

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій
(повне найменування факультету)

Кафедра інформаційної безпеки та наноелектроніки
(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проєкту (роботи)

магістр

(ступінь вищої освіти)

на тему Розробка методики контролю фотоіндукованої полімеризації
(назва теми)

Виконав(ла): студент(ка) 2 курсу, групи
БК-412м

Спеціальності 152 Метрологія та
інформаційно-вимірювальна техніка
(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)
Якість стандартизація та сертифікація

НЕМЕНУЩА О.О.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Керівник КОРОТУН А.В.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Рецензент БИСТРОВ Я.В.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

2023

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій

Кафедра інформаційної безпеки та наноелектроніки

Ступінь вищої освіти магістр

Спеціальність 152 Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка

(код і найменування)

Освітня програма (спеціалізація) Якість стандартизація та сертифікація

(назва освітньої програми (спеціалізації))

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри ІБтаН

Андрій КОРОТУН

« » _____ 2023 року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЄКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТА(КИ)

НЕМЕНУЦЬОЇ Олени Олексіївни

(ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

1. Тема проєкту (роботи) Розробка методики контролю фотоіндукованої полімеризації. Development of a technique for controlling the photoinduced polymerization process.

керівник проєкту (роботи) к.ф.-м.н. КОРОТУН Андрій Віталійович

(науковий ступінь, вчене звання, ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

затверджені наказом закладу вищої освіти від «28» листопада 2023 року № 471

2. Строк подання студентом проєкту (роботи) 11.12.2023

3. Вихідні дані до проєкту (роботи) моно- та біметалеві сферичні наночастинки, тип реакцій плазмон-індукованої полімеризації

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

зв'язок оптичних властивостей моно- та біметалевих наночастинок з їх каталітичними властивостями

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень, кількість слайдів, плакатів)

Презентація доповіді (в MS PowerPoint), 17 слайдів.

6. Консультанти розділів проєкту (роботи)

Розділ	ПРІЗВИЩЕ, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	прийняв виконане завдання
1 – 4	КОРОТУН А. В., професор, кафедри ІБтаН	04.09.2023	05.12.2023
Нормоконтроль	КОРОЛЬКОВ Р. Ю., доцент кафедри ІБтаН		08.12.2023

7. Дата видачі завдання «04» вересня 2023 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проєкту (роботи)	Строк виконання етапів проєкту (роботи)	Примітка
1.	Збір і аналіз інформації про прискорення полімеризації за рахунок збудження поверхневого плазмонного резонансу в металевих наночастинках	30.09.23 – 11.10.23	виконано
2.	Систематизування літературних даних	12.10.23 – 18.10.23	виконано
3.	Складання і затвердження наукового завдання	19.10.23 – 20.10.23	виконано
4.	Формування і уточнення наукового завдання	21.10.23 – 22.10.23	виконано
5.	Одержання частотних залежностей розігріву та підсилення полів в околі наночастинок а також швидкості реакцій полімеризації	23.10.23 – 31.10.23	виконано
6.	Складання процедури розрахунку	01.11.23 – 11.11.23	виконано
7.	Одержання чисельних результатів та їх аналіз	12.11.23 – 21.11.23	виконано
8.	Оформлення графічної частини	22.11.23 – 24.11.23	виконано

Студент(ка)

Олена НЕМЕНУЦА
(підпис) (Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Керівник проєкту (роботи)

Андрій КОРОТУН
(підпис) (Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

АНОТАЦІЯ

Пояснювальна записка до магістерської роботи: 90с., 1табл., 22рис., 142 джерела.

МОНО- ТА БІМЕТАЛЕВІ НАНОЧАСТИНКИ, ПЛАЗМОННИЙ КАТАЛІЗ, ПОЛЯРИЗОВАНІСТЬ, ПІДСИЛЕННЯ ПОЛІВ, ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ, ЗАКОН АРРЕНІУСА

Мета роботи: вироблення рекомендацій стосовно складу та структури металевих наночастинок для плазмонної ініціації реакцій полімеризації.

Об'єкт та предмет дослідження: об'єктом дослідження виступають моно- та біметалеві наночастинок; предметом дослідження є процес прискорення реакцій полімеризації плазмонними наночастинками.

Методи дослідження: розрахунково-аналітичний.

Результати роботи полягають у тому, що прогнозується оптимальний склад, структура і розміри наночастинок, що можуть використовуватися в якості каталізаторів реакцій полімеризації.

Рекомендації щодо впровадження: робота носить фундаментальний характер, проте деякі її результати можуть бути використані при створенні каталізаторів для прискорення деяких реакцій органічного синтезу.

Практична цінність: встановлено зв'язок між оптичними властивостями металевих наночастинок та їх здатністю прискорювати деякі хімічні реакції.

Апробація результатів роботи: Основні положення та результати роботи були представлені на наукових конференціях та опубліковані в матеріалах:

1. **Неменуца, О. О.** Плазмон-контрольована оптимізація процесу фотополімеризації [Текст] / О. О. Неменуца, Н. А. Смирнова, А. В. Коротун // Тиждень науки-2022. Тези доповідей науково-практичної конференції, Запоріжжя, 18–22 квітня 2022 р. [Електронний ресурс] / Редкол. : В. В. Наумик (відпов. ред.) Електрон. дані. – Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2022. – 1 електрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. – Назва з тит. екрана. – С. 717-718.

2. **Неменуца, О.О.** Плазмонний каталіз в околі шаруватих наночастинок різного складу [Електронний ресурс] / О.О. Неменуца, Н.А. Смирнова, В.І. Рева, А. В. Коротун // Тиждень науки-2023. Факультет радіоелектроніки та телекомунікацій. Тези доповідей науково-практичної конференції, Запоріжжя, 24–28 квітня 2023 р. [Електронний ресурс] / Редкол. : Вадим ШАЛОМЄЄВ (відпов. ред.) Електрон. дані. – Запоріжжя : НУ «Запорізька політехніка», 2023. – 136 с. – 1 електрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. – Назва з тит. екрана. – С. 31–32.

3. **Nemenushcha, O. O.** Optimization of bimetallic nanoparticle morphology for plasmon-induced polymerization [Text] / O. O. Nemenushcha, N. A. Smirnova, A. V Korotun, I. M. Titov // The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 16 – 19 August 2023, Bukovel. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE, 2023. – 640 p. – P. 442

ABSTRACT

Explanatory note to the master's thesis: 90 p., 1 table., 22 fig., 142 sources.

KEYWORDS: MONO-AND BIMETALLIC NANOPARTICLES, PLASMON CATALYSIS, POLARIZABILITY, FIELD AMPLIFICATION, REACTION RATE, ARRHENIUS LAW

Objective: to develop recommendations on the composition and structure of metal nanoparticles for plasmon initiation of polymerization reactions.

Object and subject of research: the object of research is mono- and bimetallic nanoparticles; the subject of research is the process of accelerating polymerization reactions by plasmonic nanoparticles.

Research methods: computational and analytical.

The results of this work show that the optimal composition, structure, and size of nanoparticles that can be used as catalysts for polymerization reactions are predicted.

Recommendations for implementation: This work is of a fundamental nature, but some of its results can be used to create catalysts for accelerating some organic synthesis reactions.

Practical value: a link has been established between the optical properties of metal nanoparticles and their ability to accelerate certain chemical reactions.

Testing the results of the work: the main provisions and results of the work were presented at scientific conferences and published in the materials of:

1. **Nemenushcha O. O.**, Smirnova N. A., Korotyshka A.V. Plasmon-controlled optimization of the photopolymerization process // Science Week-2022. Abstracts of reports of the scientific and practical conference, Zaporozhye, April 18-22, 2022 [Electronic resource] / Ed. by V. V. Naumik (reply ed.) Electron. data. Zaporizhia: National University "Zaporizhia Polytechnic", 2022. - 1 electronic opt. disc (DVD-ROM); 12 cm. - Title from tit. screen. - pp. 717-718.

2. **Nemenushcha O. O.** Плазмонний каталіз в околі шаруватих наночастинок різного складу , Smirnova N. A., Reva V. I., Korotyshka A.V. Plasmon catalysis in the vicinity of layered nanoparticles of various compositions., A. B. Коротун // Science Week-2023. Faculty of Radio Electronics and Telecommunications. Abstracts of reports of the scientific and practical conference, Zaporozhye, April 24-28, 2023 [Electronic resource] / Ed.: Vadim SHALOMEEV (reply ed.) Electron. data. Zaporozhye: National University "Zaporizhia Polytechnic", 2023. - 136 p. - 1 electronic opt. disc (DVD-ROM); 12 cm. - Title from tit. screen. - pp. 31-32.

3. **Nemenushcha, O. O.** Optimization of bimetallic nanoparticle morphology for plasmon-induced polymerization [Text] / O. O. Nemenushcha, N. A. Smirnova, A. V Korotun, I. M. Titov // The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 16–19 August 2023, Bukovel. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE, 2023. – 640 p. – P. 442

ЗМІСТ

	С.
Вступ.....	9
1 Полімеризація та її види.....	12
1.1 Методи полімеризації.....	12
1.1.1 Природа полімеру і дисперсне середовище.....	12
1.1.2 Способи гетерофазної полімеризації й діаметри частинок.....	14
1.2 Плазмон індуковані перетворення органічних речовин.....	28
1.2.1 Димеризація п- аміно(нітро)тіофенолу.....	28
1.2.2 Плазмон-ініційовані реакції азид–алкінного циклоприєднання...	31
2 Термохімічні явища при плазмонній полімеризації.....	34
2.1 Плазмон-індукована полімеризація.....	34
2.2 Фізичні принципи плазмонного фотокаталізу.....	39
2.3 Загальні співвідношення.....	43
2.3.1 Монометалеві наночастинки.....	44
2.3.2 Біметалеві наночастинки.....	45
2.4 Результати розрахунків та їх обговорення.....	60
2.5 Дизайн сенсорних систем на основі плазмон-активних ґраток золота...	71
Висновки.....	74
Перелік джерел посилань.....	75

ВСТУП

Плазмонні наночастинки, зокрема частинки Au та Ag активно досліджуються протягом останніх кількох десятиліть, що зумовлено їх унікальними оптичними властивостями. Поверхневі плазмони є колективними коливаннями електронів провідності в наноструктурах, що складаються з металів або сильно легованих напівпровідників, при освітленні [1-3].

Оптичні властивості подібних наночастинок можна налаштовувати в широкому спектральному інтервалі, вибираючи матеріал, геометрію та/або оточуюче середовище [4-8]. Правильно сконструйовані плазмонні наночастинки можуть взаємодіяти з падаючим випромінюванням маючи великі перерізи поглинання та розсіювання [9,10]. Збудження локалізованих поверхневих плазмонів дозволяє подолати дифракційну межу за рахунок концентрації електромагнітної енергії в областях, розміри яких менші за довжину хвилі падаючого випромінювання. Це, в свою чергу, дозволяє суттєво підсилювати електромагнітні поля поблизу поверхні таких наноструктур [11]. Крім того, після збудження поверхневих плазмонів наночастинки можуть перерозподіляти і перетворювати енергію фотонів на збуджені носії і тепло в часі та просторі при релаксації. Описані оптичні властивості наночастинок стимулювали широкі фундаментальні дослідження і вже мають великий спектр практичних додатків, таких як молекулярна спектроскопія з плазмовим підсиленням [12,13], оптичне зондування [14], термічна терапія злоякісних новоутворень [15] та плазмонні хвилеводи [16]. Останнім часом численні дослідження показали, що збуджені світлом поверхневі плазмони в наночастинках істотно впливають на хімічні реакції, активовані (прискорені) плазмонами (PMCR).

Таким чином, металеві наночастинки є каталізаторами багатьох хімічних реакцій. При цьому каталіз здійснюється шляхами з низькою енергією активації, які стають доступними тільки в присутності наночастинок [17,18].

Зазвичай для реалізації цих реакцій використовуються високі температури. Проте крім високого енергоспоживання та пов'язаного з цим скорочення терміну служби каталізатора [19], термічна активація є неселективною, що призводить до перебігу супутніх небажаних реакцій та зниження виходу продуктів реакції та ефективності (див., наприклад, [20] та посилання в ній).

В останні десятиліття було запропоновано додатково каталізувати хімічні реакції між реагентами, адсорбованими на поверхні металевого каталізатора шляхом фотозбудження електронів у металі; зазвичай це відбувається зі "стандартними" металевими каталізаторами, такими як Pd, Pt, Ru, Rh і т.д. Збуджені електрони можуть відразу перетинати кордон метал – каталізатор [21,22], займати високоенергетичні орбіталі адсорбованих молекул і призводити до збільшення швидкості хімічної реакції [23–25]. Цей механізм іноді також називають хімічним демпфуванням межі розділу [8,26–29].

Інший передбачуваний механізм, який отримав назву "механізм гарячих носіїв" або "непрямий" фотокаталіз за участю плазмонів, включає збудження на поверхні металевих наночастинок локалізованих плазмонів. Оскільки при розпаді плазмонів утворюється нерівноважний або гарячий розподіл носіїв, електрони у високоенергетичному хвості цього розподілу можуть тунелювати з металу на високоенергетичні орбіталі навколишніх молекул, а потім каталізувати хімічну реакцію.

В даний час плазмонний каталіз представляє новий тренд в органічній хімії, асоційований з наноматеріалами на основі металів. Зазначений підхід знаходить застосування в реакціях селективної трансформації органічних функціональних груп [30–35]. Однією з найцікавіших і ще маловивчених областей плазмон-індукованого каталізу є локалізована і контрольована полімеризація. Даний тип перетворень може відкрити нові методи та підходи до створення функціональних плазмон-активних субстратів.

Першим прикладом, який демонструє, що використання ефекту плазмонного резонансу може призводити до зростання нанометрових плівок полімеру на плазмон-активних субстратах є робота [36], в якій відкрито явище

плазмон-індукованої вільно-радикальної полімеризації. Пізніше було показано, що плазмон-індукована полімеризація здатна не тільки точно контролювати товщину та склад полімерних покриттів, але також регулювати місце розташування та орієнтацію зростання полімеру, на що сильно впливає поляризація лазерного випромінювання та розподіл його інтенсивності навколо наночастинки [36].

В роботі [32] було експериментально встановлено збільшення ефективності реакції поверхнево-плазмонного дипольного азид-алкінового циклоприєднання Хюсгена в околі сферичних наночастинок золота, а [33] – процеси плазмонного каталізу при поверхнево-селективному гідруванні алкінів до алканів або алкенів в околі біметалічної поверхні. Слід зазначити, що у роботах [37,38] досліджувалися плазмонні явища у сферичних біметалічних частинках. При цьому було показано, що, порівняно з монометалічними, біметалічні наночастинки більш ефективні в регулюванні плазмонного резонансу. Так, положення та профіль резонансу локалізованих поверхневих плазмонів, а також їх кількість сильно залежать від морфології біметалічної частинки, тобто просторового розташування та впорядкування двох різних типів атомів.

