно проводится в рамках кинетической схемы



в которой все стадии традиционно трактуются как процессы первого порядка. Первичная стадия

РСС представляет собой переход со скоростью  $k_s$  из возбужденного состояния ( $S_0 + S_1^*$ ) в промежуточное [ТТ]-состояние (далее называемое *c*-состоянием) пары взаимодействующих Т-экситонов в синглетном состоянии. Эволюция [ТТ]-состояния определяется ТТ-аннигиляцией (ТТА), диссоциацией в состояние пар независимо мигрирующих (диффундирующих) Тэкситонов, обозначаемое как [Т+Т]-состояние (а также *e*-состояние), и обратным захватом в [ТТ]-состояние со скоростями  $\hat{K}_s$ ,  $k_e$  и  $k_{-e}$  соответственно. Отметим, что ТТА является спин-селективным процессом (со скоростью  $\hat{K}_s$ , зависящей от полного спина  $S = S_a + S_b$  ТТ-пары (см. (4))), что обуславливает зависимость РСС-кинетики от магнитного поля, описание которой запланировано в данной работе. Распад  $S_1$ -состояния сопровождается также деактивацией состояния со скоростью  $k_r$ .

Исследуемой величиной традиционно является интенсивность флуоресценции  $I_{S_1}(t)$  из  $S_1^*$ -состояния, обычно ассоциирующаяся с РСС-кинетикой. В нашей работе мы будем анализировать

нормированную РСС-кинетику  $p_s^{ex}(t) = I_{S_1}(t)/I_{S_1}(0)$ . Следует заметить, что поведение  $p_s^{ex}(t)$  целиком определяется временной зависимостью заселенности  $p_s(t)$   $S_1^*$ -состояния (для которой  $p_s(0)=1$ ), поскольку  $I_{S_1}(t) = k_r p_s(t)$  и, следовательно,  $p_s^{ex}(t) = p_s(t)$ . В соответствии с этой формулой особенности магнитозависимости РСС-кинетики будут в дальнейшем анализироваться путем сравнения экспериментальной РСС-кинетики  $p_s^{ex}(t)$  с теоретически рассчитанной зависимостью  $p_s(t)$ .

В данной работе с использованием ранее предложенной модели двух состояний (МДС) [14–16], позволяющей корректно описать проявление диффузионной миграции Т-экстонов в РСС-кинетике (см. разд. 2), мы проведем анализ влияния внешнего магнитного поля на кинетику РСС-процессов. Это влияние, как известно, является следствием воздействия поля на ТТА-кинетику, в котором существенно проявляются кинетические особенности ТТА-реакции. В рамках МДС получено аналитическое выражение для РСС магниточувствительной части РСС-кинетики, позволившее корректно описать экспериментальную магнитозависимость кинетики в аморфных пленках рубена [14, 15].

## 2. МОДЕЛЬ РАСПАДА СИНГЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ

Для описания вышеупомянутых характерных свойств РСС-кинетики предлагается обобщенная модель, в которой первая стадия,  $(S_0 + S_1^*) \leftrightarrow [TT]$ , трактуется как процесс первого порядка, а вторая стадия,  $[TT] \leftrightarrow [T + T]$ , описывается в приближении двух состояний, развитом ранее для описания диффузионного выхода частицы из потенциальной ямы [16–18]. В этом приближении пространственная эволюция ТТ-пар моделируется переходами между двумя состояниями: (промежуточным) [TT]-состоянием взаимодействующих экстонов и [T+T]-состоянием свободно диффундирующих экстонов.

Заселенность  $p_s(t)$  состояния  $S_1^*$  контролируется пространственной и спиновой эволюцией ТТ-пар в [TT]- и [T+T]-состояниях, описываемой спиновыми матрицами  $\sigma(t)$  и  $\sigma(r, t)$  соответственно ( $r$  – межэкстонное расстояние). Эти матрицы удовлетворяют стохастическому уравнению Лиувилля [19], которое в приближении двух состояний записывается в форме трех связанных уравнений [6, 20, 21]:

$$\begin{aligned}\dot{p}_s &= -(k_{-s} + k_r)p_s + \text{Tr}(\hat{\mathbf{K}}_s \sigma), \\ \dot{\sigma} &= S_l^{-1} K_+ \rho_l - (\hat{\mathbf{L}}_c + \hat{\mathbf{K}}_s + K_-) \sigma + k_{-s} \mathbf{P}_s p_s, \\ \dot{\rho} &= (D_r \nabla_r^2 - \hat{\mathbf{L}}_e) \rho + (S_l K_- \sigma - K_+ \rho_l) \delta(r - l),\end{aligned}\quad (2)$$

где  $S_l = (4\pi l^2)^{-1}$ ,  $D_r$  – коэффициент относительной диффузии,  $\nabla_r^2 = r^{-2} \partial_r (r^2 \partial_r)$  – радиальная часть оператора Лапласа;  $\rho_l(t) = \rho(l, t)$ .

Члены, пропорциональные  $K_{\pm}$ , представляют переходы между состоянием ([TT]) внутри ямы радиуса  $l$  и состоянием ([T+T]) свободной диффузии вне ямы. Величины  $K_{\pm}$  удовлетворяют соотношению детального равновесия [16–18]. В этой работе мы рассмотрим реалистичный предел быстрой релаксации ТТ-пар в [TT]-состоянии, в котором это соотношение представляется формулой

$$K_{\pm} \rightarrow \infty \text{ and } K_+ / K_- = Z_w / l^2, \quad (3)$$

в которой  $Z_w$  – статистическая сумма состояния внутри ямы. В частности, для процесса диффузионного выхода из ямы [16–18]

$$Z_w = \int_{r < l} dr r^2 \exp\{-U(r)/k_B T\} \sim \exp(\varepsilon_b/k_B T),$$

где  $U(r)$  – потенциал взаимодействия между частицами типа потенциальной ямы с радиусом, определяемым соотношением  $U(l) \approx k_B T$  и глубиной  $\varepsilon_b$ . Выражение (3) показывает, что в исследуемом процессе величина отношения  $K_+ / K_-$  определяется особенностями ТТ-взаимодействия в [TT]-состоянии. В нашей работе эта величина рассматривается как подгоночный параметр.

В уравнении (2) члены

$$k_{-s} \mathbf{P}_s p_s, \quad \hat{\mathbf{K}}_s \sigma = \frac{1}{2} k_s (\mathbf{P}_s \sigma + \sigma \mathbf{P}_s), \quad (4)$$

в которых оператор  $\mathbf{P}_s = |S\rangle \langle S|$  проекции на синглетное ( $S$ ) состояние ТТпары, описывают спин-селективную генерацию ТТ-пар (в результате распада  $S_1^*$ -состояния со скоростью  $k_{-s}$ ) и ТТА (со скоростью  $k_s$ ) [6, 20, 21] соответственно. Операторы  $\hat{\mathbf{L}}_c$  и  $\hat{\mathbf{L}}_e$ , определяемые как ( $\hbar = 1$ )

$$\hat{\mathbf{L}}_v \rho = \hat{\mathbf{W}}_v \rho + i(\mathbf{H}_v \rho - \rho \mathbf{H}_v), \quad v = c, e, \quad (5)$$

для любой матрицы плотности  $\rho$ , контролируют спиновую эволюцию в [TT]- и [T+T] – состояниях. В этой формуле  $\hat{\mathbf{W}}_v$  – оператор спиновой релаксации в состоянии  $v$  ТТ-пары (точная форма оператора обсуждается ниже) и

$$\mathbf{H}_v = \mathbf{H}_Z + \mathbf{H}_{T_v}^a + \mathbf{H}_{T_v}^b, \quad (6)$$

— спин-гамильтониан ТТ-пары в магнитном поле  $B$  (направленном вдоль оси  $z$ ), в котором слагаемое  $\mathbf{H}_Z = g\beta B(\mathbf{S}_a^z + \mathbf{S}_b^z)$  описывает зеемановское взаимодействие спинов с магнитным полем и

$$\mathbf{H}_{T_v}^\mu = D\left[(\mathbf{S}_\mu^{z_v})^2 - \frac{1}{3}\mathbf{S}_\mu^2\right] + E\left[(\mathbf{S}_\mu^{x_v})^2 - (\mathbf{S}_\mu^{y_v})^2\right]. \quad (7)$$

— расщепление в нулевом поле (РНП) в экситоне  $\mu$ , ( $\mu = a, b$ ),  $\mu$  в состоянии  $v$  ( $v = c, e$ ). В формуле (7)  $\mathbf{S}_\mu^{j_v}$  — проекция спина Т-экситона  $\mu$  на собственную ось  $j_v$ , ( $j_v = x_v, y_v, z_v$ ) тензора РНП [1–3, 19].

