



## 21-Физическая химия, химическая физика

Абишева Айгуль Бекбулатовна, аспирант 2 года  
Кемеровский Государственный Университет, физический  
**Исследование фотографических свойств AgBr табличатых кристаллов, полученных в результате физического созревания мелкозернистой эмульсии.**  
Научный руководитель: Сечкарев Борис Алексеевич, д.х.н.  
E-mail: [sensitivlab@kemsu.ru](mailto:sensitivlab@kemsu.ru) стр. 648

Захаров Лев Александрович, 4 курс  
Новосибирский Государственный Университет, физический  
**Разработка теплофизической модели для описания абляции полимеров лазерным излучением в ИК-диапазоне**  
Научный руководитель: Булгакова Надежда Михайловна, д.ф.-м.н.  
E-mail: [lev.zakharov@gmail.com](mailto:lev.zakharov@gmail.com) стр. 649

Киселёв Виталий Георгиевич, магистрант 1 года  
Новосибирский Государственный Университет, физический  
**Теоретический расчет термодинамики и констант скорости реакций разложения некоторых нитропроизводных метана**  
Научный руководитель: Грицан Нина Павловна, д. х. н.  
E-mail: [vkis@ngs.ru](mailto:vkis@ngs.ru) стр. 650

Князев Алексей Сергеевич, с.н.с.  
Томский Государственный Университет, химический  
**Взаимодействие восстановительной реакционной среды с поверхностью серебросодержащего золь-гель катализатора**  
Научный руководитель: Л.Н. Курина, д.х.н.  
E-mail: [kas854@mail.ru](mailto:kas854@mail.ru) стр. 651

Проценко Антон Павлович, аспирант 3 года  
Кемеровский Государственный Университет, физический  
**Особенности синтеза микрокристаллов AgHal.**  
Научный руководитель: Сескарев Борис Алексеевич, д.х.н.  
E-mail: [sensitivlab@kemsu.ru](mailto:sensitivlab@kemsu.ru) стр. 652

Пшеничнюк Иван Анатольевич, 5 курс  
Башкирский Государственный Университет, физический  
**Применение статистической модели для анализа температурных зависимостей кривых эффективного выхода отрицательных ионов**  
Научный руководитель: Асфандиаров Н. Л., к.ф.-м.н.  
E-mail: [iapsh@anrb.ru](mailto:iapsh@anrb.ru) стр. 654

Сатаева Ярослава Александровна, инженер  
ОАО `Новосибирский завод химконцентратов`, ОТК  
**Неоднородность химического состава и эффективность легирования нанодисперсного ИТО материала**  
Научный руководитель: Сачков В.И., к.х.н.  
E-mail: [vicsachkov@ngs.ru](mailto:vicsachkov@ngs.ru) стр. 655

Шерин Пётр Сергеевич, 5 курс  
Новосибирский Государственный Университет, физический  
**Исследование механизма однофотонной фотоионизации триптофана**  
Научный руководитель: Центалович Юрий Павлович, д.х.н.  
E-mail: [Lpaj@academ.org](mailto:Lpaj@academ.org) стр. 655

# Исследование фотографических свойств AgBr таблитчатых кристаллов, полученных в результате физического созревания мелкозернистой эмульсии

*Абишева Айгуль Бекбулатовна*

*Просвиркина Елена Владимировна*

*Кемеровский Государственный Университет*

*Ларичев Тимофей Альбертович, д.х.н.*

*[sechkar@kemsu.ru](mailto:sechkar@kemsu.ru)*

В ходе химического созревания происходит формирование центров сенсibilизации различной природы на микрокристаллах (МК) AgHal. Традиционные методы ХС не всегда обеспечивают достижение требуемых фотографических характеристик. Например, при поведении ХС желательно осуществлять селективную локализацию примесных центров на определенных участках кристаллов. Для решения этой проблемы в случае таблитчатых кристаллов AgBr может быть использован нетрадиционный способ создания центров сенсibilизации в галогенидосеребряных плоских микрокристаллах (ПМК), путем наращивания на ядровые ПМК ходе физического созревания МЗЭ с поверхностными центрами, созданными различными способами: экспонированием, восстановительной сенсibilизацией, сернистой сенсibilизацией.

На первом этапе на ядровые ПМК наращивалась МЗЭ, которая подвергалась экспонированию видимым светом в течение 1 часа. После наращивания проэкспонированной МЗЭ на ядровые ПМК была получена эмульсия, содержащая таблитчатые кристаллы AgBr, предположительно, с серебряными примесными центрами. ПМК AgBr (получены путем наращивания неэкспонированной МЗЭ на ядровые ПМК), используемые в нашей работе в качестве контрольного образца, имеют более высокие значения оптических плотностей почернения по сравнению с ПМК с примесными центрами, созданными экспонированием в течение 1 часа. Даже в отсутствии сенсibilизаторов происходит очень быстрый рост вуали. Можно предположить, что вуалеобразование обусловлено эволюцией первичных примесных центров, созданных на стадии синтеза таблитчатых кристаллов.