Однак вплив плазмонних ефектів у біметалічних наночастинках на характеристики хімічних реакцій у їх околах не досліджувався. У зв'язку з цим питання про вплив складу та структури наночастинок на ефективність плазмонного каталізу є актуальним.

1 ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ТА ЇЇ ВИДИ

1.1 Методи полімеризації

1.1.1 Природа полімеру і дисперсійне середовище

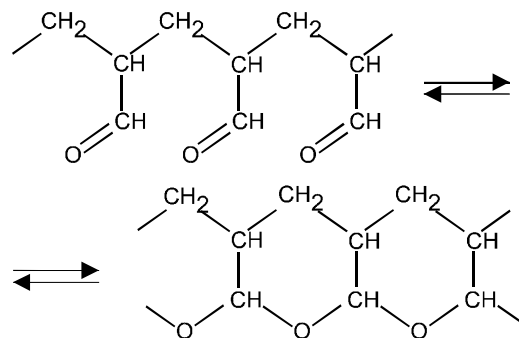
Гетерофазна полімеризація дозволяє одержувати полімерні дисперсії практично з будь-яких мономерів. Загалом, будь-який полімер, одержуваний у гомогенних умовах, може бути синтезований у гетерогенній системі, при цьому важливою вимогою є вибір дисперсійного середовища. Насамперед, воно повинно бути рідким, принаймні при температурі синтезу, хімічно інертним, не розчиняти полімер, а також мати гарні теплообмінні властивості. Найчастіше в якості дисперсійного середовища використовують воду, і в цьому випадку система є емульсією «масло у воді», а при використанні органічного середовища процес протікає у зворотній емульсії, яку називають «вода в маслі» [39].

В теперішній час існує великий набір різних вінілових мономерів, які здатні полімеризуватися по радикальному механізму, при цьому температура скловання (T_c) одержуваних полімерів дозволяє очікувати формування частинок на основі полімерів, що перебувають у склоподібному або високоеластичному стані. Температура скловання визначає структурну морфологію в композитних полімерних частинках [40], яка може служити критерієм вибору відповідного мономера. Крім того, висока T_c свідчить про стійкість до зовнішнього тиску, а низька T_c дозволяє сформувати плівку на поверхні біосенсора [41].

У біодослідженнях успішно зарекомендували себе дисперсії полімерних частинок (ПЧ) на основі полістиролу, оскільки способи одержання цих дисперсій добре відпрацьовані, частинки ретельно вивчені й охарактеризовані [42,43]. До цього слід додати, що густина полістиролу близька до 1 ($1,05 \text{ г/см}^3$), що дозволяє ефективно диспергувати полімер у водному середовищі. Висока

T_c полістиролу визначає здатність частинок витримувати механічні навантаження й уникати коалесценції, що є важливим при використанні в мікрофлюїдиці [44]. Гідрофобні властивості поверхні дозволяють адсорбувати біомолекули для одержання біоаналітичних реагентів [45]. Регулювати властивості полімеру в складі частинок можна шляхом проведення співполімеризації двох і більше мономерів або в процесі затравлювальної полімеризації, що приводить до зміни функціональності поверхні, діаметра, морфології, значення T_c , тощо.

В останнє десятиріччя велику увагу привертають ПЧ на основі гідрофільних полімерів, в основному, завдяки наявності у дисперсії стимул-чутливих властивостей, наприклад, термо- і рН-чутливості. При одержанні таких частинок необхідно проводити реакцію зшивки для підтримки сферичної форми у водному середовищі (рис. 1.1). Прикладами гідрофільних ПЧ можуть служити частинки на основі полі-Нізопропілакриламід, полі-N-вінілкапролактаму, поліетіленгліколю, тощо [46].



г

Рисунок 1.1 – Схема утворення напівцетальних структур поліакроліну

Водні дисперсії поліакролеїнових частинок одержують радикальною полімеризацією (під дією речовинних ініціаторів [47], γ -випромінювання [48],

окисно-відновних систем [49]) або аніонною осаджувальною полімеризацією [50].

1.1.2 Способи гетерофазної полімеризації й діаметри частинок

Діаметр частинок та їх вузький розподіл по розмірах (коефіцієнт варіації <10%) є одними з важливих параметрів, які необхідно контролювати залежно від подальшого застосування ПЧ. Так, при реакції латексної аглютинації в планшеті з детектуванням результатів неозброєним оком використовують частинки з діаметром більшим ніж 1,5 мкм, тоді як інструментальне детектування реакції аглютинації вимагає застосування частинок з діаметром менших за 0,3 мкм. [45]. Керування розмірами частинок зазвичай здійснюється в процесі синтезу шляхом вибору способу проведення гетерофазної полімеризації. Підходи до формування й діапазон діаметрів частинок залежно від способу полімеризації детально описані в літературі (наприклад, в роботах [51,52]). Опишемо різні способи проведення гетерофазної полімеризації, такі як емульсійна, мініемульсійна, мікроемульсійна, суспензійна, дисперсійна й осаджувальна полімеризації рис. 1.2). Ці способи відрізняються:

- початковим станом полімеризаційної суміші;
- кінетикою полімеризації;
- механізмом формування частинок;
- формою й розміром частинок дисперсій, одержуваних у результаті синтезу;

На рис. 1.2 схематично показаний (для різних способів у системі «масло у воді») механізм утворення частинок при гомогенній нуклеації частинок або із крапель мономера, діапазон розмірів частинок, молекулярна маса, а також початковий стан реакційної суміші. Наприклад, в емульсійній полімеризації мономер не розчиняється у водному дисперсійному середовищі, а поверхнево-

активна речовина (ПАР) й ініціатор - розчинні. Полімеризація, що відбувається за механізмом нуклеації, приводить до утворення частинок у діапазоні діаметрів 50-300 нм із молекулярною масою $\sim 10^6$. Можливість використання реагентів як розчинних, так і нерозчинних у дисперсійному середовищі (наприклад, ініціатор у мініемulsionній полімеризації) показано у вигляді рожево-синього гнізда. Полімеризацію, яка може протікати як у водному, так і в органічному середовищі, показано у вигляді жовто-рожевого гнізда [52]. Огляд методів полімеризації викладений далі.

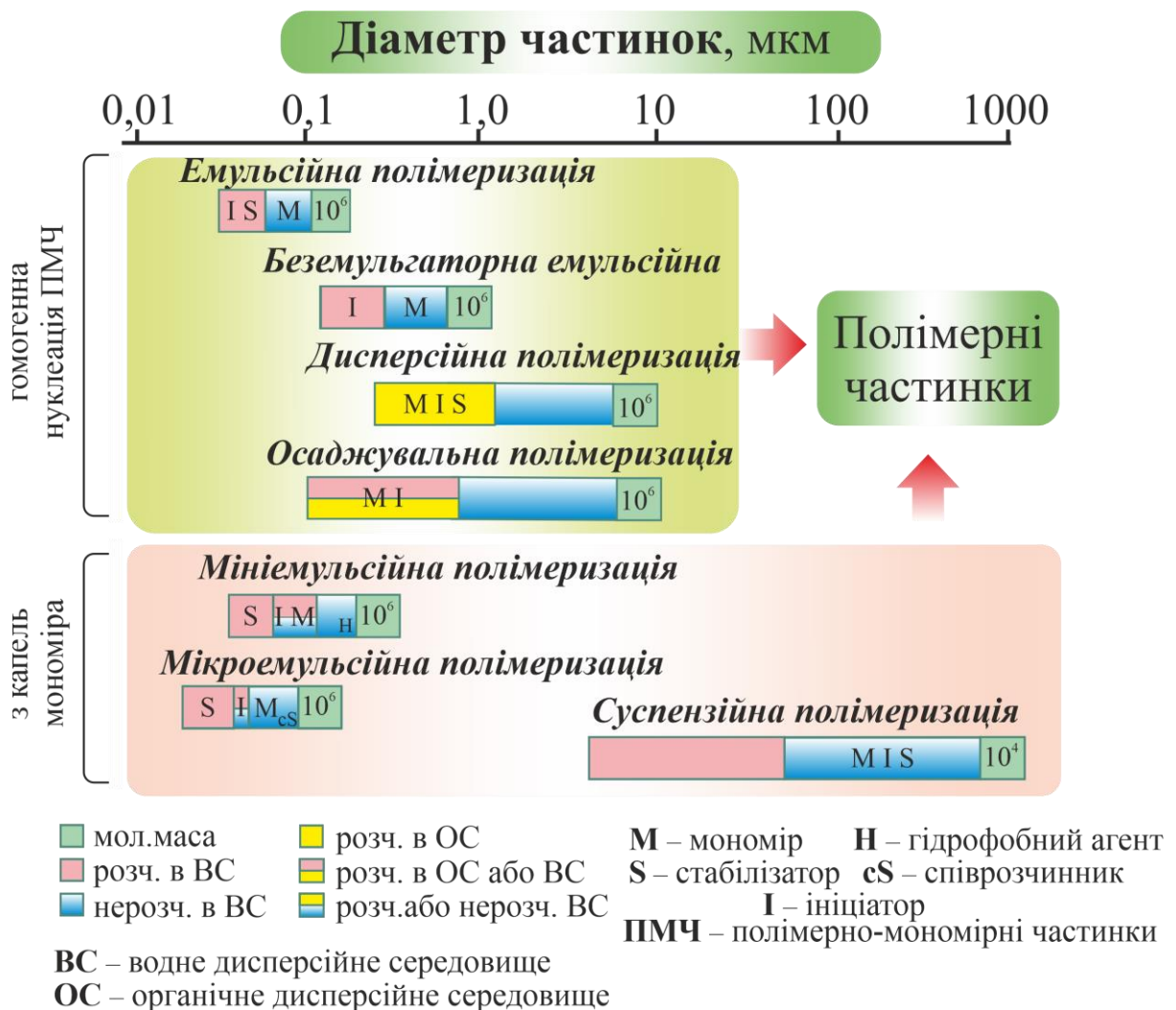


Рисунок 1.2 – Схема утворення частинок у різних способах гетерофазної полімеризації [52]

Суспензійна полімеризація. При проведенні суспензійної полімеризації (рис. 1.3а) використовують мономер і ініціатор, нерозчинні в дисперсійному середовищі, і розчинний у мономері ініціатор. Фазу мономера за допомогою перемішувача і стабілізатора (суспензуючого агента) диспергують у дисперсійному середовищі у вигляді крапель мономера й ініціюють полімеризацію при температурі 20-100°C. Процес полімеризації, як правило, протікає до 100% конверсії. У цих умовах краплі мономера перетворюються безпосередньо в ПЧ, практично без зміни діаметра [53]. Кінетичні закономірності суспензійної полімеризації аналогічні процесам при полімеризації в масі або в розчинній полімеризації, залежно від наявності розчинника в краплях мономера. Таким чином, індивідуальні краплі мономера можуть розглядатися як «мікрореактори».

Важливою характеристикою частинок, синтезованих суспензійною полімеризацією, є морфологія поверхні й об'єкту, яка залежить від ступеня розчинення, набрякання або осадження полімеру в мономері. У випадку розчинення (або набрякання) полімеру в мономерній суміші ПЧ мають «гладку» поверхню й відносно рівномірний розподіл полімеру в об'ємі частинки. Прикладами можуть служити частинки на основі полістиролу й поліметилметакрилату. У випадку таких полімерів, як полівінілхлорид або поліакрилонітрил, нерозчинних у власному мономері, виходять шорсткуваті й пористі частинки.

Діаметр частинок, синтезованих у процесі суспензійної полімеризації, перебуває в діапазоні 5 мкм - 10 мм із відносно низкою молекулярною масою (10^4 - 10^5). Середній діаметр мономірних крапель (і, відповідно, полімерних частинок) легко контролюється швидкістю перемішування, співвідношенням фаз мономер/вода, концентрацією стабілізатора, в'язкістю обох фаз [54,55]. Важливим напрямком розвитку методів гетерофазної полімеризації є використання інноваційних мікрофлюїдних пристроїв. Зокрема, при проведенні суспензійної полімеризації такі пристрої дозволяють створювати однорідні краплі мономера з діаметрами в діапазоні 5 - 250 мкм і забезпечують

контрольоване введення ініціатора в зону полімеризації. У результаті одержують монодисперсні частинки, у яких можна точно контролювати форму, анізотропію, пористість, морфологію [56]. Як правило, у мікрофлюїдних пристроях фаза мономера, що підлягає диспергуванню, подається потоком у мікроканал, де ним управляють шляхом зміни тиску. Друга рідина, що не змішується, подається незалежним потоком через індивідуальний мікроканал. При зустрічі двох потоків утворюється «палець» з дисперсної фази, параметри плинущого якого визначаються геометрією місця з'єднання потоків і їх швидкістю. У результаті міжфазна поверхня деформується, і крапля відривається від «пальця» дисперсної фази, що приводить до утворення емульсії. В роботі [57] продемонстровано синтез полівінілбензолних частинок з вузьким розподілом за розмірами шляхом мікрофлюїдного емульгування з наступною полімеризацією при участі перекису бензоїлу в якості ініціатора. Розміри отриманих ПЧ перебували в діапазоні 5-10 мкм (CV 5%) залежно від розміру крапель емульгованого мономера.

Емульсійна полімеризація. Якісний опис процесу емульсійної полімеризації був представлений в роботі [58], а першу основну теорію, яка описує процеси для системи, де полімер добре розчинний у власному мономері, була представлено в роботі [59]. У класичній емульсійній полімеризації (рис. 1.3б) використовують мономер, не розчинний (або погано розчинний) у дисперсійному середовищі.

Ініціатор зазвичай є розчинним у дисперсійному середовищі, але не в мономері. Початкова стадія емульсійної полімеризації включає емульгування мономера в дисперсійному середовищі й стабілізацію за допомогою ПАР.

Теорія емульсійної полімеризації мономерів передбачає наявність емульгатора в кількості вищій за критичну концентрацію міцелоутворення [59].

