

# Процессы генерации синглетного кислорода в фуллереносодержащих средах. 1. Фотодесорбция синглетного кислорода с фуллереносодержащих поверхностей\*

И.М.Белоусова, В.П.Белоусов, О.Б.Данилов, А.В.Ермаков,  
В.М.Киселев, И.М.Кисляков, Е.Н.Соснов

*Показано, что при облучении фуллереносодержащих поверхностей излучением лазера или импульсной лампы наблюдается интенсивный выход в газовую фазу кислорода, адсорбированного этими поверхностями. Наблюдение импульсов люминесценции в области длин волн 762 и 1268 нм подтверждает присутствие в десорбированном кислороде молекул в возбужденном синглетном состоянии. Исследованы условия оптимизации эффективности наработки синглетного кислорода. Показано, что таким образом можно получить синглетный кислород с концентрацией, достаточной для наблюдения генерации фуллерен-кислород-иодного лазера.*

**Ключевые слова:** фуллерен, синглетный кислород, фотодесорбция, люминесценция.

## 1. Введение

Задача изучения фотоиндуцированных процессов на границе раздела газ–твердое тело была поставлена А.Н. Терениным еще в 20-е годы XX столетия для решения задач фотохимии, включая фотосинтез, и катализа. В последние годы с развитием нанотехнологий наблюдается новый виток повышенного интереса к этим процессам. Особое место при этом занимает взаимодействие атмосферного кислорода с различного рода поверхностями, используемыми в качестве фотосенсибилизаторов.

Фотоиндуцированная генерация синглетного кислорода напыленными слоями сенсибилизаторов, которыми могут служить как различные красители [1, 2], так и фуллерены [3, 4] и фуллереноподобные материалы (нанотрубки, астралены – фуллереноподобные многослойные полиэдральные частицы размером ~ 100 нм) [5, 6], становится достаточно широко применяемым методом получения синглетного кислорода, в том числе и с выходом его в газовую фазу. Кроме того, фотодесорбция кислорода используется для очистки различных электронных устройств на основе фуллерена и нанотрубок [7–9], где сорбция атмосферного кислорода играет негативную роль.

Исследование процессов фотодесорбции кислорода в газовую фазу с поверхностей фуллеренов и фуллереноподобных наночастиц (астраленов, нанотрубок), используемых в качестве сенсибилизаторов синглетного кислорода, представляет, в частности, интерес и в свете работ по созданию экологически чистого фуллерен-кислород-иодного лазера [10–12]. Настоящая работа является продолжением исследований по фотодесорбции кислорода с

поверхностей фуллеренов и астраленов, начатых авторами работы [6], в которой процесс генерации синглетного кислорода изучался по наблюдению люминесценции на длинах волн  $\lambda = 762$  и  $1268$  нм (излучение на переходах  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$  и  $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$  молекулы  $O_2$ ) при фотовозбуждении фуллерен- и астраленосодержащих покрытий излучением импульсной лампы, в том числе и в условиях лазерной кюветы, и импульсного неодимового лазера в специально сконструированной вакуумируемой кювете с возможностью осуществления потока газа через образец. Было показано, что такие покрытия позволяют получить синглетный кислород с концентрацией, достаточной даже для наблюдения генерации кислород-иодного лазера [12]. Характер наблюдаемой временной зависимости интенсивности люминесценции синглетного ( $^1\Delta_g$ ) кислорода позволил выделить в ней две области: свечение с поверхности (начальный участок) с характерным временем затухания 1–2 мкс и более длительное свечение синглетного кислорода, вышедшего в газовую фазу, с временем затухания ~ 100 – 500 мкс и более. Было высказано предположение о тепловом механизме десорбции синглетного кислорода.

В данной работе проведен более широкий комплекс исследований фотодесорбции и люминесценции синглетного кислорода, включающий в себя исследования зависимостей скорости фотодесорбции и интенсивности люминесценции от температуры, давления и сорта газа, а также исследования спектрального распределения интенсивности люминесценции, влияния материала подложки, покрытия и типа сцепления частиц покрытия с подложкой на эти процессы.

## 2. Методика экспериментов

Для исследования влияния облучения на системы, образующиеся при десорбции адсорбированных поверхностью молекул газа, применяются достаточно многочисленные методики, основанные на ИК абсорбционной спектроскопии, резонансной многофотонной ионизации и УФ фотоэлектронной спектроскопии [13], а также на использовании полупроводниковых датчиков синглетно-

\* Доложена на Международной конференции «Оптика лазеров-2006» (С.-Петербург, Россия, июнь 2006 г.).

И.М.Белоусова, В.П.Белоусов, О.Б.Данилов, А.В.Ермаков, В.М.Киселев, И.М.Кисляков, Е.Н.Соснов. Институт лазерной физики ФГУП НПК «ГОИ им. С.И.Вавилова», Россия, 199034 С.-Петербург, Биржевая л., 12; e-mail: kiselev\_v\_m@yahoo.com

Поступила в редакцию 14 февраля 2007 г., после окончательного оформления – 10 сентября 2007 г.

