

На правах рукописи  
УДК 531.135.4+541.49

Суханов Сергей Владимирович



**Размерно-зависимые оптические свойства оксидов  
и сульфидов переходных металлов в пористых  
кремнеземных носителях**

**Специальность: 02.00.01 - Неорганическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Санкт-Петербург  
2005

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии  
Российского государственного педагогического университета имени  
А.И.Герцена

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор

Пак Вячеслав Николаевич

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук,  
профессор

Корольков Дмитрий Васильевич

доктор химических наук,  
профессор

Корсаков Владимир Георгиевич

Ведущая организация

Научно-исследовательский  
и технологический институт  
оптического материаловедения

Защита состоится 17 марта 2005 г. в 15<sup>15</sup> ч на заседании диссертационного  
совета Д 212.199.22 в Российском государственном педагогическом  
университете имени А.И.Герцена по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб.  
р. Мойки, 48, факультет химии, корп.2, ауд.251.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке  
Российского государственного педагогического университета имени  
А.И.Герцена. Отзывы и замечания, заверенные печатью, просим направлять  
по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д.48, Российский госу-  
дарственный педагогический университет им. А.И.Герцена, факультет  
химии, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.199.22.

Автореферат разослан " 10 " февраля 2005 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета  
Д 212.199.22,  
кандидат химических наук, доцент



Г.В. Некрасова

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Разновидности пористого кремнезема предоставляют широкие возможности для получения и исследования веществ в низкоразмерном состоянии. В самом деле, верхний предел поперечного сечения соединений, синтезируемых в поровом пространстве силикагелей, пористых стекол, опалов, регламентируется нанометровым диаметром пор; при этом в большинстве случаев речь идет о частичном, зачастую низком, заполнении порового пространства интеркалятом. Кремнеземные носители могут выполнять, таким образом, функции нанореакторов, определяя размерную специфику протекающих в них химических процессов и необычные физико-химические свойства получаемых в результате веществ. Значительное число работ по синтезу и исследованию химически модифицированных кремнеземов, представляющих собой по сути наносистемы, было выполнено в связи с проблемами гетерогенного катализа и адсорбции, однако, лишь в последние годы обозначился интерес ко многим другим особенностям поведения подобных систем. В частности, остаются недостаточно исследованными с позиций нанохимии оптические свойства веществ, заключенных в пространстве пор кремнеземов.

Доступность порового пространства кремнеземных носителей для жидкостей и газов позволяет использовать различные варианты модифицирования для получения широкого круга соединений в капсулированном наноразмерном состоянии. Так, представляется возможным распределить на внутренней поверхности силикагелей и/или пористых стекол ансамбли кластеров, а также монослои веществ, обладающие оптическими свойствами, отличающимися их от массивных аналогов. Самостоятельный интерес в развитии указанного направления представляет исследование капсулированных в пористых кремнеземах оксидов и халькогенидов переходных металлов в связи с потенциальной возможностью проявления ими размерно-зависимых люминесцентных, светообразующих, фотохромных, сенсорных и др. оптических свойств.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научных исследований РГПУ им. А.И.Герцена по теме «Исследование механизмов формирования и размерно-зависимых свойств наноструктур в пористых носителях» (ЗН-22/4) в рамках научного направления №17 «Физическая химия конденсированных сред и их поверхностей».

**Цель работы** состояла в получении ряда оксидов и сульфидов переходных металлов в пористых кремнеземных носителях, выявлении и описании концентрационно-размерных особенностей фотохромных, люминесцентных и сенсорных свойств полученных систем.

**Объектами исследования** служили наноразмерные оксиды ванадия(V) и молибдена(V, VI), сульфиды цинка и кадмия, капсулированные в пористом стекле и силикагеле.

### **Научная новизна и теоретическая значимость**

Рост ванадий(V)оксидных кластеров на внутренней поверхности пористого стекла (ПС) сопровождается длинноволновым смещением спектров переноса заряда; реализуемое при этом преимущественно двумерное строение кластеров определяет возможность спектральной регистрации обратимой координационной адсорбции воды.

Увеличение содержания оксида молибдена(VI) в ПС определяет появление и усиление фотохромных свойств модифицированных стекол. Наиболее ярко фотохромизм проявляется в случае молибденсодержащих ПС, полученных методом молекулярного наслаивания. Устойчивость восстановленных форм интеркалята связана с делокализацией 4d-электронов по системе металл-металл связей и повышается с ростом размеров кластеров за счет увеличения площади сопряжения.

Установлено значительное снижение температуры разложения солевых наночастиц (ванадата и молибдата аммония) в кремнеземных носителях по сравнению с их поликристаллическими аналогами.

Интенсивность полосы люминесценции  $\lambda_{\text{макс}} = 520 \text{ нм}$  сульфида кадмия в силикагеле (СГ) сопоставима с таковой для объемного CdS при содержании интеркалята  $6.540^{-4}$  моль/г. В случае наночастиц сульфида цинка в силикагеле наблюдается значительное (на 130 нм) длинноволновое смещение полосы люминесценции относительно массивного аналога. Сравнительный анализ структурно-химических особенностей сульфидов подтверждает наблюдаемое отличие их наноразмерного состояния в кремнеземном носителе.

Введение двухвалентного марганца в состав наночастиц сульфида цинка сопровождается дополнительным повышением интенсивности свечения с достижением максимума при содержании Mn(II)  $\sim 20$  мол.%.

### **Практическая значимость результатов**

Проведенные исследования имеют отношение к разработке новых полифункциональных неорганических оптических материалов. Ванадий-содержащие пористые стекла могут служить основой для разработки систем контроля (мониторинга) влажности воздуха и газовых сред. В работе обоснована перспектива использования молибденсодержащих ПС в качестве регенируемых дозиметров ультрафиолетового излучения. Результаты исследования сульфидных интеркалятов цинка и кадмия в силикагеле могут оказаться полезными для проектирования и создания новых люминофоров и светопреобразователей.

### **На защиту выносятся следующие основные положения:**

- выявление и анализ концентрационно-размерных зависимостей оптических спектров ванадийоксидных кластеров в пористом стекле, характера и степени влияния на них адсорбции воды;
- обнаружение и исследование особенностей фотовосстановления и термического окисления наноразмерных структур оксидов молибдена в пористом стекле;

- размерные отличия спектров поглощения и фотолюминесценции сульфидов цинка и кадмия в силикагеле.

### **Апробация работы**

Результаты исследования доложены и обсуждены на X Международной конференции «Физика диэлектриков (Диэлектрики 2004)» (СПб, 2004 г.), Методологическом семинаре с международным участием «Актуальные проблемы модернизации химического образования и развития химических наук» (СПб, 2004 г.), международной конференции «Nanoparticles, Nanostructures & Nanocomposites» (Saint-Petersburg, 2004 г.), IV Международной конференции «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии» (СПб, 2004 г.).

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях и 5 тезисах докладов на международных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 115 страницах, включает 33 рисунка, 4 таблицы и библиографию из 120 наименований.

## **Основное содержание работы**

Во введении отражены актуальность темы исследования, его цели, задачи и определяемая ими структура диссертации.