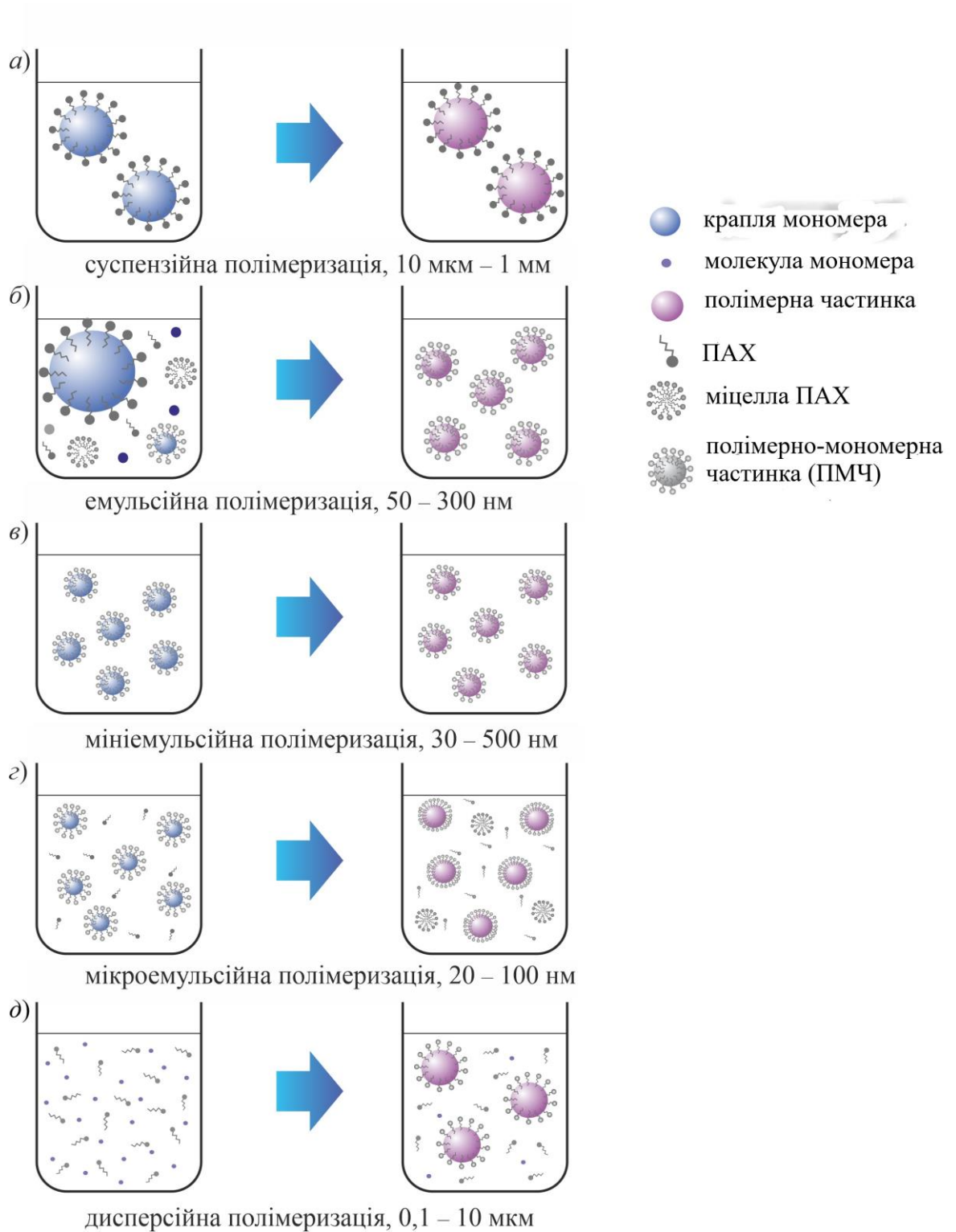


Рисунок 1.3 Підходи до формування полімерних частинок і діапазони діаметрів для різних способів гетерофазної полімеризації [54]

При цих умовах мономер у реакційному середовищі присутній як у вигляді крапель (1-10 мкм або більше), так і у вигляді мономера,

солюбізованого в міцелах ПАР (5-10 нм залежно від природи й концентрації ПАР), а також у вигляді невеликого відсотка молекулярно-розчиненого мономера. Крім того, у системі можуть бути присутніми міцели емульгатора [60]. Вихідна емульсія термодинамічно нестабільна, хоча кінцевий продукт є колоїдно- і термодинамічно стабільним.

Ініціатор розчиняється тільки в дисперсійному середовищі, тому в ньому перебуває початкова зона полімеризації. Після досягнення критичної довжини макрорадикали, утворені в дисперсійному середовищі, адсорбуються міцелами із солюбізованим мономером або вихідними міцелами ПАР [61]. У результаті одержують полімерно-мономерні частинки (ПМЧ), у яких відбувається подальша полімеризація.

Класична модель нуклеації не підходить для опису утворення частинок, під час відсутності міцел, а також для частково розчинних у воді мономерів (наприклад, вінілацетату). В роботах [62, 63] запропоновано модель гомогенної нуклеації, яка якісно й кількісно описує процес полімеризації. При концентрації ПАР нижче критичної радикали ініціатора реагують у водній фазі з розчиненим мономером з утворенням зростаючих олігомерних макрорадикалів. Після досягнення критичного ступеня полімеризації макрорадикали стають «нерозчинними» і осаджуються у вигляді частинок. Частинки, що утворюються, є гідрофобними й можуть набухати в мономері з утворенням ПМЧ, у яких відбувається наступна полімеризація.

Отримані частинки мають розміри в діапазоні 50-300 нм. Важливими факторами, що визначають розмір, є концентрації емульгатора, ініціатора, молекулярно розчиненого в дисперсійному середовищі мономера, число частинок, швидкість перемішування, температура полімеризації [63,64]. Дифузійно-контрольований характер утворення частинок при емульсійній полімеризації ускладнює керування формуванням частинок і колоїдною стабільністю під час синтезу. Тому доцільно використовувати термодинамічно стабільні дисперсії й концепцію «мікрореактора», де частинки полімеру одержують не з новостворених ПМЧ, а з вихідних крапель мономера. Ця

концепція була реалізована в мікроемульсійній і частково мініемульсійній полімеризаціях.

Мініемульсійна полімеризація. У випадку мініемульсійної полімеризації (рис. 1.3в) процес проводять у мініемульсіях, які складаються із мономерної фази, дисперсійного середовища, емульгатора й осмотичного гідрофобного агента з ряду вищих граничних вуглеводнів або спиртів. Мініемульсії одержують за рахунок сильного механічного впливу при використанні ультразвукових установок або гомогенізаторів високого тиску, що дозволяє формувати стабільні краплі мономера в діапазоні діаметрів 30-500 нм. [65,66] При цьому в системі відсутні вільні міцели емульгатора, що забезпечує зародження полімерних ланцюгів у краплях мономера й не вимагає дифузії мономера через водне середовище. Цей підхід дозволяє проводити полімеризацію як добре розчинних мономерів, так і мономерів, практично зовсім не розчинних у водному середовищі. Мініемульсії не є повністю термодинамічно стабільними системами й час їх життя становить від декількох годин до декількох днів, що пов'язане зі зворотним переходом мономера в дисперсійне середовище. Для обмеження виходу мономера разом з емульгатором використовують гідрофобний осмотичний агент із ряду вищих граничних вуглеводнів або спиртів, наприклад гексадекан. [67] Осмотичний агент перешкоджає перетіканню мономера із дрібних крапель у великі за рахунок виникнення осмотичного тиску всередині крапель.

На першій стадії полімеризації готують мініемульсію шляхом гомогенізації вихідної системи при використанні сильного механічного впливу. Потім проводять полімеризацію в мініемульсії з переважним використанням олієрозчинних ініціаторів, наприклад 2,2' азо-біс-2, 4-диметилвалеронітрила. У результаті одержують ПЧ із практично таким самим діаметром частинок, як і краплі мономера. [68] У мініемульсійній полімеризації краплі мономера можуть розглядатися як «мікрореактори», що дозволяє включати в них біоактивні речовини, барвники, неорганічні наночастинки, використовувати для проведення реакцій, що приводять до одержання як функціоналізованих

частинок так і частинок нових типів. Наприклад, частинки можуть бути отримані в присутності біосумісних і нетоксичних ПАР, що визначають їхнє використання в різних біомедицинських додатках. У якості таких ПАР використовують фосфатидилхолін, холієву кислоту, хітозан. [69]

Мікроемульсійна полімеризація. Метод мікроемульсійної полімеризації (рис. 1.3г) дає можливість синтезувати дисперсії частинок з розмірами в нанометровому діапазоні (30-100 нм). Важливою особливістю таких дисперсій є висока колоїдна стабільність: частинки не седиментують і зберігають свої розміри протягом декількох років [70,71]. Дану полімеризацію проводять у мікроемульсіях з діаметром мікрокрапель меншими за 10 нм, які є термодинамічно стабільними, оптично прозорими дисперсіями, отриманими в присутності ПАР й розчинника, у якості якого зазвичай використовують коротколанцюгові спирти (бутанол або гексанол)[72].

Утворення мікроемульсії відбувається в результаті спонтанного процесу завдяки високим концентраціям ПАР (10-15% мас.), які забезпечують низький поверхневий натяг і ентропійний фактор стабілізації. Молекули співрозчинника локалізуються в міжфазному шарі частинок між молекулами ПАР, впливаючи на рухливість шару таким чином, що його кривизна може бути модифікована. Рухливість контролюється зміною співвідношень ПАР/співрозчинник або мономер/вода. У результаті може спостерігатися інверсія фаз мікроемульсійної системи, наприклад, перехід із системи «масло у воді» в «вода в маслі» [52].

У процесі полімеризації радикали ініціатора входять у мікрокраплі мономера з дисперсійного середовища (для водорозчинного ініціатора) або генеруються в мікрокраплях (для олієрозчинних ініціаторів), утворюючи ПМЧ. Зростання ПМЧ відбувається за рахунок дифузії мономера з неактивних мікрокрапель через дисперсійне середовище або за рахунок коалесценції сусідніх крапель. У результаті спостерігається збільшення числа частинок у процесі полімеризації й формування полімерних частинок більшого діаметра в порівнянні з мікрокраплями. Діаметр частинок можна контролювати шляхом

зміни концентрації мономера, ПАР, розчинника, ініціатора, введенням співмономерів. Одним з недоліків мікроемульсійної полімеризації є низький вміст мономера в мікрокраплях і великий вміст ПАР [73].

Дисперсійна полімеризація (рис. 1.3д) дозволяє одержувати частинки в мікронному діапазоні (0.1-10 мкм), використовуючи мономер і ініціатор, розчинні в дисперсійному середовищі. На початковій стадії реакційна суміш гомогенна й процес ініціювання відбувається в дисперсійному середовищі. У ході полімеризації радикали ініціатора реагують із молекулами мономера з утворенням олігомерних макрорадикалів, які при досягненні критичної довжини ланцюгів осаджуються у вигляді частинок. Потім ці частинки продовжують зростати шляхом захоплення інших макрорадикалів або полімеризації мономерів у набряклих частинках. Кількість частинок визначається стадією ініціювання й не змінюється в процесі полімеризації, проте збільшується розмір частинок. Зона полімеризації розташована переважно всередині окремих частинок. Зростання частинок припиняється після витрати всього мономера й адсорбції стабілізатора у вигляді щільного покриття. У результаті одержують ПЧ, набряклі в дисперсійному середовищі й/ або мономері. Концентрація мономера зазвичай висока й може досягати 40 % об'єму [74]. Полімеризація відбувається в середовищі органічних розчинників при додаванні ПАР, дія яких заснована на створенні стеричного бар'єра (наприклад, цетилового спирту). Найбільш широко використовують дисперсійну полімеризацію стиролу й метилметакрилату в середовищі алифатических вуглеводнів або C_1-C_5 спиртів [75].

Дисперсійна полімеризація характеризується утворенням високомолекулярного полімеру при високій швидкості процесу, яка, як правило, не залежить ні від розміру частинок, ні від їхнього числа. Спостережувані закономірності визначаються тим, що вже при малих конверсіях полімеризаційний процес зміщується з розчину в об'єм частинок, що утворюються. Відносно низька швидкість адсорбції мономера частинками й висока внутрішня в'язкість у частинках навіть на ранніх стадіях забезпечують

можливість існування в одній частинці декількох радикалів. Таким чином, збільшення швидкості дисперсійної полімеризації, на відміну від емульсійної, пов'язане не з ізоляцією радикалів в окремих частинках, а тільки зі зниженням швидкості обриву ланцюги за рахунок гелі-ефекту, який реалізується в такий же спосіб, як і при полімеризації в масі [76].

На діаметр ПЧ у дисперсійній полімеризації впливає температура, концентрація мономера й ініціатора, тип і концентрація стабілізатора, а також розчинна здатність дисперсійного середовища. Сильний вплив природи дисперсійного середовища можна продемонструвати на прикладі полімеризації стиролу, у якій одержують частинки з діаметром 1,8 м, 2,8 м і 5,2 мкм у метанолі, етанолі й бутанолі, відповідно [77].

Осаджувальна полімеризація. Метод осаджувальної полімеризації використовують для синтезу частинок мікронного діаметра (0.1-10 мкм). Початкова стадія цієї полімеризації, так само як і дисперсійної, протікає в гомогенних умовах, але частинки не набухають у дисперсійному середовищі і їх формування йде, в основному, шляхом осадження макромолекул. Ініціювання й зростання ланцюгів протікають у гомогенних умовах без додавання стабілізатора. Після стадії ініціювання кількість частинок залишається постійною. Частинки утворюються за рахунок реакції зшивки олігомерів (з або без агентів, що зшивають) і випадають в осад з гомогенного розчину. Потім ці частинки продовжують зростати за рахунок захвата інших частинок, знову утворених олігомерів або шляхом адсорбції й полімеризації мономерів, забезпечуючи утворення частинок великого діаметра з високою полідисперсністю [78]. Прикладом осаджувальної полімеризації є синтез частинок полі(N-трет-бутилакриламід) у воді [79].

Основні відмінності між дисперсійною й осаджувальною полімеризаціями полягають у різній розчинній здатності дисперсійного середовища відносно полімеру й відсутності стабілізатора в процесі синтезу. Концентрація мономера, ступінь зшивки, концентрація ініціатора є важливими факторами, що визначають розмір частинок при осаджувальній полімеризації.

Також необхідно контролювати осадження олігомерів, що утворюються, на частинки для одержання унімодального розподілу за розмірами і однорідної морфології. [80]

Зниження полідисперсності може бути досягнуте за рахунок формування в процесі синтезу олігомерів, що мають поверхнево-активні властивості й здатних стабілізувати полімерні частинки. В [78] продемонстровано одержання монодисперсних, щільно зшитих частинок на основі полідивинилбензола в ацетонітрилі. На початку полімеризації формувалися лінійні й розгалужені олігомери. Зростання ланцюга відбувалося за рахунок адсорбції мономера, ініціатора й олігомерів, що супроводжувалося реакцією зшивки й приводило до формування великих частинок. Осадження олігомера на поверхні сприяло подальшому зростанню частинок, у результаті чого одержували практично монодисперсні частинки з діаметром 3,37 мкм.

Інші способи гетерофазної полімеризації.