Точное представление гамильтониана (6) зависит от исследуемых процессов (1). В нашей работе мы рассмотрим РСС-процессы в аморфных молекулярных полупроводниках, в которых Т-экситоны совершают быстрые прыжки по хаотически ориентированным молекулам, приводящие к усреднению РНП (со средней по ориентациям РНП  $\bar{\mathbf{H}}_{T_v}^\mu = 0$ ) и быстрой спиновой релаксации (см. ниже) [19]. В таких процессах спиновая эволюция с хорошей точностью описывается гамильтонианом  $\mathbf{H}_v \approx \mathbf{H}_Z$  [19], а также спиновой релаксацией  $\hat{\mathbf{W}}_v$  (см. формулу (5)), обусловленной быстро флюктуирующими РНП взаимодействием (7).

Когерентная спиновая эволюция в ТТ-паре (контролируемая спин-гамильтонианами  $\mathbf{H}_v \approx \mathbf{H}_Z$ ) удобно описывается в полном базисе из девяти состояний, представляемых в виде произведений  $|j_a j_b\rangle = |j_a\rangle |j_b\rangle$  состояний  $|j_\mu\rangle$ , ( $j_\mu = 1 - 3$ ) отдельных Т-экситонов. В дальнейшем нам будет удобно использовать базис собственных векторов гамильтониана Зеемана ( $\mathbf{H}_Z^\mu = g\beta B \mathbf{S}_\mu^z$ ):  $|j_\mu = 0, \pm 1\rangle$ , определяемых соотношением  $\mathbf{S}_\mu^z |j_\mu\rangle = j_\mu |j_\mu\rangle$  (далее мы также будем обозначать векторы как  $|j_\mu = 0, \pm 1\rangle$ ). Например, в этом базисе  $|S\rangle$  вектор представляется в виде

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|00\rangle - |+-\rangle - |+-\rangle). \quad (8)$$

Кинетическая схема (1) подразумевает для уравнений (2) начальное условие

$$p_s(t = 0) = 1 \text{ и } \sigma(t = 0) = \rho(t = 0) = 0, \quad (9)$$

и граничное условие  $\rho(r, t)$  при  $r = l$ :  $\partial_r \rho|_{r=l} = 0$ .

Уравнения решаются с использованием преобразования Лапласа по времени, определяемого как

$$\tilde{\phi}(\varepsilon) = \int_0^\infty dt \phi(t) e^{-\varepsilon t} [ \phi(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\varepsilon \tilde{\phi}(\varepsilon) e^{\varepsilon t} ].$$

Решение уравнений (1) дает, в частности, для определения  $\tilde{p}_s(\varepsilon)$  формулу

$$\tilde{p}_s(\varepsilon) = \left\{ \varepsilon + k_{rs} - k_{-s} \text{Tr}[\hat{\mathbf{K}}_s(\hat{\mathbf{G}}_\varepsilon \mathbf{P}_s)] \right\}^{-1}. \quad (10)$$

Здесь  $\mathbf{P}_s = |S\rangle\langle S|$  — проекционный оператор,  $k_{rs} = k_r + k_{-s}$  и

$$\hat{\mathbf{G}}_\varepsilon = \left[ \varepsilon + \hat{\mathbf{L}}_e + \hat{\mathbf{K}}_s + \hat{\mathbf{K}}_e(\varepsilon) \right]^{-1} \quad (11)$$

— образ Лапласа функции эволюции для [ТТ]-состояния, распадающегося с эффективной скоростью, определяемой как

$$\hat{\mathbf{K}}_e(\varepsilon) = k_e + \hat{\mathbf{x}}_e, \quad \hat{\mathbf{x}}_e = \xi_e [k_e(\varepsilon + \hat{\mathbf{L}}_e)]^{1/2}. \quad (12)$$

В этой формуле

$$k_e = D_r l / Z_w, \quad \xi_e = (l^2 k_e / D_r)^{1/2}. \quad (13)$$

Следует заметить, что скорость  $\hat{\mathbf{K}}_e(\varepsilon)$  существенно определяет кинетику диффузионно-ассистируемой ТТА [6, 20, 21] и, следовательно, РСС-кинетику. Весьма примечательным является слагаемое  $\hat{\mathbf{x}}_e$ , которое обуславливает неэкспоненциальное поведение РСС-кинетики на больших временах ( $p_s(t) \sim t^{-3/2}$ ). Заметим, что  $\hat{\mathbf{x}}_e$  растет с возрастанием параметра  $\xi_e$  из (13), что обуславливает ожидаемую большую величину эффекта Тмиграции в РСС-кинетике при  $\xi_e > 1$

Расчет  $\tilde{p}_s(\varepsilon)$  с использованием формулы (10) — сложная проблема, которую, однако, можно существенно упростить в рамках приближения Джонсона–Меррифилда (ПДМ) [4, 5].

### 3. ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЖОНСОНА–МЕРРИФИЛДА

Приближение дает возможность свести сложные операции с элементами спиновых матриц плотности ТТ-пар к операциям только с заселенными состояниями, т.е. с диагональными матричными элементами в базисе собственных состояний гамильтониана  $\mathbf{H}_v$ , определенного в (6); см. ниже. Малое влияние недиагональных элементов (для  $\|\mathbf{H}_v\|/k_{s,e} \gg 1$  [6, 20]) обусловлено их быстрыми осцилляциями.

Для удобного представления результатов, получаемых в ПДМ, мы введем дополнительные обозначения. Напомним, что для любой составной спиновой системы с  $N$  состояниями ( $|j_a j_b\rangle = |j_a\rangle |j_b\rangle$ ) второе и третье из уравнений (2) являются системами  $N^2$  уравнений для элементов спиновых матриц плотности  $\sigma$  и  $\rho$ , т.е. компонент

векторов в базисе “состояний”  $|j_a j_b\rangle = \langle j'_a j'_b|$  в пространстве Лиувилля [22]. В ПДМ эти системы сводятся к системам  $N$  уравнений для компонентов векторов “вдоль” собственных векторов

$$|j_a j_b\rangle = |j_a j_b\rangle \langle j_a j_b|, \quad (14)$$

соответствующих диагональным элементам матриц плотности.

