

Спектр комбинационного рассеяния РБЖ характеризуется полосами средней и высокой интенсивности на 611, 771, 1125 см<sup>-1</sup>, связанными с колебаниями ароматического кольца в плоскости и вне плоскости и С-Н колебаниями в плоскости, полосами на 1189, 1310, 1360, 1508 и 1649 см<sup>-1</sup>, которые относятся к валентным колебаниям ароматических С-С связей [2]. Эти характеристические полосы наблюдаются в измеренных КР спектрах красителя на ОПС. С добавлением слоев стеариновой кислоты интенсивность колебательных сигналов уменьшается. При этом интенсивность отдельных полос значительно снижается (например, 1360, 1509 см<sup>-1</sup>), а некоторые колебания, практически, не регистрируются (611, 771, 1179, 1647 см<sup>-1</sup>). В то же время происходит усиление других колебаний (ранее регистрируемые, как очень слабые): 989, 1064, 110, 1245, 1417 см<sup>-1</sup>.

В таблице представлены данные по изменению интенсивности некоторых характеристических полос КР спектров РБЖ на исследуемых подложках, а также рассчитанные усиления сигналов относительно спектров красителя на чистом покровном стекле.

Таблица – Сравнение интенсивности спектров КР родамина 6Ж и усиления сигналов на характеристических полосах

Подложка	Интенсивность спектра на характеристической полосе/ Усиление			
	611 см <sup>-1</sup>	1310 см <sup>-1</sup>	1360 см <sup>-1</sup>	1509 см <sup>-1</sup>
Покровное стекло	1375	1309	1604	1537
ОПС	8347	7023	8503	8032
	<b>6,1</b>	<b>5,4</b>	<b>5,3</b>	<b>5,2</b>
ОПС+1слой стеариновой кислоты	1678	4933	4458	3508
	<b>1,2</b>	<b>3,8</b>	<b>2,8</b>	<b>2,3</b>
ОПС+3слоя стеариновой кислоты	1293	1902	1801	1741
	<b>0,9</b>	<b>1,5</b>	<b>1,1</b>	<b>1,1</b>

Таким образом, как видно из данных, приведенных в таблице, интенсивность комбинационного рассеяния имеет наибольшее значение при непосредственном контакте молекул аналита с активной подложкой, с увеличением расстояния усиление сигнала заметно уменьшается. Это связано с тем, что для молекул адсорбата, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью металла, возможно наличие дополнительного механизма усиления ГКР, возникающего из-за связи электронных орбиталей молекулы и состояний зоны проводимости металлической поверхности [3].

Литература:

1. Шлюкер С. Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (SERS): аналитические, биофизические и биомедицинские приложения // Техносфера. – Москва, Россия. – 2017.
2. Liu D., Wang Q., Hu J. Fabrication and characterization of highly ordered Au nanocone array-patterned glass with enhanced SERS and hydrophobicity // Applied Surface Science. – 2015. – Vol.356. – P.364-369.
3. Кукушкин В. И., Ваньков А. Б., Кукушкин И. В. К вопросу о дальном действии поверхностно-усиленного рамановского рассеяния // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – т. 98. – С.72 – 77.

**Куанышбеков М.Е.**, Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова, физико-технический факультет, гр. ФЕК-302, студент  
(Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Ибраев Н.Х.)

### ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУР Ag-SiO<sub>2</sub> НА КИНЕТИКУ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЙ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ПОЛИМЕРА ПОЛИ [3-ГЕКСИЛТИОФЕН]

Концепция органической фотовольтаической ячейки (PSC- polymer solar cell) возникла в результате открытия проводящих свойств сопряженных полимеров. Основой органических солнечных элементов являются донорно-акцепторные смеси на основе полупроводниковых полимеров и фуллеренов. Их эффективность резко возросла благодаря изобретению солнечных элементов с объемным гетеропереходом [1], в которых материалы донора (полимер) и акцептора (производные фуллерена) смешаны в виде композита и формируют тонкую пленку,

помещенную между электродами. Несмотря на очевидные успехи органической фотовольтаики (за 15 лет КПД органических фотоэлементов вырос с 2% до 11,5%) [2], многие фундаментальные вопросы фотофизики и формирования фототока донорно-акцепторных смесей в полимерных солнечных ячейках во многом не ясны.