го кислорода [1, 2, 5, 7], на регистрации спектров люминесценции синглетного кислорода [3, 4, 6] и фосфоресценции подложки [14]. Дополнительная информация при использовании этих методик может быть получена при варьировании длины волны индуцирующего излучения.

В настоящей работе применялся в основном люминесцентный метод. Исследования фотодесорбции проводились на нескольких установках, которые в целом несущественно отличались от экспериментальной системы, описанной в [15]. Для фотовозбуждения образцов использовалось либо излучение импульсной ксеноновой лампы с плотностью энергии во всем спектре излучения лампы  $\sim 1 - 3$  Дж/см<sup>2</sup> (длительность импульса 12 мкс), либо излучение второй гармоники неодимового лазера с энергией  $\sim 50$  мДж и длительностью импульса 10 нс. Поверхностная плотность фуллерена на облучаемой поверхности при ламповой накачке составляла 0.35–3.5 мг/см<sup>2</sup>. В качестве подложек для фуллереновых или астраленовых покрытий применялись как матированные стеклянные, так и пористые металлические или керамические поверхности. Люминесценция наблюдалась в направлении, перпендикулярном направлению воздействующего на образец излучения накачки. Приемником служил германиевый фотодиод. Выделение спектральных линий люминесценции синглетного кислорода с  $\lambda = 762$  и 1268 нм осуществлялось с помощью интерференционных светофильтров или монохроматора МДР-4, спектральное разрешение которого при выбранной ширине щели (1.2 мм) было равно 5 нм. Наблюдение люминесценции в данной геометрии эксперимента позволяло видеть свечение как самой поверхности, так и газа, выходящего с нее, что в большинстве случаев приводило к сложной временной структуре наблюдаемого импульса. Люминесценция кислорода, вышедшего с поверхности, составляла наиболее длительную часть сигнала, которую всегда можно было выделить при анализе временной зависимости интенсивности в полулогарифмическом масштабе.

Для изготовления образцов покрытий применялись порошки поликристаллического C<sub>60</sub>, аморфного астралена, сажи и размолотого шунгита – каменного угля с небольшим (доли процента) содержанием фуллерена. На подложку с помощью компаунда наносился порошок адсорбента. В качестве компаундов использовались клеи на основе полистирола и силикона. Изготовленные покрытия имели толщину  $\sim 100$  мкм и были непрозрачны для видимого излучения.

### 3. Полученные результаты и их обсуждение

До проведения экспериментов по фотодесорбции была исследована сорбционная способность образцов фуллеренсодержащих покрытий [15–17] в зависимости от температуры, давления газа и способа приготовления покрытия.

При облучении исследованных на сорбционную способность образцов адсорбентов интенсивными световыми импульсами как лазера, так и импульсной ксеноновой лампы, наблюдалось характерное свечение облученной поверхности. В достаточно широкополосном спектре этого свечения наряду с тепловым излучением нагретой импульсом накачки поверхности вполне отчетливо выделялись и линии люминесценции синглетного кислорода с длинами волн 762 и 1268 нм. При этом практически во всех экспериментах имел место эффективный выход син-

глетного кислорода в газовую фазу, что подтверждалось наличием сигнала люминесценции с длительностью импульса более 200 мкс. Вместе с тем на начальном (по времени) участке импульсов излучения наблюдался и характерный сигнал люминесценции с поверхности адсорбента со временем жизни синглетного кислорода  $\sim 1 - 2$  мкс.

На рис.1 представлены сигналы люминесценции синглетного кислорода на  $\lambda = 1268$  нм при его фотодесорбции с покрытий, содержащих фуллерен C<sub>60</sub> и нанесенных на различные подложки, при лазерном облучении образцов ( $\lambda = 530$  нм). Отчетливо прослеживается зависимость интенсивности люминесценции от плотности поглощающего покрытия, нанесенного на подложку, причем для разных типов подложек не наблюдается существенных различий в этой зависимости.

На рис.1,а и б проиллюстрирован процесс фотодесорбции с диэлектрических подложек (пористая керамика и матированное стекло). На рис.1,в и г приведены импульсы люминесценции для подложек из графита и пористой меди. Отметим, что для разных образцов пористых металлических подложек (Cu, Fe, Pb) заметного различия в импульсах люминесценции не наблюдалось. При возбуждении фуллереновых покрытий на металлах сигналы люминесценции синглетного кислорода были меньше по амплитуде и длительности, чем в случае керамических и стеклянных подложек, что, по-видимому, объясняется меньшим нагревом вещества вследствие большей теплопроводности металлической подложки и, соответственно, меньшей десорбции газа. Максимальный по длительности сигнал люминесценции был зарегистрирован для стеклянных подложек, причем с повышением интенсивности накачки длительность свечения синглетного кислорода достигала 1 мс. Наблюдавшийся максимальный по амплитуде сигнал с поверхности пористой керамики объясняется просто высокой плотностью покрытия, обусловленной характером пористой структуры используемой керамики.