1. Співполімеризація. При полімеризації одного мономера (гомополімеризація) морфологія частинок визначається властивостями одержуваного полімеру, але використання дисперсій ПЧ у біомедичних дослідженнях ставлять задачі одержання частинок з більш широким спектром властивостей (наприклад, із сегментами твердого й м'якого полімерів, гідрофобного й більш гідрофільного полімерів, з біосумісною, нетоксичною поверхнею тощо). Такі частинки можуть бути отримані шляхом співполімеризації двох або більшої кількості мономерів. Процес співполімеризації має ті самі стадії, що й гомополімеризація: ініціювання, зростання ланцюга, обрив й передача ланцюга, але опис цих стадій значно ускладнюється. Для встановлення зв'язку між складом співполімеру й вихідної суміші мономерів вважають, що співполімеризація йде при квазістаціонарних умовах, реакційна здатність зростаючих активних центрів не залежить від довжини ланцюга (принцип Флорі), мономер витрачаються тільки на стадії зростання ланцюга. Вибірковість реакцій зростання характеризують константи співполімеризації (r), або відносні активності мономерів. Вони є відношенням

констант швидкостей приєднання до даного активного центру «свого» і «чужого» мономерів. Константи r залежать від хімічної природи співмономерів і механізму реакції. Для кожної пари мономерів r мають свої власні значення: від нуля (переважає чергування ланок у процесі зростання ланцюга) і до величин, що значно перевищують одиницю (при збагаченні ланцюга однією з мономерних ланок) [81]. Склад співполімеру при глибоких ступенях перетворення в загальному випадку відрізняється від складу мономерної суміші, оскільки останній у ході процесу змінюється: вміст більш активного мономера зменшується, а менш активного – збільшується, тому для розрахунків сумарного складу співполімеру необхідно використовувати рівняння співполімеризації в інтегральній формі [81].

2. Контрольована радикальна полімеризація. Незважаючи на більші можливості гетерофазної радикальної полімеризації, існує складність одержання полімерів із заданим молекулярно-масовим розподілом, а також продуктів з новою структурою. Ці обмеження пов'язані з неконтрольованим обривом ланцюга в процесі синтезу. Розв'язком даної проблеми стало відкриття методології «живої» або контрольованої радикальної полімеризації (КРП). Цей термін уперше був запропонований в 1987 році [82]. Способи проведення контрольованої радикальної полімеризації можуть бути розділені в залежності від механізму на:

- процеси з оборотною рекомбінацією-дисоціацією радикалів;
- процеси, що супроводжуються перенесенням атома.

В обох випадках є задача заміни необоротного бімолекулярного обриву ланцюга оборотною реакцією зростання радикалів із частинками, що переводять ланцюги в неактивний стан, таким чином, що макромолекулярні радикали беруть участь у послідовних циклах рекомбінації - дисоціації. У результаті рекомбінації на кінці полімерного ланцюга утворюється лабільна кінцева група, здатна в певних умовах (під дією температури або іншого фактору) відриватися з утворенням радикала (дисоціація), який продовжує зростання полімерного ланцюга. Процес повторюваної рекомбінації («сплячий

стан») і дисоціації полімерного ланцюга забезпечує східчасте зростання усіх ланцюгів у ході полімеризації [83].

В останні 20 років методи КРП активно використовуються в гетерофазній полімеризації, насамперед, суспензійній [84] і мініемульсійній [85]. Це пов'язане з можливістю проведення полімеризації об'єму частинки, розглядаючи її як «мікрореактор», і відсутністю необхідності дифузійно-контрольованої доставки мономера з водного середовища [54].

Затравувальна полімеризація й композитні полімерні частинки. Різні способи гетерофазної полімеризації, представлені вище, включають стадії зародження частинок і їх подальшого зростання, в результаті яких одержують полімерні частинки. Проте на початковій стадії у вихідну реакційну систему можуть бути додані попередньо отримані частинки, так звані зародки, замість їхнього формування на місці. У цьому випадку реалізується зародкова полімеризація, яка вимагає ретельного добору умов, таких як число зародкових частинок, концентрація ініціатора й стабілізатора, щоб уникнути утворення нових частинок. Другий мономер може бути доданий до полімеризаційної системи, що містить зародкові частинки, трьома способами:

- у процесі динамічного набрякання, коли полімеризацію проводять після набрякання зародкових частинок у другому мономері;
- безпосередньо в реакційний об'єм із зародковими частинками;
- повільно, по краплях протягом тривалого часу [61].

У цей час зародкова полімеризація широко використовується як для дослідження кінетичних закономірностей, [63] так і для одержання гібридних частинок [86], монодисперсних частинок великого діаметра [87] і різної морфології [88].

Метод зародкової полімеризації активно використовують для одержання композитних частинок зі структурованою морфологією, де присутні дві або більш несумісні полімерні фази, які мають сильний вплив на властивості частинок. Морфологія частинок визначається багатьма параметрами й умовами полімеризації, наприклад, розчинністю мономерів у воді, типом, кількістю й

способом уведення мономера, ПАР, ініціатора, передавача ланцюга, що зшиває агента, сумісністю й полярністю одержуваних полімерів, в'язкістю дисперсійного середовища, міжфазним натягом на границі полімер-полімер і полімер-дисперсійне середовище, температурою [54].

Для моделювання морфології потрібен комплексний підхід, що враховує численні фактори, але поки ще не розроблено єдиної теорії, що описує формування композитних частинок. За однією з теорій [89], з полімерних ланцюгів, отриманих у процесі полімеризації другого мономера й несумісних з ланцюгами зародкового полімеру, утворюються кластери, що приводить до фазового поділу. Рівноважна морфологія досягається, коли полімерні ланцюги дифундують у кластери й кластери починають мігрувати для зниження вільної енергії Гіббса.

Випадок рівноважної морфології реалізується за низької в'язкості в частинці й значній несумісності полімерів. Міграція кластерів визначається балансом між силами Ван-Дер-Ваальса, броуновським рухом і силами подолання в'язкості.

На рівноважному етапі морфології матеріалу важливо враховувати взаємодію різних факторів, що впливають на його структуру. Низька в'язкість сприяє руху частинок матеріалу, дозволяючи їм вільно переміщуватися та формувати специфічні морфологічні утворення. Однак значна несумісність полімерів може призвести до утворення кластерів, де області одного полімеру утворюють окремі зони або структури, відокремлені від інших.

У результаті можна одержати наступні структури: ядро/оболонка (полістирол/полівінілацетат), звернена ядро/оболонка (поліметилметакрилат/полістирол), окклюзійна (полістирол/поліметилметакрилат), напівсферична (поліметилметакрилат/полістирол), «малиноподібна» (полістирол/поліакрілонітрил), порожня (поліакрилова кислота/полістирол) (рис. 1.4). У дужках наведено приклади полімерних композицій [54].

Одержання різноманітних композиційних частинок значно розширює область застосування частинок і мікроструктур на їхній основі, що дозволяє створювати нові ефективні біореагенти.

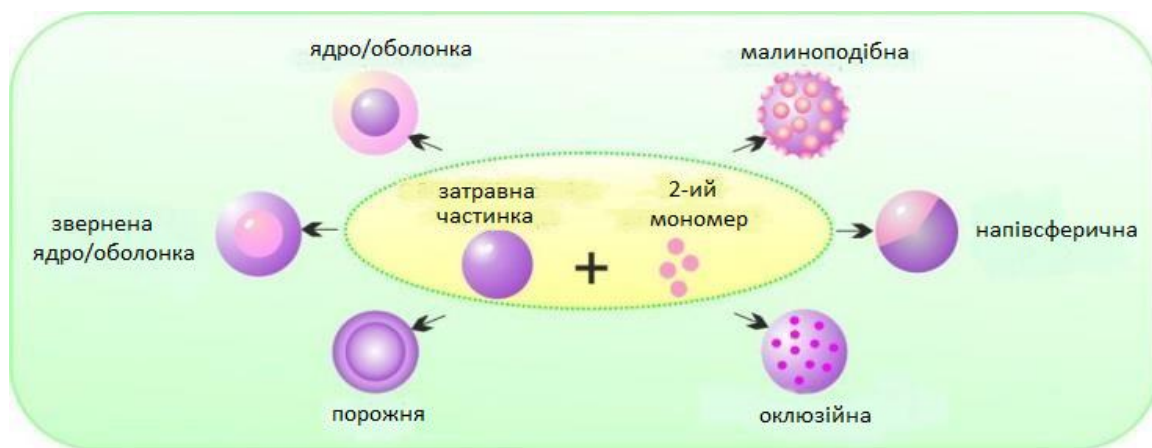


Рисунок 1.4 – Приклади композитних частинок з різною морфологією

1.2 Плазмон індуковані перетворення органічних речовин

1.2.1 Димеризація п-аміно(нітро)тіофенолу

Плазмонний каталіз є собою новим трендом в органічній хімії, асоційованим з наноматеріалами на основі металів. У теперішній час даний підхід знаходить широке застосування в реакціях селективної трансформації органічних функціональних груп [90,91].

Історія розвитку плазмон-індукованого каталізу для органічних реакцій почалася з дослідження реакції димеризації молекул 4-амінотіофенолу (PATP), привитих на плазмон-активну поверхню [92,93]. PATP є однією з модельних молекул для дослідження фундаментальних питань в області SERS, завдяки досить сильному підсиленню раманівського сигналу органічних молекул на

модифікованих поверхнях і чітко помітних піках у спектрах. Плазмон-активну поверхню (найчастіше Au, Ag) модифікують із використанням РАТР, де тіольна група зв'язується за рахунок хемосорбційних взаємодій. Потім, в залежності від типу плазмон-активного субстрату відбувається освітлення модифікованого зразка джерелом світла з довжиною хвилі, що відповідає плазмонному резонансу [94,95] (рис. 1.5).

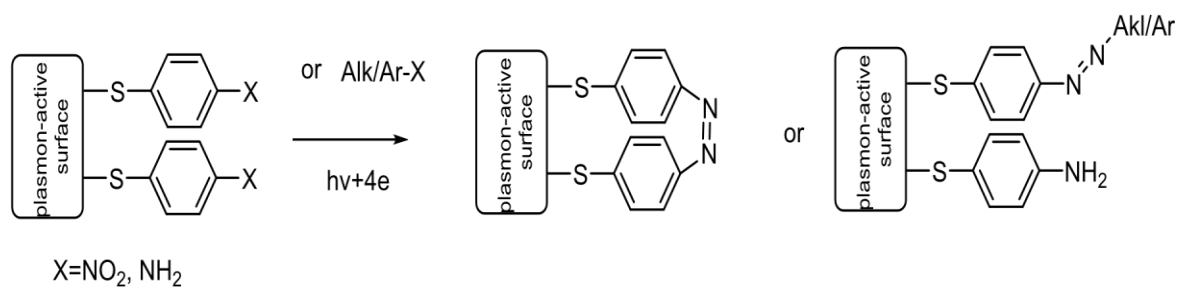


Рисунок 1.5 – Схема реакції димеризації молекул 4-амінотіофенолу на плазмон-активних поверхнях

Далі, відбувається взаємодія двох сусідніх молекул РАТР або в реакційне середовище може вводиться друга молекула аміну, у результаті якого відбувається утворення 4, 4-димеркаптоазобензолу на поверхні. Варто відзначити, що аналогічним чином у дану реакцію може вступати 4-нітротіофенол та інші нітропохідні в якості реагенту для утворення 4,4-димеркаптоазобензолу (DMAВ) [96, 97].

Незважаючи на те, що точний механізм процесу ще не є установленим і дотепер обговорюється, на сьогоднішній день механізм переносу гарячих електронів одержав найбільше поширення [94,95]. Вважається, що механізм цього перетворення пов'язаний із генерацією гарячих електронів на поверхні металу, які запускають процес комбінації РАТР до DMAВ.

Очевидно, що найбільш інформативним методом вивчення даного процесу є зняття SERS-спектрів в залежності від часу реакції, оскільки зазвичай

спостерігаються піки РАТР, які в процесі реакції трансформуються в піки, характерні для азо-продукту реакції DMAВ (1143, 1390, and 1432 cm^{-1}). Таким чином, поява цих трьох смуг поглинання використовувалася як експериментальний доказ проходження реакції [98,100]. Крім того, метод XPS може бути використаний для дослідження реакції плазмон-активної димеризації, оскільки деконволюція піка N1s дозволяє розрізнити нітро, аміно й азо з'єднання [95, 99].

Значна кількість робіт, присвячених дослідженню впливу рН, довжини хвилі й потужності джерела опромінення, типу плазмон-активного субстрату, оточуючої атмосфери на димеризацію РАТР, свідчить про те, що дану реакцію можна вважати модельною для більш глибокого дослідження механізму плазмон-індукованих реакцій [94,100].

Однією з фундаментальних робіт присвячених димеризації 4-нітротіофенолу, що викликає особливий інтерес, є робота [101], в якій продемонстровано приклад використання композита на основі оксиду графена й наночастинок Ag (GO@Ag) в якості платформи для плазмон індукованої реакції утворення азо-містків з рядом нітросполук [101] (рис. 1.6).

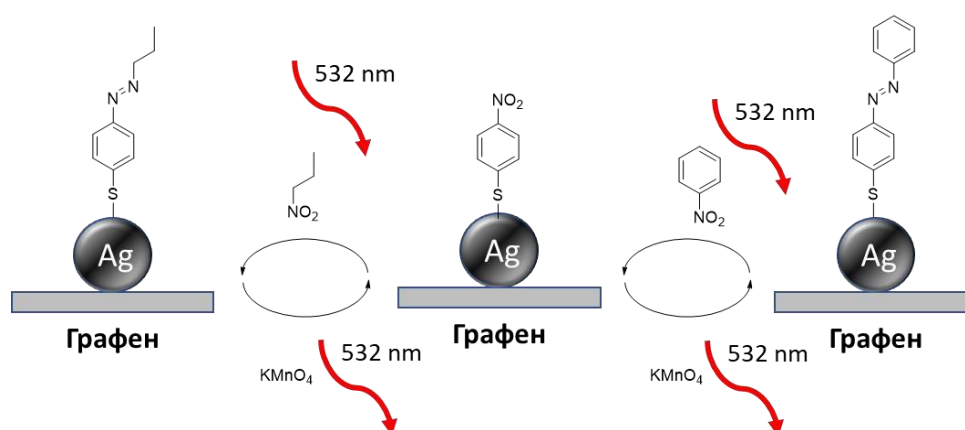


Рисунок 1.6 – Схематичне зображення плазмон-індукованої хімічної реакції на НТФ на модифікованому Ag@GO

Під дією опромінення світлом з довжинами хвиль 532 або 633 нм, молекули п-нітротіофенолу на поверхні Ag@GO можуть вступати в реакцію з такими нітросполуками, як нітробензол або 1-нітропропан з утворенням азо-сполук. Варто відзначити, що в [101] вперше показано, що окиснення утворених азо-сполук із використанням KMnO_4 призводить до дисоціації подвійного зв'язку $\text{N}=\text{N}$, швидкість якої може бути збільшена з використанням лазерного освітлення, і азо-сполуки можуть бути відновлені після реакція окиснення до вихідних нітросполук. Розроблений метод дозволяє одержувати функціональні азо-сполуки на поверхні металів, які можуть бути використані для створення сенсорних систем.