**В главе 1** (литературный обзор) изложены общие положения быстро развивающейся области химического знания - нанохимии; представлены необходимые сведения о структуре и свойствах пористых кремнеземных носителей, строении и оптических спектрах низкоразмерных оксидных форм ванадия(V) и молибдена(VI) на поверхности  $\text{SiO}_2$ , получении ванадий- и молибденсодержащих кремнеземов методом молекулярного наслаивания; приведена сводка данных о фотохромных свойствах молибденооксидных систем, типах и устойчивости гидроксоформ ванадия(V) и молибдена(VI) в водных растворах, структуре и оптических свойствах поликристаллических и наноразмерных форм сульфидов цинка и кадмия.

**Глава 2** включает описание объектов и методов исследования. В качестве пористых носителей в работе использованы силикагель (СГ) КСК-2.5 (удельная поверхность  $S_{уд} = 270 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор  $V_n = 0.98 \text{ см}^3/\text{г}$  и их эффективный радиус  $r_n = 7 \text{ нм}$ ) и пористое стекло (ПС) ( $S_{уд} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_n = 0.16 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $r_n = 4.5 \text{ нм}$ ) в виде пластинок с толщиной 1.0–1.2 мм и прозрачностью в видимой области на уровне 75–80%.

Нанесение оксидов ванадия(V) и молибдена(VI) на стенки сквозных каналов ПС и пор силикагеля осуществляли путем пропитки (до насыщения) носителей водными растворами ванадата или молибдата аммония с последующим обезвоживанием при 120°C и термическим разложением солей прокаливанием до 400°C. С целью получения заданных количеств оксидов указанную процедуру (пропитка - высушивание - прокалывание) повторяли многократно с использованием рабочих растворов варьируемой

концентрации от 0.01 до 0.5 моль/л. Молибден(V)содержащие пористые стекла получали взаимодействием насыщенного раствора  $\text{MoCl}_5$  в  $\text{CCl}_4$  с поверхностными ОН-группами ПС, предварительно высушенного при 180°C. Пластинки ПС заливали насыщенным раствором  $\text{MoCl}_5$  в  $\text{CCl}_4$ , время контакта варьировали от 15 мин до 2 часов, после чего раствор сливали, а стекла тщательно отмывали в  $\text{CCl}_4$  до отсутствия следов молибдена в смыве. Затем осуществляли гидролиз модифицированных ПС в проточном реакторе при 180°C парами воды в токе азота до отсутствия реакции на хлор (на выходе из реактора). Часть образцов была окислена путем прокаливания на воздухе при температуре 300°C.

Сульфидные наночастицы в силикагеле получали путем его последовательной обработки растворами хлоридов цинка (кадмия) и сульфида аммония. С целью легирования цинксульфидных интеркалятов в силикагеле ионами двухвалентного марганца в состав пропиточных растворов хлорида цинка вводили  $\text{MnCl}_2$ , обеспечивая при этом молярные соотношения  $\text{Mn}:\text{Zn}$  в пределах от 1:2 до 1:200.

Содержание введенных компонентов в носителях определяли аналитическими методами после количественного перевода их в раствор. Проблема аналитических измерений не возникала в случаях, когда масса веществ в носителях с развитой пористой структурой достигала определяемых непосредственно величин. В качестве надежных ориентиров при оценке содержаний интеркалятов (Q) использовали также их расчетные значения, получаемые на основе известных величин порового объема носителей и концентрации пропиточного раствора в виде  $Q = c \cdot V_{\text{п}}$ .

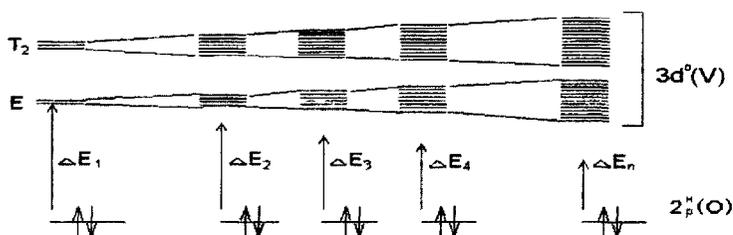
Спектры пропускания пропиточных растворов и модифицированных пористых стекол снимали на спектрометре СФ-56. Спектры дисперсных препаратов записывали в отраженном диффузно рассеянном свете на спектрометре СФ-16. Изучение фотохромизма проводили при облучении молибденсодержащих ПС полным спектром галогеновой (КГ-220-500) и ртутной (СВД 120А) ламп. Спектры люминесценции и время жизни возбужденных состояний интеркалятов сульфидов цинка и кадмия регистрировали в видимой области при комнатной температуре на установке, собранной на базе универсального спектрально-вычислительного комплекса КСВУ-1 с фотоэлектронным множителем ФЭУ-100; в качестве источника возбуждения служил импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ( $\lambda = 337$  нм,  $\tau = 10$  нс); свечение регистрировали под углом 90° к направлению лазерного луча.

**Глава 3** содержит результаты работы и их обсуждение.

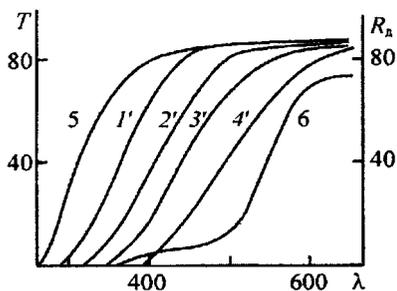
### **О природе размерного смещения спектров переноса заряда кластерных форм оксида ванадия(V) в пористом стекле**

Спектры переноса заряда (ПЗ) ванадийоксидных интеркалятов в ПС формируются в результате возбуждения электронов с верхних занятых, несвязывающих по природе 2p-орбиталей кислорода на вакантные 3d-уровни ванадия(V); в случае тетраэдрической координации ванадия по

кислороду это переходы  $2p^H(O) \rightarrow E(V)$  – рис.1. При конденсации ванадийоксидных мономеров в полиядерные кластеры рост числа состояний системы и сопряжения за счет  $\pi$ -составляющей связей V-O-V сопровождаются сближением донорных кислородных уровней и акцепторных  $3d$ -орбиталей ванадия. Смещение полосы ПЗ должно наблюдаться в сравнительно узком интервале размеров, так что спектр переноса заряда крупного ванадийоксидного кластера может оказаться близким спектру поликристаллического оксида (рис.1). На рис.2 представлены экспериментальные результаты, подтверждающие прогноз: наблюдается существенный длинноволновый сдвиг спектров, вследствие чего модифицированные стекла постепенно приобретают отчетливую окраску от слабо до интенсивно желтой.



**Рис.1.** Схема, иллюстрирующая длинноволновое смещение полосы ПЗ, вызываемое увеличением мерности ванадийоксидных кластеров.



**Рис.2.** Спектры пропускания пористых стекол с содержанием ванадийоксидных интеркалятов (мкмоль/г) 0.14 (1'), 0.7 (2'), 3.5 (3') и 7.0 (4'); 5 - спектр исходного стекла; 6 - спектр диффузного отражения поликристаллического  $V_2O_5$ .

Результаты, близкие по происхождению и величинам регистрируемых смещений полосы ПЗ, получены и для системы  $MoO_3/PC$ . При этом опыты, проведенные на поликристаллических солях  $NH_4VO_3$  и  $(NH_4)_2MoO_4$ , показали, что их термоллиз полностью завешается лишь при значительных температурах, близких  $400^\circ C$ . Показательна, в связи с этим, установленная в ходе экспериментов практически полная неизменность спектров интеркалятов в ПС при их обработке в интервале температур  $120+400^\circ C$ . Полученный результат позволяет считать, что разложение малых солевых частиц на кремнеземной поверхности осуществляется нацело уже при

температуре обезвоживания стекол ( $120^{\circ}\text{C}$ ) и приводит к формированию низкоразмерных оксидных частиц.