С использованием этих обозначений ПДМ-формула для  $\tilde{p}_s(\varepsilon)$  записывается как [20, 21]

$$\tilde{p}_s(\varepsilon) = \left[ \varepsilon + k_{rs} - N k_{-s} (e | \hat{K}_s \hat{G}(\varepsilon) \hat{P}_s | e) \right]^{-1}. \quad (15)$$

Здесь  $k_{rs} = k_r + k_{-s}$ ,  $N$  – общее число спиновых состояний ТТ-пары ( $N = 9$ ), а также

$$|e\rangle = N^{-1} \sum_{j_a j_b} |j_a j_b\rangle, \quad (e| = \sum_{j_a j_b} \langle j_a j_b| \quad (16)$$

– нормированный вектор равновесного состояния и соответствующий сопряженный вектор  $|(e|e\rangle = 1)$  и

$$\hat{K}_s = k_s \hat{P}_s, \quad$$

где  $\hat{P}_s = \sum_{j_a j_b} C_{j_a j_b}^s |j_a j_b\rangle \langle j_a j_b|$  (17)

– матрица ТТА-скоростей, пропорциональная матрице  $\hat{P}_s$  весов (а именно  $C_{j_a j_b}^s = |\langle S | j_a j_b \rangle|^2$ ) состояния в состояниях  $|j_a j_b\rangle$  ТТ-пары, удовлетворяющих условию  $\sum_{j_a j_b} C_{j_a j_b}^s = 1$ ,

$$\hat{G}(\varepsilon) = \left\{ \varepsilon + k_e + \hat{K}_s + \hat{W}_v + \xi_e [k_e (\varepsilon + \hat{W}_e)]^{1/2} \right\}^{-1} \quad (18)$$

– функция эволюции для комбинированного состояния, в которой  $\hat{W}_v$  – матрицы скоростей спин-решеточной релаксации для ТТ-пар в состояниях  $v = c, e$  [20, 21]. В нашем анализе мы будем использовать модель, в которой матрица  $\hat{W}_v$  представляется в простейшей аналитической форме:

$$\hat{W}_v = w_v(B) \hat{Q}, \quad \hat{Q} = \hat{E} - |e\rangle \langle e|. \quad (19)$$

В этом выражении  $\hat{Q}$  – проекционный оператор ( $\hat{Q}^2 = \hat{Q}$ ), в котором  $\hat{E} = \sum_{j_a j_b} |j_a j_b\rangle \langle j_a j_b|$ . Простая модель релаксации (19) позволяет вывести формулу для РСС-кинетики в аналитической форме (см. ниже).

В модели (19) формула для  $\tilde{p}_s(\varepsilon)$ , представленной выражением (15), все еще довольно сложна в общем случае. В некоторых системах, однако, РСС-кинетика может удобно анализироваться в простой модели двух групп спиновых состояний (МДГС):  $n_r$  равнореакционных состояний, обо-

значаемых в дальнейшем как  $|j_r\rangle$ , которые оказываются кинетически эквивалентными реакционными спиновыми состояниями (ЭРС), вносящими одинаковый вклад в  $\tilde{p}_s(\varepsilon)$ , и  $n_n = N - n_r$  кинетически эквивалентных нереакционных состояний (ЭНС)  $|j_n\rangle$ . Эти свойства дают возможность свести проблему  $N$  связанных состояний к проблеме только двух спиновых состояний [20]:

$$|e_\alpha\rangle = n_\alpha^{-1} \sum_{j_\alpha}^{n_\alpha} |j_\alpha\rangle, \quad \alpha = n, r, \quad (20)$$

и  $(e_\alpha| = \sum_{j_\alpha}^{n_\alpha} \langle j_\alpha|$ . В базисе (20) матрицы  $\hat{W}_v$  и  $\hat{K}_s$  записываются как

$$\hat{W}_v = w_v [\zeta_r (\hat{P}_{rr} - \hat{P}_{nr}) + \zeta_n (\hat{P}_{nn} - \hat{P}_{rn})], \quad (21)$$

$$\hat{K}_s = k_s \hat{P}_{rr}, \quad (22)$$

где  $\hat{P}_{\alpha\alpha'} = |e_\alpha\rangle \langle e_{\alpha'}|$ , и  $\zeta_\alpha = 1 - n_\alpha/N$ , ( $\alpha = r, n$ ). В рамках подхода двух эффективных состояний, объединяющих заселенности ЭРС- и ЭНС-групп состояний, общая формула (15) сводится к простому выражению [20]:

$$\tilde{p}_s(\varepsilon) = \left[ \varepsilon + k_{rs} - \frac{(k_{-s} \kappa_s) g_r(\varepsilon)}{1 - \zeta_r \zeta_n \kappa_n^2(\varepsilon) g_r(\varepsilon) g_n(\varepsilon)} \right]^{-1}, \quad (23)$$

где  $k_{rs} = k_r + k_{-s}$ ,  $\kappa_s = k_s/n_r$  и

$$\kappa_n(\varepsilon) = w_c + \xi_e \left\{ [k_e (\varepsilon + w_e)]^{1/2} - (k_e \varepsilon)^{1/2} \right\}, \quad (24)$$

$$g_\alpha(\varepsilon) = \left[ \varepsilon + \kappa_{s_\alpha} + k_e + \kappa_n \zeta_\alpha + \xi_e (k_e \varepsilon)^{1/2} \right]^{-1}, \quad (25)$$

причем  $\alpha = r, n$  и  $\kappa_{s_r} = \kappa_s = k_s/n_r$ ,  $\kappa_{s_r} = 0$ .

Следует заметить, что любая дополнительная релаксация внутри рассмотренных двух групп: ЭРС ( $|j_r\rangle$ ) и ЭНС ( $|j_n\rangle$ ), не влияет на кинетическую зависимость  $p_s(t)$  вследствие равенства заселенности состояний в каждой из групп, сохраняющегося в течение всего РСС-процесса. Это означает, что  $p_s(t)$  определяется переходами между группами и что параметры  $w_v(B)$ ,  $v = c, e$ , в формуле (19) следует интерпретировать как скорости переходов именно между ЭРС- и ЭНС-группами, которые в принципе зависят от магнитного поля  $B$  (см. ниже разд. 4).

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках предложенной интерпретации исследуемых РСС-процессов в аморфных молекулярных полупроводниках характерные свойства РСС-кинетики существенно определяются особенно-

стями (магнитозависимой) спиновой релаксации в Т-эксситонах и ее влияния на ТТА-кинетику. Эти особенности могут быть достаточно просто интерпретированы с использованием МДГС (20)–(25), описанной в разд. 3.

Следует отметить, что в применении к анализу РСС-процессов в рамках МДГС принадлежность состояний к группам ЭРС  $[[j_r]]$  и ЭНС  $[[j_n]]$  определяется величиной проекции спина  $S^z$  ТТ-пары:

$$\begin{aligned} [[j_r]] &\equiv [[00), |+-), |--]]; \quad (|S^z|=0); \\ [[j_n]] &\equiv [[\pm 0), |0 \pm); |\pm \pm)]; \quad (|S^z|=1; 2), \end{aligned} \quad (26)$$

т.е.  $N=9$ ,  $n_r=3$  и  $n_n=N-n_r=6$  ( $j_r=1, \dots, n_r$  и  $j_n=1, \dots, n_n$ ).

Основная цель нашей работы состоит в интерпретации и корректном описании магнитозависимой кинетики РСС-процессов в аморфных пленках рубрена, экспериментально исследованных в работах [14, 15]. Анализ мы начнем, однако, с обсуждения некоторых общих свойств РСС-кинетики, предсказываемых в рамках МДГС (20)–(25).

