

### 13 - Физическая химия, химическая физика

Башкова Ирина Олеговна, аспирант 3 года обучения  
Ижевск, Удмуртский государственный университет, институт математики, информ-х технологий и физики  
**Лазерное диспергирование оксидных фаз на поверхности циркония**  
Харанжевский Евгений Викторович, д.т.н.  
e-mail: [baschkova\\_irina@mail.ru](mailto:baschkova_irina@mail.ru) стр. 317

Борисова Елена Михайловна, аспирант 4 года обучения  
Ижевск, Удмуртский государственный университет, институт естественных наук  
**Исследование влияния высокоэнергетических методов обработки на коррозионно-электрохимическое поведение меди**  
Решетников Сергей Максимович, д.х.н.  
e-mail: [borisovayelena@mail.ru](mailto:borisovayelena@mail.ru) стр. 318

Валова Марина Сергеевна, м.н.с.  
Екатеринбург, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН  
**Изучение физико-химических свойств поверхности гетерогенных катализаторов, используемых в мультикомпонентных реакциях**  
e-mail: [vms@ios.uran.ru](mailto:vms@ios.uran.ru) стр. 319

Дёмин Александр Михайлович, с.н.с.  
Екатеринбург, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН  
**Синтез мультимодальных систем на основе магнитных наночастиц для биомедицинского применения**  
e-mail: [demin@ios.uran.ru](mailto:demin@ios.uran.ru) стр. 320

Дозморov Николай Владимирович, магистрант 2 года обучения  
Новосибирск, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, физический  
**Моделирование фемтосекундной внутримолекулярной динамики высоковозбужденных атомов йода**  
Бакланов Алексей Васильевич, д.х.н.  
e-mail: [ndozmorov@yandex.ru](mailto:ndozmorov@yandex.ru) стр. 320

Ершов Кирилл Сергеевич, 6 курс  
Новосибирск, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, физический  
**Получение оксидов титана и вольфрама в молекулярном пучке**  
Бакланов Алексей Васильевич, д.х.н.  
e-mail: [KErshov93@gmail.com](mailto:KErshov93@gmail.com) стр. 321

Костенкова Ирина Сергеевна, магистрант 1 года обучения  
Ижевск, Удмуртский государственный университет, институт естественных наук  
**Электрохимическое поведение медного электрода, модифицированного методом высокоскоростного лазерного синтеза, в растворах с различными концентрациями глюкозы**  
Черенков Иван Анатольевич, к.б.н.  
e-mail: [kostenkovai@bk.ru](mailto:kostenkovai@bk.ru) стр. 322

Марков Андрей Вячеславович, 4 курс  
Ижевск, Удмуртский государственный университет, институт математики, информ-х технологий и физики  
**Коррозионные, электрохимические свойства сплава TiNi**  
Решетников Сергей Максимович, д.х.н.  
e-mail: [markovandrei.ru@ya.ru](mailto:markovandrei.ru@ya.ru) стр. 324

Медведев Родион Олегович, 5 курс  
Томск, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, физико-технический институт  
**Получение и исследование свойств фторидов неодима и празеодима**  
Сачкова Анна Сергеевна, к.б.н.  
e-mail: [rodionmedvedev7@gmail.com](mailto:rodionmedvedev7@gmail.com) стр. 325

Михайлова Татьяна Владимировна, 4 курс  
Волгоград, Волгоградский государственный университет, физико-технический институт  
**Динамический эффект растворителя в кинетике рекомбинации зарядов в возбужденных донорно-акцепторных комплексах**  
Иванов Анатолий Иванович, д.ф.-м.н.  
e-mail: [mixailovavolsu@gmail.com](mailto:mixailovavolsu@gmail.com) стр. 326

Оплачко Мария Всеволодовна, 2 курс  
Новосибирск, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, естественных наук  
**Механизм фотохромных превращений диарилциклопентенона**  
Глебов Евгений Михайлович, к.ф.-м.н.  
e-mail: [mashaoplachko@gmail.com](mailto:mashaoplachko@gmail.com) стр. 327

Порохнов Андрей Николаевич, аспирант 1 года обучения  
Кемерово, Кемеровский государственный университет, институт фундаментальных наук  
**3D модель адсорбции тримера метана в органической массе угля (ОМУ)**  
Журавлев Юрий Николаевич, д.ф.-м.н.  
e-mail: [porohnov@gmail.com](mailto:porohnov@gmail.com) стр. 328

Сидоров Сергей Сергеевич, магистрант 1 года обучения  
Волгоград, Волгоградский государственный университет, Физико-технический институт  
**Кинетика бимолекулярного тушения флуоресценции в магнитном поле**  
Иванов Анатолий Иванович, д.ф.-м.н.  
e-mail: [serge.sidorov.s@gmail.com](mailto:serge.sidorov.s@gmail.com) стр. 330

## Лазерное диспергирование оксидных фаз на поверхности циркония

*Башкова Ирина Олеговна*

*Князев Игорь Анатольевич*

*Удмуртский государственный университет*

*Харанжевский Евгений Викторович, д.т.н.*

*[baschkova\\_irina@mail.ru](mailto:baschkova_irina@mail.ru)*

Цирконий является металлом, который активно используется в атомной энергетике и медицине. Низкое сечение захвата тепловых нейтронов и повышенная коррозионная стойкость исходного металла позволяют использовать цирконий в качестве конструкционного материала оболочек ТВЭЛов, труб охлаждения и т.п. Из литературы известно, что коррозионная стойкость циркония обусловлена самопроизвольным созданием на его поверхности пленки из диоксида циркония [1]. Однако данная пленка имеет дефекты в строении, поэтому есть основания полагать, что меры по совершенствованию приведут к заметному улучшению ее качеств.

Известно, что оксиды циркония, которые подвергнуты легированию оксидами других металлов, могут улучшать функциональные свойства: твердость, износостойкость и др. [2]. В данной работе в качестве метода поверхностного легирования элементами использовалось высокоскоростное лазерное диспергирование оксидных систем в поверхность циркония [3]. Исследовались порошки оксида магния и диоксида титана. Для лазерного диспергирования оксидных систем использовали импульсный иттербиевый оптоволоконный лазер.

В работе осуществлялось лазерное высокоскоростное диспергирование порошков оксида магния и диоксида титана (марки ХЧ), предварительно нанесенных на поверхность образцов из сплава Э110 (1% (мас.) Nb) с размерами  $10 \times 10 \times 1$  мм. Для нанесения на подложку порошок оксида магния или диоксида титана смешивался с гептаном до образования однородной суспензии при объемном соотношении компонентов 1:1. Толщина порошкового слоя после полного испарения гептана составляла  $h=50$  мкм. После лазерного диспергирования оксида в инертной среде, образцы подвергались лазерной обработке на воздухе. Заключительным этапом в изготовлении образцов являлся отжиг в печи при температуре  $900^\circ\text{C}$  и времени отжига 10 минут.

Основное внимание было уделено исследованию влияния структурно-фазового состава поверхности сплава, сформированной исследуемым методом, на антикоррозионные свойства поверхностного слоя. Исследование структуры проводилось методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа. Для анализа коррозионной стойкости были проведены электрохимические испытания в растворе Рингера.