Несмотря на низкую стоимость изготовления PSC у них есть ряд недостатков. Главный недостаток таких ячеек – их низкий КПД. В настоящее время используется ряд подходов для увеличения КПД PSC. Одним из таких подходов является использование в PSC наночастиц (НЧ) металлов, обладающих плазмонным эффектом [3]. В основном, предлагается использовать НЧ серебра и золота, обладающие максимальным плазмонным эффектом в видимой области спектра [4, 5].

Несмотря на то, что опубликовано большое количество работ по использованию плазмонных НЧ для улучшения эффективности PSC, единого механизма увеличения КПД не существует. Можно выделить две основные возможности влияния НЧ на процессы преобразования световой энергии в электрическую в PSC:

- добавление наночастиц металлов может изменять проводимость полупроводниковых полимерных пленок, улучшая их электротранспортные свойства [6];
- присутствие локализованного плазмонного резонанса в наночастицах металлов может приводить к росту поглощения и рассеяния света в полимерных пленках.

В последнее время появились работы, указывающие на то, что плазмонный резонанс может увеличивать скорость экситонной диссоциации и уменьшать скорость экситонной рекомбинации и/или ряда излучательных и безызлучательных процессов. Также наблюдается значительное влияние НЧ серебра на структуризацию полимерной пленки [7], что будет значительно влиять на фотовольтаические свойства PSC.

Использование НС «ядро–оболочка», где в качестве ядра используется наночастица металла (Ag, Au) а в качестве оболочки диэлектрический слой SiO<sub>2</sub> позволяет значительно уменьшить влияние данных добавок на электрическую проводимость пленок. Что позволяет проводить раздельное изучение механизмов влияния плазмонного резонанса на оптические и электрические свойства PSC.

В представленной работе приведены результаты исследования влияния наноструктур Ag-SiO<sub>2</sub> на оптические свойства полупроводниковых полимерных пленок поли[3-гексилтиофена] (P3HT).

Первоначально, были синтезированы наночастицы серебра. Для уменьшения концентрации дополнительных реагентов в растворе изготовление НЧ серебра в воде проводилось методом лазерной абляции. Схема установки для получения наночастиц и условия проведения синтеза приведены в работе [8].

Для синтеза оболочки SiO<sub>2</sub> использовались тетраэтиловый ортосиликат (ТЭОС, 99,8%) в качестве катализатора SiO<sub>2</sub> и гидроксид аммония (NH<sub>4</sub>OH, реагент ACS 28,0-30% NH<sub>3</sub>) в качестве катализатора золь-гель-реакции ТЭОС. Также в работе использован обезвоженный этанол. Методика синтеза НС Ag/SiO<sub>2</sub>, использованная в работе, подробно описана в работе [9].

Первоначально, было изучено влияние НС Ag-SiO<sub>2</sub>, на оптические свойства растворов полимера P3HT. Был приготовлен раствор P3HT в хлорбензоле с концентрацией полимера 1 массовый % по отношению к растворителю. В раствор были добавлены НС Ag-SiO<sub>2</sub> с концентрациями от  $8 \cdot 10^{-10}$  моль/л до  $12 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Добавление НС в раствор с полимером не приводит к изменениям в форме и интенсивности спектров поглощения растворов (таблица 1). Интенсивность флуоресценции полимера сначала увеличивается при концентрации НС  $8 \cdot 10^{-10}$  моль/л, а затем происходит плавное уменьшение интенсивности флуоресценции. При концентрациях НС более чем  $4 \cdot 10^{-8}$  моль/л интенсивность флуоресценции становится меньше, чем в растворе без НС (Таблица 1).

Была измерена кинетика флуоресценции полимера в растворе. Анализ кинетики в программе SPCM-Image показал, что кинетика имеет экспоненциальную зависимость. Время жизни полимера без добавки НС составило  $\tau=0,59$  нс. Добавление НС в раствор не приводит к изменению времени жизни свечения полимера.

Проведенные исследования позволили определить концентрацию НС приводящую к росту интенсивности флуоресценции полимера. При этом оптическая плотность раствора не изменяется при всех использованных концентрациях НС.