На втором этапе эксперимента при наращивании использовали МЗЭ, время экспонирования которой было уменьшено до 20 минут. Здесь наблюдается более резкое снижение оптических плотностей почернения экспериментальной эмульсии по сравнению с контрольным образцом. Затем ПМК с примесными центрами подвергали ХС по традиционной методике. Оказалось, что стандартная S+Au-сенсibilизация экспериментальной эмульсии не эффективна, и даже увеличение количества вводимого сернистого сенсibilизатора в 2 раза не приводит к тому уровню чувствительности, который достигается при S+Au-сенсibilизации контрольной эмульсии.

Центры серебряной природы могут быть получены путем проведения восстановительной сенсibilизации МЗЭ. В качестве сенсibilизатора нами был использован 10% раствор SnCl<sub>2</sub> в количестве 0,4 мл/1г Ag. По литературным данным при подобной обработке происходит формирование кластеров серебра на поверхности МК МЗЭ (как и при фотолизе). Но локализация центров фотолиза и центров восстановительной сенсibilизации не всегда совпадает. Поэтому было интересно сравнить влияние одинаковых по составу, но разных по природе центров на сенситометрические свойства таблитчатых кристаллов.

Значения оптических плотностей почернения для исследуемой эмульсии оказались гораздо выше, чем для контрольного образца, тогда как при создании поверхностных центров экспонированием такой зависимости не наблюдалось. Это доказывает, что поверхностные центры переносятся с МК МЗЭ на растущие ПМК и что локализация центров фотолиза и центров восстановительной сенсibilизации различна. Полученную эмульсию выдерживали в отсутствие сенсibilизаторов при температуре 54°C в течение нескольких часов, однако, вид характеристических кривых практически не изменяется со временем. На основании имеющихся данных можно прийти к заключению, что при ХС МЗЭ при помощи SnCl<sub>2</sub> образовались наиболее крупные серебряные центры, уже не способные к дальнейшей эволюции и по большей части играют роль центров вуали.

В следующей серии экспериментов поверхностные центры на МК исходной МЗЭ создавались методом сернистой сенсibilизации. В качестве сенсibilизатора был использован 0,0124% раствор Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 2\*10<sup>-5</sup> моль/моль Ag. По литературным данным при подобной обработке происходит формирование сульфидных центров на МК МЗЭ. Полученная МЗЭ наращивалась на ядровые ПМК по стандартной методике. Уровень оптической плотности почернения для данной экспериментальной эмульсии ниже, чем во всех остальных случаях. Это может быть обусловлено образованием не только поверхностных, но и глубинных примесных центров при физическом созревании, вследствие чего снижается эффективность формирования поверхностных центров проявления.

Полученную эмульсию подвергали S-, Au- и S+Au сенсibilизации традиционным способом. При ХС таблитчатых кристаллов с сульфидными центрами обращает на себя внимание их высокая вуалестойкость. Уровень оптической плотности вуали во всех трех случаях практически одинаковый. Для S+Au-сенсibilизации характерен более высокий уровень чувствительности. Результат Au-ХС по кинетике напоминает S+Au-сенсibilизацию, S-ХС оказалась не эффективной. Вероятно, в этом случае образовались

мелкие сульфидные центры и тиосульфат натрия расходуется на их укрупнение. Однако заметного увеличения светочувствительности не происходит из-за многочисленности этих центров и конкуренции между ними. Более высокая эффективность S+Au-сенсibilизации может быть обусловлена или взаимодействием золота с имеющимися сульфидными центрами, или стабилизацией ново-образующихся сернисто-золотых центров.

При росте таблитчатых кристаллов возможны 2 механизма массопереноса: диффузионный и коалесцентный. При диффузионном механизме центры сенсibilизации с поверхности МЗЭ переходили бы в раствор и свойства получаемых ПМК не отличались бы от свойств контрольной эмульсии. Но поскольку в результате наших исследований были выявлены отличия свойств получаемых ПМК от свойств обычных таблитчатых кристаллов AgBr, то скорее всего механизм роста ПМК – коалесцентный и поверхностные центры, созданные на МК МЗЭ, переносятся на растущие ПМК.

На основании полученных экспериментальных данных были сделаны следующие выводы:

1. имеется возможность управления фотографическими свойствами AgBr таблитчатых кристаллов, создаваемых методом физического созревания малоразмерных эмульсий;

2. примесные центры, созданные на МК МЗЭ, переходят на растущие таблитчатые кристаллы при физическом созревании МЗЭ;

3. природой и расположением примесных центров в таблитчатых кристаллах можно управлять путем варьирования способов обработки исходных малоразмерных эмульсий и порядка их введения при физическом созревании.