В ходе исследований было выявлено, что влияние легирования порошка MgO и порошка TiO<sub>2</sub> различно. При легировании поверхности циркония диоксидом титана образуется моноклинный диоксид циркония и смешанный оксид (Ti,Zr)O<sub>2</sub>. На данных образцах после лазерного диспергирования диоксида титана в инертной среде из-за отсутствия кислорода образуется сплошное покрытие. При последующей лазерной обработке в атмосфере воздуха количество моноклинной фазы диоксида циркония растет, поверхность становится рыхлой, образуются трещины. После отжига в печи трещины частично заполняются, на поверхности сохраняются дефекты. При легировании поверхности циркония оксидом магния после всех трех обработок на поверхности циркония образуется плотная диэлектрическая бездефектная пленка. В данном случае оксид магния уменьшает рост моноклинной фазы, стабилизируя тетрагональный диоксид циркония. Также результаты экспериментов показали, что метод лазерного диспергирования оксидных фаз положительно влияет на снижение скорости коррозии. После каждой обработки в обоих случаях коррозионная стойкость увеличивается. Было выявлено, что лучшими антикоррозионными свойствами обладают образцы, с сформированной, после трех видов обработок, диалектической пленкой при легировании оксидом магния.

Список публикаций:

[1] Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии // Изд-во: Химия. 1966, с. 444-454.

[2] Оковитый В.В. //Наука и техника, 2015, №5, с. 26-32.

[3] Харанжевский Е.В., Башкова И.О., // Вестник Удмуртского университета. Физика и химия. 2014. № 4. С.23-29.

## Исследование влияния высокоэнергетических методов обработки на коррозионно-электрохимическое поведение меди

Борисова Елена Михайловна

Гильмутдинов Фаат Залалутдинович, Бакиева Ольга Ринатовна, Картапова Татьяна Сергеевна

Удмуртский государственный университет

Физико-технический институт УрО РАН

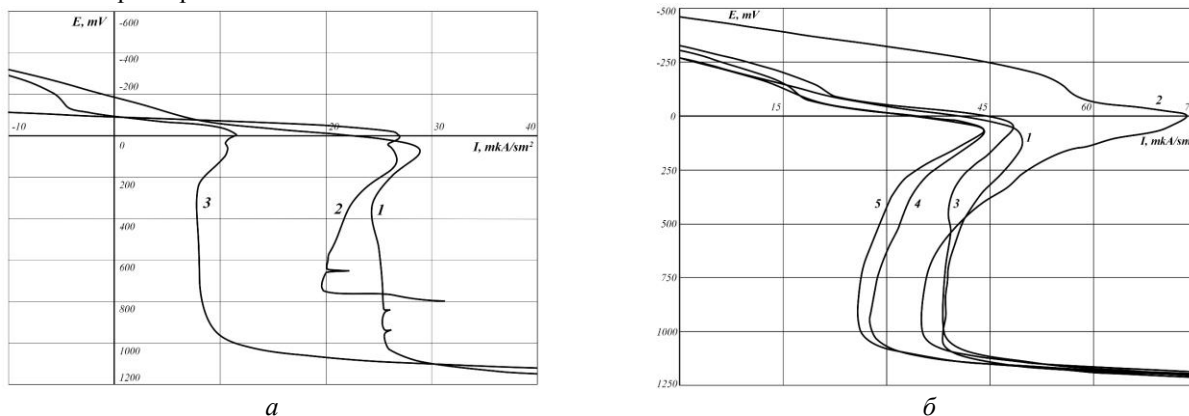
Решетников Сергей Максимович, д.х.н.

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

В работе изучаются высокоэнергетические методы модификации поверхности металлов на примере меди. По результатам ранее проведенных исследований ионная имплантация кислорода и короткоимпульсная лазерная обработка являются перспективными способами изменения состава, структуры и, соответственно, свойств металлических материалов [1 – 4].

Исследуемые в работе методы обработки меди приводят к образованию на поверхности образцов различного вида оксидов, которые характеризуют изменение свойств и состава поверхностного слоя. По предварительным результатам можно говорить об образовании стехиометрических оксидов с размером элементов порядка нанометров, дофазовых оксидов, не отвечающих определенной формуле, также возможна хемосорбция кислорода.

На *рис. 1а* представлены анодные кривые для образцов меди, подвергнутых бомбардировке ионами кислорода. При обработке варьировалась мощность излучения  $E = 10$  кэВ и  $E = 30$  кэВ для кривой 2 и 3 соответственно. В зависимости от режима обработки наблюдается разное поведение. Однако при любых параметрах ионной имплантации коррозионно-электрохимические характеристики поверхностного слоя улучшаются. При этом для режима с энергией ионов кислорода 30 кэВ токи в области пассивного состояния уменьшаются в 2,5 раза по сравнению с образцом в исходном состоянии, что говорит о качественном улучшении характеристик.



*рис. 1. Потенциодинамические кривые образцов меди в нейтральной среде боратного буферного раствора с  $pH = 7,4$ : а – ионная имплантация кислорода; б – короткоимпульсная лазерная обработка; 1 – образец в исходном состоянии; 2 – 5 – различные режимы обработки (параметры указаны в тексте).*

На *рис. 1б* представлены потенциодинамические кривые для образцов меди, подвергнутых лазерному облучению. При обработке варьировались частота излучения  $\nu = 40$  кГц и  $\nu = 100$  кГц (для кривых 2, 3 и 4, 5 соответственно) и скорость обработки  $\nu = 700$  мм/с и  $\nu = 900$  мм/с (для кривых 3, 4 и 2, 5 соответственно). Стоит отметить, что и в случае данного способа воздействия на поверхность металла различные режимы обработки могут иметь непохожий эффект. Так при некотором повышении относительной мощности лазерного излучения наблюдается ухудшение электрохимических характеристик, повышение скорости протекания анодного процесса, что возможно связано с большей дефектностью искусственно образованной оксидной пленки. Путем варьирования параметров обработки можно достичь уменьшения анодного тока в 1,5 – 2 раза по сравнению с необработанным образцом меди.

Для более полного анализа свойств обработанных образцов проводится исследование состава и структуры полученных поверхностных слоев методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. По предварительным результатам РФЭС для образцов, подвергнутых ионной имплантации, на поверхности концентрация кислорода выше, чем у необработанного образца, также наблюдается проникновение кислорода вглубь поверхностного слоя. По спектрам меди видно различие в химическом состоянии ионномодифицированного слоя. Результаты исследований состава и структуры позволяют определить

взаимосвязь содержания и формы кислорода в поверхностных слоях и коррозионно-электрохимического поведения меди после обработки различными высокоэнергетическими методами.

Таким образом, по полученным результатам можно утверждать о положительном влиянии высокоэнергетических методов обработки на коррозионную стойкость и электрохимические свойства меди.

Список публикаций:

- [1] Хирвонен Дж.К. *Ионная имплантация*. – М.: Металлургия, 1985. – 285 с.  
[2] Комаров Ф.Ф. *Ионная имплантация в металлы*. – М.: Металлургия, 1990. – 134 с.  
[3] Решетников С.М., Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д., Садиоков Э.Е., Гильмутдинов Ф.З., Матвеева Н.С. // *Химическая физика и мезоскопия*. 2011. Т.13. №2. С. 255 – 261.  
[4] Решетников С.М., Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д., Садиоков Э.Е., Гильмутдинов Ф.З., Матвеева Н.С. // *Вестник Удмуртского университета*. 2012. №4–2. С. 37 – 42.