Применение компаундов на основе силикона или полистирола имело цель обеспечить более высокую плотность покрытия. Однако при этом было отмечено заметное влияние компаундов на характеристики импульсов люминесценции синглетного кислорода, вышедшего в газовую фазу, что, по-видимому, связано с возможным тепловым разложением компаундов и тушением синглетного кислорода продуктами разложения.

На рис.2 представлены сигналы люминесценции синглетного кислорода при облучении образцов астралена. В отличие от ранее исследовавшихся образцов астралена [15], нанесенных на поверхность подложки в виде порошка, образцы, исследованные в настоящей работе, были изготовлены методом прессования с применением некоторых связующих материалов. Они представляли собой пластинки толщиной 3–5 мм практически с любыми необходимыми поперечными размерами. Пористая структура этих образцов, полученная при их прессовании, обеспечила много большую интенсивность сигнала люминесценции синглетного кислорода, вышедшего в газовую фазу, по сравнению с наблюдавшейся ранее [15]. Наряду с этим можно отметить еще одну особенность, имевшую место в опытах с данными образцами, а именно изменение интенсивности люминесценции в серии последовательных облучений образцов лазерными импульсами. Такое поведение можно, по-видимому, связать

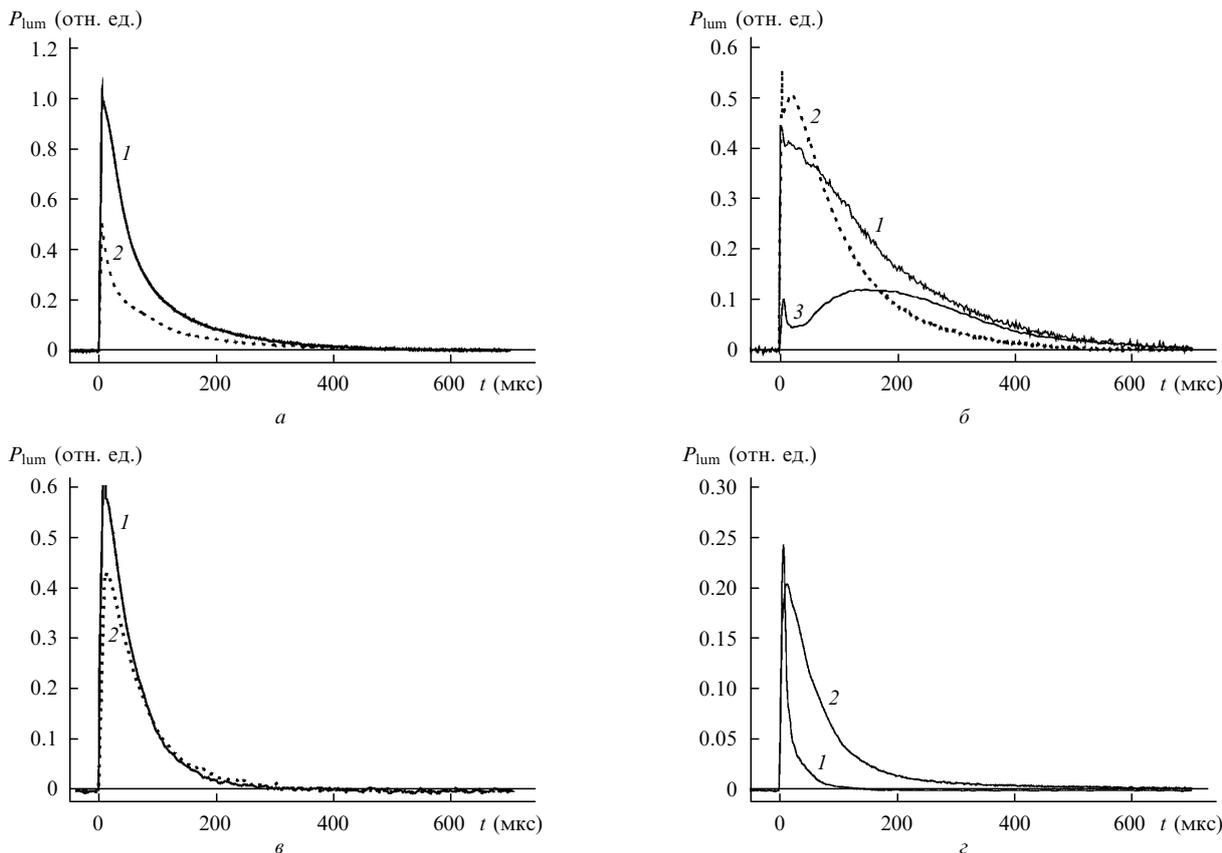


Рис.1. Сигналы люминесценции синглетного кислорода на  $\lambda = 1268$  нм при его фотодесорбции с фуллереносодержащих покрытий на подложке из пористой керамики с поверхностной плотностью покрытия 3.5 (1) и 0.5 мг/см<sup>2</sup> (2) (а), подложках из матированного стекла с использованием различных компаундов: полистирола (1), «жидкого стекла» (2) и силиконового компаунда (3) (б), подложке из граната с поверхностной плотностью покрытия 3.5 (1) и 2.5 мг/см<sup>2</sup> (2) (в), подложке из пористой меди с использованием силиконового компаунда (1) и без него (2) (г).