## **Разработка теплофизической модели для описания абляции полимеров лазерным излучением в ИК диапазоне длин волн**

*Захаров Лев Александрович*

*Новосибирский Государственный Университет*

*Булгакова Надежда Михайловна, д.ф.-м.н.*

*[lev.zakharov@gmail.com](mailto:lev.zakharov@gmail.com)*

В последнее десятилетие лазерная обработка полимеров стала важной областью прикладных и фундаментальных исследований. Лазерная абляция полимеров используется в качестве аналитического инструмента для MALDI (масс-спектрометрического анализа биологических молекул и их фрагментов), для напыления полимерных пленок, модификации поверхности с формированием периодических структур и др. Однако до настоящего времени в области исследований импульсного лазерного испарения материалов технология и эксперимент сильно опережают теоретическое понимание происходящих при испарении процессов. Множество публикуемых экспериментальных данных слабо опирается на теоретический анализ. В тоже время, имея более глубокое понимание процессов, протекающих при взаимодействии лазерного излучения с материалами, можно получать более точный и предсказуемый результат в эксперименте.

В работе была поставлена задача определить оптимальные условия для проведения экспериментов по испарению полиметилметакрилата (PMMA) с использованием лазера на свободных электронах (ЛСЭ) [1]. Новизна и актуальность задачи заключается в специфических свойствах ЛСЭ [1], перестраиваемого по длине волны в диапазоне 100 - 200 мкм с возможностью варьирования длительности импульса от нескольких пикосекунд до микросекунд, что предоставляет новые возможности для исследования взаимодействия лазерного излучения с веществом и поиска новых приложений. В диапазоне длин волн ЛСЭ многие вещества имеют сложный спектр поглощения, что обуславливает их разнообразную реакцию на импульсное лазерное воздействие и может быть использовано для управления процессом лазерной абляции.

Решение данной задачи условно можно разделить на две части:

1. Создание модели и ее отладка на примере задачи испарения PMMA под действием излучения CO<sub>2</sub>-лазера с заданными характеристиками импульса (форма импульса, энергия, длительность); сравнение результатов моделирования с имеющимися экспериментальными данными по абляции PMMA излучением CO<sub>2</sub>-лазера.

2. Моделирование взаимодействия излучения ЛСЭ с PMMA, анализ пространственно-временных характеристик взаимодействия, сравнение с экспериментальными данными; выводы по механизмам испарения, оптическим свойствам PMMA в области длин волн 100-200 мкм, экранированию излучения парами MMA.

Основой модели является нестационарное уравнение теплопроводности с подвижной границей, которое решается в одномерной постановке (что является разумным допущением для многих экспериментальных ситуаций [2]) с помощью неявной численной схемы:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + U(t) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{\rho \cdot c_p} \cdot S(t, z). \quad (1)$$

Здесь  $T(t, z)$  – температура образца в зависимости от времени и координаты вглубь облучаемого материала;  $\rho$  – плотность полимера;  $c_p$  – теплоемкость РММА;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $U(t)$  – скорость фронта испарения (скорость абляции), определяемая из уравнения Герца – Кнудсена:

$$U(t) = \frac{0.82}{\rho} \cdot \left( \frac{m}{2\pi k \cdot T_{surf}} \right)^{0.5} \cdot P_{boil} \cdot \exp \left[ \frac{L_{subl}}{k} \left( \frac{1}{T_{boil}} - \frac{1}{T_{surf}} \right) \right], \quad (2)$$

где  $T_{boil}$  – температура кипения при давлении  $P_{boil} = 10^5$  Па,  $L_{subl}$  – теплота сублимации;  $T_{surf}$  – температура на поверхности;  $m$  – масса молекулы ММА;  $k$  – постоянная Больцмана. Уравнение (2) записано с учетом уравнения Клайперона – Клаузиуса для давления насыщенного пара над поверхностью образца согласно [2]. Величина  $S(t, z)$  в уравнении (1) характеризует импульс падающего излучения, т.е. описывает его форму, длительность, вложенную за импульс энергию. В расчетах использовались модельные импульсы гауссовой формы и реальные импульсы CO<sub>2</sub>-лазера, для которых и проводилось сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными по абляции РММА. Все данные по форме импульсов, теплофизическим и оптическим свойствам РММА взяты из [3-5].

В работе получены следующие результаты:

1. зависимости температуры поверхности материала от времени для разных форм импульсов;
2. пространственные распределения температур в образце в различные моменты времени;
3. зависимости глубины и скорости абляции от времени для определенного набора параметров;
4. создана программа для моделирования процесса абляции для произвольных наборов параметров эксперимента (допустимы вариации характеристик как материала, так и лазерного излучения).

Список публикаций:

- [1]. V. P. Bolotin, V. S. Cherkassky, I. K. Igumenov, et al. *Status of the Novosibirsk Free Electron Laser and First Experiments with High Power Terahertz Radiation, Proc. 1<sup>st</sup> Intern. Conf. on Submillimeter Science and Technology, October 13-15, 2004, Ahmedabad, India.*
- [2]. А.В. Булгаков, Н.М. Булгакова. *Тепловая модель для описания лазерной абляции в условиях образования и нагрева плазмы, поглощающей излучение. Квантовая электроника, 27, №2, май 1999.*
- [3]. R. Srinivasan. *Ablation of polymethylmethacrylate films by pulsed (ns) ultraviolet and infrared (9.17 μm) lasers: A comparative study by ultrafast imagine. J. Appl. Phys. 73(6) (1993) 2743-2750.*
- [4] F.C. Burns, S.R. Cain. *The effect of pulse repetition rate on laser ablation of polyimide and polymethylmethacrylate-based polymers. J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) 1349-1355 (and references in it).*
- [5]. D. Dijkkamp, A.S. Gozdz, T. Venkatesan, X.D. Wu. *Evidence for the thermal nature of laser-induced polymer ablation Phys. Rev. Lett. 58, 2142, 1987*