## Изучение физико-химических свойств поверхности гетерогенных катализаторов, используемых в мультикомпонентных реакциях

Валова Марина Сергеевна

Корякова Ольга Васильевна, Федорова Ольга Васильевна

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН

[vms@ios.uran.ru](mailto:vms@ios.uran.ru)

Оксиды металлов и кремния (в том числе наноразмерные) за счет развитой удельной поверхности и наличия активных центров разной природы и силы позволяют регулировать скорость, направление протекания химических реакций, а также увеличить эффективность хиральных индукторов. На тип и характер взаимодействия влияет большое число факторов, из которых наиболее важные – это природа и свойства центров поверхности, их количество и доступность для взаимодействия. Активные центры на поверхности гетерогенного катализатора – это атомы металла, окруженные атомами кислорода, свободные гидроксильные группы и молекулы координированной воды, которые образуются благодаря наличию на поверхности оксидов гидроксильно-гидратного покрова, а также атомы кислорода карбоксильных групп гидрокарбоната металла (элемента), который образуется при адсорбции углекислого газа из воздуха. Механизм действия гетерогенных катализаторов обусловлен активацией исходных реагентов, а также интермедиатов исследуемых реакций на активных центрах поверхности. Образование поверхностных промежуточных соединений позволяет понижать энергетический барьер процесса. Многие каталитические реакции являются высокоспецифичными в отношении получаемых продуктов, давая главным образом один продукт. Но в мультикомпонентных реакциях сложность состоит в исследовании всех участников процесса, в том числе интермедиатов.

В докладе представлены результаты исследования особенностей использования оксидов металлов и кремния в мультикомпонентных реакциях: Ганча, Биджинелли, Робинсона (схема. 1).

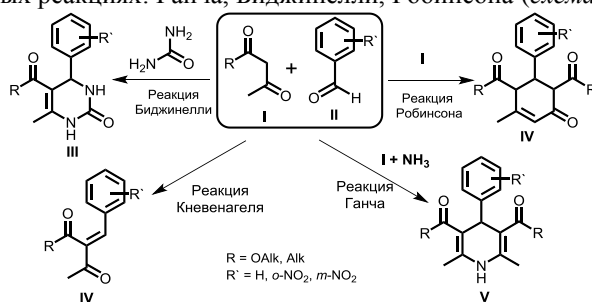


схема 1.

Одним из основных методов исследования сорбции является метод ИК спектроскопии. При сравнении спектральных характеристик поверхности исходных и модифицированных наноксидов наблюдается смещение характеристических полос колебаний органических молекул, свидетельствующее о взаимодействии субстрата с носителем. На реакционных центрах молекул субстрата происходит увеличение положительного заряда, что приводит их к активации и соответственно повышению его реакционной способности. При этом в ИК спектрах наблюдается смещение полос колебаний различных групп: карбонильной (C=O), C=C, O-H и др., по которым можно прогнозировать каталитическую активность. Благодаря изучению физико-химических свойств поверхности появляется возможность правильно выбрать гетерогенный катализатор. Метод ИК спектроскопии позволил объяснить механизм действия гетерогенных катализаторов. В результате исследования были оптимизированы условия мультикомпонентных реакций и увеличены выходы целевых продуктов.

## Синтез мультимодальных систем на основе магнитных наночастиц для биомедицинского применения

Дёмин Александр Михайлович

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН

[demin@ios.uran.ru](mailto:demin@ios.uran.ru)

В настоящее время внимание исследователей в области физики, нанохимии, биологии и медицины сосредоточено на разработке методов получения новых материалов и использования их в качестве диагностических (биочипы для иммуноанализа, агенты для усиления контраста при проведении магнитно-резонансной томографии) и терапевтических (точечная лазерная и магнитная гипертермия) агентов, как систем фармацевтической доставки лекарств, материалов для молекулярной сепарации и клеточной инженерии, а также магнитосепарируемых катализаторов [1, 2].

Наиболее часто в данных целях используют наночастицы на основе металлов и их оксидов, характеризующихся высокими магнитными свойствами, в первую очередь  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FePt}$  и др., которые могут выступать в роли платформы для разработки мультимодальных систем. Наиболее востребованными для биологических и медицинских целей являются магнитные наночастицы (МНЧ)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  по причине их низкой токсичности, биосовместимости и биоразлагаемости.

Для получения многофункциональных структур на основе МНЧ существует две стратегии. Первая заключается в интеграции МНЧ с квантовыми точками или наночастицами металлов с образованием «core-shell» и гетеродимерных нанокомпозитов. Вторая стратегия заключается в проведении поверхностной модификации за счёт ковалентного или нековалентного связывания различных классов органических молекул с поверхностью МНЧ.

Одним из наиболее эффективных в настоящее время методов модификации МНЧ является ковалентное связывание органических молекул с их поверхностью при использовании функционализированных алкоксисилановых реагентов. В результате модификации МНЧ полученные нанокомпозиты приобретают ряд свойств, позволяющих использовать их в медицинских целях: стабильность в биологических средах (жирные кислоты, полиэтиленгликоль и его производные, биополимеры), специфичность доставки и удержания препарата в требуемых тканях (антитела, аптамеры, пептиды) и др.

В докладе рассмотрены основные методы синтеза мультимодальных агентов на основе МНЧ, а также наиболее перспективные направления их использования в медицине, биологии и химии [3-6].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы УрО РАН (№ 15-21-3-6) и проекта РФФИ (№ 17-03-01001).*

Список публикаций:

- [1] Bakhtiary Z., Saei A.A., Hajipour M.J., et al. // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. 2016. V. 12. P. 287.
- [2] Reddy L.H., Arias J.L., Nicolas J., et al. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 5818.
- [3] Demin A.M., Pershina A.G., Ivanov V.V., et al. // *Inter. J. Nanomed.* 2016. V. 11. P. 4451.
- [4] Demin A.M., Pershina A.G., Nevskaya K.V., et al. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 60196.
- [5] Savvateeva M.V., Demin A.M., Krasnov V.P., et al. // *Anal. Biochem.* 2016. V. 509. P. 146.
- [6] Demin A.M., Ulitko M.V., Minin A.S., et al. // *Dokl. Chem.* 2016. V. 467. P. 118.

## Моделирование фемтосекундной внутримолекулярной динамики высоковозбужденных молекул йода

Дозморов Николай Владимирович

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН

Бакланов Алексей Васильевич, д.х.н.

[ndozmorov@yandex.ru](mailto:ndozmorov@yandex.ru)

Для понимания явлений, происходящих в природе при возбуждении молекул светом (фотосинтез, процессы фотохимии атмосферы и т.д.), необходимо исследовать механизмы и динамику процессов, протекающих в молекулах под действием электромагнитного излучения (фотоиндуцируемых процессов).

Для изучения динамики внутримолекулярных процессов с фемтосекундным временным разрешением широко используется подход «накачка-зондирование» (pump - probe). Данный подход состоит в облучении системы двумя лазерными импульсами с варьируемым промежутком времени между ними. Первый импульс

возбуждает молекулу в состояние, из которого она с течением времени переходит в изучаемое состояние ионной пары. Второй импульс используется для зондирования состояния системы в определяемый задержкой между импульсами момент времени.

В экспериментах, выполненных совместно сотрудниками ИХКГ СО РАН и Фрайбургского университета, этот подход использовался для изучения динамики молекул  $I_2$  при их фотовозбуждении в состояния ионной пары. При этом для зондирования состояния волнового пакета использовалось измерение «мгновенного» распределения по кинетической энергии относительного движения ионов  $I^+$  и  $I^-$  в состоянии ионной пары с использованием техники измерения карт скоростей фотофрагментов (описание техники измерения карт скоростей (velocity map imaging) дано в работе [1]).

Данная работа посвящена моделированию фемтосекундной внутримолекулярной динамики высоковозбужденных молекул  $I_2$ . В рамках нее проведено рассмотрение динамики с точки зрения классической и квантовой механики. Основные цели моделирования – описать динамику внутримолекулярных процессов и получить распределение по кинетической энергии относительного движения ионов в возбуждаемых состояниях ионной пары как функцию времени, что позволит сравнить эти данные с экспериментально полученными. Все численные расчеты проведены с помощью системы Wolfram Mathematica.