Таблица 1. Оптические характеристики растворов P3HT с добавлением НС Ag-SiO<sub>2</sub>

C(Ag-SiO <sub>2</sub> ), моль/л,	D <sub>max</sub> , нм	I <sub>max</sub>	I <sub>max</sub> /D <sub>max</sub>
0	0,27	544	2014,8
8·10 <sup>-10</sup> моль/л	0,27	833	3085,2
8·10 <sup>-9</sup> моль/л	0,26	716	2753,8
2·10 <sup>-8</sup> моль/л	0,27	733	2714,8
4·10 <sup>-8</sup> моль/л	0,27	312	1155
8·10 <sup>-8</sup> моль/л	0,27	243	900
12·10 <sup>-8</sup> моль/л.	0,28	211	753,57

Так же были проведены исследования оптических свойств пленок РЗНТ с добавками НС. Для получения пленок одинаковой толщины был использован метод центрифугирования. Раствор полимеров наносился при скорости вращения подложки 3500 об./мин.

Спектры поглощения полимерных пленок РЗНТ с добавками НС Ag-SiO<sub>2</sub> приведены на рисунке 1. Добавление НС не приводит к значительному изменению в спектрах поглощения полимера. Для пленки с C(Ag-SiO<sub>2</sub>)=12·10<sup>-8</sup> на коротковолновом плече спектра наблюдается плеча с максимумом на 400 нм. Это плечо связано с поглощением света на наночастице серебра. При этом добавление НС значительно изменяет интенсивность флуоресценции полимерных пленок. При оптимальной концентрации НС наблюдается рост интенсивности флуоресценции полимера. При высокой концентрации наблюдается уменьшение интенсивности свечения, что коррелирует с данными, полученными для растворов.

Кинетика флуоресценции полимера в пленках в наносекундном временном диапазоне приведена на рисунке 2. Кинетика свечения полимера в пленке имеет не экспоненциальный характер затухания (кривые 1-3, Рис. 2). Анализ кинетических данных при использовании программного обеспечения SPCM-Image показал, что кинетика люминесценции полимерной пленки РЗНТ с большей достоверностью описывается при использовании двух экспонент в соответствии с формулой:

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (1)$$

где  $\tau_i$ ,  $A_i$  – время жизни и амплитуда каждого компонента люминесценции красителя ( $\sum_{i=1}^3 A_i = 100\%$ ). Добавление НС в полимер приводит к уменьшению общего времени жизни свечения тожд и к перераспределению в интенсивности каждой из компонент кинетики  $A_i$  (Таблица 2). С ростом концентрации НС в пленке происходит уменьшение времени жизни быстрой компоненты  $\tau_1$  кинетики свечения полимера.

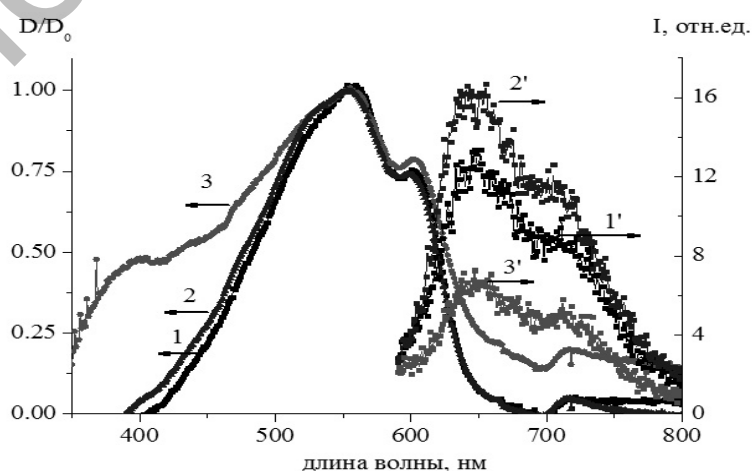


Рис.1. Спектры поглощения (1-3) и флуоресценции (1'-3') пленок РЗНТ без НС и с добавкой НС Ag-SiO<sub>2</sub> при C(Ag-SiO<sub>2</sub>)=8·10<sup>-10</sup> моль/л (2) и C(Ag-SiO<sub>2</sub>)=12·10<sup>-8</sup> (3).