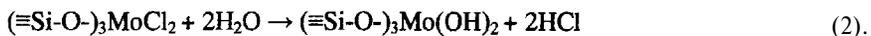
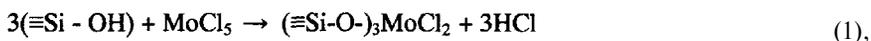
Адсорбция паров воды ванадийсодержащими ПС сопровождается дополнительным длинноволновым смещением полос ПЗ и наблюдаемым визуально усилением окраски пластин в проходящем свете по мере повышения влажности. Изменения спектров определенно свидетельствуют о координационном (лигандном) характере поглощения воды ванадийоксидными кластерами. Дополнительным подтверждением механизма служит значительное затруднение десорбции. Так, чистое стекло полностью теряет адсорбированную воду в результате двухчасового прогрева при  $120^{\circ}\text{C}$ , тогда как обезвоживание модифицированных ПС удается осуществить при температуре не ниже  $250^{\circ}\text{C}$ . Наблюдаемые спектральные сдвиги, сопровождающие процесс сорбции воды, определяются, таким образом, увеличением координационного числа атомов ванадия(V) в составе оксидных кластеров, приводящим к усилению расщепления 3d-состояний, на нижние из которых осуществляется перенос электронов с кислорода. При повышении содержания оксида ванадия до  $7.0$  мкмоль/г ПС сорбция воды вызывает не только значительное смещение полосы ПЗ, но и резкую потерю прозрачности в области  $500\text{--}800$  нм. Столь серьезные последствия, определяемые присоединением воды, связаны с частичным восстановлением ванадия в составе оксидных кластеров до четырехвалентного. Причиной перехода  $\text{V(V)} \rightarrow \text{V(IV)}$  служит значительный перенос электронной плотности неподделенной пары кислорода воды на вакантные 3d-орбитали ванадия. Стабилизация валентного состояния  $\text{V(IV)}$  достигается за счет межкатионных взаимодействий, обеспечивающих делокализацию 3d<sup>1</sup>-электронов. Увеличение размера кластеров при повышении содержания оксида ванадия в ПС, делает процесс восстановления термодинамически возможным. При этом важно, что характер и величина поглощения в видимой области отчетливо регламентируются влажностью. В интервале давлений  $p/p_0 = 0.2 \div 0.6$  наблюдается относительно равномерное смещение полосы и снижение пропускания в видимой области; значительная потеря прозрачности достигается при увеличении влажности до значения  $p/p_0 = 0.8$ , обеспечивающего конденсацию воды в порах. Наблюдаемые спектральные последствия сорбции воды полностью обратимы; осуществление процесса дегидратации требует повышения температуры до  $250^{\circ}\text{C}$ ; при этом время, затрачиваемое на восстановление исходного спектра, почти в 2 раза превышает время обезвоживания стекол с меньшим содержанием оксида ванадия. В свою очередь, спектральные изменения, вызываемые адсорбцией воды, требуют тем больше времени, чем глубже протекание процессов в системе  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ПС}$ .

Наблюдаемые по мере увеличения влажности равномерный переход и усиление окраски ПС, модифицированных оксидом ванадия, от желтой к коричневой и, далее, темно-бурой, также как возможность многократной термической регенерации, определяют перспективы их использования в качестве оптических датчиков влажности.

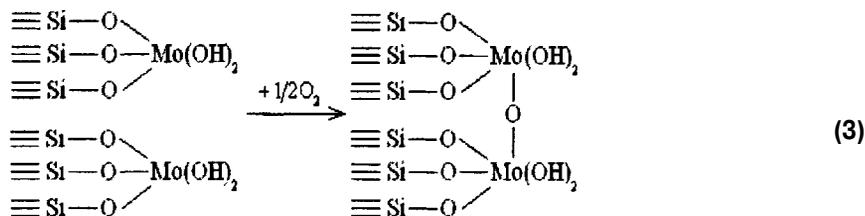
Равномерность роста и распределения оксидных кластеров в тангенциальном направлении (в плане поверхности носителя) связана с электрон-акцепторной способностью аморфного кремнезема. Нарастание оксида протекает в условиях его сильного донорно-акцепторного взаимодействия с подложкой, препятствующего агрегации структурных единиц в трехмерные кластеры. В определенных условиях указанное действие носителя может оказаться недостаточным для "сдерживания" агрегации наносимого оксида. Так, при достижении "пороговой" концентрации используемого пропиточного солевого раствора  $c \sim 0.3$  моль/л начинает преобладать агрегация солевых интеркалятов, что приводит в результате их термического разложения к формированию трехмерных оксидных кластеров, имеющих структурные параметры, близкие к массивному оксиду ванадия. Таким образом, для обеспечения двумерного строения ансамбля привитых ванадийоксидных кластеров количество соли, однократно вводимой в поровый объем силикагеля, должно лимитироваться величиной  $Q < 0,28$  ммоль/г  $\text{SiO}_2$ , что в пересчете на величину поверхности силикагеля ( $270 \text{ м}^2/\text{г}$ ) отвечает условию  $Q/S_{y,d} < 1$  мкмоль/ $\text{м}^2$ .

#### Свойства молибденсодержащих пористых стекол, полученных методом молекулярного насаивания.

**Термическое окисление.** При взаимодействии  $\text{MoCl}_5$  с гидроксильной поверхностью кремнезема протекают реакции



Термическое окисление продукта (2) реализуется по схеме



путем образования "мостиковых" связей  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$  между соседними молибденоксидными группами. Исследованию подлежали кинетические особенности окисления, их возможная связь со степенью заполнения поверхности ПС привитыми группами, а также потенциальные фотохромные свойства окисленных  $\text{Mo(VI)}$ содержащих пористых стекол.

В спектрах пластин ПС, модифицированных молибден(V)оксидными группами (рис.3), наблюдается слабо выраженный максимум поглощения около 760 нм; интенсивная полоса в коротковолновой области отвечает электронным переходам с переносом заряда с несвязывающих псевдоатомных орбиталей кислорода на 4d-состояния молибдена  $2p^H(O) \rightarrow 4d(Mo)$ . Слабое разрешение спектров определяется обменным взаимодействием  $4d^1$ -электронов атомов Mo(V) соседних группировок. Для серии полученных стекол хорошо выполняется линейная зависимость оптической плотности  $D$  при  $\lambda = 760$  нм от содержания Mo(V) в привитом слое.

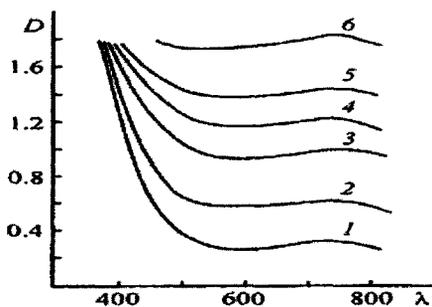


Рис.3. Спектры пластин ПС, модифицированных молибден(V)оксидными группами в количестве (ммоль/г) / - 0.021, 2 - 0.043, 3 - 0.068, 4 - 0.087, 5-0.098, 6-0.127.