При классическом описании движения система была рассмотрена в виде точечной частицы, находящейся в потенциале, соответствующем изучаемому состоянию ионной пары. Процесс ее появления в данном состоянии рассматривался как экспоненциальный распад из состояния, возбуждаемого излучением. Описывая движение частицы с помощью классических законов, была получена зависимость распределения по кинетической энергии от задержки между импульсами, которая затем сравнивалась с экспериментальными данными [1].

Для квантовомеханического описания системы было проведено моделирование движения волнового пакета при возбуждении молекулы из основного состояния в состояние ионной пары. Распространение волнового пакета рассчитывалось с помощью метода расщепления экспоненциального оператора (exponential split operator method) [2]. Интегрируя часть пакета с низкой кинетической энергией, была получена зависимость количества частиц с низкой кинетической энергией в зависимости от задержки между импульсами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-53-12025).*

Список публикаций:

[1] Eppink A. T. J. B., Parker D. H. // *Rev. Sci. Instrum.* – 1997. – V. 68, № 9. – С.3477 - 3484.

[2] Feit M.D.; Fleck J.A., Jr.; Steiger A. // *J. Comput. Phys.* – 1982. – V. 47, №3. – С.412 - 433.

[3] von Vangerow J. et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2016. – T. 18. – №. 28. – С.18896-18904.

## **Получение оксидов титана и вольфрама в молекулярном пучке**

**Ершов Кирилл Сергеевич**

*Новосибирский государственный университет*

*Бакланов Алексей Васильевич, д.х.н.; Кочубей Сергей Александрович, к.ф.-м.н.*

[KErshov93@gmail.com](mailto:KErshov93@gmail.com)

Возможность генерации полупроводниковых материалов (диоксид титана, триоксид вольфрама и т.д.) представляет большой практический интерес [1]. Реализация этого позволит исследовать элементарные фотопроцессы, связанные с применением этих материалов в водородной энергетике и фотокатализе, с использованием высокоэффективных методов исследования [2].

В представленной работе предпринята попытка генерации оксидов титана и вольфрама в молекулярном пучке двумя методами: из летучих соединений гексакарбонила вольфрама и изопропоксида титана и абляцией титановой и вольфрамовой фольги. Для фотовозбуждения молекул и их комплексов использовалось излучение четвертой гармоники твердотельного Nd:YAG лазера на длине волны 266 нм.

В работе представлены результаты изучения фотохимических процессов, протекающих при УФ фотовозбуждении летучих соединений  $W(CO)_6$  и  $Ti(OC_3H_7)_4$  и их комплексов с кислородом, а также результаты двухлазерных экспериментов (метод абляции и метод фотодиссоциации летучих веществ в сочетании с фотоионизацией продуктов), полученные с помощью времяпролетной масс-спектрометрии. На рис. 1 в качестве примера приведены масс-спектры фотофрагментов, образующихся при возбуждении молекул  $W(CO)_6$ , и указывающие на образование атомов вольфрама и его оксида.

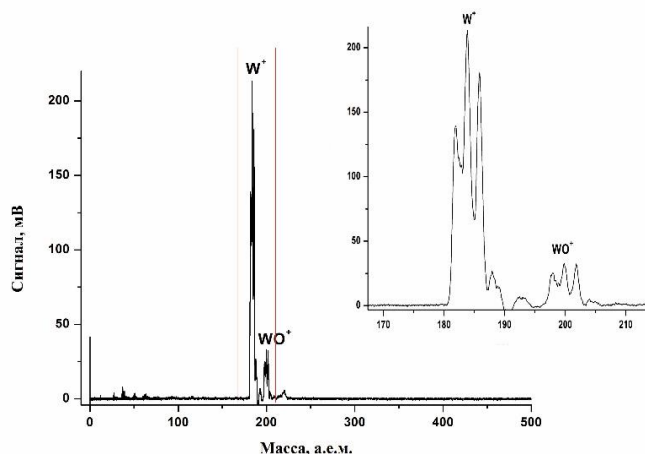


рис. 1. Масс-спектр фотофрагментов гексакарбонила вольфрама. На вставке показан увеличенный фрагмент спектра, содержащий пики иона вольфрама и его оксида.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-03204).

Список публикаций:

[1] Lling-Lling Tan, et al. // *Chem. Commun.* 2014. V 50. P. 6923—6926

[2] B. J. Whitaker, *Imaging in Molecular Dynamics: Technology and Applications*. 2003.

## Исследование электрохимического поведения медного электрода, модифицированного методом высокоскоростного лазерного синтеза, в растворах с различными концентрациями глюкозы

**Костенкова Ирина Сергеевна**

Удмуртский государственный университет

Черенков Иван Анатольевич, к.б.н.

[kostenkovai@bk.ru](mailto:kostenkovai@bk.ru)

В последние годы внимание исследователей различных специальностей привлекают материалы, полученные методами высокоскоростного лазерного синтеза (ВЛС). Использование данной технологии позволяет сформировать на поверхности материала развитый микрорельеф и каталитически активные функциональные группы [1]. В то же время растет число работ посвященных так называемым «нанозимам» - наноразмерным биомиметическим частицам катализирующим разнообразные биохимические реакции [2,3]. Важное место среди нанозимов занимают соединения меди, обладающие каталазоподобной и пероксидазоподобной активностью [4]. Имеются сообщения о глюкозных сенсорах с использованием медьсодержащих наночастиц [4, 5].

Исходя из вышеизложенного, целью нашей работы стало исследование чувствительности к глюкозе медного электрода обработанного высокоинтенсивным лазерным облучением в режиме амперометрической детекции.

Рабочим электродом служил медный стержень диаметром 2 мм, торцевую часть которого выравняли абразивной бумагой и полировали до зеркального блеска пастой ГОИ, обезжиривали ацетоном, а затем обрабатывали методом ВЛС при различных режимах мощности (лазер *L Designer F1*, Россия). После обработки электрод промывали фосфатно-солевым буферным раствором (ФСБ) (pH 7,2). Вспомогательным электродом служил графитовый электрод, а электродом сравнения хлорсеребряный, относительно которого приведены все значения потенциалов.



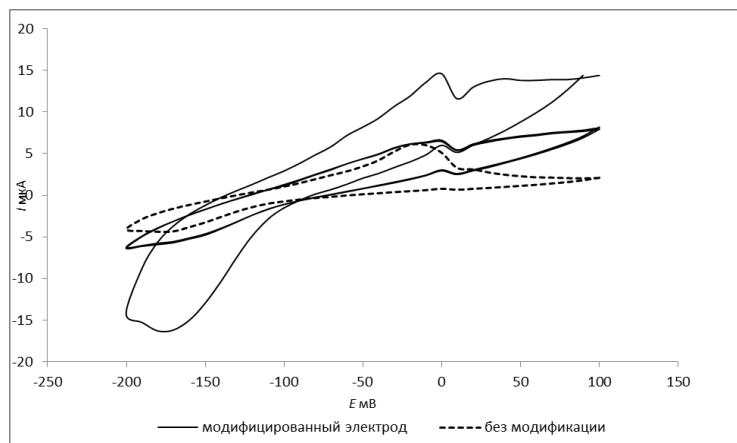


рис. 1. Вольтамперограммы медных электродов в среде фосфатно-солевого буферного раствора (рН 7,2).