Проте, оскільки реакція димеризації РАТР є модельною, то увагу вчених було зосереджено на пошук нових перетворень, які можуть бути реалізовані під дією плазмонного резонансу, а також дослідження можливостей плазмонного каталізу для органічної хімії й поверхневих перетворень. На сьогоднішній день відомі плазмон-індуковані реакції окиснення спиртів і алкілтіофенолів [102,95], розкладання води [103,104], комбінації за Сузуки [91], а також різні види полімеризації [105,106].

1.2.2 Плазмон-ініційовані реакції азид – алкінного циклоприєднання

Дослідження з плазмон-індукованої конверсії органічних функціональних груп були розпочаті з реакції азид-алкінного циклоприєднання (ААЦ). Для цього на поверхню періодичної плівки золота з використанням 4-етинілбензолдіанізоній тозилату були щеплені 4-етинілфенільні угруповання (рис. 1.7).

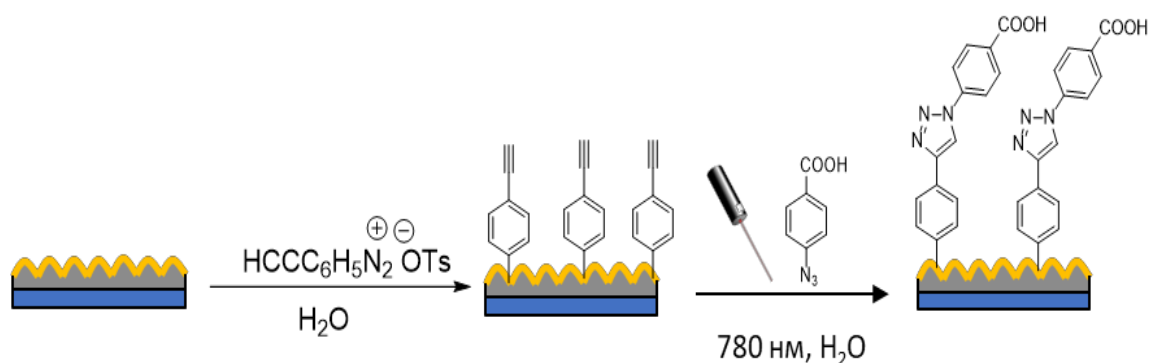


Рисунок 1.7 – Стадії реакції азид-алкінного циклоприєднання

Після цього, плазмон-активні субстрати занурювалися в розчин 4-азидобензойної кислоти і опромінювалися в раманівському спектрометрі на довжині хвилі 780 нм. Зникнення смуги коливань зв'язків $\text{C}\equiv\text{C}$ (2098 см^{-1}) і з'явлення смуги коливань зв'язків триазольного кільця (2023 см^{-1}) дозволили одержати кінетичні криві при різних потужностях лазера (від 4 до 18 мкВт/мкм^2) і розрахувати константи швидкості. Як виявилось, при потужності 18 мкВт/мкм^2 повна конверсія поверхневих етинільних груп досягалася менш, ніж за 50 сек опромінення. Контрольні експерименти довели плазмонну природу перетворення й дозволили виключити ефекти нагрівання реакційної маси. Даний метод може вважатися одним із найшвидших підходів до проведення реакції ААЦ на поверхні [107].

Реакція ААЦ показала себе зручним інструментом і для дослідження основних закономірностей плазмон- ініційованих реакцій. Не менш важливим є дослідження механізму процесу – як з погляду з'ясування природи взаємодії плазмона з органічними молекулами, так і природи самого циклоприєднання. І, очевидно, що принциповим питанням у протіканні даної реакції є можливість термічної ініціації процесу (рис. 1.8).

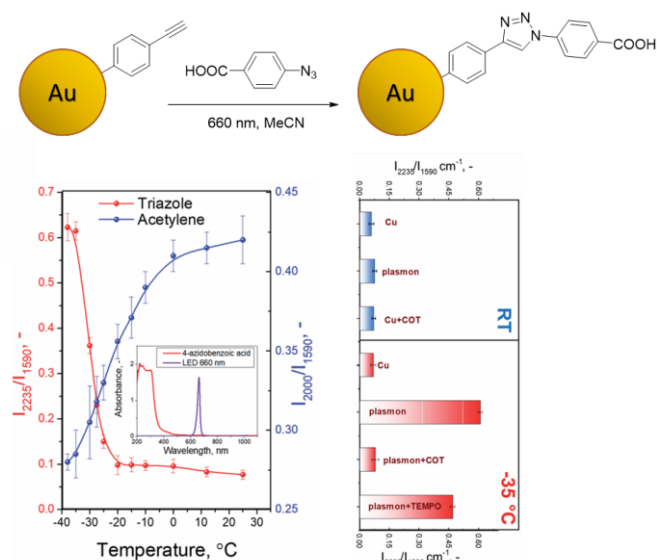


Рисунок 1.8 – До пояснення можливості термічної ініціації процесу циклоприєднання

Для досліджень у даному напрямку нами були отримані наночастинки золота (середній розмір 13 нм) із щепленими 4-етинілфенільними групами [108]. Дані частинки містилися в розчин 4-азидобензойної кислоти в ацетонітрилі й опромінювалися LED-джерелом світла на довжині хвилі 660 нм при різних температурах (від -35°C до 25°C). При кожній з температур визначалася конверсія вихідних функціональних груп за зникненням характеристичної смуги коливань зв'язку C≡C (2000 см⁻¹) і появою смуги коливань зв'язків триазольного кільця (2235 см⁻¹). Результати проведених досліджень у поєднанні з даними контрольних експериментів з використанням циклооктатетраєна (COT) і TEMPO дозволили запропонувати механізм протікання процесу і явище прискорення плазмон-каталітичної реакції при зниженні температури. Імовірно, реакція проходить через утворення триплетного збудженого стану (підтвердженого з використанням квантово-хімічних розрахунків), час життя якого збільшується при зниженні температури [109].

2 ТЕРМОХІМІЧНІ ЯВИЩА ПРИ ПЛАЗМОННІЙ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

2.1 Плазмон-індукована полімеризація

Однією з найцікавіших і поки ще маловивчених областей плазмон-індукованого каталізу є локалізована й контрольована полімеризація. Даний тип перетворень може відкрити нові методи й підходи до створення функціональних плазмон-активних субстратів.

Першим прикладом, який демонструє, що використання ефекту плазмонного резонансу може призводити до зростання нанометрових плівок полімеру на плазмон-активних субстратах є робота [110], в якій відкрите явище плазмон-індукованої вільно-радикальної полімеризації. В якості субстрату використовувалися колоїдні срібні НЧ розміром 60 нм із максимумом плазмонного резонансу на довжині хвилі 460 нм, нанесені на аміно-функціоналізовану скляну підкладку (рис. 2.1).

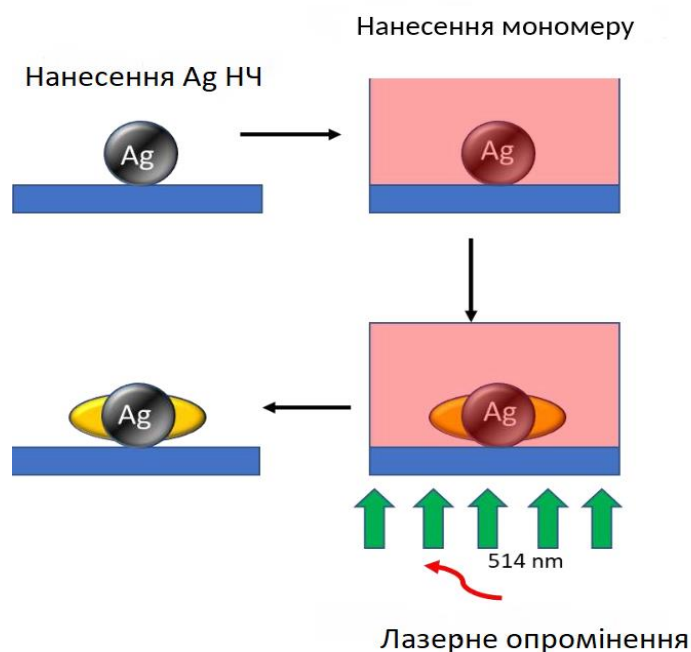


Рисунок 2.1 – Плазмон-індукована вільно-радикальна полімеризація на срібних НЧ

Далі використовувалася трикомпонентна суміш: сенсibilізуючого барвника (Eosin Y), метилдіетаноламіну й тріакрилату пентаеритриту (PETIA). Для опромінення використовувався лазер із довжиною хвилі 514 нм, оскільки вона перекриває як спектр поглинання Eosin Y, так і плазмонний резонанс срібних НЧ.

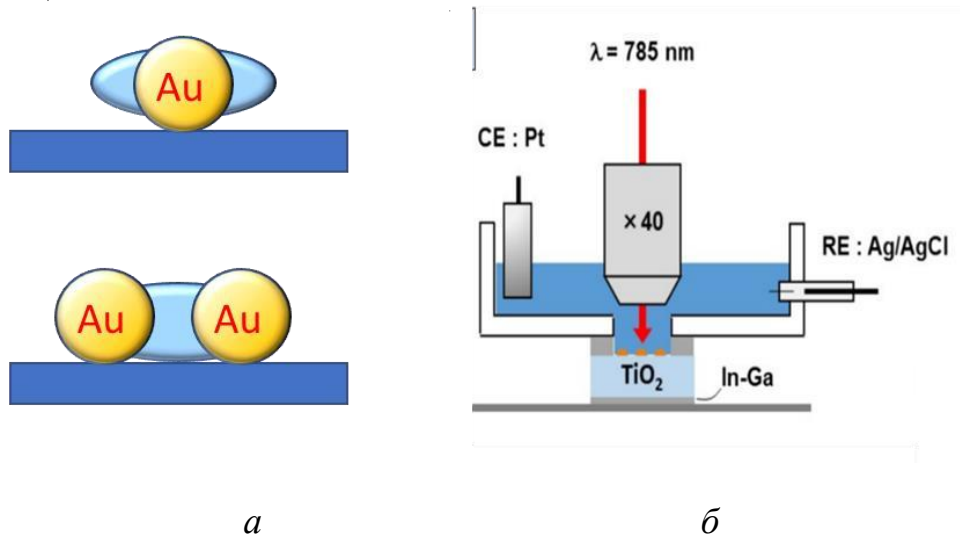
Поверхневий плазмонний резонанс окремих наночастинок срібла використовувався як оптичне джерело для локальної ініціації реакції полімеризації. В якості доказу плазмон-активної природи процесу показано, що полімеризація на срібних НЧ визначається фотохімічними параметрами. Зокрема, виявилось, що хімічна кінетика є специфічною для використовуваної довжини хвилі, яка відповідає максимуму плазмонного резонансу НЧ, а також, що товщина плівки, яка утворюється, строго залежить від часу висвітлення й потужності використовуваного лазера.

Таким чином було доведено можливість зростання плівки полімеру на плазмон-активних НЧ під дією лазерного опромінення, що відкрило шлях до дослідження інших видів плазмон-індукованої полімеризації.

Варто відзначити, що іноді плаزمони можуть впливати на процеси полімеризації без ініціюючого ефекту. Таким прикладом є робота [111] де показано, як поверхневі плазмони впливають на просторово-селективне осадження провідного полімеру пірола на тонкій плівці золотих НЧ, нанесених на електроди з TiO_2 при електрохімічній полімеризації.

Нанесені методом напилювання НЧ золота відпалювалися при 600 °C з метою одержання золотих кластерів розміром 100 нм. Використований композит Au/TiO_2 мав широкий максимум плазмонного резонансу в діапазоні довжин хвиль 600-1000 нм (рис. 2.2).

Полімеризація проводилася в електрохімічній комірці, де субстрат використовувався як робочий електрод, із використанням 10 мм розчину пірола при прикладенні потенціалу у діапазоні -0.9 до +0.5 В. Конфокальний раманівський мікроскоп з довжиною хвилі 785 нм використовувався в якості джерела світла й одночасно для кінетичних досліджень полімеризації.



a - зростання полімеру на золотих НЧ;

б - схематичне зображення установки для плазмон-індукованої полімеризації.

Рисунок 2.2 – Плазмон-індукована полімеризація

Після освітлення на поверхні наночастинок утворювалися плівки поліпіролу, зростання якої фіксувався методами SERS і XPS. Було виявлено, що в залежності від прикладеного потенціалу, варіюється інтенсивність раманівських піків, специфічних для поліпіролу на отриманих субстратах.

За даними АСМ та СЕМ було показано, що у тих випадках, коли полімеризація проходила на ізольованих НЧ, поліпірол утворюється на обох боках НЧ паралельно поляризації лазерного пучка від раманівського спектрометра. У випадку декількох агломератів НЧ, розташованих поруч, зростання полімеру спостерігалось переважно у щілинах між НЧ. Місця зростання полімеру відповідають локалізації електромагнітного поля на золотих НЧ, що доводить важливу роль локалізованого ППР в процесі полімеризації. Результати цього дослідження є експериментальним доказом локалізації активних центрів у плазмон-індукованих фотоелектрохімічних реакціях. Запропонований метод може бути гарним кандидатом для вивчення

процесу переносу електронів у системі плазмон - індукованих хімічних реакцій.

Зовсім недавно було продемонстровано можливість плазмон-індукованої полімеризації різних мономерів на золотих НЧ. Золоті або срібні НЧ наносилися на золоті плівки, попередньо модифіковані тиофенолом, потім зверху були нанесені мономер з наступним опроміненням лазером на довжині хвилі 630 нм із одночасною реєстрацією спектрів.

Встановлено, що в процесі лазерного опромінення золотих НЧ, збуджені гарячі носії мають енергію < 2 eV, яка є недостатньою для прямого запуску полімеризації завдяки переносу енергії електромагнітним полем. Тому було висунуте припущення, що радикальний механізм процесу, реалізується шляхом переносу гарячих електронів для утворення радикальної системи Au-C-C•, яка далі й ініціює зростання полімерного ланцюга за рис. 2.3.

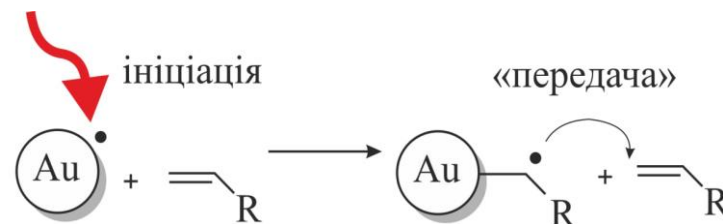


Рисунок 2.3 – Механізм проходження радикальної плазмон-індукованої полімеризації

Варто відзначити, що в роботі [41] використовувалася двокомпонентна система золота підкладка-НЧ для досягнення й використання ефекту локалізованого ППР, що значно обмежує застосовність методу.