$D$  - оптическая плотность,  $\lambda$  - длина волны (нм)

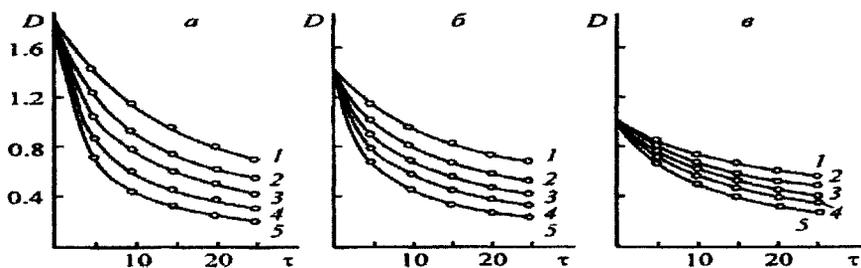
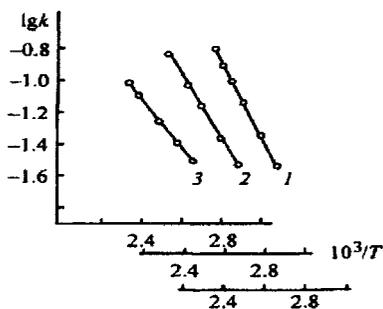


Рис.4. Кинетика окисления молибден(V)содержащих ПС при температурах ( $^{\circ}C$ ): 1 - 100, 2 - 110, 3 - 125, 4 - 140, 5 - 160; а, б, в, - содержание молибдена в образцах (ммоль/г ПС) составляет 0.127; 0.087 и 0.068 соответственно;  $\tau$  - время окисления (мин)

Устойчивость валентного состояния молибдена(V) изучали путем построения кинетических зависимостей  $D$  в ходе окисления модифицированных пластин на воздухе. Соответствующие экспериментальные результаты (представленные на рис.4 для трех составов) удовлетворяют уравнению второго порядка

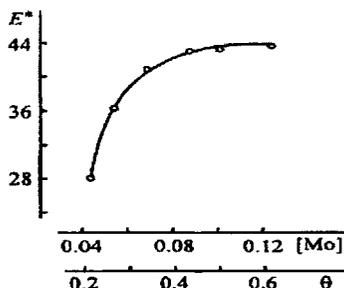
$$\Delta D/\tau = k \cdot D_0(D_0 - \Delta D) \quad (4),$$

где  $k$  — константа скорости окисления, а  $D_0$  — величина исходной оптической плотности. Линеаризация кинетических кривых в координатах уравнения 4 позволяет определить значения констант, их зависимость от температуры (рис.5) и рассчитать энергии активации окисления  $E^*$ . Низкие значения последних (рис.6) отвечают легкости окисления, протекающего с заметной скоростью уже при невысокой температуре. Отчетливое и характерное изменение энергии активации в ряду исследованных образцов можно истолковать как свидетельство повышения устойчивости валентного состояния  $\text{Mo(V)}$  по мере увеличения содержания нанесенного компонента. Наиболее вероятной причиной стабилизации молибден(V)оксидных группировок представляется осуществление взаимодействий  $\text{Mo(V)} \cdots \text{Mo(V)}$ , определяющих делокализацию  $4d^1$ - электронов молибдена в поверхностном слое. С позиций общей теории конъюгированных систем увеличение площади (цепи) сопряжения дает быструю реализацию основного энергетического вклада в устойчивость. Этой закономерности вполне соответствует характер полученной зависимости энергии активации процесса окисления от содержания  $\text{Mo(V)}$  в привитом слое (рис.6). Достижимую при этом степень заполнения поверхности носителя привитыми группами можно оценить как



**Рис.5.** Зависимость логарифма константы скорости окисления молибден(V)содержащих ПС от обратной температуры

1,2,3 - содержание молибдена в образцах (ммоль/г ПС) составляет, соответственно, 0,127, 0,087 и 0,068.



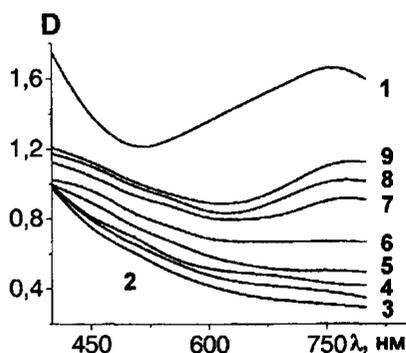
**Рис.6.** Зависимость энергии активации  $E^*$  (кДж/моль) реакции окисления от содержания  $\text{Mo(V)}$ оксидных групп  $[\text{Mo}]$  (ммоль/г) и степени заполнения ими поверхности пористого стекла  $\theta$ .

$$\theta = 3[\text{Mo}]/\alpha_{\text{ОН}} \cdot S_{\text{уд}} \quad (5),$$

где  $[\text{Mo}]$  - содержание (мкмоль/г) молибдена в ПС,  $\alpha_{\text{ОН}} = 7.5 \text{ мкмоль/м}^2$  - средняя величина "концентрации" ОН-групп на полностью гидроксильированной поверхности кремнезема,  $S_{\text{уд}} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$ , а коэффициент 3 соответствует доминирующему способу прививки (реакции 1,2). Полученные значения  $\theta$  отложены по оси абсцисс рис.6.

Таким образом, ансамбли привитых молибден(V)оксидных полиэдров, сопряженных за счет  $d_{\pi}-d_{\pi}$  взаимодействий, представляют собой не что иное, как совокупность двумерных кластеров. Размерно-зависимым свойством в этом случае является повышение устойчивости валентного состояния  $\text{Mo(V)}$ , определяемое увеличением площади сопряжения.

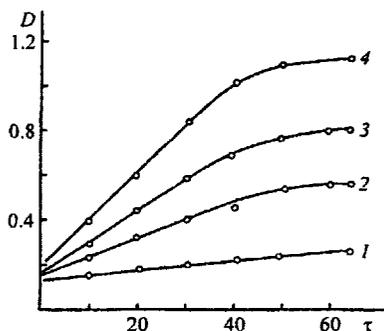
**Фотохромизм.** Роль обсуждаемого концентрационного вклада в стабилизацию молибден(V)содержащих стекол отчетливо проявляется в виде размерного эффекта и при исследовании фотохромных свойств окисленных образцов. Характерно, что длительное УФ облучение стекла с малым содержанием  $[\text{Mo(V)}] = 0.021 \text{ ммоль/г}$  не приводит к регистрируемым последствиям. Увеличение же степени заполнения поверхности ПС молибден(V)оксидными группами сопровождается появлением и последующим усилением фотохромных свойств. При этом характер спектров пластин, восстановленных под действием УФ-облучения, близко соответствует наблюдаемому в случае исходных молибден(V)содержащих образцов. Типичные результаты спектроскопического контроля восстановления представлены на рис.7 для молибденсодержащего ПС с содержанием интеркалята  $Q = 1.22\% \text{ масс}$ .



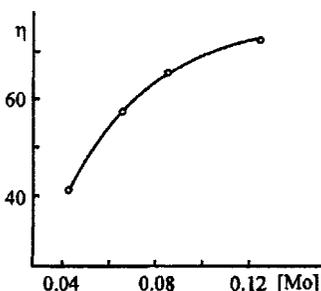
**Рис.7.** Кинетика фотовосстановления молибденсодержащего пористого стекла ( $1.22 \cdot 10^{22} \text{ г/г}$ ); / - исходный образец  $\text{Mo(V)}$ содержащего ПС, 2 - окисленный образец, 3-9 - облучение окисленного образца в течение 2, 6, 10, 15, 30, 45 и 60 мин.