В среде ФСБ, модифицированные ВЛС медные электроды демонстрировали характерные вольтамперные кривые (рис. 1). В области потенциалов 0...+50 мВ наблюдаются два последовательных пика окисления, в то время как на немодифицированном электроде отчетливо выражен лишь пик при  $E = +6$  мВ, а пик соответствующий  $E = +40$  мВ сглажен. Модифицированный электрод характеризуется наличием пика восстановления ( $E = -160$  мВ). Следует отметить, что многократное циклирование потенциала приводит к вырождению пиков и стабилизации электрода. При этом его вольтамперные характеристики по-прежнему отличаются от немодифицированного электрода.

Для оценки чувствительности электрода к глюкозе в фоновый электролит вводили глюкозу, до конечной концентрации в ячейке 0,1 – 5 ммоль/л, фиксируя вольтамперные зависимости.

Реакция электрода на присутствие глюкозы проявилась в росте абсолютных значений плотности тока при потенциалах  $E = -54,9$  мВ и  $E = +185$  мВ. В обоих случаях зависимость была близка к линейной (рис. 2). Однако, учитывая, что глюкоза выступает в качестве восстановителя, можно предположить, что аналитически значимым процессом является окисление электродного материала ( $E = -54,9$  мВ), а восстановительный пик ( $E = 185$  мВ) является вторичным.

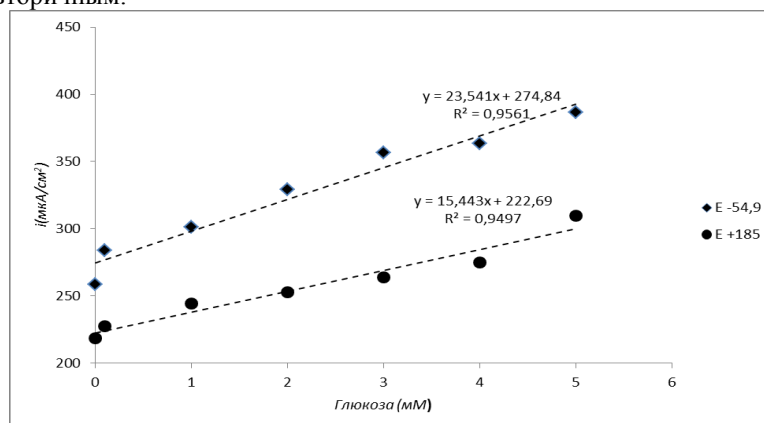


рис. 2. Зависимость плотности тока от концентрации глюкозы на модифицированном электроде

Возможный механизм, регистрируемой реакции, может быть основан на взаимодействии глюкозы с гидроксидом меди, присутствующем в поверхностных слоях модифицированного электродного материала в водной среде.

Таким образом, медный электрод, модифицированный методом ВЛС, демонстрирует электрохимические свойства, отличающие его от необработанного электродного материала. При потенциале  $E = -54,9$  мВ в нейтральной среде фосфатно-солевого буферного раствора наблюдается линейная зависимость плотности тока от концентрации глюкозы.

Список публикаций:

- [1] Решетников С.М., Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д. // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13, № 3. С. 419–424.
- [2] Wei H., Wang E. // Chem. Soc. Rev. 2013. v. 42, № 14. P. 6060-93.
- [3] Shin H.Y., Park T.J., Kim M. Il. // J. Nanobiotechnology. 2015. T. 2015. C. Article ID 756278.
- [4] Rauf S. и др. // Sensors. 2016. T. 16, № 11. С. 1931.
- [5] Muench F. и др. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. C. acsami.6b13979.

## Исследование коррозионных и электрохимических свойств никелида титана TiNi

Марков Андрей Вячеславович

Башкова Ирина Олеговна, Молин Илья Александрович

Удмуртский государственный университет

Решетников Сергей Максимович, д.х.н.

[Markovandrei.ru@ya.ru](mailto:Markovandrei.ru@ya.ru)

Как известно, Ti и Ni образуют семейство сплавов различного состава. Особый интерес представляет сплав TiNi при атомном соотношении 1:1 (45% и 55% по массе соответственно), также известный как нитинол, который обладает рядом полезных свойств: очень высок коррозионной стойкостью, высокой прочностью, эффектом «памяти формы», хорошей биологической совместимостью, высокой демпфирующей способностью. Эти свойства определили применение материала в различных областях науки и техники, в частности в медицине (производство стентов, зажимов для защемления слабых вен, различных ортопедических конструкций и т. п.). В связи с тем, что нитинол используется в биомедицинской технике в качестве материала для создания различного рода имплантов, к нему предъявляются особые требования в средах, близких к внутренним средам человека. Целью данной работы было изучение электрохимических и коррозионных свойств никелида титана TiNi в нейтральных средах и средах, сходных по составу с биологической средой человека. Для этого использовался потенциодинамический метод снятия вольтамперных кривых исследуемого материала.

Для проведения эксперимента были выбраны следующие модельные растворы: боратный буферный раствор, 0,1 М раствор хлорида натрия, раствор Рингера (8,6 г NaCl, 0,3 г KCl и 0,25 г CaCl<sub>2</sub> в 1 дм<sup>3</sup>), имитирующий pH среды и анионный состав физиологических сред человека. Хлорид-ион является депассиватором, ухудшающим коррозионную стойкость запассивованных металлов. Предварительные опыты при поляризации образцов из никелида титана в боратном буферном растворе при pH 7,4 показали, что TiNi находится в пассивном состоянии, что позволяет признать его коррозионностойким сплавом с потенциалом перепассивации  $\approx 1200$  мВ. В то же время в растворе Рингера наблюдается падение коррозионной стойкости, интервал потенциалов, при которых материал пассивен для коррозионных процессов, заметно сокращается, и потенциал перепассивации в данных условиях составляет 20-50 мВ. Для повышения коррозионной стойкости сплав был обработан с помощью импульсного лазера на воздухе в нескольких режимах (данные указаны в таблице ниже).

Параметры	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Мощность, Вт	22.5	22.5	22.5
Частота, кГц	40	40	40
Скорость сканирования, мм/сек	200	100	200
Фокус, мм	208	208	206

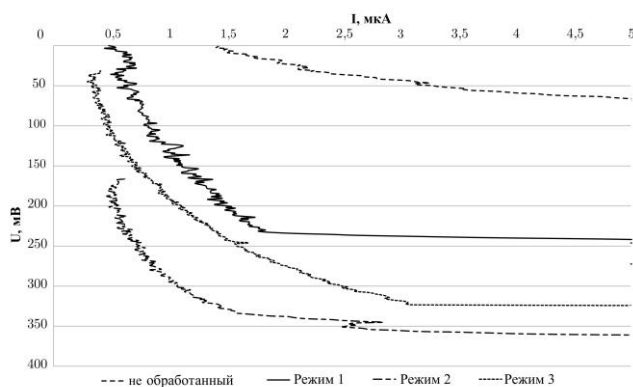


рис.1. Поляризационные кривые, полученные в растворе Рингера

При данном виде обработки в момент импульса достигаются температуры, превышающие температуры плавления оксидов никеля и титана. Возникающие при этом температурные поля способствуют образованию и сохранению оксидов соответствующих металлов в виде твердого раствора. Образующийся таким образом слой обладает лучшими защитными свойствами, чем оксиды, самопроизвольно образующиеся на поверхности сплава. В целом оказалось, что после короткоимпульсной лазерной обработки во всех испытанных режимах коррозионные свойства образцов улучшаются. Это делает перспективным изучение такого способа обработки в дальнейшем (рис. 1).

В результате проведенной работы было показано, что в физиологических средах нитинол ведет себя как коррозионностойкий материал. Наиболее значимым результатом является возможность повышения коррозионной стойкости нитинола с помощью импульсной лазерной обработки.