## Теоретический расчет термодинамики и констант скорости реакций разложения некоторых нитропроизводных метана

**Киселев Виталий Георгиевич**

*Новосибирский Государственный Университет*

*Грицан Нина Павловна, д.х.н.*

*[vkis@ngs.ru](mailto:vkis@ngs.ru)*

Тринитрометан (нитроформ, НФ) участвует в качестве промежуточного соединения в реакциях разложения некоторых высокоэнергетических материалов. Знание термодинамических характеристик НФ и интермедиатов его разложения, а также констант скоростей элементарных стадий с участием этих интермедиатов совершенно необходимо для построения кинетических моделей сложных процессов горения высокоэнергетических материалов.

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению строения, термодинамики и механизма распада CH(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> неэмпирическими квантовохимическими методами. Для получения более точных значений электронных энергий исследуемых веществ использовали многоуровневые квантовохимические методики, в основном G2M(CC5) метод [1]. Основной особенностью данного подхода является использование теории функционала плотности (метод B3LYP/6-311G(d,p)) для оптимизации геометрии и расчета частот нормальных колебаний. Электронная энергия находится далее в результате выполнения серии расчетов методами CCSD(T) и MP2. В некоторых случаях для сравнения проводили также расчеты методом G2 [2].

С использованием описанных квантовохимических методов и представлений статистической термодинамики были рассчитаны энтальпии образования НФ и некоторых промежуточных соединений его распада (например, таких, как  $\text{CH}(\text{NO}_2)_2\text{ONO}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NOOH}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)\text{NOOH}$ ,  $\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{HCONO}$ ).

Для ряда реакций диссоциации и изомеризации (1-6), протекающих в ходе термического распада нитроформа, с использованием теории функционала плотности в варианте гибридного метода B3LYP/6-311G\*\* найдены равновесные конфигурации реагентов и продуктов, локализованы переходные состояния. С помощью современных неэмпирических многоуровневых квантовохимических процедур G2 и G2M(CC5) были уточнены величины активационных барьеров и термодинамика реакций.

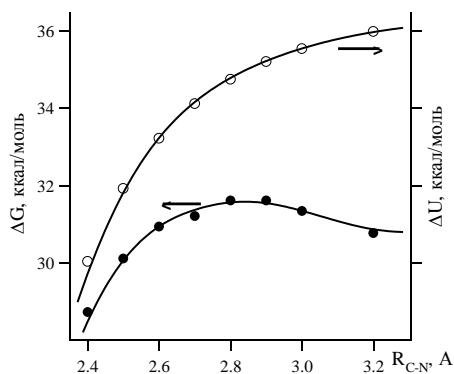
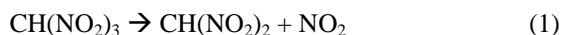


рис. 1. Зависимость  $\Delta E$  и  $\Delta G$  для реакции (1) от расстояния C-N

Константы скорости реакций (1) - (6) в пределе высоких давлений и в диапазоне температур от 300 до 2000 К рассчитаны по канонической или вариационной (в случае безбарьерных реакций) теории переходного состояния. Вычисление константы скорости для реакции (1) с помощью вариационной теории переходного состояния (ВТПС) проиллюстрировано с помощью рис. 1, где показан характерный участок сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль координаты реакции. Как и следовало ожидать, для реакции распада молекулы на два радикала на сечении ППЭ отсутствует максимум. На рис. 1 приведена также зависимость свободной энергии Гиббса от координаты реакции. Видно, что на ней уже есть максимум, который, согласно ВТПС, и соответствует переходному состоянию.



В ближайшее время, будут проведены расчеты констант скорости в широком диапазоне давлений с использованием кинетических схем теории РПКМ[3].

Список публикаций:

[1]. A. Mebel, K. Morokuma, M.C. Lin, *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, 7414.

[2]. Curtiss L.A., J. Pople et al., *J. Chem. Phys.*, 1991, V. 94, p. 7221

[3]. Holbrook K., Pilling M., Robertson S. *Unimolecular reactions*. Chichester: Wiley.1996.