Кинетика фотовосстановления модифицированных пластин ПС представлена на рис.8 в форме зависимостей оптической плотности  $D$  при  $\lambda = 760 \text{ нм}$  от времени облучения. Характерно близкое линейному поведению  $D(\tau)$  на основном участке с быстрым выходом на плато при  $\tau > 40 \text{ мин}$ . Наблюдаемое

постоянство темпа окисления может быть связано с компенсацией снижения содержания окисленной формы фактором ускорения реакции за счет прогрессирующих межкатионных  $\text{Mo(V)}-\text{Mo(V)}$  взаимодействий. Существенное замедление процесса при  $t > 40$  мин определяется ограничением проникаемости УФ-излучения вглубь пластин вследствие высокой интенсивности поглощения в области переходов с переносом заряда.



**Рис.8.** Кинетические кривые фотовосстановления модифицированных ПС с содержанием молибдена(V) (ммоль/г): 1 - 0.043; 2 - 0.068; 3-0.087; 4-0.127;  $D$  – оптическая плотность,  $t$  – время (мин)



**Рис.9.** Зависимость глубины фотовосстановления  $\eta$  (%) от содержания  $\text{Mo(V)}$  (ммоль/г) в ПС

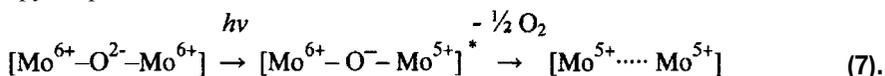
О глубине фотовосстановления судили по величине параметра

$$\eta(\%) = (D^*/D_0) \cdot 100 \quad (6),$$

где  $D_0$  – максимальная оптическая плотность молибденсодержащих пластин, а  $D^*$  - ее величина, достигаемая в течение 1 ч облучения окисленных образцов. Характер полученной зависимости  $\eta$  от содержания фотохромного компонента (рис.9) дает дополнительное указание на повышение стабильности оксидных группировок пентавалентного молибдена по мере увеличения их содержания на поверхности носителя.

Последствия фотовосстановления полностью обратимы; поглощение в видимой области устраняется прогревом образцов на воздухе при  $100-150^\circ\text{C}$ . Наблюдаемые фотохромные свойства молибденсодержащих ПС не зависят

от возможного присутствия в воздухе молекул - восстановителей. Более того, УФ - облучение окисленных образцов в условиях вакуумирования (или в токе инертного газа) вызывает отчетливо регистрируемое ускорение фотовосстановления по сравнению с его протеканием на воздухе. По всей видимости, в указанных условиях происходит дополнительное смещение равновесия в сторону отщепления и десорбции подвижного "мостикового" кислорода, определяющего валентное состояние молибдена в привитых группировках



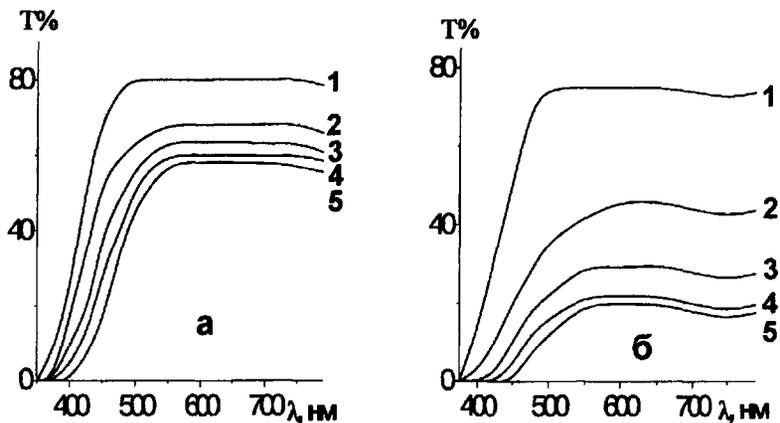
Интервалентный переход  $Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$  реализуется непосредственно в ходе возбуждения в полосе ПЗ  $2p^4(O) \rightarrow 4d(Mo)$ ; фактором, способствующим стабилизации восстановленного состояния, служит образование металл-металл связей и делокализация по ним псевдоатомных  $4d^1$ -электронов молибдена(V).

Особенности строения и "топографическая плотность" закрепления молибденокисдных групп на доступной поверхности ПС, обеспечиваемые способом синтеза, определяют ярко выраженные фотохромные свойства исследованных объектов. В большинстве известных молибденокисдных сред фотохромизм проявляется заметно слабее. Подвижность кислорода связей Мо-О-Мо молибденсодержащих ПС находит отражение как в скорости и глубине фотовосстановления, так и в легко реализуемой термической регенерации окисленного состояния.

### Фотохромные свойства молибден(VI)окисдных кластеров в ПС

В данном разделе речь идет о молибден(VI)содержащих системах, полученных разложением солевых интеркалятов молибдата аммония в ПС. Облучение стекла с низким содержанием модификатора  $1.4 \div 7.0$  мкмоль/г не приводит к изменению его прозрачности, несмотря на длительное (до 3 часов) экспонирование. При повышении содержания интеркалята до 14.0 мкмоль/г ПС облучение на воздухе вызывает длинноволновое смещение края полосы поглощения и существенную потерю прозрачности в области  $500 \div 800$  нм (рис.10). Еще более ярко фотохромизм наблюдается в случае образца с содержанием оксида молибдена 28.0 мкмоль/г. Наблюдаемая при этом динамика потери прозрачности отражает снижение концентрации фоточувствительных центров в ходе облучения и возрастающую экранировку внутренней части стеклянной пластины. Характерно, что в результате фотопроцесса не возникает монохромная окраска: несмотря на присутствие в спектрах восстановленных форм слабо выраженного характеристического максимума у 750 нм, с увеличением длительности облучения модифицированных стекол прогрессирует сплошное поглощение в видимой области, определяющее бурый цвет пластин в проходящем свете.

Возможна регенерация исходного уровня пропускания путем прокаливания облученных стекол на воздухе. Полная обратимость достигается лишь



**Рис.10.** Снижение пропускания модифицированных стекол с содержанием оксида молибдена ( $VI$ ) (мкмоль/г ПС) 14.0 (*a*) и 28.0 (*б*) в результате их облучения: 1 — исходные препараты, 2,3,4,5 - образцы, облученные в течение 30, 60, 90 и 120 мин соответственно.

после длительной (3 - 4 ч) термообработки при температуре  $\sim 300^\circ\text{C}$ , что свидетельствует об устойчивости окрашенных форм. Подтверждением прочности закрепления молибденокисдных кластеров на стенках сквозных каналов ПС и сохраняемости их размеров служит проверенная экспериментально воспроизводимость фотохромных свойств модифицированных стекол при многократном (до 20 раз) повторении циклов «облучение - регенерация». Отчетливое проявление фотохромных свойств лишь при достижении содержания нанесенного оксида  $\sim 14.0$  мкмоль/г ПС, очевидно, определяется достижением размера полимолибдатных кластеров, способных стабилизироваться в восстановленном состоянии за счет выигрыша энергии при делокализации  $4d^1$ -электронов по системе связей металл-металл. Растущее в ходе облучения число псевдоатомных  $4d^1$ - электронов и расширение области сопряжения металл-металл связей сопровождается увеличением интенсивности и ширины полосы  $d-d$  переходов, захватывающей все более протяженную спектральную область.