## Получение и исследование свойств фторидов неодима и празеодима

Медведев Родион Олегович

Орлов Владислав Викторович

Национальный исследовательский Томский политехнический институт

Сачкова Анна Сергеевна, к.б.н.

[rodionmedvedev7@gmail.com](mailto:rodionmedvedev7@gmail.com)

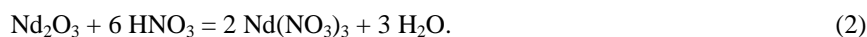
Начиная с середины 20 века и по сегодняшний день для науки и промышленности большой интерес представляют редкоземельные металлы (РЗМ) и их соединения, что связано со многими их физико-химическими свойствами, такими как высокие температуры плавления, магнитные свойства, величина сечения захвата электронов и т.д. В связи с ростом потребления соединений РЗМ изучение их свойств, а так же способов синтеза является необходимым. Так, фториды РЗМ используют для получения высококачественных оптоволоконных световодов для волоконной оптики, специального стекла и керамики, металлов металлотермическим способом. Металлотермия фторидных солей редкоземельных элементов является одним из способов синтеза сильных магнитов, в которых содержатся редкоземельные элементы.

В данной работе рассматриваются фториды неодима и диспрозия. Изучаемые соединения нашли свое применения во многих областях [1]. Фториды неодима и диспрозия являются компонентами лазерных материалов. Из них получают лазерные среды методом горячего прессования. Также возможно их использование для получения полимерных пленочных материалов [2]. С помощью фторида неодима активируют стеклокристаллические материалы [3]. В связи с этим поиск лучших методов синтеза фторидов неодима, празеодима и изучение их свойств является актуальным.

Целью работы является получение и исследование свойств фторидов неодима и празеодима.

Существуют две принципиально отличающиеся группы методов получения фторидов неодима и празеодима: гидрометаллургические (водные, «мокрые») и термические (неводные, «сухие») [4]. Так, например, фториды празеодима и неодима получают взаимодействием оксидов элементов с газообразным HF при 600 °С. Также возможен синтез разложением фтораммониевых комплексов при 400-500 °С в атмосфере N<sub>2</sub>, Ar и других инертных газов. Одним из способов получения фторидов РЗМ является обменные реакции растворимых солей и фторидов щелочных металлов.

Фториды празеодима и неодима получали из их оксидов по следующим реакциям:



К полученному нитриду празеодима по каплям добавляли плавиковую кислоту до образования однородного осадка:



Эти соединения являются малорастворимыми в воде, поэтому в результате реакции получалась однородная взвесь. После проведения реакции проводилась разделение твердой и жидкой фазы на нутч-фильтре. Полученная твердая фаза выдерживалась в течение нескольких дней при комнатной температуре до испарения влаги.

Использование данного метода синтеза позволяет получить трифторид неодима и празеодима с выходом продукта 100%.

Был проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с использованием CuK $\alpha$ -излучения. Получены рентгенограммы фторидов неодимов и празеодима. В качестве примера на *рис. 1* приведена рентгенограмма фторида неодима.

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов показал, что полученный порошок представляет собой фазу NdF<sub>3</sub> гексагональной сингонии с параметрами решетки a = 7,018629Å, b = 7,018629Å, c = 7,202404Å,  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 90,00^\circ$ ,  $\gamma = 120,00^\circ$ .

Для PrF<sub>3</sub> – фаза гексагональной сингонии с параметрами решетки a = 7,078728Å, b = 7,078728Å, c = 7,257201Å,  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 90,00^\circ$ ,  $\gamma = 120,00^\circ$ .

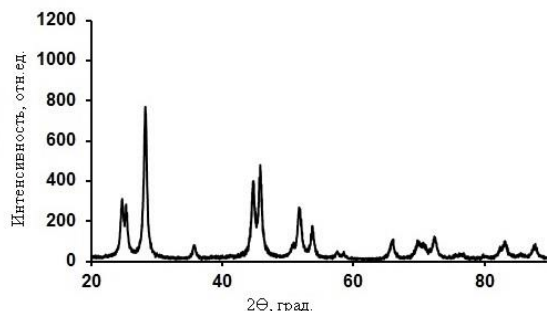


рис. 1. Рентгенограмма фторида неодима

Таким образом, были получены образцы фторида неодима и празеодима, показана их кристаллографическая структура. Полученные данные говорят о возможности использования данного метода для получения чистых фторидов, которые могут быть использованы на практике.

Список публикаций:

- [1] Гребнев В. А., Дмитриенко В. П. Получение неодима электролизом из расплавов. *Известия Томского политехнического университета* // Т.311. (№3), 76-80 (2007)
- [2] Серова В. Н., Идрисов Р. А. и др. Получение полимерных пленочных материалов, содержащих нанокристаллы фторида празеодима. *Вестник Казанского технологического университета* // Т.17. (№1), 152-154 (2014)
- [3] Щукина В. Е., Петрова О. Б. Фтороборатные стеклокристаллические материалы с большой концентрацией фторида свинца, активированные ионами  $Nd^{3+}$ . *Успехи в химии и химической технологии* // Т.26. (№11), 50-55 (2012)
- [4] Раков Э. Г. *Химия и технология неорганических фторидов. МХТИ им. Д. И. Менделеева* 1990. С.162

## Динамический эффект растворителя в кинетике рекомбинации зарядов в возбужденных донорно-акцепторных комплексах

Михайлова Татьяна Владимировна

Волгоградский государственный университет

Иванов Анатолий Иванович, д.ф.-м.н.

[mixailovavolsu@gmail.com](mailto:mixailovavolsu@gmail.com), [tf@volsu.ru](mailto:tf@volsu.ru)

В рамках многоканальной стохастической модели [1-3] исследуется влияние динамических характеристик полярного растворителя на кинетику рекомбинации зарядов в фотовозбужденных донорно-акцепторных комплексах. Модель учитывает не только реорганизацию растворителя, но и возбуждение нескольких высокочастотных внутримолекулярных колебательных мод донорно-акцепторного комплекса и их релаксацию [1-3]. На рис. 1. показаны профили свободной энергии Гиббса для электронного состояния с разделенными зарядами (реагенты) и для нейтрального состояния комплекса (продукты) с возбуждением нескольких колебательных квантов (пунктирные линии). Начальное неравновесное состояние, сформированное импульсом накачки, изображено в виде волнового пакета, локализованного в точке А (синий волной пакет). Термализованному состоянию соответствует волновой пакет (красный), локализованный в точке В. Релаксация растворителя схематично показана синей стрелкой. В модели предполагается, что релаксация растворителя описывается функцией:  $X(t) = \sum_{i=1}^2 x_i e^{-t/\tau_i}$ , где  $\tau_i$  и  $x_i$  - время и вес  $i$ -ой релаксационной моды растворителя [1-3].

Численное решение системы дифференциальных уравнений для функций распределения рассматриваемых электронных состояний позволило рассчитать константу скорости рекомбинации зарядов и проанализировать ее зависимость от основных параметров модели (электронной связи, веса и времени релаксации медленной моды растворителя, свободной энергии реакции, энергий реорганизации растворителя и высокочастотных мод).

Выполненное исследование показало, что разработанная многоканальная стохастическая модель способна количественно описывать динамический эффект растворителя как для неравновесной, так и равновесной рекомбинации зарядов [2-4]. Установлены наиболее важные отличия в проявлении динамического эффекта растворителя в реакциях рекомбинации зарядов, протекающих на этих стадиях [5].



рис. 1. Профили свободной энергии Гиббса для сильно (А) и слабо (В) экзотермичной реакции переноса электрона (ПЭ).