Описаний метод дозволяє контролювати й відслідковувати зростання полімеру в реальному часі. Ідеальний контроль над товщиною оболонки полімерного шару, а також просторово дозволеного зростання полімеру був досягнутий шляхом зміни часу освітлення, довжини хвилі й використовуваних мономерів [60,61]. Крім того, було показано, що даний метод є універсальним,

та доведено що саме плазмонний механізм реакції є відповідальним за перенос «гарячих» електронів з поверхні НЧ на молекули мономерів.

В роботі [105] показано, що плазмон-індукована полімеризація здатна не тільки точно контролювати товщину й склад полімерних покриттів, але також регулювати місце розташування й орієнтацію зростання полімеру, на що сильно впливає поляризація лазера й розподіл його інтенсивності навколо НЧ. Описаний метод полімеризації, не тільки відкриває нові можливості в нанотехнологіях для створення функціональних пристроїв, але також відкриває безліч шляхів застосування полімерів на нанорозмірному рівні.

В роботі [106] вперше була показана можливість проведення плазмон-індукованої полімеризації шляхом оборотного приєднання й фрагментування (RAFT) на поверхні золотих періодичних структур (рис. 2.4).

Будь-яке відхилення від оптимальних умов збудження ППР (наприклад, використання протилежної поляризації світла) приводить до зупинки полімеризації або її значній затримці. Ці результати забезпечують основу для проведення подальших експериментів по плазмонному каталізу в цілому й пропонують новий спосіб одержання ультратонких полімерних плівок з певним структурним розміром.

Поверхня золотої ґратки, яка була промодифікована для ковалентного щеплення RAFT агента, була занурена в розчин мономера NIPAm і ініціатора полімеризації азобісізобутиронітрилу з наступним опроміненням світлом з довжиною хвилі, що відповідає максимуму ґратковому плазмонному резонансу.

Реєстрація спектрів SERS і XPS у часі вказують на саме обмежену природу плазмон-індукованого росту полімеру NIPAm, а саме реакція відбувається до певної товщини полімеру й зупиняється, незважаючи на значний надлишок ініціатора полімеризації й мономера в реакційному середовищі.

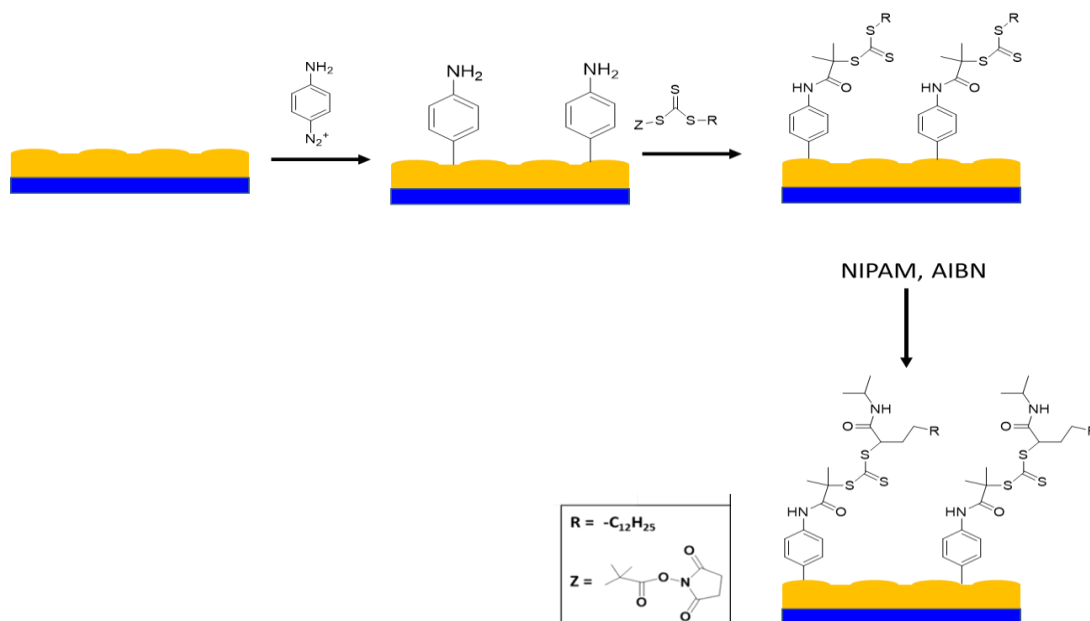


Рисунок 2.4 – Схематичне зображення RAFT-полімеризації NIPAM на плазмонактивній золотій ґратці

2.2 Фізичні принципи плазмонного фотокаталізу

Плазмонний фотокаталіз - це концепція, яка була введена зовсім недавно [113-115], і заснована на ідеї використання ефективного поглинання світла НЧ металів в УФ-видимій області та на використанні їх характерного локалізованого ППР. Останній полягає в резонансному колективному коливанні вільних електронів у відповідь на зовнішнє електромагнітне поле [116] і розпад якого призводить до потенційно корисних ефектів для запуску або посилення каталітичного процесу. Прикладом є реакція епоксидування етилену на плазмонних НЧ Ag, нанесених на Al_2O_3 [117],



У цьому випадку збудження ППР НЧ Ag сприяє розриву специфічного зв'язку в молекулі (такий як зв'язок O-O в цьому конкретному прикладі), що дозволяє запуснути бажану реакцію при нижчій температурі, ніж при традиційному термічному каталізі і в деяких випадках забезпечуючи кращу селективність по відношенню до бажаного продукту. Типовими плазмонними матеріалами є такі метали, як Au, Ag і Cu, але через їхню вартість, хімічну стабільність і дефіцит були запропоновані альтернативні матеріали, такі як Al[118], леговані та нестехіометричні оксиди металів [119,120], і нітриди перехідних металів (TiN, ZrN та HfN) [121-123]. Традиційні каталітичні метали, такі як Rh або Pd, також можуть використовуватися як плазмонні каталізатори, але вони зазвичай демонструють слабкі та широкі плазмонні резонанси через високі оптичні втрати в видимому діапазоні.

Таким чином, їх можна комбінувати з іншими плазмонними металами, утворюючи багатокомпонентні каталізатори, де енергія, зібрана плазмонними НЧ, передається каталізатору, який запускає потрібну хімічну реакцію, що цікавить. Типовими прикладами є так звані антенно-реакторні гібриди [124] або системи ядро-оболонка [125,126].

Зазначимо, що використання плазмонних металів також було запропоновано для поліпшення властивостей широкозонних напівпровідникових фотокаталізаторів або фотоанодів як свого роду сенсibilізаторів видимого світла. Детальне обговорення таких систем можна знайти в [127,128-135].

Каталізатор істотно знижує енергію активації E_a реакції, припускаючи утворення проміжних сполук з реагентами, забезпечуючи альтернативний (швидший) шлях реакції або зміни хімічної рівноваги реакції. Загальний механізм може складатися з декількох проміжних кроків: зниження E_a також є найповільнішим і називається етапом, що визначає швидкість (RDS).

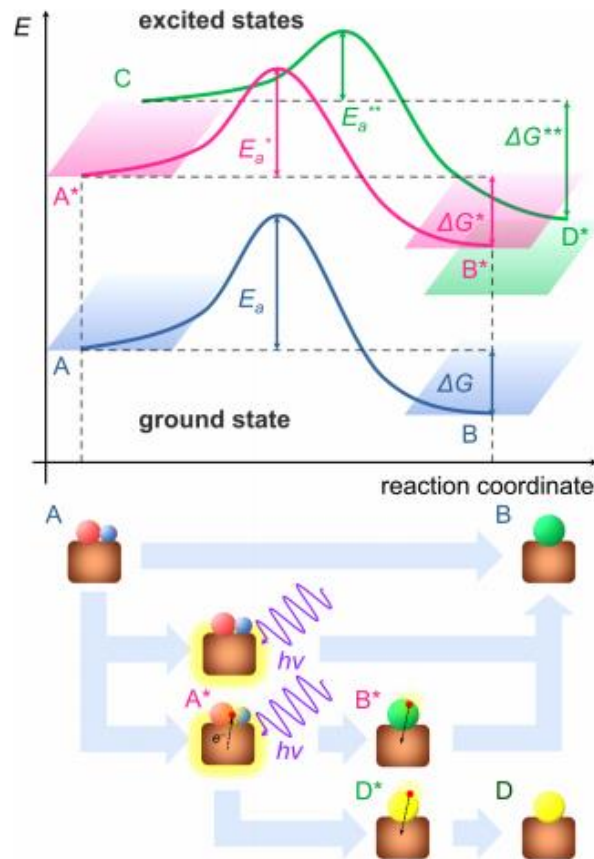


Рисунок 2.5 – Схематичне зображення поверхонь потенційної енергії в основному та збудженому станах для загальної каталітичної реакції на поверхні металу

Рис. 2.5 схематично ілюструє потенційну енергію системи, в якій реагенти в стані А переходять у продукти в стані В, долаючи RDS. Це називається поверхнею потенційної енергії (ППЕ) і зазвичай для простоти представляється у вигляді функції двох важливих геометричних або коливальних параметрів, тобто координати реакції. У традиційному гетерогенному каталізі реактор, що містить каталізатор, зазвичай нагрівають, щоб подолати бар'єр E_a , оскільки швидкість реакції R збільшується з температурою згідно рівнянню Арреніуса

$$R = R_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.1)$$

де R_0 - передекспоненційний фактор, що залежить від реакції, k_B - постійна Больцмана ($1,38 \times 10^{-23}$ Дж.К⁻¹). Нагрів сприяє молекулярним коливанням реагентів та переходам на вищі коливальні рівні в основному електронному стані. Згодом може відбуватися перетворення на продукти.

Рис. 2.5 також представляє можливі додаткові шляхи реакції, що забезпечуються плазмонним фотокаталізатором при опроміненні. У цьому випадку світлова енергія може забезпечити тепло для запуску каталітичної реакції вздовж ППЕ в основному стані, як і у звичайному випадку. Цікавіше, що плазмонна дисипація може порушити електронний перехід з основного стану в збуджений стан системи реагент-каталізатор (A^* в рис. 2.5), тим самим рухаючись новою ППЕ. Такий перехід відбувається при перенесенні електрона (або дірки) при поглинанні фотонів, і він був виявлений на металевих поверхнях монокристалів [136]. Цей механізм називається десорбцією, індукованою електронними переходами (ДІЕП) [137]. Перехідний стан може зазнати каталітичної реакції, досягнувши стану продуктів B^* , подолавши нову енергію активації E_a^* , яка може бути меншою, ніж відповідна E_a в основному стані (як показано на рис. 2.5). Більше того, якщо є кілька можливих шляхів реакції, може бути знайдений різний мінімум потенційної енергії, що призводить до різних продуктів (C^* рис. 2.5). Цей аспект має вирішальне значення, оскільки може забезпечити поліпшену селективність продукту порівняно з традиційним термічним каталізом. Нарешті, продукт у збудженому стані розпадається назад в основний стан шляхом зворотної передачі електрона (або дірки) плазмонному каталізатору (B або D рис. 2.5).

У той час як стратегія управління каталітичною реакцією вздовж ППЕ у збудженому стані недоцільна на монокристалічних металевих поверхнях, оскільки вимагає лазерних імпульсів високої інтенсивності, набагато зручніше збуджувати плазмові НЧ під безперервним хвильовим освітленням, тим самим стимулюючи значну кількість збуджених носіїв заряду при розпаді плазмону [114, 115].

2.3 Загальні співвідношення

Перейдемо тепер до питання про визначення частотної залежності швидкості реакції полімеризації та розмірно-частотної залежності посилення електричних полів в околах наночастинок.

Вираз для температури, що входить до рівняння (2.1), має вигляд

$$T = T_0 + \Delta T, \quad (2.2)$$

де $T_0 = 293 \text{ K}$ – початкова температура реакції, а розігрів за рахунок збудження поверхневих плазмонних резонансів дорівнює

$$\Delta T = \frac{I_0 R}{4\kappa} Q^{\text{abs}}. \quad (2.3)$$

У формулі (2.3) I_0 – інтенсивність падаючого світла; κ – коефіцієнт теплопровідності навколишнього середовища; R – радіус наночастинки, а ефективність поглинання визначається співвідношенням

$$Q^{\text{abs}} = \frac{\omega}{\pi c R^2} \sqrt{\epsilon_m} \text{Im} \alpha, \quad (2.4)$$

де ω і c – частота та швидкість світла;

ϵ_m – діелектрична проникність навколишнього середовища;

α – поляризованість наночастинки.

Як каталізатори будемо розглядати два типи частинок – монометалічні та біметалічні ($A@B$), у яких метал A (ядро) знаходиться в оболонці металу B . Тому всі наступні вирази записуватимемо для зазначених типів наночастинок.

2.3.1 Монометалеві наночастинки

Поляризованість монометалічної наночастки визначається виразом

$$\alpha = R^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}, \quad (2.5)$$

а діелектрична функція в моделі Друде

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}})}, \quad (2.6)$$

де ϵ^∞ - внесок кристалічної решітки в діелектричну функцію; ω_p - плазмонна частота, а ефективна швидкість релаксації може бути записана у вигляді

$$\gamma_{\text{eff}} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s + \gamma_{\text{rad}}. \quad (2.7)$$

У формулі (2.7) $\gamma_{\text{bulk}} = \tau_{\text{bulk}}^{-1} = \text{const}$ – швидкість об'ємної релаксації (τ_{bulk} – час релаксації в 3D-металі), а швидкості поверхневої релаксації та радіаційного згасання визначаються співвідношеннями:

$$\gamma_s = \frac{v_F}{R}; \quad (2.8)$$

$$\gamma_{\text{rad}} = \frac{2}{9} \frac{V}{\sqrt{\epsilon_m}} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \frac{v_F}{R}, \quad (2.9)$$

де v_F - ферміївська швидкість електронів; \mathcal{L} - ефективний параметр, що описує ступінь втрати когерентності при розсіюванні електрона на поверхні; $V = 4\pi R^3/3$ - об'єм наночастинки.

Підсилення поля в околі наночастинки визначається виразом

$$\mathcal{L}(\omega, r) = \left| 1 + 2\tilde{\alpha} \left(\frac{R}{r} \right)^3 \right|^2, \quad (2.10)$$

де $\tilde{\alpha} = \alpha/R^3$ - безрозмірна поляризованість; r - відстань від частинки до точки спостереження.

2.3.2 Біметалеві наночастинки

Розглянемо тепер біметалеву сферу загальним радіусом R . Ядро радіусом R_c вкрито оболонкою товщиною $t = R - R_c$ (рис. 2.6).