### Кадмий- и цинксulfидные системы

#### *Спектры диффузного отражения сульфида кадмия в силикагеле*

По мере увеличения содержания сульфида кадмия в силикагеле полоса собственного поглощения интеркалята смещается в сторону длинных волн, приближаясь к спектру поликристаллического сульфида кадмия. Оптическая

ширина зазора  $\Delta E$ , разделяющего донорные и акцепторные состояния, определяется по положению края полосы поглощения  $\lambda_{кр}$  (табл.).

Длина волны края полосы поглощения и соответствующая ей энергия для серии препаратов с возрастающим содержанием сульфида кадмия в силикагеле

|   |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Содержание сульфида кадмия, мкмоль/г СГ | 0.32 | 0.63 | 3.6  | 6.4  | 28.0 | 83.0 | 310  | CdS  |
| $\lambda_{кр}$ , нм                     | 490  | 515  | 530  | 540  | 545  | 548  | 550  | 580  |
| $\Delta E$ , эВ                         | 2.53 | 2.41 | 2.34 | 2.29 | 2.27 | 2.26 | 2.25 | 2.14 |

Наблюдаемое изменение спектров носит отчетливый размерный характер и состоит в следующем. Кадмий завершает второй переходный период и имеет конфигурацию  $4d^{10}$ . По этой причине при возбуждении светом в области  $\lambda < 560$  нм осуществляются переходы электронов с заполненных Зр-орбиталей серы на разрыхляющие  $\sigma^*$ -уровни  $(Cd-S)^*$ . В случае малых сульфидных кластеров число уровней  $3p(S)$  и  $\sigma^*(Cd-S)^*$  ограничено и энергетический зазор между ними достаточно велик (табл.). По мере увеличения размера частиц растёт число соответствующих состояний и происходит их сближение по энергии. Характер сближения соответствует "темпу" красного смещения полосы собственного поглощения - высокому в начальной стадии роста и слабо заметному при значительном увеличении содержания интеркалята. В "предельном" случае массивного CdS энергетический зазор между  $3p$ - и  $\sigma^*$ -состояниями минимален и определяется как ширина запрещенной зоны сульфида  $\Delta E = 2.14$  эВ, что соответствует  $\lambda_{кр} = 580$  нм (табл.).

### Особенности люминесценции сульфидных интеркалятов в силикагеле

Наличие заполненной  $(n-1)d^{10}$ -оболочки является исключительной особенностью атомной и ионной конфигурации кадмия и цинка. Именно этим определяются важные последствия возбуждения электронов в полосе собственного поглощения сульфидов цинка и кадмия, состоящие в заселении разрыхляющих орбиталей. Это положение отражено качественной схемой на рис.11. Верхняя часть и потолок валентной зоны сульфидов составлены несвязывающими Зр-состояниями серы; переходы электронов с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны  $\Delta E$ , приводят к заселению разрыхляющих состояний  $(Zn-S)^*$ ,  $(Cd-S)^*$ . Это дает основание считать, что причиной задержки электронов в возбужденном состоянии (увеличения времени его жизни) служит ослабление связей  $Zn-S$  ( $Cd-S$ ), что, в свою очередь, приводит к смещению разрыхляющих состояний  $(M-S)^*$  в

запрещенную зону с последующими переходами электронов с них в полосу Зр-состояний серы, сопровождаемыми излучением с энергией меньшей  $\Delta E$  (рис.11).



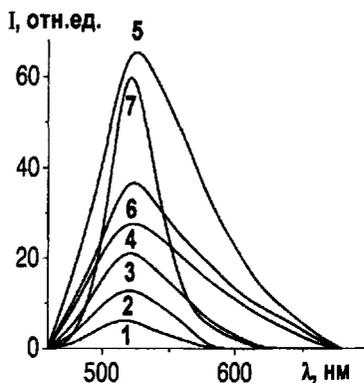
**Рис.11.** Схема возникновения люминесценции в сульфидах цинка и кадмия

### *Система CdS/SiO<sub>2</sub>*

При возбуждении лазером с длиной волны 337 нм поликристаллический сульфид кадмия имеет спектр люминесценции в виде симметричной полосы с максимумом 520 нм — рис. 12. Возбуждающее излучение вызывает переходы электронов с заполненных Зр-уровней серы на разрыхляющие состояния (Cd-S)\* - рис.11. Время жизни электронов в возбуждённом состоянии порядка десятков мкс есть не что иное, как время релаксации локального искажения решётки CdS. Учитывая заметные отличия спектров диффузного отражения массивного CdS и кадмийсульфидных интеркалятов в силикагеле, можно было ожидать, что спектры их люминесценции также будут отличаться. Действительно, размерная зависимость параметров свечения наночастиц CdS в силикагеле обнаруживается экспериментально и заключается в следующем: во-первых, по мере увеличения содержания сульфида в носителе закономерно возрастает интенсивность полосы свечения. Во-вторых, наблюдается небольшой, но отчетливо регистрируемый сдвиг максимума полосы люминесценции от 518 до 523 нм. В-третьих, что наиболее характерно, увеличение размера частиц приводит к значительному усилению асимметрии полосы свечения в сторону длинных волн (рис.12). Близость положения максимумов полос люминесценции в спектрах массивного и наноразмерного сульфида кадмия, по всей видимости, определяется консервативностью связей Cd-S, дестабилизация которых в возбуждённом состоянии примерно одинакова во всех случаях. Длинноволновый "наплыв" в спектрах интеркалированных препаратов может быть связан с распределением сульфидных кластеров по размерам; не

исключена также возможность активации в них колебательных состояний, отсутствующих в поликристаллическом CdS.

Характерным свойством сульфидных наночастиц является высокая яркость свечения: при весьма малом содержании их в силикагеле  $6.5 \cdot 10^{-4}$  моль/г достигается интенсивность люминесценции массивного сульфида кадмия (рис. 12). Дополнительной специфической особенностью изучаемой системы



**Рис.12.** Спектры люминесценции наночастиц сульфида кадмия в силикагеле; содержание интеркалянта (моль/г  $\text{SiO}_2$ ) составляет  $3.25 \cdot 10^{-7}$  (1);  $3.6 \cdot 10^{-6}$  (2);  $2.8 \cdot 10^{-5}$  (3);  $1.3 \cdot 10^{-4}$  (4);  $6.5 \cdot 10^{-4}$  (5);  $1.3 \cdot 10^{-3}$  (6); (спектр поликристаллического CdS - 7)

является то, что дальнейшее (сверх  $6.5 \cdot 10^{-4}$  моль/г) увеличение содержания интеркалянта сопровождается снижением интенсивности излучения (рис. 12). Полученную зависимость можно рассматривать как размерную, отражающую возрастающую роль концентрационного тушения по мере накопления интеркалянта в носителе. С другой стороны, полоса люминесценции сульфидных частиц находится в области их собственного поглощения, так что характер изменения спектров может отражать конкуренцию двух факторов - роста интенсивности свечения и частичного его поглощения в ходе наращивания сульфида кадмия в силикагеле.