## Каталитические системы парциального окисления спиртов на основе серебряносодержащих золь-гель композитных систем

**Князев Алексей Сергеевич**

*О.В. Магаев, М.А. Малышева, О.В. Водянкина*

*Томский Государственный Университет*

*Курина Лариса Николаевна*

[kas854@mail.ru](mailto:kas854@mail.ru)

Серебро является уникальным катализатором процессов парциального окисления органических соединений. Использование фосфорсодержащих промотирующих добавок позволяет добиться увеличения селективности образования целевых продуктов. Ранее было показано, что природа промотирующего действия фосфорсодержащих соединений связана с формированием в слое промотора кластерных Ag структур, ответственных за селективное окисление органических соединений. Активные центры, формирующиеся в слое промотора под действием восстановителей, содержащихся в реакционной смеси, более устойчивы к воздействию реакционной среды по сравнению с поликристаллическим серебром, а рост селективности обусловлен повышением содержания активных форм кислорода, локализованных на кластерах серебра.

Однако обнаружено, что с течением времени промотирующий слой перемещается в объем кристаллической решетки в результате постоянной диффузии атомов серебра из объема массива к поверхности через слой промотора, и общая эффективность катализатора со временем несколько снижается. Для сохранения активирующего действия промотора необходимо его постоянное присутствие на поверхности катализатора.

Избыточную диффузию активного компонента, сопровождающуюся коалесценцией кластерных структур, можно предотвратить путем распределения серебра в структуре каркасной матрицы, позволяющей, с одной стороны, организовать кластеры серебра на поверхности катализатора и, с другой стороны, стабилизировать их в нанодисперсном состоянии.

Целью настоящей работы является получение новых эффективных катализаторов на основе каркасных силикатно-фосфатных систем, содержащих наночастицы серебра, и изучение влияния условий их синтеза на структуру, физико-химические свойства и каталитическую активность в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль.

Изучено влияние условий золь-гель синтеза серебросодержащих каркасных силикатно-фосфатных систем. Показано, что каталитические свойства разрабатываемых материалов определяются способом введения серебра в структуру каркасной матрицы, причем основным критерием получения эффективного катализатора является целенаправленное формирование такой структуры, в которой большая часть серебра оказывается связанной именно с фосфатной структурой. Формирование силиката серебра на стадии приготовления каталитической системы препятствует восстановлению  $\text{Ag}^+$ , что резко снижает селективность превращения этиленгликоля в глиоксаль.

Использование метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволило детализировать механизм формирования активного золь-гель катализатора. Показано, что в условиях высокотемпературного каталитического процесса приповерхностные слои исследованных каталитических систем обогащаются и фосфором и серебром, причем последнее восстанавливается до металлического состояния. Т.е. наблюдается самоорганизация каталитической системы, протекающая под действием реакционной смеси и высокой температуры процесса синтеза глиоксаля. Сформированные на поверхности катализатора дисперсные частицы серебра при взаимодействии с кислородом газовой фазы формируют центры селективного окисления этиленгликоля. При этом фосфорсодержащий компонент препятствует образованию оксида серебра, а силикатный каркас – коалесценции наночастиц серебра на поверхности катализатора.

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам Института катализа СО РАН Боронину А.И. и Кошечеву С.В. за помощь в получении РФЭ спектров и обсуждении результатов.

Работа выполнена при поддержке Ведомственной научной программы «Развитие потенциала высшей школы» грант № ур.05.01.399 (подпрограмма 1: Фундаментальные исследования), грант № 34091 (подпрограмма 3: Развитие инфраструктуры научно-технической и инновационной деятельности высшей школы и ее кадрового потенциала).

Список публикаций:

[1] Князев А.С., Боронин А.И., Водянкина О.В., Кошечев С.В., Курина Л.Н. // *Кинетика и катализ.* – 2005. – Т.46. - №.1 – С.

[2] Князев А.С., Магаев О.В., Водянкина О.В., Титков А.И., Саланов А.Н., Кошечев С.В., Боронин А.И. // *Кинетика и катализ.* – 2005. – Т.46. в печати.

## **Особенности синтеза микрокристаллов $\text{AgHal}$**

*Проценко Антон Павлович*

*Спирина Юлия Руальдовна*

*Кемеровский Государственный Университет*

*Сечкарев Борис Алексеевич, д.х.н.*

*[sechkar@kemsu.ru](mailto:sechkar@kemsu.ru)*

В настоящее время в фотографической химии важное практическое значение приобрели плоские микрокристаллы (ПМК)  $\text{AgHal}$  с различным галогенидным составом, так называемые гетерофазные микрокристаллы. Они обладают большей светочувствительностью, по сравнению с микрокристаллами, в состав которых входит галогенид только одного типа. А в таких системах как «ядро-оболочка», где в качестве ядра выступает  $\text{AgBr}$ , а в качестве оболочки  $\text{AgBrI}$ , ПМК получают более однородными по размеру и по форме. Для изучения свойств ПМК типа «ядро-оболочка» соответственно необходимо синтезировать данную систему. А для того чтобы убедиться, что именно гетерофазная структура обладает данными свойствами, необходимо для сравнения синтезировать ПМК  $\text{AgBr}$  и ПМК  $\text{AgBrI}$  без оболочки. Причем для точности эксперимента необходимо чтобы ПМК всех трех типов имели одинаковый размер.

Поэтому целью данной работы было синтезировать ПМК  $\text{AgBr}$ , ПМК  $\text{AgBrI}$ , и ПМК  $\text{AgBr}$  с латеральной оболочкой  $\text{AgBrI}$  со среднеэквивалентным диаметром равным 2мкм.