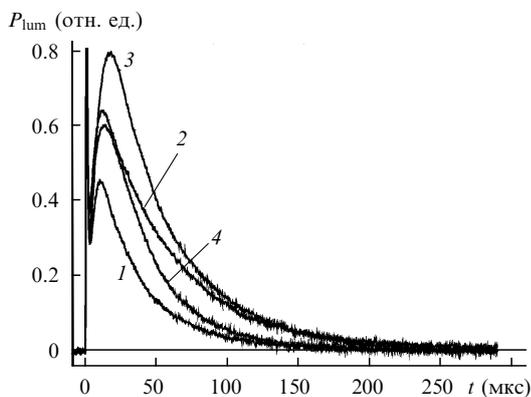


Рис.2. Люминесценция синглетного кислорода на  $\lambda = 1268$  нм для образца астралена при облучении его последовательно лазерных импульсов. Сигналы получены при воздействии первого (1), третьего (2), четвертого (3) и десятого (4) импульсов накачки.

с некоторыми особенностями технологии изготовления этих образцов.

Для объяснения полученных результатов по фотодесорбции синглетного кислорода с исследуемых образцов адсорбентов был проведен расчет температуры нагрева поверхности адсорбента под действием импульса световой накачки. Коэффициент поглощения твердотельного фуллереносодержащего покрытия в видимой области достаточно велик ( $10^3 - 10^5$  см<sup>-1</sup> [15]), поэтому для расчета распределения температуры  $T$  внутри поверхности можно воспользоваться формулой [18]

$$T(z, \tau) = \frac{\sqrt{k}}{K\sqrt{\pi}} \int_0^\tau F(\tau - t) \exp\left(-\frac{z^2}{4\kappa t}\right) \frac{dt}{\sqrt{t}},$$

где  $F(\tau - t)$  – плотность потока излучения, падающего на поверхность;  $K$  – коэффициент теплопроводности материала покрытия;  $\kappa = K/(\rho c_p)$  – коэффициент температуропроводности. В наших оценочных расчетах коэффициент теплопроводности для фуллерена был принят равным среднему значению табличных данных для графита и сажи [19]:  $K = 1$  Дж·см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Плотность кристаллического фуллерена  $\rho = 1.7$  г/см<sup>3</sup> и его теплоемкость  $c_p = 0.5$  Дж·г<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> хорошо известны [20].

Расчет с использованием функции  $F(\tau - t)$ , моделирующей импульс лазера или ламповой накачки с указанными выше энергетическими характеристиками их излучения дает увеличение температуры при ламповой накачке на 230 °С на поверхности, на 220 °С на глубине 10 мкм и на 30 °С на глубине 100 мкм. Следовательно, покрытие толщиной 10 мкм прогревается более или менее равномерно за время действия светового импульса. Примерно такой же была и глубина проникновения в фуллереносодержащее покрытие излучения видимого диапазона. Исследования температурной зависимости сорбции кислорода фуллереном или астраленом [17] (рис.3) показывают, что имеет место значительная, если не полная, десорбция газа из объема покрытия, нагретого до температуры 330–350 К. Таким образом, становится очевидным, что при облучении импульсным световым источником кислород может выходить в газовую фазу не только с поверхности, но и из объема покрытия глуби-

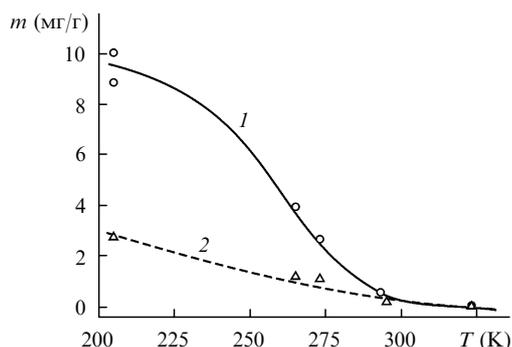


Рис.3. Изобары сорбции кислорода на фуллере (1) и астралене (2) при давлении кислорода 200 Тор.

ной, по меньшей мере, до 50 мкм. Исходя из этого утверждения и результатов сорбционных измерений, можно получить достаточно корректные количественные данные по выходу кислорода в газовую фазу для любой начальной температуры фуллеренового или астраленового покрытия. Однако значительно сложнее определить, какую долю при этом составляет синглетный кислород, тем более что термодесорбция кислорода происходит не только с глубины 10 мкм, до которой доходит возбуждающее излучение, но и из более глубоких слоев образца, нагретых в результате теплопроводности.