У цьому випадку вираз для частотної залежності поляризованості має вигляд

$$\alpha_{\text{@}} = R^3 \frac{(\epsilon_s - \epsilon_m)(2\epsilon_s + \epsilon_c) - \beta_c(\epsilon_s - \epsilon_c)(2\epsilon_s + \epsilon_m)}{(\epsilon_s + 2\epsilon_m)(2\epsilon_s + \epsilon_c) - 2\beta_c(\epsilon_s - \epsilon_c)(\epsilon_s - \epsilon_m)}, \quad (2.11)$$

де $\beta_c = (R_c/R)^3$ - об'ємний вміст матеріалу ядра в частинці, R_c - радіус її ядра, а діелектричні функції матеріалів ядра та оболонки визначаються співвідношеннями

$$\epsilon_{c(s)}(\omega) = \epsilon_{c(s)}^{\infty} - \frac{\omega_{p,c(s)}^2}{\omega(\omega + i\gamma_{@}^{\text{eff}})}. \quad (2.12)$$

де $\epsilon_{c(s)}^{\infty}$ - вклади кристалічних ґраток матеріалів ядра та оболонки в діелектричні функції; $\omega_{p,c(s)}$ - відповідні плазмові частоти, а ефективна швидкість релаксації має вигляд [37]:

$$\gamma_{@}^{\text{eff}} = \gamma_{@}^{\text{bulk}} + \gamma_{@}^{\text{s}} + \gamma_{@}^{\text{rad}}, \quad (2.13)$$

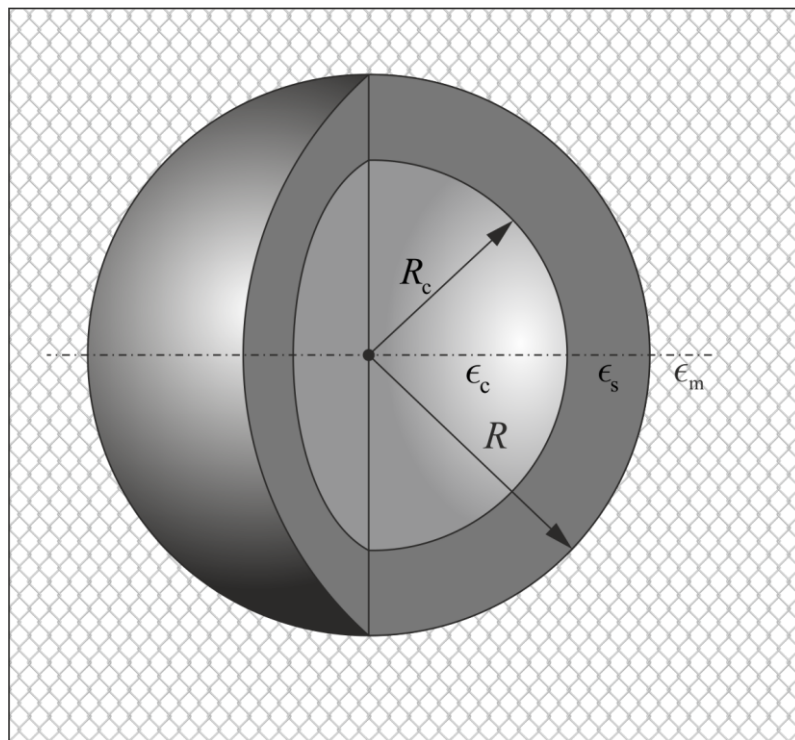


Рисунок 2.6 – Біметалева наночастинка у діелектричному середовищі

Плазмонні збудження можуть загасати безвипромінювально, передаючи енергію ґратці, або випромінювально. Починаючи з великих частинок, при зменшенні їх розмірів, крім розсіяння електронів на фононах, домішках та інших дефектах, необхідно враховувати радіаційне випромінювання електронів, а у випадку, коли характерні розміри стають менше за довжину вільного

пробігу електронів в об'ємі, необхідно враховувати також розсіяння на поверхні частинки.

Умовою рівноправного врахування γ^{surf} і γ^{rad} для монометалевих частинок є нерівність $\ell^{\text{bulk}} > 2R$ для довжини вільного пробігу електронів в об'ємі (ℓ^{bulk} оцінюється як $\ell^{\text{bulk}} = v_F \gamma^{\text{bulk}}$). При виконанні умови $\ell^{\text{bulk}} < 2R$ роль радіаційного загасання стає домінуючою.

У випадку біметалевих частинок аналогічні нерівності

$$\ell_c^{\text{bulk}} > 2R_c, \quad \ell_s^{\text{bulk}} > 2t, \quad (2.14)$$

$$\ell_c^{\text{bulk}} \leq 2R_c, \quad \ell_s^{\text{bulk}} \leq 2t \quad (2.15)$$

поширюватимемо на металеві області ядра й оболонки.

Як виявилось, при збереженні стилю розрахунків швидкості релаксації для композитної металевої частинки, виникли принципові труднощі. Якщо для розрахунку γ^{surf} монометалевої частинки достатньо було знайти середню довжину вільного пробігу $\langle \ell \rangle_R$, то для мультиметалевої частинки слід вже розраховувати середню швидкість $\langle \gamma_{\text{@}}^{\text{surf}} \rangle_R$. Це є наслідком того, що деякі траєкторії електронів перетинають області різних металів (рис. 2.7).

Таке ж зауваження відноситься і до решти компонентів ефективної швидкості релаксації. Тепер і для них необхідно визначенні траєкторії з урахуванням параметрів металів, через які вони проходять. Це можна зробити лише тоді, коли початок і кінець класичної траєкторії знаходиться на поверхні. Таким чином всі компоненти часу в

$$\gamma_{\text{@}}^{\text{eff}} + \langle \gamma_{\text{@}}^{\text{bulk}} \rangle_R + \langle \gamma_{\text{@}}^{\text{surf}} \rangle_R + \langle \gamma_{\text{@}}^{\text{rad}} \rangle_R \quad (2.16)$$

записуються у вигляді усереднених величин.

Доданки в (2.16) є свого роду ”перехресними“ і створюють ефект ”внутрішнього перемішування“ діелектричних функцій ϵ_c і ϵ_s . Їх неможна віднести цілком або до ядру або до оболонки.

Для благородних металів за кімнатної температури ($\ell^{\text{bulk}} = 10 - 100$ нм, довжина хвилі де Бройля електронів $\sim 0,3$ нм) істотними виявляються нерівності поверхні атомного масштабу. У зв'язку з цим вважатимемо, що розсіяння електронів на поверхні біметалевої сферичної частинки є дифузним. Умовою застосування класичного підходу до опису розсіяння є нерівність $\hbar\omega \ll \epsilon_F$.

Вираз для ймовірності розсіяння електронів за всіма напрямками, під кутами, які лежать в інтервалі між $(\theta, \theta + d\theta)$ і $(\varphi, \varphi + d\varphi)$ по відношенню до дотичної площини сфери (рис. 2.7), має вигляд

$$dW = W_0 \cos \theta d\theta d\varphi,$$

$$\theta \in (0, \pi/2), \varphi \in (0, 2\pi).$$

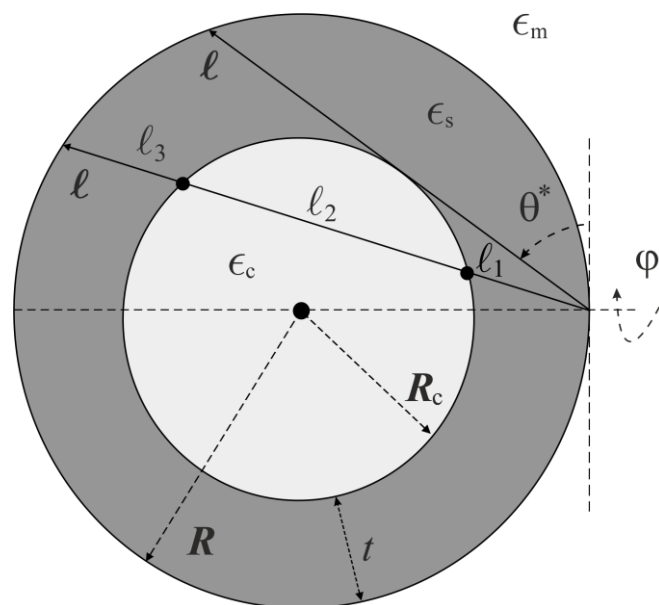


Рисунок 2.7 – До розрахунку часів релаксації

Фактично мова йде про усереднення вектора (довжини вільного пробігу) ℓ за всіма напрямками. Для "докритичних" кутів $\theta \leq \theta^*$, де $\cos \theta^* = R_c / R$, електрон розсіюється в металі оболонки, а для $\theta > \theta^*$ - розсіюється в обох металах. У цьому випадку запишемо ℓ у вигляді суми колінеарних векторів $\ell = \ell_1 + \ell_2 + \ell_3$ і середнє суми дорівнюватиме сумі середніх.

При перетворенні вектора до вигляду $\frac{\ell_1}{v_{F,s}} + \frac{\ell_2}{v_{F,c}} + \frac{\ell_3}{v_{F,s}}$ його напрямок не

змінюється (розсіянням на межі металів нехтуємо), а зміниться лише довжина (тепер вже розмірності часу), тому усереднення за напрямками проводиться аналогічно.

Зворотня середня швидкість поверхневої релаксації на поверхні визначається як

$$\langle \gamma_{@}^{\text{surf}} \rangle_R^{-1} = \frac{\int \tau_{@}^{\text{surf}} dW}{\int dW}. \quad (2.17)$$

Тоді

$$\langle \gamma_{@}^{\text{surf}} \rangle_R^{-1} = \int_0^{\theta^*} \frac{2R \sin \theta}{v_{F,s}} \cos \theta d\theta + \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{\ell_1}{v_{F,s}} + \frac{\ell_2}{v_{F,c}} + \frac{\ell_3}{v_{F,s}} \right) \cos \theta d\theta. \quad (2.18)$$

Розв'язуючи геометричну задачу, маємо квадратне рівняння $\ell_1^2 = R_c^2 - R^2 + 2\ell_1 R \sin \theta$, розв'язком якого є

$$\ell_1 = R \sin \theta - \sqrt{R_c^2 - R^2 \cos^2 \theta},$$

а також

$$l_2 = \frac{R^2 - R_c^2 - l_1^2}{l_1}, \quad l_3 = 2R \sin \theta - l_2 - l_1.$$

Граничні переходи, що перетворюють біметалеву частинку на дві різних монометалевих частинки, простіше зробити на цьому етапі.

Вважаючи $R_c, \beta_c \rightarrow 0$, маємо в (2.18) $\theta^* \rightarrow \pi/2$, $\frac{l_2}{v_{F,c}} \rightarrow 0$ і в результаті

$$\langle \gamma_{@}^{\text{surf}} \rangle_R \rightarrow \frac{v_{F,c}}{R}. \quad (2.19)$$

Розраховуючи інтеграли в (2.18) з урахуванням виразів для l_1, l_2 і l_3 , матимемо

$$\left\langle \frac{l_R}{v_F} \right\rangle = \int_0^{\theta^*} \frac{2R \sin \theta}{v_F^s} \cos \theta d\theta + \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{l_1}{v_F^s} + \frac{l_2}{f_F^c} + \frac{l_3}{v_F^s} \right) \cos \theta d\theta = I_1 + I_2 + I_3 + I_4,$$

де

$$\cos \theta^* = \frac{R_c}{R}, \quad \theta^* = \arccos \left(\frac{R_c}{R} \right).$$

Розраховуючи інтеграли, отримаємо

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{2R}{v_F^s} \int_0^{\theta^*} \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{2R}{v_F^s} \int_0^{\theta^*} \sin \theta d(\sin \theta) = \frac{R}{v_F^s} \sin^2 \theta \Big|_0^{\theta^*} = \\ &= \frac{R}{v_F^s} \sin^2 \theta^* = \frac{R}{v_F^s} \left(1 - \cos^2 \theta^* \right) = \frac{R}{v_F^s} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right). \end{aligned}$$

Тоді

$$l_1 = R \sin \theta - \sqrt{R_c^2 - R^2 \cos^2 \theta};$$

$$l_1^2 - l_1 R \sin \theta - R_c^2 + R^2 = 0,$$

звідки

$$\begin{aligned} l_{1,2} &= \frac{2R \sin \theta \pm \sqrt{4R^2 \sin^2 \theta - 4(R^2 - R_c^2)}}{2} = R \sin \theta - \sqrt{R^2 \sin^2 \theta - R^2 + R_c^2} = \\ &= R \sin \theta - \sqrt{R_c^2 - R^2 \cos^2 \theta}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} \frac{l_1}{v_F^s} \cos \theta d\theta = \frac{R}{v_F^s} \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta - \frac{1}{v_F^s} \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{R_c^2 - R^2 \cos^2 \theta} \cos \theta d\theta = \\ &= \frac{R}{2v_F^s} \sin^2 \theta \Big|_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} - \frac{R}{v_F^s} \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{\sin^2 \theta - 1 + \frac{R_c^2}{R^2}} d(\sin \theta) = \frac{R(1 - \sin^2 \theta^*)}{2v_F^s} - \\ &- \frac{R}{v_F^s} \int_{\sin \theta^*}^1 \sqrt{x^2 - 1 + \frac{R_c^2}{R^2}} dx = \frac{R}{2v_F^s} \frac{R_c^2}{R^2} - \frac{R}{v_F^s} I_2^*. \end{aligned}$$

$$I_2^* = \int_{\sin \theta^*}^1 \sqrt{x^2 - \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2}\right)} dx = \int_{\sin \theta^*}^1 \sqrt{x^2 - \sin^2 \theta^*} dx.$$

Використовуючи формулу для інтегрування

$$\int x^n z_k^m dx = \frac{x^{n+1} z_k^m}{km + n + 1} + \frac{amk}{km + n + 1} \int x^n z_k^{m-1} dx,$$

де

$$z_k = a + bx^k; \quad n = 0, \quad k = 2, \quad m = \frac{1}{2}, \quad b = 1, \quad a = -\sin^2 \theta^*, \quad m - 1 = -\frac{1}{2}.$$