Во-первых, для термических (протекающих из равновесного состояния) реакций динамический эффект растворителя является сильным в области слабой экзотермичности и слабым - в области сильной экзотермичности [2,3]. Для неравновесных (до установления равновесия в системе) реакций рекомбинации зарядов области экзотермичности, в которых динамический эффект растворителя сильный и слабый, меняются местами: эффект сильный в области сильной экзотермичности и слабый - в области слабой экзотермичности (Рис. 1) [5]. Во-вторых, с ростом параметра электронной связи динамический эффект растворителя ослабевает для рекомбинации зарядов, протекающей в неравновесном режиме, и увеличивается в случае термических реакций. В-третьих, кинетика неравновесной рекомбинации зарядов имеет ярко выраженный двухступенчатый характер, если энергия реорганизации релаксационных мод растворителя заметно превышает свободную энергию реакции. С увеличением параметра электронной связи кинетика приближается к экспоненциальному режиму. В пределе сильной электронной связи реакция включает лишь одну неравновесную стадию.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 16-13-10122.

Список публикаций:

- [1] Yudanov V.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. P. 12998–13004.  
 [2] Yudanov V.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 116. P. 4010–4019.  
 [3] Юданов В.В., Михайлова В.А., Иванов А.И. // *Химическая физика*. 2013. Т. 32. № 5. С. 3–12.  
 [4] Nicolet O., Vauthey E. // *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. P. 5553-5562.  
 [5] Mikhailova T.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. B*. 2016. V.120. P. 11987-11995.

## Механизм фотохромных превращений диарилциклопентенона

Оплачко Мария Всеволодовна

Новосибирский государственный университет

Институт химической кинетики и горения СО РАН

Глебов Евгений Михайлович, к.ф.-м.н.

[mashaoplachko@gmail.com](mailto:mashaoplachko@gmail.com)

Органические фотохромные соединения перспективны для развития молекулярной электроники, в том числе оптических сред с нелинейным поглощением, систем оптической записи информации и оптических переключателей. Диарилэтены (рис.1) представляют собой один из наиболее популярных классов органических фотохромов. Для диарилэтенов характерны высокая термическая стабильность обеих форм, неплохая фотохимическая стабильность и сохранение фотохромизма при переходе к кристаллическому состоянию. Фотохромные свойства диарилэтенов определяются переходами между бесцветной открытой формой и окрашенной закрытой формой (рис.1).

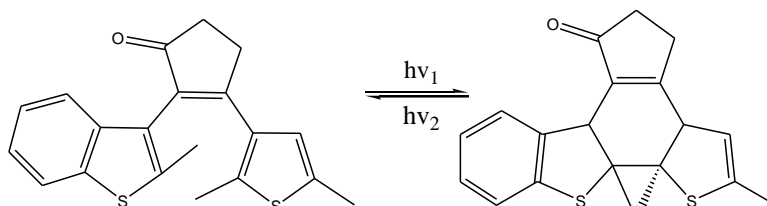


рис. 1. Фотоизомеризация типичного диарилэтена - 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-она): слева – открытая форма, справа – закрытая форма

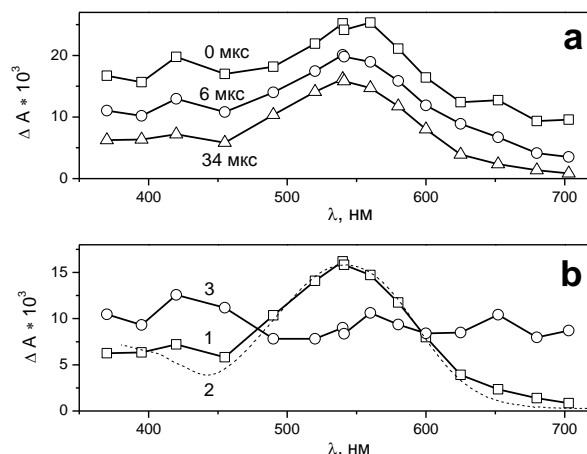


рис. 2. а - динамика изменения спектра промежуточного поглощения (СПП), возникающего при лазерном импульсном фотолизе (355 нм) ДМТС в ацетонитриле (начальная концентрация  $9.1 \times 10^{-5}$  М, кювета 1 см, продуто аргоном). б – результат обработки спектров. Кривая 1 – СПП после завершения всех процессов; кривая 2 – нормированный спектр закрытой формы ДМТС; кривая 3 – разность кривых (0 – 34 мкс) на рис. 2а – спектр триплетного состояния открытой формы ДМТС.

В работе были изучены механизмы фотохромных превращений диарилэтена ДМТС (рис.1), синтезированного в [1], методами стационарного и лазерного импульсного фотолиза. Была использована установка лазерного импульсного фотолиза с возбуждением неодимовым лазером (длины волн возбуждения 532, 355 и 266 нм, длительность импульса 5 нс, энергия в импульсе до 10 мДж).

Методом, описанным в [2], измерены квантовые выходы прямой и обратной фотохимических реакций ( $0.17 \pm 0.03$  и  $0.042 \pm 0.005$ ) и молярный коэффициент поглощения закрытой формы ( $7500 \pm 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Результаты существенно отличаются от опубликованных ранее [1].

В ходе экспериментов по лазерному импульсному фотолизу ДМТС в ацетонитриле было зарегистрировано промежуточное поглощение (рис.2), вид которого зависит от концентрации растворенного кислорода. Возбуждение открытой формы в триплет и фотоизомеризация являются параллельными процессами. Динамика изменения спектра промежуточного поглощения приведена на рис.2а. Промежуточное поглощение представляет собой суперпозицию спектра закрытой формы ДМТС (кривые 1, 2 на рис.2б) и триплетного состояния открытой формы ДМТС (кривая 3 на рис.2б). Определены константы скоростей реакций с участием триплета (Т-Т аннигиляции и тушения остаточным кислородом).

Список публикаций:

[1] Shirinian V.Z., Shimkin A.A., Lonshakov D.V., Lvov A.G., Krayushkin M.M. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2012. V. 233. № 1. P. 1.

[2] Delbaere S., Vermeersch G., Micheau J.C. // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2011. V. 12. № 2. P. 74.

### 3D модель адсорбции тримера метана в органической массе угля (ОМУ)

**Порохнов Андрей Николаевич**

Кемеровский государственный университет

Журавлев Юрий Николаевич, д.ф.-м.н.

[porohnov@gmail.com](mailto:porohnov@gmail.com)

Элементный состав ОМУ, строение макромолекул и характер надмолекулярного структурирования определяют основные физико-химические свойства углей. Структура ОМУ может быть представлена молекулярными моделями соответствующих структурно-химических формул. К настоящему времени известно большое количество (~150) молекулярных моделей угля, обзор которых представлен в работах [1-2]. Следует также отметить, что большинство полученных структурных моделей представляют графитоподобные 2D структуры.

В настоящее время в связи с увеличением объемов добычи угля и ростом глубины залегания угольных пластов проблема безопасности ведения горных работ становится все более актуальной. Порядка 80% действующих в России угольных шахт характеризуются высокими выделениями метана, а это создает в ряде случаев взрывоопасные ситуации в горных выработках. Кроме того, метан это один из наиболее активных парниковых газов вклад которого в глобальное потепление превышает вклад диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) в 20 раз.

Для решения задач по разработке мер борьбы с внезапными выбросами метана, прогнозной оценки ресурсов и подсчету запасов угольного метана необходимо исследовать физико-химические свойства угля. При этом исследования должны быть системными по ряду углей разных марок и комплексными по каждому объекту, поскольку угли разных месторождений представляют собой пористые природные вещества, отличающиеся удельной поверхностью, распределением пор по размерам, химической структурой, свойствами поверхностных функциональных групп и другими характеристиками. Таким образом, исследование взаимосвязей адсорбционных свойств природных углей с их молекулярным строением и характеристиками пористой структуры является актуальным направлением исследований и открывает возможность научно обоснованного прогнозирования газоносности угольных пластов.