Здесь было бы целесообразно отметить, что наряду с обычным тепловым механизмом десорбции газа, в данном случае кислорода, вследствие общего повышения температуры адсорбента при воздействии на него излучения накачки, как известно [5, 13], может иметь место и прямая фотодесорбция синглетного кислорода за счет индуцированных светом электронных переходов в системе адсорбат – подложка. Это обусловлено тем, что в процессе передачи возбуждения от фуллерена к кислороду молекула кислорода одновременно с переходом в возбужденное состояние  $^1\Sigma_g^+$  может получить и дополнительную кинетическую энергию, которая может оказаться достаточной для преодоления энергии связи адсорбата с подложкой. Кроме того, сама энергия связи адсорбата с подложкой может уменьшиться при переходе газа в возбужденное состояние. Однако в нашем случае при высоких уровнях накачки и сильном нагреве адсорбента доминирующим является процесс термодесорбции.

Оценки температуры поверхности, выполненные для случая лазерного облучения образца адсорбента, показывают, что при достаточно острой фокусировке лазерного пучка на поверхность адсорбента может достигаться очень высокая температура (1500–3000 К), при которой в газовую фазу могут выходить не только адсорбированные газы, но и частично материал адсорбента. Подобные явления наблюдались и ранее, например в работе [21]. Свечение разогретого материала адсорбента отчетливо видно на спектре люминесценции  $O_2(^1\Delta_g)$  в области 1150–1400 нм (рис.4) На рис.4 представлены интегральные за время наблюдения сигналы. Значительного повреждения подложки при этом не происходит, потому что за короткое время действия накачки нагреться успевает лишь слой толщиной несколько микрометров. Количество испаренного материала зависит от термических свойств материала покрытия и компаунда, а также от плотности энергии излучения на образце, которая и определяет в конечном итоге интенсивность его локального разогрева.

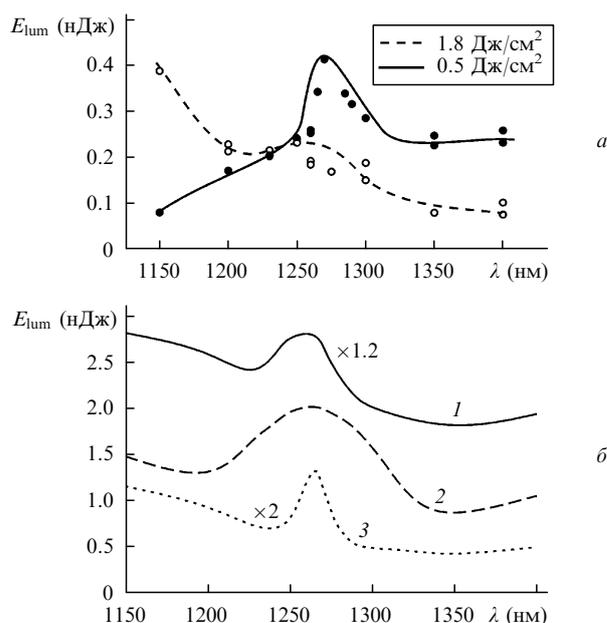


Рис.4. Спектры люминесценции при облучении различных образцов фуллереносодержащих покрытий:  $C_{60}$  на стеклянной пластинке с компаундом «жидкое стекло» для двух плотностей энергии облучения (а);  $C_{60}$ , осажденный из раствора на керамическую пластинку (1);  $C_{60}$  на стеклянной пластинке с полистирольным (2) и силиконовым (3) компаундами для плотности энергии облучения 0.5 Дж/см<sup>2</sup> (б).

Изменение характера сигналов люминесценции при варьировании плотности энергии излучения иллюстрируется рис.5 для двух типов покрытий. При этом полная энергия излучения оставалась неизменной, а варьировалась лишь площадь поверхности, на которую оно про-