### *Система ZnS/SiO<sub>2</sub>*

При возбуждении светом с длиной волны 337 нм поликристаллический ZnS высвечивает в синей области с максимумом при  $\lambda = 450$  нм (рис.13); в соответствии с принятой нами схемой (рис.11), люминесценция связана с переходами  $\sigma^*$  (Zn-S)  $\rightarrow$   $3p^H$ (S). Принципиальным отличием системы ZnS/SiO<sub>2</sub> от кадмийсульфидной является то, что спектр люминесценции интеркалянтов смещён в красную область относительно поликристаллического аналога, причем наблюдаемое смещение весьма значительно и составляет 130 нм. По мере увеличения содержания интеркалянта регистрируется небольшой сдвиг максимума люминесценции и значительное уширение длинноволнового края полосы свечения. Характерно, что в этом случае не обнаруживается концентрационное тушение, имеющее место в

случае наноразмерных препаратов сульфида кадмия в силикагеле. По мере увеличения содержания сульфида цинка от  $3.25 \cdot 10^{-6}$  до  $1.3 \cdot 10^{-3}$  моль/г  $\text{SiO}_2$  интенсивность полосы люминесценции возрастает линейно, достигая таковой в случае гюйккристаллического  $\text{ZnS}$  (рис. 13), что связано с отсутствием поглощения частицами излучаемого ими света с длиной волны 580 нм.

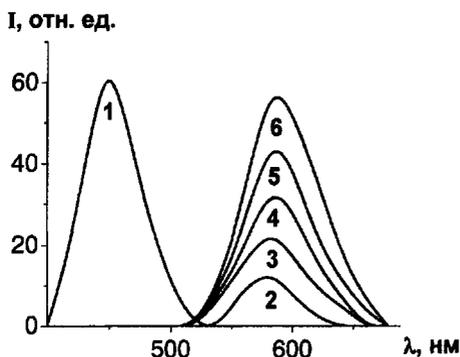


Рис. 13. Спектры люминесценции поликристаллического  $\text{ZnS}$  (1) и наночастиц сульфида цинка в силикагеле с содержанием интеркалята (моль/г):  $3.25 \cdot 10^{-6}$  (2);  $1.6 \cdot 10^{-5}$  (3);  $6.5 \cdot 10^{-5}$  (4);  $3.25 \cdot 10^{-4}$  (5);  $1.3 \cdot 10^{-3}$  (6)

Таким образом, на фоне общих особенностей люминесценции систем  $\text{CdS/SiO}_2$  и  $\text{ZnS/SiO}_2$  выделяется принципиальное их отличие, а именно: близость максимумов полос свечения массивного и наноразмерных препаратов в случае сульфида кадмия и значительное размерное смещение в случае сульфида цинка. Мы полагаем, что структурные параметры цинк-сульфидных кластеров в значительной степени "навязываются" кремнеземным носителем; при этом связи  $\text{Zn-S}$  в кластерах слабее, чем в массивном сульфиде, что и обеспечивает существенную дестабилизацию уровня высвечивания (рис. 11). В отличие от этого, консервативность (сохраняемость) связей  $\text{Cd-S}$  определяет сходство спектров люминесценции массивной и кластерных форм сульфида кадмия. В диссертации приведен подробный сравнительный анализ структурно-химических свойств сульфидов цинка и кадмия, подтверждающий возможность предложенной трактовки.

Зная содержание сульфидных интеркалятов в СГ и величину его удельной поверхности, можно получить представление о размерности интеркалятов. При получении препаратов обеих систем  $\text{CdS/SiO}_2$  и  $\text{ZnS/SiO}_2$  содержание сульфидов в силикагеле изменялось от  $3 \cdot 10^{-7}$  до  $1.3 \cdot 10^{-3}$  моль/г. Пересчёт максимального содержания сульфидов в носителе  $1.3 \cdot 10^{-3}$  моль/г в число формульных единиц на площадку поверхности носителя

$$n = Q \cdot N_A / S_{уд} \quad (8)$$

даёт величину  $n \sim 2$  на  $100 \text{Å}^2$ . Это означает, что даже в предположении об активной агрегации в силикагеле могут образоваться кластеры, состоящие всего лишь из нескольких формульных единиц  $\text{M}_n\text{S}_n$ .

### Система $ZnS(Mn^{2+})/SiO_2$

Проведено сравнение спектров диффузного отражения массивного сульфида  $MnS$  и интеркалятов  $ZnS$ , легированных марганцем(II). Поликристаллический  $MnS$  характеризуется сильным поглощением в видимой области, не имеющим разрешенной структуры, что соответствует высокой плотности металлической подрешетки сульфида. В случае серии препаратов, представляющих собой цинксульфидные интеркаляты в силикагеле, легированные  $Mn^{2+}$ , регистрируются разрешенные спектры, включающие два максимума 435 и 490 нм и плечо у 540 нм; по мере увеличения мольного отношения  $[Mn]/[Zn]$  интенсивность максимумов, отвечающих  $Mn^{2+}$ , возрастает при сохранении общего вида спектров. Полученные результаты указывают на равномерное распределение марганца(II) в виде легирующей добавки в цинксульфидных кластерах.

Ни массивный сульфид марганца  $MnS$ , ни его наноразмерные формы в силикагеле, не обладают регистрируемым свечением. Введение двухвалентного марганца в состав наночастиц  $ZnS$  в силикагеле вызывает небольшое, но уверенно регистрируемое смещение максимума полосы люминесценции от 580 к 600 нм (рис.14,а). Присутствие атомов  $Mn(II)$  в лабильной структуре цинксульфидных кластеров приводит к ослаблению связей  $Zn-S$ , а это, в свою очередь, определяет дополнительную (по отношению к нелегированным частицам  $ZnS$ ) дестабилизацию уровней в запрещенной зоне, ответственных за люминесценцию.

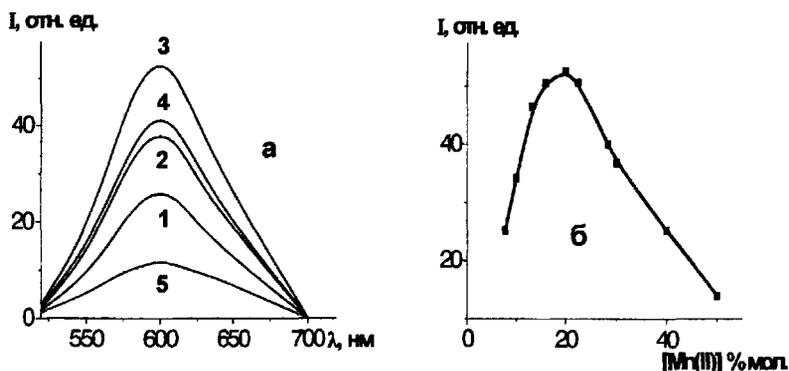


Рис.14, а) Спектры люминесценции наночастиц  $ZnS$ , легированных марганцем(II); содержание  $ZnS$  в силике  $1,3 \cdot 10^4$  моль/г; мольное отношение  $[Mn]/[Zn]$  составляет 1/40 (1); 1/20 (2); 1/8 (3); 1/4 (4); 1/2 (5); б) зависимость интенсивности полосы люминесценции от содержания  $Mn(II)$  в  $ZnS$ .

Характерно изменение интенсивности, сопровождающее введение легирующей добавки (рис. 14,6). Увеличение содержания  $Mn(II)$  до 20 мол. %

определяет значительный рост интенсивности, тогда как последующее его добавление сопровождается подавлением свечения. Причина наблюдаемого состоит (как и в случае системы  $\text{CdS/SiO}_2$ ) в том, что с ростом содержания  $\text{Mn(II)}$  прогрессирует поглощение в широкой области видимого спектра, ослабляющее люминесценцию.