Методика проведения синтеза заключалась в следующем: в термостатируемый, при определенной температуре, реактор, содержащий раствор желатины, подавали, при постоянной скорости и при постоянном перемешивании, растворы  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KBr}$  или  $\text{KBrI}$ , поддерживая постоянной величину  $\text{pBr}$ . Затем проводили физическое созревание полученной мелкозернистой эмульсии (МЗЭ), то есть выдерживали, при определенной

температуре и постоянном перемешивании, до полного исчезновения мелких кристаллов. И, в случае синтеза систем «ядро-оболочка», на полученные ПМК наращивалась, методом перекристаллизации, МЗЭ.

В результате проведения серии экспериментов были установлены условия синтеза плоских микрокристаллов при которых среднеэквивалентный диаметр достигал необходимого нам размера в два микрометра. Эти условия приведены ниже.

ПМК AgBr со среднеэквивалентным диаметром равным 2мкм можно получить, проводя синтез МЗЭ при  $r_{Br} = 1,4$ , температуре 45°C, скорости введения реагентов 11,5мл/мин, концентрации  $C(AgNO_3) = C(KBr) = 1$  моль/л и проводя физическое созревание при  $r_{Br} = 1$ , температуре 65°C, времени созревания 45 мин.

ПМК AgBrI со среднеэквивалентным диаметром равным 2мкм можно получить, проводя синтез МЗЭ при  $r_{Br} = 1,8$ , температуре 45°C, скорости введения реактивов 11,5мл/мин, концентрации  $C(AgNO_3) = 1$  моль/л,  $C(KBr) = 0,96$  моль/л,  $C(KI) = 0,04$  моль/л и проводя физическое созревание при  $r_{Br} = 1$ , температуре 65°C, времени созревания 120мин.

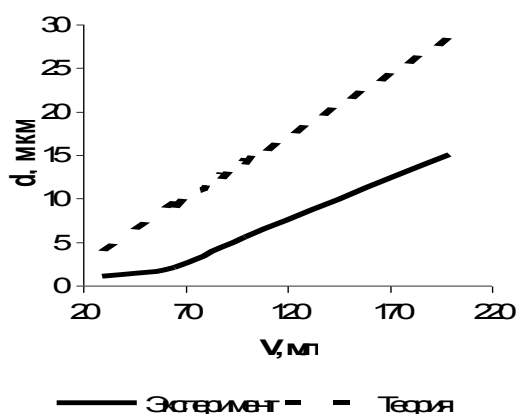


рис.1. Зависимость среднеэквивалентного диаметра ПМК AgBr/AgBr<sub>0,96</sub>I<sub>0,04</sub> от объема мелкозернистой эмульсии AgBr<sub>0,96</sub>I<sub>0,04</sub> вводимой для наращивания.

ПМК AgBr с латеральной оболочкой AgBrI со среднеэквивалентным диаметром равным 2мкм можно получить, проводя синтез:

а) МЗЭ для наращивания при  $r_{Br} = 3$ , температуре 45°C, скорости введения реагентов 11,5мл/мин, концентрации  $C(AgNO_3) = 1$  моль/л,  $C(KBr) = 0,96$  моль/л,  $C(KI) = 0,04$  моль/л;

б) ядровой МЗЭ при  $r_{Br} = 1,4$ , температуре 45°C, скорости введения реагентов 11,5мл/мин, концентрации  $C(AgNO_3) = C(KBr) = 0,1$  моль/л проводя физическое созревание при  $r_{Br} = 1$ , температуре 65°C, времени созревания 20 мин;

в) наращивание при  $r_{Br} = 1$ , температуре 65°C, времени созревания 150мин.

Так же нами было установлено, что существует расхождение между экспериментальной и теоретической кривыми зависимости среднеэквивалентного диаметра ПМК AgBr с латеральной оболочкой AgBrI от объема МЗЭ AgBrI вводимой для наращивания (Рис.1.).

Выводы: получены плоские микрокристаллы AgBr и AgBr<sub>0,96</sub>I<sub>0,04</sub> со среднеэквивалентным диаметром  $2,00 \pm 0,02$  мкм; установлены условия синтеза плоских микрокристаллов AgBr со среднеэквивалентным диаметром  $0,80 \pm 0,02$  мкм с использованием 0,1м растворов бромида калия и нитрата серебра; исследована зависимость размера ПМК AgBr/AgBr<sub>0,96</sub>I<sub>0,04</sub> от соотношения объемов ядровой эмульсии и эмульсии для наращивания; установлено, что для получения ПМК AgBr/AgBr<sub>0,96</sub>I<sub>0,04</sub> со среднеэквивалентным диаметром  $2,00 \pm 0,02$  мкм необходимое соотношение объемов ядровой эмульсии и эмульсии для наращивания составляет 1:0,65.