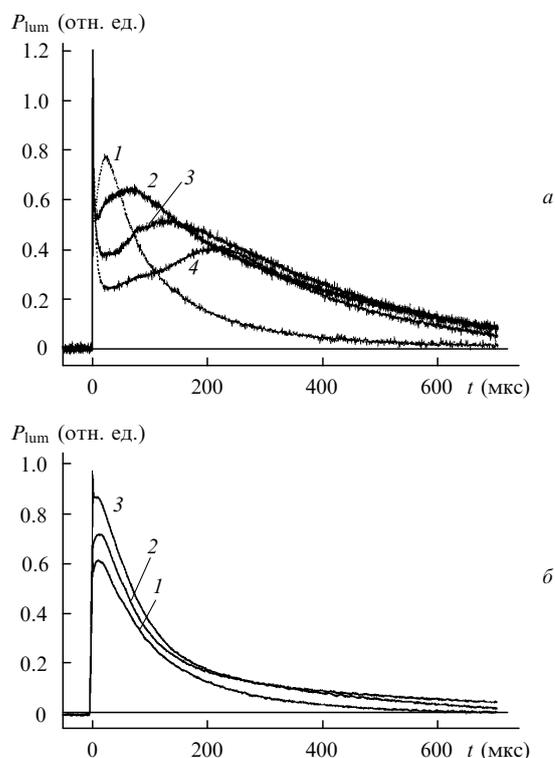


Рис.5. Сигналы люминесценции при плотности энергии излучения на образцах 2.0 (1), 1.0 (2), 0.7 (3) и 0.5 Дж/см<sup>2</sup> (4) для двух типов покрытий:  $C_{60}$  на стеклянной пластинке с компаундом «жидкое стекло» (а) и с полистирольным компаундом (б).

ещировалось. На рис.5 отчетливо видны, во-первых, характерные интенсивные сигналы люминесценции синглетного кислорода с поверхности адсорбента с временем жизни  $\sim 1 - 2$  мкс, во-вторых, свечение разогретого материала адсорбента как находящегося на поверхности, так и частично испаренного, продолжительность которого (до 100 мкс) определяется скоростью тепловой релаксации внутри покрытия и в объеме испаренного материала, и, в-третьих, люминесценция синглетного кислорода в газовой фазе, скорость выхода в которую меняется с изменением плотности энергии накачки.

Можно отметить, что наибольший выход синглетного кислорода в газовую фазу для обоих типов покрытий реализуется не при максимальной плотности энергии облучения образца, а при некотором ее промежуточном значении, достигаемом при постепенном увеличении облучаемой площади. Это, по-видимому, связано с тем, что нагрев поверхности, необходимый для эффективного выхода адсорбированного кислорода в газовую фазу, соответствует плотности энергии излучения  $0.7 - 1.0$  Дж/см<sup>2</sup>, т. к. при дальнейшем увеличении облучаемой площади, как видно из рис.5,а, происходит уменьшение его выхода в газовую фазу. Конкретное значение оптимальной плотности энергии излучения, так же как и длительность сигнала люминесценции, зависят от типа покрытия.

Вопрос о длительности сигнала люминесценции синглетного кислорода, вышедшего в газовую фазу, следует рассмотреть более детально. Хорошо известно [22], что времена жизни исходных возбужденных состояний магнитодипольных переходов кислорода  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$  и  $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$  в отсутствие тушащих столкновений чрезвычайно велики (7 с для  $^1\Sigma_g^+$  и 45 мин для  $^1\Delta_g$ ). Поэтому очень малая длительность сигналов люминесценции по сравнению с этими величинами может объясняться только наличием тушащих столкновений в объеме, из которого наблюдается люминесценция. Ранее в работе [23] при исследовании люминесценции синглетного кислорода в растворе C<sub>60</sub> в CCl<sub>4</sub> было показано, что при интенсивном облучении раствора в нем происходит наработка тушителя – комплекса оксидов фуллерена, который уменьшает время люминесценции до 500 мкс от исходного значения  $\sim 50$  мс. Концентрация этого тушителя была чрезвычайно мала, поскольку какого-нибудь заметного изменения исходной концентрации раствора в пределах погрешности измерений не наблюдалось, что свидетельствует об очень высокой эффективности тушителя.

На основе этих данных с большой степенью вероятности можно утверждать, что аналогичные процессы наработки подобного тушителя могут иметь место и при облучении твердофазной фуллереновой поверхности. Тем более, что образование оксидов фуллеренов при облучении твердофазных образцов фуллерена уже наблюдалось в [24–26]. В указанных работах, однако, не отмечалось связи между образованием оксидов фуллерена и длительностью люминесценции синглетного кислорода в присутствии этих оксидов, мы же подобную связь в растворе фуллерена наблюдали [2]. Данное обстоятельство позволяет использовать эти факты для объяснения наблюдаемой в эксперименте длительности люминесценции синглетного кислорода. В свете сделанных выводов можно еще раз обратить внимание на иллюстрируемую рис.5 зависимость сигналов люминесценции синглетного кислорода от плотности энергии светового облучения образца: с уменьшением плотности энергии облучения

и, следовательно, наработки оксидов происходит заметное увеличение длительности сигнала люминесценции. При этом меняется и временной профиль импульса.

Зарегистрированные спектры люминесценции имеют полосу в области перехода кислорода  $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ . По ее интегральной интенсивности можно судить о количестве наблюдаемого синглетного кислорода. К сожалению, довольно значительная неопределенность характеристик эксперимента (углового распределения интенсивности люминесценции, потерь излучения в монохроматоре и т. д.) не позволяет точно вычислить концентрацию синглетного кислорода, возникающего на поверхности, однако полученные результаты пригодны для полуквантитативных оценок и сравнительного анализа характера фотодесорбции с различных покрытий. В рамках этих полуквантитативных оценок можно утверждать, что при импульсном лазерном облучении поверхности максимальное количество синглетного кислорода, вышедшего в газовую фазу с единицы поверхности в приповерхностный объем, граничащий с зоной облучения, может достигать  $1.5 \times 10^{18}$  см<sup>-2</sup>. Возможно, что в это значение, помимо десорбции синглетного кислорода с поверхности, вносят свой вклад и процессы возбуждения кислорода, находящегося над облучаемой поверхностью, газообразным возбужденным фуллереном, испаренным с поверхности при воздействии мощного импульсного лазерного излучения.