При близком содержании оптически активных компонентов капсулированные системы на основе силикагеля располагаются по относительной интенсивности свечения в ряд  $\text{ZnS(Mn}^{2+}\text{)/SiO}_2 > \text{ZnS/SiO}_2 > \text{CdS/SiO}_2$ . Соответственно, время жизни возбужденных состояний, определяющее длительность люминесценции, также убывает в указанной последовательности. Кинетические зависимости тушения люминесценции представителей трех систем близки линейным, что свидетельствует о распределении центров свечения как по размерным, так и структурным параметрам. Характер затухания люминесценции позволяет считать, что в случае цинксulfидных препаратов, легированных марганцем(II), возбужденные состояния оказываются наиболее долгоживущими.

## Выводы

1. Модифицирование пористых стекол оксидами ванадия(V) и молибдена(VI) осуществлено путем пропитки ПС водными растворами ванадата и молибдата аммония с последующим термическим разложением солей. Увеличение содержания оптически активных компонентов сопровождается значительным длинноволновым сдвигом полосы переноса заряда  $2p^H(\text{O}) \rightarrow (n-1)d$ . Температура разложения солевых интеркалятов в кремнеземных носителях значительно снижена по сравнению с их поликристаллическими аналогами.
2. Координационная адсорбция паров воды ванадийсодержащими ПС вызывает дополнительное смещение ППЗ и снижение коэффициента пропускания стекол в видимой области. Наблюдаемые спектральные изменения прогрессируют с увеличением влажности и содержания оксидных интеркалятов. Модифицированные наноразмерным оксидом ванадия(V) ПС могут быть использованы в качестве регенерируемых оптических датчиков влажности.
3. Молибденоксидные группы в количестве  $0.02 \div 0.12$  ммоль/г синтезированы в пористых стеклах методом молекулярного наслаивания. Определены константы скорости окисления молибден(V)содержащих ПС в температурном интервале  $100 \div 160^\circ\text{C}$ . Энергии активации окисления указывают на повышение устойчивости валентного состояния  $\text{Mo(V)}$  по мере увеличения содержания привитых групп.
4. Обнаружены фотохромные свойства молибден(VI)содержащих ПС. Скорость и глубина фотовосстановления определяются содержанием нанесенного компонента. Обратимость валентных переходов  $\text{Mo(V)} \leftrightarrow \text{Mo(VI)}$  объяснена подвижностью кислорода связей  $\text{Mo-O-Mo}$  между соседними молибденоксидными группами. Возможность стабилизации

восстановленных форм определяется делокализацией  $4d^1$ -электронов молибдена(V) по системе металл-металл связей. Модифицированные оксидом молибдена пористые стекла могут быть использованы для оптической дозиметрии УФ - излучения.

5. Представительные ряды наноразмерных препаратов  $\text{CdS/SiO}_2$  и  $\text{ZnS/SiO}_2$  с содержанием интеркалятов  $10^{-7} \div 10^{-3}$  моль/г синтезированы путем пропитки силикагеля водными растворами  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{CdCl}_2$  с последующей обработкой солевых кластеров сульфидом аммония. Увеличение содержания CdS в силикагеле от  $3.2 \cdot 10^{-7}$  до  $3.1 \cdot 10^{-4}$  моль/г сопровождается размерным смещением края полосы собственного поглощения сульфидных кластеров на 60 нм.

6. В спектрах люминесценции системы  $\text{CdS/SiO}_2$  присутствует полоса свечения с максимумом 520 нм, характерная для массивного сульфида, тогда как в системе  $\text{ZnS/СГ}$  наблюдается размерный эффект, состоящий в значительном (на 130 нм) смещении максимума люминесценции относительно поликристаллического аналога. По мере увеличения содержания сульфидных интеркалятов наблюдается рост интенсивности и длинноволновое уширение спектров люминесценции. Обнаруженные особенности трактуются на основе сравнительного анализа структурно-химических свойств сульфидов с учетом заселения разрыхляющих состояний  $(M - S)^*$  при возбуждении люминесценции.

7. Осуществлено легирование цинксульфидных интеркалятов в силикагеле двухвалентным марганцем. Размерные особенности поведения полученных препаратов заключаются в дополнительном длинноволновом смещении полосы люминесценции; при этом зависимость интенсивности свечения от содержания  $\text{Mn(II)}$  имеет отчетливо выраженный максимум.

### Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. В.Н. Пак, С.В. Суханов. Оптические свойства пористого стекла, модифицированного оксидом ванадия(V) // Журнал прикладной химии. 2003. Т.76. №8. С.1241-1244 (объем 0.25 п.л., авторский вклад 0.125 п.л.).
2. В.Н. Пак, Г.Г. Поткина, С.В. Суханов, С.М. Шилов. Термическое окисление и фотохромные свойства молибденсодержащих пористых стекол, полученных методом молекулярного наслаивания // Журнал прикладной химии. 2004. Т.77. №4. С.543-547 (объем 0.25 п.л., авторский вклад 0.0625 п.л.).
3. С.В. Суханов, В.Н. Пак, С.М. Шилов. Фотохромные свойства пористого стекла, модифицированного оксидом молибдена(VI) // Неорганические материалы. 2004. Т.40. №4. С.498-501 (объем 0.25 п.л., авторский вклад 0.08 п.л.).
4. С.В. Суханов. Ванадийсодержащие пористые стекла в качестве оптических индикаторов влажности // Материалы методологического семинара с международным участием "Актуальные проблемы модернизации

химического образования и развития химических наук", 7-10 апреля 2004 г. - СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена. 2004. С.303-306 (объем 0.188 п.л., авторский вклад 0.188 п.л.).

5. С.В. Суханов, С.М. Шилов. Модифицирование пористого стекла наночастицами оксида молибдена(VI) // Материалы методологического семинара с международным участием "Актуальные проблемы модернизации химического образования и развития химических наук", 7-10 апреля 2004 года, г. Санкт-Петербург. - СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2004 г. С.306-309 (объем 0.188 п.л., авторский вклад 0.094 п.л.).

6. В.Н. Пак, С.В. Суханов, Т.М. Буркат. Фотохромизм в пористых стеклах модифицированных оксидом молибдена // Материалы X Международной конференции "Физика диэлектриков (Диэлектрики 2004)" 23-27 мая 2004 г. СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена. 2004. С. 419-420 (объем 0.125 п.л., авторский вклад 0.04 п.л.).

7. С.В. Суханов, В.Н. Пак, С.М. Шилов. Люминесценция наноразмерных частиц сульфидов цинка и кадмия в пористом стекле // Рефераты докладов IV Международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии" 28 июня - 2 июля 2004 г. СПб.: изд-во СПбГУ. 2004. С.297-298 (объем 0.125 п.л., авторский вклад 0.04 п.л.).

8. S.V. Sukhanov, V.N. Pak. Modifying of porous glasses with nanoparticles of vanadium(V) oxide // Book of abstracts "Nanoparticles, Nanostructures & Nanocomposites", Topical Meeting of the European Ceramics Society. Saint-Petersburg: 5-7 July, 2004. P.110 (объем 0.0625 п.л., авторский вклад 0.03 п.л.).







**Подписано в печать 07.02.2005**  
**Объем: 1,0 п. л. Тираж 100 экз. Заказ № 807**  
**Отпечатано в типографии ООО «КОПИ-Р», С-Пб, пер. Гривцова 66**  
**Лицензия ПЛД № 69-338 от 12.02.99г.**

02.00

16 ΦΕΒ 2005