Цель нашего исследования заключается в изучении механизма сорбционного взаимодействия метана с ОМУ. Для построения соответствующей объёмной модели использовали полученную ранее структуру органической массы угля [3]. Проводя моделирование необходимо учесть поправку на силы межмолекулярного взаимодействия. Данные силы учитываются через дисперсионную поправку на энергию. В работе использовали расчетную модель DFT-D3(BJ) [4], в которой дисперсионная поправка рассчитывается по формуле (1).

$$E_{disp}^{D3(BJ)} = -\frac{1}{2} \sum_{A=B} S_6 \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6 + [f(R_{AB}^0)]^6} + S_8 \frac{C_8^{AB}}{R_{AB}^8 + [f(R_{AB}^0)]^8} \quad (1)$$

где

$$f(R_{AB}^0) = a_1 R_{AB}^0 + a_2$$

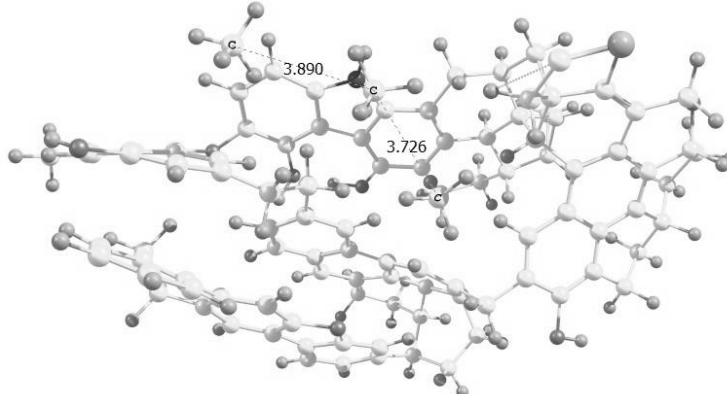


рис.1. Модель адсорбционного взаимодействия тримера метана с ОМУ

Прежде чем воспользоваться данной моделью необходимо определить свободные параметры  $a_1$  и  $a_2$ . Параметр  $a_2$  удобно приравнять к нулю. А в качестве параметра  $a_1$  использовали значение 7.16, которое было получено путём проведения тестовых расчетов для структурной модели димера метана. Далее воспользовавшись программным пакетом Firefly [5] определили структурную модель адсорбционного взаимодействия тримера метана с ОМУ (рис.1). Также определили основные энергетические характеристики для данной структуры такие как дисперсионная поправка на энергию ( $E_{disp}$ ) равная -159,76 ккал/моль и энергия связи ( $E_{sv}$ ), которая составила -131,98 ккал/моль.

В полученной модели происходит физическая адсорбция с образованием тримера метана, так как в оптимизированной структуре расстояние между любым атомом метана и атомом молекулы ОМУ превышает 2Å, соответственно не происходит образование химической связи. Концентрация метана в полученной модели составляет 3,24% от общей молярной массы молекулы. Также следует обратить внимание, что метан концентрируется на поверхности поры.

Список публикаций:

- [1] Gagarin, S. G. // *Coke and Chemistry*. 2012. V. 55, No. 11. P. 409.
- [2] Hedy L. A., Wender I. // *ACS Division of Fuel Chemistry Preprints*. 1980. V. 25. P. 38.
- [3] Порохов А.Н. // *Сборник тезисов, материалы Двадцать первой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-21)*. 2015. Т.1. С. 406-407.
- [4] Grimme, S. // *Journal of Computational Chemistry*. 2011. V. 32, P. 1456-1465.
- [5] Alex A. Granovsky. *Firefly version 7.1.G: [caim]* URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

## Кинетика бимолекулярного тушения флуоресценции в магнитном поле

Сидоров Сергей Сергеевич

Феськов Сергей Владимирович

Волгоградский государственный университет

Иванов Анатолий Иванович, д.ф.-м.н.

[serge.sidorov.s@gmail.com](mailto:serge.sidorov.s@gmail.com)

Перенос заряда, вызванный возбуждением импульсом света химических и биологических систем, является важным этапом естественного и искусственного фотосинтеза. Тем самым, солнечную энергию можно накапливать для дальнейшего использования. Высокая эффективность процесса фотосинтеза обусловлена быстрым и необратимым разделением зарядов в донорно-акцепторных парах. Для управления такими процессами необходимо знание детального микроскопического механизма разделения и рекомбинации зарядов в растворах.

Механизм выявляется в исследованиях кинетики населенностей реагентов и продуктов, формирующихся при фотовозбуждении доноров или акцепторов в жидких растворах. Первичная ионизация протекает при столкновении возбужденного донора (акцептора) с акцептором (донором) в растворе, в последующем ион-радикалы могут рекомбинировать в основное или возбужденное триплетное состояние. На процесс рекомбинации может оказывать влияние внешнее магнитное поле. Исследование влияния магнитного поля дает важную информацию о процессах разделения зарядов и их последующей рекомбинации.

Многие проблемы теории фотовозбуждения жидких растворов удалось разрешить с использованием дифференциальной теории столкновений. В основе этой теории лежит система дифференциальных уравнений для распределения геминальных пар в различных спиновых состояниях. Уравнение распределения геминальных пар имеет вид уравнений диффузии со стоками [1]:

$$\dot{n} = -W_i(r)n(r,t) + \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \quad (1)$$

Это уравнение следует решать с отражающим граничным условием:

$$4\pi D r^2 \left. \frac{\partial n}{\partial r} \right|_{r=\sigma} = 0 \quad (2)$$

И начальным условием:

$$n(r, 0) = 1 \quad (3)$$

Моделирование производилось путем численного решения системы уравнений. Фитинг зависимостей населенности ионных и триплетных нейтральных состояний от времени проводился к экспериментальным данным, полученным недавно в Женевском университете для донорно-акцепторной пары 9,10 деметилантрацена (донор) фталонетрила (акцептор) в растворе ацетонитрила. Измерения проводились в отсутствие внешнего магнитного поля и при наличии насыщающего поля. Результаты фитинга для кинетики ионов и нейтральных триплетов в отсутствие поля представлены на *рис. 1*.

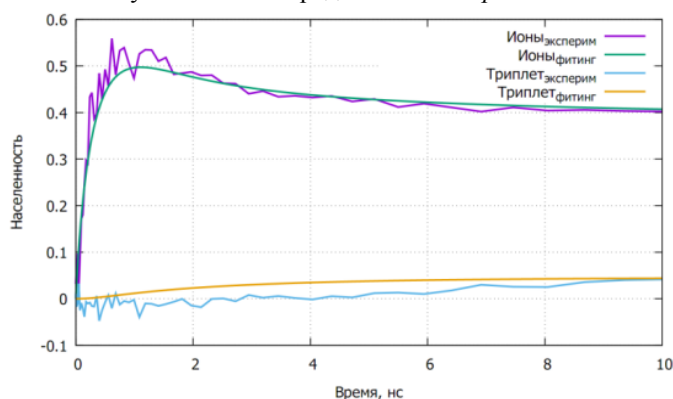


рис. 1. Зависимость населенности электронных состояний от времени

Экспериментальная кинетика хорошо воспроизводится в рамках предложенной модели. В дальнейшем будет получен фитинг кинетики в магнитном поле.

Список публикаций:

[1] A. I. Burshtein, *Adv. Chem. Phys.*, 114, 419, (2000).