По понятным причинам такое интенсивное облучение поверхности непригодно для реализации надежной долговременной работы генератора синглетного кислорода, т. к. при этом происходит выработка фуллеренового покрытия. При облучении же поверхности светом ксеноновой лампы в условиях лазерной кюветы [12] увеличение температуры, как показано выше, составляет 230 °С. При этой температуре испарения фуллерена с поверхности не происходит, однако количество нарабатываемого синглетного кислорода в данном случае не может превышать количества адсорбированных при комнатной температуре молекул кислорода ( $1.5 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup>). Сопоставляя полученные в работе количественные результаты по генерации синглетного кислорода с результатами аналогичных более ранних исследований [3, 4] и анализируя возможные причины имеющихся различий, необходимо прежде всего отметить, что эти различия объясняются в основном существенно разным уровнем мощности используемой оптической накачки: в нашем эксперименте применялась импульсная накачка с высокой пиковой мощностью излучения, а в работах [3, 4] – непрерывное излучение с невысоким уровнем мощности. В условиях этих работ эффективная термодесорбция нарабатанного синглетного кислорода с выходом его в газовую фазу не могла наблюдаться вследствие чрезвычайно слабого нагрева поверхности излучением оптической накачки.

Спектр люминесценции в широкой спектральной области, представленный на рис.6, подтверждает наличие широкополосного свечения, напоминающего излучение абсолютно черного тела. Аппроксимация наблюдаемого спектра по формуле Планка дает яркостную температуру  $\sim 2000$  К, что хорошо согласуется с нашим расчетом, приведенным выше. Таким образом, экспериментально подтверждено, что наблюдаемый сигнал складывается из двух компонент: сигналов люминесценции синглетного кислорода и теплового излучения разогретого материала адсорбента.

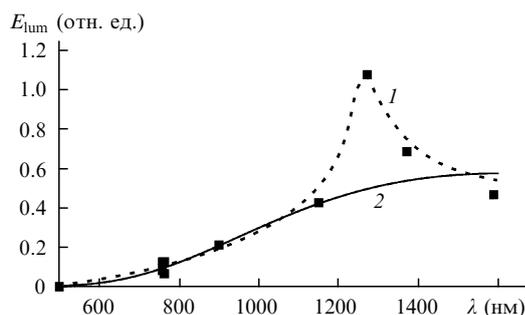


Рис.6. Спектры люминесценции  $C_{60}$  на стекле (1) и теплового излучения абсолютно черного тела при  $T = 1800$  К (2).

В заключение можно отметить отсутствие особенностей в спектре люминесценции сажи в области 1270 нм, что свидетельствует о нулевом выходе синглетного кислорода при фотовозбуждении этого материала. В спектре люминесценции шунгита наблюдается слабое увеличение интенсивности на  $\lambda = 1268$  нм по сравнению с интенсивностью фона, которое, возможно, связано с небольшим количеством образуемого синглетного кислорода.

#### 4. Заключение

Проведенные исследования фотодесорбции и люминесценции синглетного кислорода при фотовозбуждении фуллерен- и астраленосодержащих покрытий свидетельствуют о выходе кислорода с поверхности адсорбента в газовую фазу. Расчет температуры нагрева поверхности и экспериментальные результаты подтверждают тепловой механизм фотодесорбции. Спектральные распределения интенсивности люминесценции свидетельствуют о генерации синглетного кислорода такими покрытиями при их облучении и о его выходе в газовую фазу в процессе термодесорбции. Выполненные оценки позволяют утверждать, что при импульсном лазерном облучении поверхности максимальное количество синглетного кислорода, вышедшего в газовую фазу с единицы поверхности в приповерхностный объем, граничащий с зоной облучения, достигает  $1.5 \times 10^{18}$  см $^{-2}$ , а при облучении светом ксеноновой лампы –  $1.5 \times 10^{17}$  см $^{-2}$ . Анализ спектров люминесценции дает возможность сравнивать десорбционные способности покрытий разных типов, изучать влияние материала компаунда и подложки на процесс тушения синглетного кислорода, а в случае возбуждения мощным лазерным импульсом исследовать абляционную стойкость таких покрытий. На основе проведенных ранее измерений [23] рассмотрен вопрос о возможном механизме ограничения длительности люминесценции (времени жизни синглетного кислорода в газовой фазе), связанном с наработкой тушителей в виде комплексов оксидов фуллеренов.