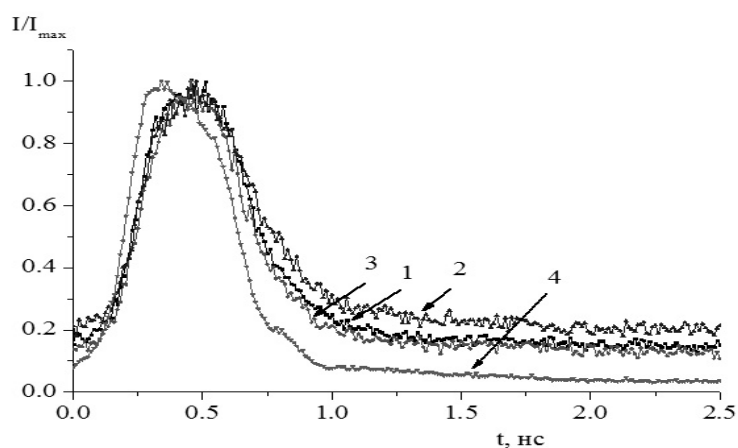


Рис.2. Кинетика флуоресценции полимера без НС (1) и с добавкой НС Ag-SiO<sub>2</sub> при C(Ag-SiO<sub>2</sub>)=8·10<sup>-10</sup> моль/л (2) и C(Ag-SiO<sub>2</sub>)=12·10<sup>-8</sup> (3). 4 – профиль лазерного луча 532 нм.

Таблица 2 – Влияние НС Ag-SiO<sub>2</sub> на временные характеристики свечения полимерных пленок РЗНТ

Образец	$\tau_{одн}, нс$	$\tau_1, нс$	$\tau_2, нс$	$A_1, \%$	$A_2, \%$
РЗНТ чистый	299,49	218,72	302,7	1,78	98,22
РЗНТ с добавкой НС Ag-SiO <sub>2</sub> C(Ag-SiO <sub>2</sub> )=8·10 <sup>-10</sup> моль/л	233,12	182,58	452,2	87,27	12,73
РЗНТ с добавкой НС Ag-SiO <sub>2</sub> C(Ag-SiO <sub>2</sub> )=12·10 <sup>-8</sup>	241,05	129,04	341,8	57,47	42,53

Как показал анализ кинетических кривых свечение полимера имеет не моноэкспоненциальное затухание свечения. Одной из причин такого поведения может быть связано с присутствием рекомбинационных фотопроцессов в полимере. Для описания кинетики рекомбинационной люминесценции используют эмпирическое уравнение Э. Беккереля [10]:

$$\frac{1}{\sqrt{I/I_0}} = 1 + k_{эфф} t \quad (2)$$

где  $k_{эфф}$  – эффективная константа скорости первого порядка, зависящая от начальной концентрации активных центров.  $I_0$  – начальная интенсивность свечения,  $I$  – интенсивность свечения, зависящая от времени,  $t$  – время.

Для описания кинетики свечения полимеров связанной с процессом переноса заряда так же использует зависимость вида  $I = At^{-\frac{3}{2}}$  [11].

Аппроксимация кинетических данных показала малую достоверность при использовании формулы  $I = At^{-\frac{3}{2}}$ . В тоже время в рамках формулы Беккереля наблюдается высокая достоверность аппроксимации (таблица 2). Возможность аппроксимации кинетических кривых при использовании формулы Беккереля указывает на формирование кинетики свечения полимера в результате двухчастичной реакции [10].

Таблица 2 – Скорость рекомбинации и коэффициент достоверности аппроксимации

Образец	$k_{эфф}, нс^{-1}$	$R, \%$
РЗНТ чистый	4.09	93
РЗНТ с добавкой НС Ag-SiO <sub>2</sub> C(Ag-SiO <sub>2</sub> )=8·10 <sup>-10</sup> моль/л	2.86	95
РЗНТ с добавкой НС Ag-SiO <sub>2</sub> C(Ag-SiO <sub>2</sub> )=12·10 <sup>-8</sup>	2.7	95

Проведенные исследования показали влияние НС на фотопроцессы в полупроводниковом полимере РЗНТ в растворе и в твердой пленке. Определены концентрации НС при которых наблюдается рост интенсивности свечения и его падения. Обнаружено влияние НС на скорость рекомбинационных процессов в полупроводниковом полимере.