Проведенный анализ показывает, что в пределах слабых и сильных магнитных полей быстрая спин-решеточная релаксация приводит к простому описанию РСС-кинетики в одноканальном приближении с эффективными скоростями ТТА-процессов  $\varkappa_s = \varkappa_s^w = \frac{1}{9}k_s$  и  $\varkappa_s = \varkappa_s^{st} = \frac{1}{3}k_s$  соответственно [20], которое дает

$$\tilde{p}_s(\varepsilon) = \left[ \varepsilon + k_{rs} - \frac{k_{-s}\varkappa_s}{\varepsilon + \varkappa_s + k_e + \xi_e(k_e\varepsilon)^{1/2}} \right]^{-1}. \quad (27)$$

Формула (27) предсказывает существенное влияние Т-миграции на кинетику  $p_s(t)$ , проявляющееся в особой долговременной зависимости  $p_s(t) \sim \xi_e t^{-3/2}$ , обусловленной неаналитическим поведением  $\tilde{p}_s(\varepsilon)$  при малых  $\varepsilon$ :  $\tilde{p}_s(0) - \tilde{p}_s(\varepsilon) \sim \xi_e \varepsilon^{1/2}$  [20].

Высокая точность формулы (27) в пределе быстрой спин-решеточной релаксации (19) продемонстрирована на рис. 1 путем сравнения функции  $p_s(t)$  с нормированной РСС-кинетикой  $p_s^{ex}(t) = I_{S_1}(t)/I_{S_1}(0)$  (разд. 1), измеренной для аморфных пленок рубрена в отсутствие магнитного поля [20], когда ожидается быстрая спин-решеточная релаксация (см. ниже). Функция  $p_s(t)$  рассчитана с использованием  $k_{rs}$  и других скоростей, представленных в виде вектора параметров [20]

$$\mathbf{z} = (z_r, z_s, z_e, \xi_e), \quad z_q = k_q/k_{rs}, \quad (28)$$

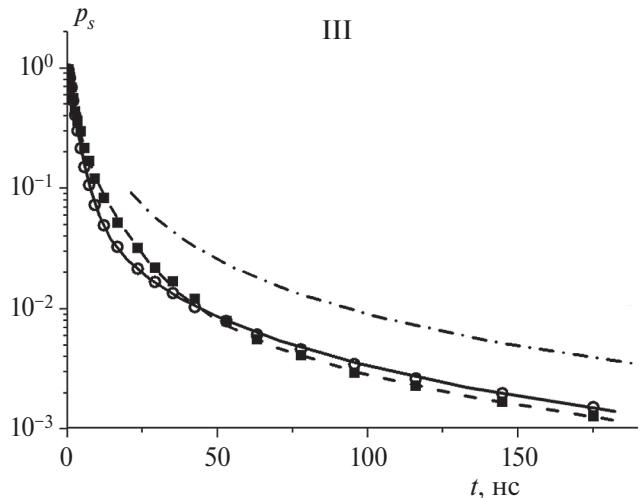


Рис. 1. Сравнение экспериментальной РСС-кинетики  $p_s^{ex}(t)$  для аморфных пленок рубрена при  $B \approx 0$  (кружки) и  $B \approx 8$  кГс (квадраты) [14, 15] с теоретической зависимостью  $p_s(t)$ , рассчитанной при  $B \approx 0$  (сплошная линия) и  $B \approx 8$  кГс (штриховая линия) с использованием формул (20)–(25). Расчет проведен для  $k_{rs} = 0.37$  нс<sup>-1</sup>, вектора  $\mathbf{z} = (0.2; 1.44; 0.14; 1.7)$  и других параметров, а также одинаковых скоростей спин-решеточной релаксации  $w_c/k_{rs} = w_e/k_{rs} = 0.25$  в [TT]- и [T+T]-состояниях. Для сравнения приведена также асимптотическая зависимость  $p_s(t) \sim t^{-3/2}$  (штрих-пунктирная линия).

где  $q = r, s, e$ . Расчет проведен для  $k_{rs} = k_r + k_{-s} = 0.37$  нс<sup>-1</sup>, вектора  $\mathbf{z} = (0.2; 1.44; 0.14; 1.7)$  и других параметров системы.

Аналогичная РСС-кинетика экспериментально наблюдалась также в магнитном поле  $\bar{B} \approx 8$  кГс [14]. Для интерпретации полученной РСС-кинетики  $p_s^{ex}(t)$  соответствующая теоретическая зависимость  $p_s(t)$  была рассчитана в предположении одинаковых скоростей спин-решеточной релаксации в состояниях [TT] и [T+T] (т.е.  $r$  и  $e$ ):  $w_c(\bar{B})/k_{rs} = w_e(\bar{B})/k_{rs} = 0.25$  в магнитном поле  $\bar{B} \approx 8$  кГс. Хорошее согласие кинетических зависимостей  $p_s^{ex}(t)$  и  $p_s(t)$  наблюдается на всех временах, включая большие, при которых  $p_s(t) \sim t^{-3/2}$  (рис. 1).

Заметим, что полученная оценка для скоростей релаксации  $\bar{w}_{c,e} = w_{c,e}(\bar{B})$  позволяет также оценить их величины  $w_{c,e}^0 = w_{c,e}(B \approx 0)$  при малых полях, принимая во внимание простое соотношение  $w_{c,e}^0/\bar{w}_{c,e} \sim (g\beta\bar{B})^2\tau_c^2 \sim 10^2$ , которое получается с использованием реалистической величины времени корреляции флуктуаций РНП (7), которое определяется временем прыжковой миграции Т-эксситонов:  $\tau_c \sim 10^{-1}$  нс [20]. В результате получаем  $w_{c,e}^0/k_{rs} \sim 25$ .

Важно также отметить, что выражения (20)–(25) корректно описывают экспериментально наблюдаемое пересечение РСС-функций  $p_s^{ex}(t)$ , соответствующих различным магнитным полям. Пересечение является результатом влияния магнитного поля на различные стадии РСС-процесса. Его анализ дает возможность получать важную информацию о характерных кинетических свойствах этих стадий.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы предложили простую и универсальную модель для описания кинетики РСС-процессов (1) в аморфных пленках органических полупроводников. Модель дает возможность детально анализировать влияние диффузионной миграции разделенных Т-экситонов на спин-селективную ТТА и, таким образом, на магниточувствительность РСС-кинетики.

В данной работе с использованием ранее предложенной модели двух состояний [16–18], позволяющей корректно описать проявление диффузионной миграции Т-экситонов в РСС-кинетике (см. разд. 2), мы проанализировали влияние внешнего магнитного поля на кинетику РСС-процессов. Это влияние, как известно, является следствием воздействия поля на ТТА-кинетику, в котором существенно проявляются кинетические особенности ТТА-реакции. В рамках МДС получено аналитическое выражение для РСС магниточувствительной части РСС-кинетики, позволившее корректно описать ее экспериментальную магнитозависимость в аморфных пленках рубрена [20].