# Применение статистической модели для анализа температурных зависимостей кривых эффективного выхода отрицательных ионов

*Пшеничнюк Иван Анатольевич*

*Бакирский Государственный Университет*

*Асфандиаров Наиль Лутфурахманович, к.ф.-м.н.*

*[iapsh@anrb.ru](mailto:iapsh@anrb.ru)*

Изучая взаимодействие электронов с молекулами, мы сталкиваемся с двумя качественно различными видами сечений рассеяния: потенциальным рассеянием и резонансным рассеянием. Сечение потенциального рассеяния плавно зависит от энергии электронов. Рассеиваемые электроны пребывают в области эффективного действия рассеивающего потенциала в течение времени, равного времени пролета. Иначе обстоит дело с резонансным рассеянием. В этом случае зависимость сечения рассеяния от энергии электронов имеет вид более или менее узких пиков – резонансов. Дело в том, что при некоторых энергиях электронов молекула способна захватывать их, образуя отрицательный ион. Таким образом, каждому резонансу в сечении рассеяния соответствует образование отрицательного иона в квазистационарном состоянии. Такие ионы могут жить до десятков микросекунд. После истечения времени жизни наблюдается распад временно живущего иона по одному из возможных каналов: каналу упругого рассеяния (входному каналу), неупругого рассеяния (когда выброшенный резонансной системой электрон затратил часть своей энергии на возбуждение молекулы), либо диссоциативному каналу (распад иона на фрагменты, среди которых могут присутствовать и отрицательные фрагментарные ионы).

Для изучения резонансного рассеяния мы используем масс-спектрометр МИ-1201. С его помощью были получены кривые эффективного выхода (зависимости сечения диссоциативного захвата от энергии электронов) для молекулы хлорнитробензола ( $C_6H_4ClNO_2$ ). Прибор позволяет нам, также, снимать температурные зависимости, т.е. мы имеем возможность наблюдать изменение картины с повышением температуры. Интерпретации полученных кривых и посвящена данная работа.

Объяснение поведения кривых эффективного выхода хлорнитробензола с изменением температуры предпринято в рамках одномерной статистической модели. Наблюдаемый резонанс классифицируется как колебательно возбужденный резонанс Фешбаха: энергия захватываемого электрона распределяется между колебательными модами иона. Таким образом, колебательная энергия иона выражается формулой (1):

$$E = E_{vib}^0 + \varepsilon + EA \quad (1)$$

Здесь первые два слагаемых представляют собой колебательную энергию молекулы до взаимодействия с электроном и энергию электрона соответственно. Последнее слагаемое – сродство молекулы к электрону. Эта величина характеризует способность молекулы присоединять дополнительный электрон и становится отрицательным ионом. Можно считать, что сродство – это глубина потенциальной ямы, в которую падает электрон, “прилипая” к молекуле. Поскольку отрицательный ион живет достаточно долго, мы можем ожидать, что в нем будет достигнуто термодинамическое равновесие (настолько, насколько это понятие применимо к малым системам). Это дает нам право ввести понятие эффективной температуры иона. Вероятность того, что ион «автоотщепит» (либо диссоциирует) соответствует вероятности того, что энергия, необходимая для этого, соберется на некоторой колебательной моде иона (в литературе такая мода называется координатой реакции). В рамках статистической модели используется каноническое распределение Гиббса для вычисления вероятностей флуктуаций. Вероятность того, что ион распадется по одному из возможных каналов, например, выражается формулой (2):

$$w = \frac{1}{z} \sum_{k=k_0}^{\infty} e^{\frac{-E_k}{kT_{eff}}} \quad (2)$$

Здесь  $z$  – стат. сумма,  $T_{eff}$  – эффективная температура иона. Суммирование ведется, начиная с некоторого энергетического уровня  $k_0$ , энергия этого уровня соответствует минимальной энергии необходимой для распада иона по тому или иному каналу. Если считать колебания гармоническими, то в качестве спектра  $E_k$  следует подставлять спектр квантового гармонического осциллятора. Частота в данном случае соответствует частоте нормальной колебательной моды, выбранной нами в качестве координаты реакции. Используя данный подход, мы можем предсказать вероятности «автоотщепления» и диссоциации, как функции энергии электронов и температуры. Полученные вероятности, в свою очередь, без труда пересчитываются в искомые сечения.

Результаты расчетов, проведенных с помощью статистической модели, хорошо согласуются с экспериментом. Это подтверждает правомерность модели, не смотря на ее простоту.

## **Неоднородность химического состава и эффективность легирования нанодисперсного ИТО материала**

**Сатаева Ярослава Александровна<sup>1</sup>**

**Сачков Виктор Иванович<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ОАО «Новосибирский завод химконцентратов»

<sup>2</sup>Сибирский физико-технический институт ТГУ

Сачков Виктор Иванович, к.х.н.

[vicsachkov@ngs.ru](mailto:vicsachkov@ngs.ru)

Известно, что легирование полупроводников может осуществляться различными методами. Однако, для оксида индия, легированного оловом, при его синтезе в нанодисперсном состоянии, наиболее удобно использование золь-гель технологии.

Нами изучены процессы легирования оксида индия оловом в условиях получения его по золь-гель технологии.