#### Литература:

1. Sariciftci N.S., Smilowitz L., Heeger A.J., Wudl F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene// Science. – 1992. – Vol. 258(5087). – P.1474–1476.
2. [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)
3. Chan K., Wright M., Elumalai N. Uddin A., Pillai S. Plasmonics in organic and perovskite solar cells: optical and electrical effects// Adv. Optical Mater. –2017. – Vol. 5, №.6. –P.1600698(1-19).
4. S. Wuestner, O. Hess Active Optical Metamaterials// Progress in Optics, V.59 P.1, (2014)
5. A. D. Boardman, A. V. Zayats, in Modern Plasmonics, (Eds: A. A. Maradudin, J. R. Sambles, W. L. Barnes), Elsevier, 2014, p. 329.
6. Kukhta A.V., Pochtenny A.E., Misevich A.V. et. al. Optical and electrophysical properties of nanocomposites based on PEDOT: PSS and gold/silver nanoparticles // Phys. Sol. St.. – 2014. – Vol. 56, №4. – P.827–834.
7. Ibrayev N.Kh., Zeinidenov A.K., Serikov T.M. Effect of silver nanoparticles on the photovoltaic properties of dye sensitized solar cell // Macromolec. Complexes: 16th IUPAC International Sympos, Wroclaw. – 2015. – P. 94.
8. N. Ibrayev, A. Ishchenko, D. Afanasyev, N. Zhumabay, Active laser medium for near-infrared spectral range based on electron-unsymmetrical polymethine dye and silver nanoparticles //Applied Physics B: Lasers and Optics, V.125, P.182, (2019).
9. J. Alimunnisa, K. Ravichandran, K.S. Meena, Synthesis and characterization of Ag@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles for antibacterial and environmental applications//Journal of Molecular Liquids. 231, P.281, (2017)
10. Антипин В.А., Хурсан С.Л., Кинзябулатов Р.Р., Лебедев Ю.А. Фотолюминесценция полиариленфталидов. V. Рекомбинационная люминесценция пленок полиариленфталидов // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19, № 4. – С. 1156-1163.
11. Kahle F.-J., Rudnick A., Bäessler H., Köhler A. How to interpret absorption and fluorescence spectra of charge transfer states in an organic solar cell // Mater.Horiz. – 2018. – I.5. – P. 1-12.

**Кудрявцева Е.В.<sup>1</sup>, Головенко А.С.<sup>2</sup>**, Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова, химический факультет, гр. Хе-32<sup>1</sup>, студент; группа МХе-52<sup>2</sup>, магистрант  
(Научный руководитель – к.х.н., доцент Пустолайкина И.А.)

### ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В РАДИКАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Теоретические исследования динамики и кинетики процессов переноса протона и атома водорода занимают особое место в химической кинетике [1-5]. Перенос протона или кислотно-основное взаимодействие - вторая по значению после переноса электрона фундаментальная химическая реакция. Механизм кислотно-основного взаимодействия представляет огромный интерес для современной химии. Однако большинство представленных в литературе исследований протолитических процессов выполнено на примере молекулярных или ионных систем. Тогда как квантово-химическое изучение протолитических взаимодействий в радикальных системах позволит выполнить сравнительный анализ полученных расчетных и накопленных ЭПР-спектроскопических данных, а также получить новые сведения о механизме протонного переноса и обмена в парамагнитных системах [6-10].

Целью данной работы являлось первопринципное исследование элементарных актов протолитических реакций оксиметильного радикала с некоторыми протолитами. В качестве объектов исследования послужили межмолекулярные комплексы за счет водородной связи оксиметильного радикала с ионом гидроксония Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup>; муравьиной кислотой НСООН; водой Н<sub>2</sub>О; аммиаком NH<sub>3</sub>. Оксиметильный радикал ·СН<sub>2</sub>ОН [11], который является небольшой по величине удобной модельной частицей, передающей протолитические свойства более сложных по строению оксирадикалов (Рисунок 1).