Показано, что выражения (20)–(25) корректно описывают экспериментально наблюдаемое пересечение РСС-функций  $p_s^{ex}(t)$ , соответствующих различным магнитным полям. Пересечение является результатом влияния магнитного поля на различные стадии РСС-процесса. Его анализ дает возможность получать важную информацию о характерных кинетических параметрах анализируемых этапов РСС-процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания (тема № АААА-А19-119012890064-7).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith M.B., Michl J.* // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2013. V. 64. P. 361.
2. *Casanova D.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 7164. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00601>
3. *Miyata K., Conrad-Burton F.S., Geyer F.L et al.* // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. P. 4261. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00572>
4. *Merrifield R.E.* // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. P. 4318. <https://doi.org/10.1063/1.1669777>
5. *Suna A.* // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 1. P. 1716. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1716>
6. *Shushin A.I.* // *J. Chem. Phys.* 2022. V. 156. № 074703. <https://doi.org/10.1063/5.0078158>
7. *Tarasov V.V., Zorinians G.E., Shushin A.I. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 267. P. 58. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00056-0)
8. *Ветчинкин А.С., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А. и др.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 9. С. 72. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22090102>
9. *Шушин А.И., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 7. С. 86. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23070178>
10. *Шушин А.И., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 12. С. 75. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23120105>
11. *Уманский С.Я., Адамсон С.О., Ветчинкин А.С. и др.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 4. С. 31. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23040143>
12. *Ryansnyanskiy A., Biaggio I.* // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 193203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.193203>
13. *Barhoumi T., Monge J.L., Mejatty M. et al.* // *Eur. Phys. J. B.* 2007. V. 59. P. 167.
14. *Piland G.B., Burdett J.J., Kurunthu D. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2013. V. 117. P. 1224. <https://doi.org/10.1021/jp309286v>
15. *Piland G.B., Burdett J.J., Dillon R J. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 2312. <https://doi.org/10.1021/jz500676c>
16. *Shushin A.I.* // *Chem. Phys. Lett.* 1985. V. 118. P. 197. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85297-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)85297-0)
17. *Shushin A.I.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. P. 3657. <https://doi.org/10.1063/1.460817>
18. *Shushin A.I.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. P. 1954. <https://doi.org/10.1063/1.463132>
19. *Steiner U.E., Ulrich T.* // *Chem. Rev.* 1989. V. 89. P. 514. <https://doi.org/10.1021/cr00091a003>
20. *Shushin A.I.* // *Chem. Phys. Lett.* 2017. V. 678. P. 283. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.068>
21. *Shushin A.I.* // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 151. № 034103. <https://doi.org/10.1063/1.5099667>
22. *Blum K.* *Density Matrix Theory and Applications.* New York: Plenum Press, 1981.

# THE MANIFESTATION OF SPIN-SELECTIVITY OF THE SINGLET EXCITON DECAY INTO A PAIR OF TRIPLETS IN THE KINETICS OF THE EXCITON DECAY IN RUBRENE FILMS

A. I. Shushin\*, S. Ya. Umanskii

*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

\*E-mail: shushin@chph.ras.ru

The kinetics of singlet fission (SF) (i.e. spontaneous splitting of the excited singlet state into a pair of triplet (T) excitons (TT-pair)) is known to be essentially affected by TT-annihilation (TTA), which manifests in magnetic field effects on the TTA and, in particular, in the magnetic-field dependence of the SF-kinetics. In this work, within the two-state model (TSM), the method of treating the magnetic field effects on the SF-kinetics, which allows for the correct description of the manifestation of stochastic migration of Texcitons assuming that the manifestation results from transition from two states of coupled and freely diffusing T-excitons. Within the TSM the analytical expression for the magnetic-field-dependent part of the SF-kinetics is derived. This expression is applied to the analysis of the SF-kinetic measured in amorphous rubrene films in the absence magnetic field and in the field  $B = 8$  kGs.

**Keywords:** singlet fission, triplet-triplet annihilation.

## REFERENCES

1. M.B. Smith, J. Michl, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 361 (2013).  
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040412-110130>
2. D. Casanova, *Chem. Rev.* **118**, 7164 (2018).  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00601>
3. K. Miyata, F.S. Conrad-Burton, F. L. Geyer et al., *Chem. Rev.* **119**, 4261 (2019).  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00572>
4. R.E. Merrifield, *J. Chem. Phys.* **48**, 4318 (1968).  
<https://doi.org/10.1063/1.1669777>
5. A. Suna, *Phys. Rev. B* **1**, 1716 (1970).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1716>
6. A.I. Shushin, *J. Chem. Phys.*, **156**, 074703 (2022).  
<https://doi.org/10.1063/5.0078158>
7. V.V. Tarasov, G.E. Zorinians, A.I. Shushin et al., *Chem. Phys. Lett.* **267**, 58 (1997).  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00056-0)
8. A.S. Vetchinkin, S.Ya. Umanskii, Ju. A. Chaikina et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* 2022. V. 16, P. 945.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050104>
9. A.I. Shushin, S.Y. Umanskii, Y.A. Chaikina, *Russ. J. Phys. Chem. B* 2023. V. 17. P. 860.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040176>
10. A.I. Shushin, S.Y. Umanskii, Y.A. Chaikina, *Russ. J. Phys. Chem. B* 2023. V. 17. P. 1403.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060210>
11. S.Y. Umanskii, S.O. Adamson, A.S. Vetchinkin et. al. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2023. V. 17. P. 346.  
<https://doi.org/10.1134/S199079312302032X>
12. A. Ryansnyanskiy, I. Biaggio, *Phys. Rev. B* **84**, 193203 (2011).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.193203>
13. T. Barhoumi, J. L. Monge, M. Mejatty et al. *Eur. Phys. J. B*, **59**, 167 (2007).
14. G.B. Piland, J.J. Burdett, D. Kurunthu et al. *J. Phys. Chem.* **117**, 1224 (2013).  
<https://doi.org/10.1021/jp309286v>
15. G.B. Piland, J. Burdett, R.J. Dillon et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2312 (2014).  
<https://doi.org/10.1021/jz500676c>
16. A.I. Shushin, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 197 (1985).  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85297-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)85297-0)
17. A.I. Shushin, *J. Chem. Phys.* **95**, 3657 (1991).  
<https://doi.org/10.1063/1.460817>
18. A.I. Shushin, *J. Chem. Phys.* **97**, 1954 (1992).  
<https://doi.org/10.1063/1.463132>
19. U.E. Steiner, T. Ulrich, *Chem. Rev.* **89**, 514 (1989).  
<https://doi.org/10.1021/cr00091a003>
20. A.I. Shushin, *Chem. Phys. Lett.* **678**, 283 (2017).  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.068>
21. A.I. Shushin, *J. Chem. Phys.* **151**, 034103 (2019).  
<https://doi.org/10.1063/1.5099667>
22. K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*. (Plenum Press, New York, 1981).

## СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ КУБИЧЕСКОГО–РОМБОЭДРИЧЕКОГО $\text{In}_2\text{O}_3$ , ДОПИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

© 2024 г. М. И. Иким<sup>1\*</sup>, А. Р. Ерофеева<sup>1</sup>, Е. Ю. Спиридонова<sup>1</sup>,  
В. Ф. Громов<sup>1</sup>, Г. Н. Герасимов<sup>1</sup>, Л. И. Трахтенберг<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: ikimmary1104@gmail.com

Поступила в редакцию 21.02.2024;  
после доработки 25.02.2024;  
принята в печать 20.03.2024

Исследовано влияние добавок кобальта на фазовый состав, структурные параметры и морфологию оксида индия, содержащего смесь кристаллических фаз. Для получения соответствующих систем использовали гидротермальный метод синтеза. Показано, что в процессе гидротермальной реакции происходит образование смеси фаз гидроксида и оксигидроксида индия, которые, в свою очередь, после термического разложения преобразуются в кубический и ромбоэдрический оксид индия соответственно. В зависимости от концентрации введенного кобальта соотношение между фазами меняется. При концентрации 0.05 ат.-% Со преобладает кубическая фаза, а при введении 0.25 ат.-% Со – ромбоэдрическая. Увеличение концентрации кобальта приводит к уменьшению размера частиц, а также к увеличению удельной поверхности и пористости композитов. При этом существенного влияния на морфологию полученных систем введение кобальта не оказывает.

**Ключевые слова:** оксид индия, кубическая фаза, ромбоэдрическая фаза, гидротермальный метод, ионы кобальта.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24120115

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) является широкозонным полупроводниковым металлоксидом *n*-типа и часто применяется для создания солнечных элементов, ультрафиолетовых фильтров, фотопреобразователей, оптоэлектронных устройств. Наряду с этим  $\text{In}_2\text{O}_3$  является чувствительным к содержанию в атмосфере как восстановительных, так и окислительных газов, что делает его перспективным материалом для создания высокоеффективных сенсоров кондуктометрического типа [1, 2].