Продемонстрировано существование оптимальной плотности энергии излучения накачки, при которой достигается максимальный выход синглетного кислорода в газовую фазу. Существенное увеличение сорбции кислорода на фуллерене при низких температурах [15–17] проявляется и при фотодесорбции синглетного кислорода, что позволяет получать значительно более высокие концентрации  $O_2(^1\Delta_g)$  в газовой фазе.

Исследования сорбционных свойств фуллеренов и фотодесорбции синглетного кислорода при световом облучении образцов адсорбентов наглядно показывают возможность применения полученных результатов для широкого круга областей, где необходимы надежные источники синглетного кислорода, – от биологии и медицины до лазерной техники. Это подтверждено непосредственными экспериментами в работах [27] (медицина) и [6] (фуллерен-кислород-иодный лазер).

Работа выполнена в рамках грантов РФФИ № 06-02-16931-а и 06-02-08063-офи.

1. Turro N.J., Chow Ming-Fea, Rigaudy R. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7218 (1981).
2. Соловьева А.Б., Котова С.Л., Тимашев П.С., Завьялов С.А., Глаголев Н.Н., Встовский Г.В. *Журн. физ. химии*, **77**, 104 (2003).
3. Денисов В.Н., Маврин Б.Н., Руани Ж., Замбони Р., Талиани К. *ЖПС*, **57**, 489 (1992).
4. Kodimova J., Spalek O., Lunak S., Juha L., Hamplova V. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2767**, 245 (1996).
5. Chen R.J., Franklin N.R., Kong J., Cao J., Tomblor T.W., Zhang Y., Dai H. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2258 (2001).
6. Данилов О.Б., Белоусова И.М., Мак А.А., Белоусов В.П., Гренишин А.С., Киселев В.М., Крисько А.В., Пономарев А.Н., Соснов Е.Н. *Оптика и спектроскопия*, **95**, 891 (2003).
7. Shim M., Siddons G.P. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3564 (2003).
8. Miyamoto Y., Jinbo N., Nakamura H., Rubio A., Tomanek D. *Phys. Rev. B*, **70**, 233408 (2004).
9. Макарова Т.Л., Захарова И.Б. *Электронная структура фуллеренов и фуллеритов* (С.-Пб.: Наука, 2001).
10. Brandt O. *Laser Optoelektron.*, **26**, 68 (1994).
11. Белоусова И.М., Данилов О.Б., Мак А.А. Патент РФ № 2181224 (2002).
12. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Гренишин А.С., Данилов О.Б., Киселев В.М., Крисько А.В., Мак А.А., Муравьева Т.Д., Соснов Е.Н. *Оптика и спектроскопия*, **95**, 888 (2003).
13. Магкоев Т.Т., Мурата Й. *ЖТФ*, **72**, 101 (2002).
14. Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерева Т.М. *Вестник Оренбургского государственного ун-та*, № 3, 159 (2002).
15. Belousova I.M., Belousov V.P., Danilov O.B., Ermakov A.V., Kiselev V.M., Kris'ko A.V., Murav'eva T.D., Ponomarev A.N., Sosnov E.N. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5777**, 277 (2005).
16. Belousov V.P., Belousova I.M., Ermakov A.V., Kiselev V.M., Kris'ko A.V., Ugolkov V.A. *Thermodynamics 2005* (Sesimbra, Portugal, Book of Abstract, 2005).
17. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Ермаков А.В., Киселев В.М., Соснов Е.Н. *Журн. физ. химии*, **81**, 1847 (2007).
18. Рэди Дж. *Действие мощного лазерного излучения* (М.: Мир, 1974).
19. *Таблицы физических величин. Справочник*. Под ред. И.К.Кикоина (М.: Атомиздат, 1976).
20. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Будтов В.П., Данилов В.В., Данилов О.Б., Калинин А.Г., Мак А.А. *Оптический журнал*, **64**, 3 (1997).
21. Mitzner R., Campbell E.E.V. *J. Chem. Phys.*, **103**, 2445 (1995).
22. Разумовский С.Д. *Кислород-элементарные формы и свойства* (М.: Химия, 1979).
23. Багров И.В., Белоусова И.М., Данилов О.Б., Киселев В.М., Муравьева Т.Д., Соснов Е.Н. *Оптика и спектроскопия*, **102**, 68 (2007).
24. Werner H., Schedel-Nidrig Th., Wohlers M., Herein D., Herzog B., Schlogl R., Keil M., Bradshaw A.M., Kirschner J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 403 (1994).
25. Schuster D.I., Baran P.S., Hatch R.K., Khan A.U., Wilson S.R. *Chem. Commun.*, 2493 (1998).
26. Taylor R., Barrow M.P., Drewello T. *Chem. Commun.*, 2497 (1998).
27. Пиотровский Л.Б., Белоусова И.М., Данилов О.Б., Киселев О.И. *Фуллерены: фотодинамические процессы и новые подходы в медицине* (С.-Пб.: Роза Мира, 2005).