Показано, что при зарождении частиц фазы легированного гидроксида олова, происходит неизотропное перераспределение олова по диаметру растущей частицы. Последующая термическая обработка материала усиливает неоднородность химического состава посредством сегрегации олова на поверхности частиц.

Обогащение поверхности частиц оловом обуславливает их повышенное легирование в поверхностных слоях и расслоение фазы твердого раствора с образованием непроводящей фазы оксида олова.

В рамках проведенных исследований предложена методика определения эффективности легирования по результатам анализа спектров диффузного отражения материала. Полученные данные об эффективности легирования, в зависимости от общей концентрации введенного олова хорошо согласуются с результатами, полученными из данных рентгеновского фотоэлектронного послыонного анализа.

По результатам проведенных исследований предложена модель, объясняющая невозможность достижения теоретически возможных концентраций свободных носителей заряда в данном материале. А проведенные рентгеноструктурные исследования выявили особенности кристаллической структуры материала с неизотропным распределением легирующей примеси.

## **Исследование механизма однофотонной фотоионизации триптофана методом лазерного импульсного фотолиза**

**Шерин Пётр Сергеевич**

**Снытникова Ольга Александровна**

**Новосибирский Государственный Университет**

Центалович Юрий Павлович д.х.н.

[sherin@tomo.nsc.ru](mailto:sherin@tomo.nsc.ru)

Белки и нуклеиновые кислоты играют важную роль во многих известных биологических процессах. Ультрафиолетовое излучение и ионизирующая радиация могут приводить к изменению их характеристик: пространственной структуры, спектра поглощения и т.д. Основными хромофорами белков являются ароматические аминокислоты. Фотохимические реакции ароматических аминокислот (в особенности триптофана) определяют процессы фотоповреждения белковых молекул. С точки зрения фотобиологии триптофан наиболее важен, так как он обладает наибольшим поглощением в области длин волн  $\lambda > 290$  нм (спектр поглощения перекрывается со спектром солнечного излучения). В связи с этим фотовозбуждение триптофана может приводить к таким процессам, как фотоинактивация ферментов и фотоиндуцированное повреждение белков хрусталика человеческого глаза, порождающее развитие такой болезни, как катаракта хрусталика глаза.

Одним из наиболее важных механизмов, приводящим к фотоповреждению белков, считается фотоионизация триптофана. В настоящее время считается, что однофотонная ионизация молекулы триптофана может происходить из двух синглетных возбужденных состояний: предфлуоресцентного нерелаксированного  $S^*$  и релаксированного нижнего синглетного состояния  $S_1$ . Несмотря на то, что фотохимия триптофана исследуется на протяжении нескольких последних десятилетий, до сих пор нет четкого ответа на следующий фундаментальный вопрос: какое из двух состояний  $S^*$  или  $S_1$  является предшественником фотоионизации триптофана? Эксперименты субпикосекундного фотолиза показывают, что при комнатной температуре предшественником фотоионизации триптофана является нерелаксированное состояние  $S^*$ . С другой стороны, исследования зависимости квантового выхода ионизации от температуры свидетельствуют о том, что предшественником ионизации является релаксированное состояние  $S_1$ . Поскольку детального исследования однофотонной фотоионизации триптофана не было проведено ни в одной работе, то вопрос о предшественнике ионизации триптофана остается открытым.

В данной работе исследован механизм однофотонной фотоионизации триптофана, возникающей под действием ультрафиолетового излучения. Методом лазерного импульсного фотолиза определена зависимость от температуры квантового выхода фотоионизации, включающей в себя фотоионизацию из двух синглетных возбужденных состояний: предфлуоресцентного нерелаксированного  $S^*$  и нижнего синглетного состояния  $S_1$ . Проведение измерений в кислой и нейтральной среде позволило разделить вклады в ионизацию из различных состояний.

Получены значения квантовых выходов фотоионизации из состояний  $S^*$  и  $S_1$  в зависимости от температуры. Показано, что при комнатной температуре основным предшественником фотоионизации является предфлуоресцентное нерелаксированное состояние  $S^*$ , вклад в ионизацию от релаксированного состояния  $S_1$  становится заметным лишь при 320 К и возрастает с ростом температуры. Проведено исследование зависимости образования короткоживущего ( $\tau \approx 26$  нс) протонированного триплетного состояния от температуры. В результате численного моделирования полученных результатов определены аррениусовские параметры для константы скорости фотоионизации из синглетного возбужденного состояния и для константы скорости внутримолекулярного переноса протона.

Список публикаций:

[1] Peter S. Sherin, Olga A. Snytnikova and Yuri P. Tsentalovich, "Tryptophan photoionization from prefluorescent and fluorescent states", *Chemical Physics Letters*, 391 (2004) 44-49

[2] Шерин П.С., Снытникова О.А., Центалович Ю.П., "Исследование механизма однофотонной фотоионизации триптофана методом лазерного импульсного фотолиза", *Сборник тезисов XVI Всероссийский Симпозиум "Современная химическая физика"*, (2004), с.123.