Оксид индия имеет две кристаллические фазы: стабильную кубическую структуру типа биксбииит ( $\text{c-}\text{In}_2\text{O}_3$ ) и метастабильную ромбоэдрическую структуру типа корунд ( $\text{rh-}\text{In}_2\text{O}_3$ ) [3]. В настоящее время исследование оптических, фотоэлектрических и сенсорных свойств оксида индия проводится с  $\text{c-}\text{In}_2\text{O}_3$ , в то время как  $\text{rh-}\text{In}_2\text{O}_3$  изучается относительно редко из-за жестких условий его синтеза, таких как высокая температура и высокое

давление. В основном смесь фаз или чистый ромбоэдрический оксид индия получают с помощью гидротермального метода [4]. При этом, варьируя параметры синтеза, можно регулировать содержание  $\text{rh-}\text{In}_2\text{O}_3$  [5].

Кроме того, допирование оксида индия ионами разной валентности может способствовать изменению его кристаллических фаз. Исследование деградации метиленового синего с помощью  $\text{In}_2\text{O}_3$ , дopedированного ионами  $\text{Er}^{3+}$ , показало, что их введение способствует превращению кубического  $\text{In}_2\text{O}_3$  в смесь фаз ( $\text{c+rh-}\text{In}_2\text{O}_3$ ) и приводит к его увеличению фотокаталитической активности [6]. Введение  $\text{La}^{3+}$  в  $\text{In}_2\text{O}_3$  стабилизирует ромбоэдрическую фазу последнего по отношению к наиболее стабильной кубической полиморфной модификации и улучшает электрокаталитическую активность [7]. С увеличением концентрации Fe чистый  $\text{c-}\text{In}_2\text{O}_3$  превращался сначала в смесь фаз  $\text{c-}\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{rh-}\text{In}_2\text{O}_3$ , а затем – в чистый  $\text{rh-}\text{In}_2\text{O}_3$ . Причем смешанный оксид индия показал самый

высокий отклик на  $\text{Cl}_2$  по сравнению с чистым кубическим или ромбоэдрическим  $\text{In}_2\text{O}_3$  [8].

Таким образом, введение различных легирующих добавок может вызывать фазовые превращения в структуре оксида индия, а также оказывать влияние на различные эксплуатационные свойства. В данной работе различными методами физико-химического анализа исследовано влияние различных концентраций ионов кобальта на изменения соотношения между кубической и ромбоэдрической фазами оксида индия, а также на их структурные характеристики и морфологию.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид индия, а также композиты  $\text{In}_2\text{O}_3$ , допированные кобальтом, синтезированы гидротермальным методом. В качестве прекурсора для образования оксида индия был выбран нитрат индия  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . В процессе синтеза 2 мМ нитрата индия и 18 мМ мочевины растворяли в 80 мл дистиллированной воды. Кроме того, в водный раствор нитрата индия и мочевины добавляли лимонную кислоту. Полученные растворы выдерживали в ультразвуковой бане в течение 1 ч при температуре 30 °C. Далее реакционную смесь переносили в автоклав объемом 100 мл, который нагревали со скоростью 4 °C/мин до температуры 200 °C и выдерживали в течение 3 ч для проведения гидротермальной реакции. После естественного охлаждения автоклава до комнатной температуры образовавшийся осадок отделяли центрифугированием в течение 5 мин со скоростью 4500 об/мин, несколько раз промывали водой и затем сушили при 90 °C. Наконец, полученный продукт отжигали при 500 °C (скорость нагрева – 15 °C/мин) в течение 2 ч.

В качестве прекурсора для образования композитов  $\text{In}_2\text{O}_3$ , модифицированных различным количеством оксида кобальта, был выбран нитрат кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для синтеза композитов микропипеткой добавляли в вышеуказанную реакционную смесь раствор нитрата кобальта концентрацией 0.05 моль/л в количестве  $x = 0.05$  и 0.25 ат.-% Со по отношению к атомам In в системе. Далее процедуру синтеза повторяли.

Структурные характеристики оксида индия, а также композитов  $\text{In}_2\text{O}_3$ , модифицированных различным количеством оксида кобальта, определяли методами рентгеновской дифракции (XRD), прос-

вечивающей электронной микроскопии (TEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), низкотемпературной адсорбции газа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS). Спектры XRD записывали с помощью рентгеновского дифрактометра Smartlab SE производства компании Rigaku (USA) с использованием  $\text{Cu}(K_{\alpha})$ -излучения с длиной волны  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .

Средний размер наночастиц определяли по данным XRD согласно формуле Дебая–Шеррера:  $D = 0.9\lambda/(\beta\cos\theta)$ , где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  – полуширина пика,  $\theta$  – дифракционный угол, соответствующий данному пику. Определение удельной площади поверхности и распределения пор композитов по размерам (микропоры и мезопоры) проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA Series 1200e Quantachrome (USA).

Морфологию частиц в композитах и распределение ионов металлов между компонентами композита определяли методами TEM, EDX на приборе Tecnai Osiris фирмы FEI (Netherlands), снабженном системой энергодисперсионного анализа. Спектры XPS, характеризующие электронную структуру ионов металлов на поверхности наночастиц в композите, записывали на спектрометре EA15 System производства компании Prevac (Poland) с использованием в качестве источника возбуждения  $\text{Mg}(K_{\alpha})$ -излучения (1253.6 эВ). Энергия связи C(1s)-пика при 284.7 эВ была использована в качестве стандарта при определении энергий связи электронов в композитах.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическую структуру полученных материалов определяли методом XRD. На спектрах XRD как чистого  $\text{In}_2\text{O}_3$ , так и композитов, содержащих 0.05 и 0.25 ат.-% кобальта, наблюдаются пики и от основной кубической фазы  $\text{c}-\text{In}_2\text{O}_3$ , и от метастабильной ромбоэдрической фазы  $\text{rh}-\text{In}_2\text{O}_3$  (рис. 1a). В спектрах XRD промежуточных продуктов, получаемых в ходе гидротермальной обработки, наряду с пиками от гидроксида индия  $\text{In}(\text{OH})_3$ , присутствуют пики от оксигидроксида  $\text{InOOH}$ . На спектрах XRD всех композитов и их предшественников не было обнаружено примесных фаз, соответствующих кобальту или его соединениям. Это указывает на то, что ионы кобальта внедряются в структуру оксида индия уже на стадии гидротермальной обработки и образуют твердый раствор.

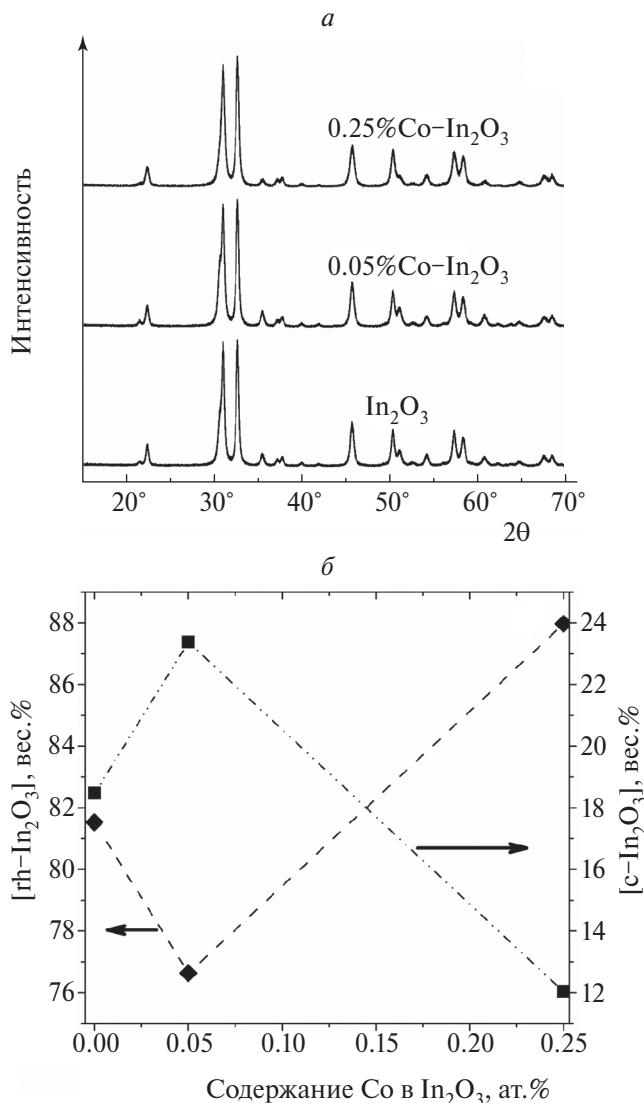


Рис. 1. Обзорные спектры XRD оксида индия и композита Co–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a). Зависимость содержания rh-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и c-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образцах от концентрации Со в In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b).

Добавление кобальта в смесь фаз rh-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и c-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от его концентрации влияет на соотношение между фазами. Так, добавка 0.05 ат.-% Со приводит к увеличению содержания в композите кубической фазы оксида индия на 4.5%. Добавка же 0.25 ат.-% кобальта, наоборот, вызывает увеличение ромбоэдрической фазы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 3.5% (рис. 1б). Ранее было показано, что соотношение ромбоэдрической и кубической фаз оксида индия можно контролировать путем изменения концентрации оксида цинка в структурах, синтезированных гидротермальным методом [9]. Вместе с тем наблюдается обратная картина для InOOH и In(OH)<sub>3</sub>, которые формируются в результате гидротермальной реакции. Отметим, что InOOH получается в результате дегидратации In(OH)<sub>3</sub>, образующегося при гидро-

лизе ионов In<sup>3+</sup> [10]. Сообщалось, что разложение именно In(OH)<sub>3</sub> приводит к формированию c-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в то время как rh-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуется при разложении InOOH [11]. Можно предположить, что в нашем случае в процессе отжига порошков-предшественников происходит фазовое превращение из метастабильной ромбоэдрической фазы в стабильную кубическую, и наоборот, что предполагает определенную степень перекристаллизации, зависящую от концентрации кобальта.

Параметры структуры, расчетные по данным XRD синтезированных систем приведены в табл. 1. Добавление кобальта в смесь фаз rh-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и c-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> влияет не только на их соотношение, но и на параметр решетки. Так, при содержании 0.05% Со параметр решетки ромбоэдрического оксида индия уменьшается, а кубического увеличивается, в то время как при допировании 0.25% Со наблюдается обратное. Поскольку ионные радиусы Co<sup>2+</sup> (0.74 Å) и Co<sup>3+</sup> (0.63 Å) меньше, чем у In<sup>3+</sup> (0.8 Å), то как только более крупные ионы In<sup>3+</sup> будут частично замещены ионами Co<sup>2+</sup> или Co<sup>3+</sup> меньшего размера, кристаллическая решетка In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сократится. Следует отметить, что в зависимости от концентрации кобальта в композитах происходит сокращение или решетки rh-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, или решетки c-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это коррелирует с данными по изменению соотношения между этими фазами.

Размер наночастиц rh-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и c-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в композитах оценивали с использованием уравнения Дебая–Шеррера по ширине пика на его полувысоте. Ширина пиков кристаллитов взаимосвязана с их размером. По данным рентгеноструктурного анализа наблюдается уширение пиков при добавлении кобальта в In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вследствие изменения деформации кристалла. Средний размер наночастиц как кубического, так и ромбоэдрического оксида индия уменьшался с увеличением концентрации кобальта в композите (см. табл. 1). Уменьшение размера кристаллитов связано с искажением решетки оксида индия в результате внедрения кобальта, что приводит к уменьшению зародышебразования. Это согласуется с нашими предыдущими исследованиями, проведенными для In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, дopedированного ионами Ce [12].

Морфологию и микроструктуру наночастиц оксида индия и композитов на его основе исследовали методом TEM. Пространственное распределение атомов In, O и Со было определено с помощью EDX-картирования соответствующих

**Таблица 1. Структурные параметры образцов чистого оксида индия и композитов Co–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, определенные методами XRD, BET, BJH и XPS**

Параметр	Значение параметра		
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05%Co–In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25%Co–In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Параметр решетки rh-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $a = b; c$ , Å	5.48276; 14.50418	5.48013; 14.50091	5.48641; 14.50492
Параметр решетки c-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $a = b = c$ , Å	10.11211	10.11335	10.09700
Размер частиц rh-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , нм	24.3	22.2	19.5
Размер частиц c-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , нм	19.4	17.1	15.7
Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	23.3	24.8	25.3
Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	0.103	0.111	0.131
Размер мезопор, нм	13.9	14.1	14.3
Содержание O <sub>L</sub> , %	33.45	35.28	41.69
Содержание O <sub>V</sub> , %	32.74	33.3	24.89
Содержание O <sub>C</sub> , %	33.81	31.42	33.42

элементов в композитах. Синтезированные системы представляют собой сферические структуры размером до 150 нм, образованные наночастицами размером 10–25 нм. При этом добавление Co не оказывает заметного влияния на морфологию. EDX-картирование показало, что в композитах, помимо элементов In и O, также был идентифицирован Co с равномерной дисперсией, что подтверждается данными XRD.

Для анализа величины удельной площади поверхности и пористости синтезированных образцов были проведены эксперименты по адсорбции–десорбции азота при температуре 77 К. Изотермы адсорбции–десорбции образцов, независимо от содержания кобальта, имеют форму IV типа с петлей гистерезиса Н3 согласно классификации IUPAC [13], что указывает на мезопористую природу синтезированных систем. Площадь поверхности, рассчитанная по методу BET в диапазоне значений относительных давлений 0.05–0.30, составляла 23–25 м<sup>2</sup>/г (табл. 1). Композиты имеют большую удельную площадь поверхности, чем чистый оксид индия, а следовательно, введение кобальта эффективно ее увеличивает. Это может способствовать улучшению газочувствительных характеристик за счет большего числа активных центров для адсорбции кислорода и целевого газа.

Для изучения мезопористой структуры образцов использовали метод BJH для десорбционной ветви изотермы в диапазоне значений относительных давлений от 0.35 до 0.98, т.е. для пор диаметром более 3 нм. В синтезированных системах преобла-

дают поры большего диаметра, ~14 нм, однако присутствуют также поры диаметром 3.5 нм, хотя и в небольшом количестве. Можно предположить, что поры диаметром 3.5 нм соответствуют размерам пор внутри частиц, а поры диаметром 14 нм располагаются между наночастицами. Введение кобальта также приводит к некоторому увеличению объема пор и их размера (табл. 1).

Для определения состава, валентных состояний поверхностных элементов и содержания активных кислородных центров был проведен анализ образцов методом XPS. В обзорных спектрах наблюдаются характерные пики In, O, C без каких-либо других примесных элементов, что указывает на высокую чистоту синтезированных образцов.

В композитах, содержащих Co, регистрируются пики Co, интенсивность которых заметно слабее, чем у других элементов из-за низкого содержания кобальта в композитах, что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Энергия связи Co(2p) указывает на присутствие двухвалентного кобальта Co<sup>2+</sup> в матрице In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В C(1s) можно разложить на три пика – при энергии связи 285, 286.6 и 288.8 эВ. Наиболее интенсивный пик при 285 эВ, соответствующий C–C, связан с внешним загрязнением. Пики при энергии связи 286.6 и 288.8 эВ можно отнести к комбинации C и O на поверхности образцов с образованием карбонильных групп C–O и O–C=O.

В спектрах высокого разрешения In(3d) наблюдаются два интенсивных пика при энергии связи 444 и 451.5 эВ, соответствующие In(3d5/2)

и  $In(3d3/2)$ , что указывает на валентное состояние  $In^{+3}$ . В образцах, содержащих кобальт, энергии связи электронов  $In(3d)$  смещаются в положение с более низкой энергией связи по сравнению с  $In_2O_3$ . Наблюдаемые сдвиги энергии в пике  $In(3d)$  также указывают на внедрение кобальта в структуру оксида индия.

Химическое состояние кислорода имеет большое значение для сенсорных характеристик, поэтому также были проанализированы XPS O(1s). Асимметричный пик O(1s) можно разделить на несколько пиков, которые характерны для трех форм кислорода: решеточный кислород ( $O_L$ ), кислородные вакансии ( $O_V$ ) и хемосорбированный кислород ( $O_C$ ) (см. табл. 1). Кислородная форма  $O_L$  относится к ионам  $O^{2-}$  в кристаллической структуре,  $O_V$  связан с областью дефицита кислорода в матрице и играет важную роль для оценки газочувствительных характеристик, а  $O_C$  – с различными адсорбированными формами кислорода на поверхности образца. Пик при энергии связи 529 эВ относится к  $O_L$ , пик при 530 эВ – к  $O_V$ , а пик в области 531.9–534 эВ – к  $O_C$ . По сравнению с чистым оксидом индия, содержащим смесь фаз, введение 0.05% Co приводит к некоторому увеличению содержания кислородных вакансий, а введение 0.25% – к его сильному падению. Вместе с тем, независимо от концентрации кобальта, содержание хемосорбированных форм кислорода уменьшается.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальным методом синтезирован структурированный наnanoуровне чистый оксид индия, состоящий из кубической и ромбоэдрической фаз, а также его модификации с различными концентрациями кобальта. Методом рентгенофазового анализа обнаружено, что в системах, содержащих кобальт, отсутствуют пики, характеризующие соединения кобальта, что свидетельствует о его внедрении в кристаллические решетки оксида индия. Показано, что концентрация добавленного кобальта оказывает значительное влияние на фазовый состав оксида индия. Так, добавка 0.05 ат.% Co приводит к увеличению содержания в композите кубической фазы оксида индия, а добавка 0.25 ат.% Co вызывает увеличение ромбоэдрической фазы  $In_2O_3$ .

Отметим, что рост концентрации кобальта приводит к уменьшению размера наночастиц оксида индия независимо от типа его кристаллической

структурь. Изучение удельной площади поверхности и пористости образцов показало, что допированные системы имеют большую удельную площадь поверхности, объем и размер пор по сравнению с недопированным образцом. В свою очередь, метод просвечивающей электронной микроскопии продемонстрировал, что допирование оксида индия кобальтом мало влияет на морфологию частиц в образцах.

Исследование структурных свойств синтезированных образцов, выполненное в данной работе, показало, что в зависимости от концентрации допанта стабилизируется либо кубическая, либо ромбоэдрическая фаза в оксиде индия. При этом содержание кислородных вакансий, являющихся активными центрами, необходимыми для протекания реакций на поверхности материала, при  $[Co] = 0.05$  ат.% увеличивается, а при  $[Co] = 0.25\%$  – уменьшается. Это может приводить к различию сенсорных характеристик исследуемых систем.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00010; <https://rscf.ru/project/22-79-00010/>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ikim M.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Illegbusi O.J., Trakhtenberg L.I.* // Intern. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 1570.
2. *Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 87.
3. *Cao E., Wu L., Zhang Y. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 613. P. 156045.
4. *Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 79.
5. *Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 71.
6. *Lemos S.C., Romeiro F.C., de Paula L.F. et al.* // J. Sol. State Chem. 2017. V. 249. P. 58.
7. *Lemos S.C., Nossol E., Ferrari J.L.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58(17). P. 11738.
8. *Li P., Cai C., Cheng T., Huang Y.* // RSC Adv. 2017. V. 7(80). P. 50760.
9. *Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 1. С. 102.
10. *Chen C., Chen D., Jiao X., Wang C.* // Chem. Comm. 2006. V. 44. P. 4632.
11. *Chen F., Yang M., Wang X. et al.* // Sens. Actuators B: Chem. 2019. V. 290. P. 459.
12. *Ikim M.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Illegbusi O.J., Trakhtenberg L.I.* // Nano Mat. Sci. 2023.
13. *Sing K.S.* // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57(4). P. 603.

## STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF COBALT DOPED CUBIC–RHOMBOHEDRAL $\text{In}_2\text{O}_3$

**M. I. Ikim<sup>1\*</sup>, A. R. Erofeeva<sup>1</sup>, E. Yu. Spiridonova<sup>1</sup>, V. F. Gromov<sup>1</sup>,  
G. N. Gerasimov<sup>1</sup>, L. I. Trakhtenberg<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*\*E-mail: ikimmary1104@gmail.com*

The influence of cobalt additives on the phase composition, structural parameters, and morphology of indium oxide containing a mixture of crystalline phases has been studied. The hydrothermal synthesis method was used to obtain the corresponding systems. It has been shown that during the hydrothermal reaction, a mixture of phases of indium hydroxide and oxihydroxide is formed, which, in turn, after thermal decomposition, transform into cubic and rhombohedral indium oxide, respectively. Depending on the concentration of the introduced cobalt, the ratio between the phases changes. At a concentration of 0.05 at.% Co, the cubic phase prevails, while at an introduction of 0.25 at.% the rhombohedral compared to the undoped sample. An increase in the concentration of cobalt leads to a decrease in the particle size, as well as an increase in the specific surface area and porosity of the composites. At the same time, the introduction of cobalt does not significantly affect the morphology of the resulting systems.

**Keywords:** indium oxide, cubic phase, rhombohedral phase, hydrothermal method, cobalt ions.

### REFERENCES

1. M.I. Ikim, G.N. Gerasimov, V.F. Gromov, O.J. Ilegbusi, L.I. Trakhtenberg. *Int. J. Mol. Sci.* **24**, 1570 (2023).
2. L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 600 (2023).
3. E. Cao, L. Wu, Y. Zhang, L. Sun, Z. Yu, Z. Nie. *Appl. Surf. Sci.* **613**, 156045 (2023).
4. M.I. Ikim, E.Y. Spiridonova, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 1180 (2022).
5. M.I. Ikim, E.Y. Spiridonova, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 774 (2023).
6. S.C. Lemos, F.C. Romeiro, L.F. de Paula, R.F. Gonçalves, A.P. de Moura, M.M. Ferrer, R.C. Lima. *J. Solid State Chem.* **249**, 58 (2017).
7. S.C. Lemos, E. Nossol, J.L. Ferrari, E.O. Gomes, J. Andres, L. Gracia, R. C. Lima. *Inorg. Chem.* **58**, 11738 (2019).
8. P. Li, C. Cai, T. Cheng, Y. Huang. *RSC Adv.* **7**, 50760 (2017).
9. M.I. Ikim, E.Y. Spiridonova, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B* **18**, 283 (2024).
10. C. Chen, D. Chen, X. Jiao, C. Wang. *Chem. Comm.* **44**, 4632 (2006).
11. F. Chen, M. Yang, X. Wang, Y. Song, L. Guo, N. Xie, G. Lu. *Sens. Actuators B: Chem.* **290**, 459 (2019).
12. M.I. Ikim, G.N. Gerasimov, V.F. Gromov, O.J. Ilegbusi, L.I. Trakhtenberg. *Nano Materials Sci.* (2023).
13. K.S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).