Обчислюємо визначений інтеграл,

$$\begin{aligned}
 \int_{\sin \theta^*}^1 \sqrt{x^2 - \sin^2 \theta^*} dx &= \frac{x^{0+1} z_2^{\frac{1}{2}}}{2 \frac{1}{2} + 0 + 1} - \frac{2 \frac{1}{2} \sin^2 \theta^*}{2 \frac{1}{2} + 0 + 1 \sin \theta^*} \int_{\sin \theta^*}^1 x^0 z_2^{-\frac{1}{2}} dx = \\
 &= \frac{1}{2} x \sqrt{x^2 - \sin^2 \theta^*} \Big|_{\sin \theta^*}^1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta^* \int_{\sin \theta^*}^1 \frac{dx}{\sqrt{x^2 - \sin^2 \theta^*}} = \frac{1}{2} \cos \theta^* - \\
 &- \frac{1}{2} \sin^2 \theta^* \ln \left| x + \sqrt{x^2 - \sin^2 \theta^*} \right| \Big|_{\sin \theta^*}^1 = \frac{1}{2} \frac{R_c}{R} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \times \\
 &\times \left[\ln \left(1 + \cos \theta^* \right) - \ln \sin \theta^* \right] = \frac{1}{2} \left\{ \frac{R_c}{R} - \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \left[\ln \left(1 + \frac{R_c}{R} \right) - \right. \right. \\
 &\left. \left. - \ln \sqrt{1 - \frac{R_c^2}{R^2}} \right] \right\} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{R_c}{R} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \ln \frac{1 + \frac{R_c}{R}}{1 - \frac{R_c}{R}} \right\}.
 \end{aligned}$$

Отже

$$I_2 = \frac{R}{2v_F^s} \frac{R_c^2}{R^2} - \frac{R}{2v_F^s} \left\{ \frac{R_c}{R} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \ln \frac{1 + \frac{R_c}{R}}{1 - \frac{R_c}{R}} \right\},$$

або

$$\begin{aligned}
 I_2 &= \frac{R^2 - R_c^2 - l_1^2}{l_1} = \frac{R^2 - R_c^2 - \left(R \sin \theta - \sqrt{R_c^2 - R^2 + R^2 \sin^2 \theta} \right)^2}{R \sin \theta - \sqrt{R_c^2 - R^2 + R^2 \sin^2 \theta}} = \\
 &= R \left\{ \frac{\sin^2 \theta^*}{\sin \theta - \sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta^*}} - \sin \theta + \sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta^*} \right\}.
 \end{aligned}$$

$$I_3 = \frac{R}{v_F^c} \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \frac{\sin^2 \theta^*}{\sin \theta - \sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta^*}} - \sin \theta + \sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta^*} \right\} \cos \theta d\theta =$$

$$= \frac{R}{v_F^c} \left(I_3^{(1)} + I_3^{(2)} + I_3^{(3)} \right);$$

$$I_3^{(2)} = - \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta = - \frac{1}{2} \sin^2 \theta \Big|_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} = - \frac{1}{2} (1 - \sin^2 \theta^*) = - \frac{1}{2} \cos^2 \theta^* = - \frac{1}{2} \frac{R_c^2}{R^2};$$

$$\begin{aligned} I_3^{(3)} &= \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta^*} \cos \theta d\theta = \int_{\sin \theta^*}^1 \sqrt{x^2 - \sin^2 \theta^*} dx = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{R_c}{R} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \ln \frac{1 + \frac{R_c}{R}}{1 - \frac{R_c}{R}} \right\}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_3^{(1)} &= \sin^2 \theta^* \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos \theta d\theta}{\sin \theta - \sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta^*}} = \sin^2 \theta^* \int_{\sin \theta^*}^1 \frac{dx}{x - \sqrt{x^2 - \sin^2 \theta^*}} = \\ &= \left\| y = \frac{x}{\sin \theta^*}; x = y \sin \theta^* \right\| = \sin^2 \theta^* \int_1^{\frac{1}{\sin \theta^*}} \frac{dy}{y - \sqrt{y^2 - 1}} = \\ &= \sin^2 \theta^* \int_1^{\frac{1}{\sin \theta^*}} \frac{y + \sqrt{y^2 - 1}}{y^2 - (y^2 - 1)} dy = \sin^2 \theta^* \int_1^{\frac{1}{\sin \theta^*}} (y + \sqrt{y^2 - 1}) dy = \\ &= \frac{1}{2} \sin^2 \theta^* y^2 \Big|_1^{\frac{1}{\sin \theta^*}} + \sin^2 \theta^* \int_1^{\frac{1}{\sin \theta^*}} \sqrt{y^2 - 1} dy = \frac{1}{2} \cos^2 \theta^* + \\ &+ \sin^2 \theta^* \int_1^{\frac{1}{\sin \theta^*}} \sqrt{y^2 - 1} dy = \frac{1}{2} \frac{R_c^2}{R^2} + \int_{\sin \theta^*}^1 \sqrt{x^2 - \sin^2 \theta^*} dx = \frac{1}{2} \frac{R_c}{R^2} + \\ &+ \frac{1}{2} \left\{ \frac{R_c}{R} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \ln \frac{1 + \frac{R_c}{R}}{1 - \frac{R_c}{R}} \right\}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_3 &= \frac{R}{v_F^c} \left\{ -\frac{1}{2} \frac{R_c^2}{R} + \frac{1}{2} \left[\frac{R_c}{R} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \ln \frac{1 + \frac{R_c}{R}}{1 - \frac{R_c}{R}} \right] + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{R_c^2}{R^2} + \frac{1}{2} \left[\frac{R_c}{R} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \ln \frac{1 + \frac{R_c}{R}}{1 - \frac{R_c}{R}} \right] \right\} = \\
&= \frac{R}{v_F^c} \left[\frac{R_c}{R} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \ln \frac{1 + \frac{R_c}{R}}{1 - \frac{R_c}{R}} \right].
\end{aligned}$$

Тоді одержуємо

$$l_3 = 2R \sin \theta - l_2 - l_1;$$

$$\begin{aligned}
I_4 &= \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} \frac{l_3(\theta)}{v_F^s} \cos \theta d\theta = \frac{1}{v_F^s} \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} (2R \sin \theta - l_2 - l_1) \cos \theta d\theta = \\
&= \frac{2R}{v_F^s} \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta - \frac{R}{v_F^s} \left[\frac{R_c}{R} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \ln \frac{1 + \frac{R_c}{R}}{1 - \frac{R_c}{R}} \right] - \\
&\quad - \frac{R}{2v_F^s} \frac{R_c^2}{R^2} + \frac{R}{2v_F^s} \left[\frac{R_c}{R} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \ln \frac{1 + \frac{R_c}{R}}{1 - \frac{R_c}{R}} \right] = \\
&= \frac{R}{2v_F^s} \frac{R_c^2}{R^2} - \frac{R}{2v_F^s} \left[\frac{R_c}{R} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \ln \frac{1 + \frac{R_c}{R}}{1 - \frac{R_c}{R}} \right]
\end{aligned}$$

Таким чином, остаточно матимемо

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{l_R}{v_F} \right\rangle &= \frac{R}{v_F^s} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) + \frac{R}{2v_F^s} \frac{R_c^2}{R^2} - \frac{R}{2v_F^2} \left[\frac{R_c}{R} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \ln \frac{1 + \frac{R_c}{R}}{1 - \frac{R_c}{R}} \right] + \\
&+ \frac{R}{v_F^c} \left[\frac{R_c}{R} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \ln \frac{1 + \frac{R_c}{R}}{1 - \frac{R_c}{R}} \right] + \frac{R}{2v_F^s} \frac{R_c^2}{R^2} - \\
&- \frac{R}{v_F^s} \left[\frac{R_c}{R} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \ln \frac{1 + \frac{R_c}{R}}{1 - \frac{R_c}{R}} \right] = \\
&= \frac{R}{v_F^s} + R \left(\frac{1}{v_F^c} - \frac{1}{v_F^s} \right) \left[\frac{R_c}{R} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_c^2}{R^2} \right) \ln \frac{1 + \frac{R_c}{R}}{1 - \frac{R_c}{R}} \right],
\end{aligned}$$

або

$$\left\langle \gamma_{@}^{\text{surf}} \right\rangle_R = \mathcal{S} \frac{v_{F,c}}{R},$$

де вираз для \mathcal{S} матиме вигляд

$$\mathcal{S} = \left\{ 1 + \left(\frac{v_{F,s}}{v_{F,c}} - 1 \right) \left[\beta_c^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{2} \left(1 - \beta_c^{\frac{2}{3}} \right) \ln \left(\frac{1 - \beta_c^{\frac{1}{3}}}{1 + \beta_c^{\frac{1}{3}}} \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (2.20)$$

Зворотня швидкість радіаційного загасання

$$\left\langle \gamma_{@}^{\text{rad}} \right\rangle_R^{-1} = \frac{9}{2} c^3 \sqrt{\epsilon_m} \left\langle \mathcal{P} \gamma^{\text{rad}} \right\rangle_R, \quad \mathcal{P} = \frac{1}{\omega_p^3 V}. \quad (2.21)$$

1. Випадок (2.15).

$$\begin{aligned}
\langle \gamma_{@}^{\text{rad}} \rangle_{\text{R}}^{-1} &= \frac{9}{2} c^3 \sqrt{\epsilon_{\text{m}}} \left[\int_0^{\theta^*} \mathcal{B}_s \tau_s^{\text{bulk}} \cos \theta d\theta + \int_0^{\frac{\pi}{2}} (2 \mathcal{B}_s \tau_s^{\text{bulk}} + \mathcal{B}_c \tau_c^{\text{bulk}}) \cos \theta d\theta \right] = \\
&= \frac{9}{2} c^3 \sqrt{\epsilon_{\text{m}}} \left[(2 - \sqrt{1 - \beta_c^{2/3}}) \mathcal{B}_s \tau_s^{\text{bulk}} + (1 - \sqrt{1 - \beta_c^{2/3}}) \mathcal{B}_c \tau_c^{\text{bulk}} \right] = \\
&= \frac{9}{2} c^3 \sqrt{\epsilon_{\text{m}}} \left[\frac{(2 - \sqrt{1 - \beta_c^{2/3}}) \tau_s^{\text{bulk}}}{\frac{4\pi}{3} (1 - \beta_c) R^3 \omega_{bp,s}^3} + \frac{(1 - \sqrt{1 - \beta_c^{2/3}}) \tau_c^{\text{bulk}}}{\frac{4\pi}{3} \beta_c R^3 \omega_{bp,c}^3} \right].
\end{aligned}$$

Нехай $V_0 \equiv \frac{4\pi}{3} R^3$, тоді

$$\langle \gamma_{@}^{\text{rad}} \rangle_{\text{R}}^{-1} = \frac{9}{2} c^3 \frac{\sqrt{\epsilon_{\text{m}}}}{V} \left[\frac{(2 - \sqrt{1 - \beta_c^{2/3}}) \tau_s^{\text{bulk}}}{(1 - \beta_c) \omega_{bp,s}^3} + \frac{(1 - \sqrt{1 - \beta_c^{2/3}}) \tau_c^{\text{bulk}}}{\beta_c \omega_{bp,c}^3} \right]. \quad (2.22)$$

2. Випадок (2.14)

$$\begin{aligned}
\langle \gamma_{@}^{\text{rad}} \rangle_{\text{R}}^{-1} &= \frac{9}{2} c^3 \sqrt{\epsilon_{\text{m}}} \left[\int_0^{\theta^*} B_s \frac{2R \sin \theta}{v_{\text{F},s}} \cos \theta d\theta + \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} \left(\mathcal{B}_s \frac{l_1}{v_{\text{F},s}} + \mathcal{B}_c \frac{l_2}{v_{\text{F},c}} + \mathcal{B}_s \frac{l_3}{v_{\text{F},s}} \right) \cos \theta d\theta \right] = \\
&= \frac{9}{2} c^3 \sqrt{\epsilon_{\text{m}}} [\mathcal{A}_s I_1 + \mathcal{A}_s I_2 + \mathcal{A}_c I_3 + \mathcal{A}_s I_4],
\end{aligned}$$

де

$$I_1 = \frac{R}{v_{\text{F},s}} (1 - \beta_c^{2/3}); \quad \mathcal{A}_s I_1 = \frac{R}{V_0 v_{\text{F},s}} \frac{1 - \beta_c^{2/3}}{(1 - \beta_c) \omega_{bp,s}^3};$$

$$I_2 = \frac{R}{2v_{F,s}} \beta_c^{2/3} - \frac{R}{2v_{F,s}} \left\{ \beta_c^{1/3} - \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}} \right\} =$$

$$= \frac{R}{2v_{F,s}} \left\{ \beta_c^{2/3} - \beta_c^{1/3} + \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}} \right\}$$

$$\mathcal{B}_2 I_2 = \frac{R}{2V_0 v_{F,s} \omega_{bp,s}^3} \frac{\beta_c^{2/3} - \beta_c^{1/3} + \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}}}{1 - \beta_c};$$

$$I_3 = \frac{R}{v_{F,c}} \left[\beta_c^{1/3} - \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}} \right];$$

$$\mathcal{B}_c I_3 = \frac{R}{V_0 v_{F,c} \omega_{bp,c}^3} \frac{\beta_c^{1/3} - \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}}}{\beta_c};$$

$$I_4 = \frac{R}{2v_{F,s}} \beta_c^{2/3} - \frac{R}{2v_{F,s}} \left[\beta_c^{1/3} - \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}} \right] =$$

$$= \frac{R}{2v_{F,s}} \left[\beta_c^{2/3} - \beta_c^{1/3} + \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}} \right];$$

$$\mathcal{B}_4 I_4 = \frac{R}{2V_0 v_{F,s} \omega_{bp,s}^3} \frac{\beta_c^{2/3} - \beta_c^{1/3} + \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}}}{1 - \beta_c}.$$

Таким чином, остаточно матимемо

$$\begin{aligned}
\langle \gamma_{@}^{\text{rad}} \rangle_{\text{R}}^{-1} &= \frac{9}{2} c^3 \frac{\sqrt{\epsilon_{\text{m}}}}{V_0} \frac{R}{v_{\text{F},s}} \times \\
&\times \left[\frac{1 - \beta_c^{2/3}}{(1 - \beta_c) \omega_{bp,s}^3} + \frac{\beta_c^{2/3} - \beta_c^{1/3} + \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}}}{(1 - \beta_c) \omega_{bp,s}^3} + \right. \\
&\left. + \frac{v_{\text{F},s}}{v_{\text{F},c}} \frac{\beta_c^{1/3} - \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}}}{\beta_c \omega_{bp,c}^3} \right] = \\
&= \frac{9}{2} c^3 \frac{\sqrt{\epsilon_{\text{m}}}}{V_0} \frac{R}{v_{\text{F},s}} \left[\frac{1 - \beta_c^{1/3} + \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}}}{(1 - \beta_c) \omega_{bp,s}^3} + \right. \\
&\left. + \frac{v_{\text{F},s}}{v_{\text{F},c}} \frac{\beta_c^{1/3} - \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}}}{\beta_c \omega_{bp,c}^3} \right] = \frac{9}{2} \frac{\sqrt{\epsilon_{\text{m}}}}{V_0} \frac{R}{v_{\text{F},s}} \left(\frac{c}{\omega_{bp,s}} \right)^3 \times \\
&\times \left[\frac{1 - \beta_c^{1/3} + \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}}}{1 - \beta_c} + \right. \\
&\left. + \frac{v_{\text{F},s}}{v_{\text{F},c}} \left(\frac{\omega_{bp,s}}{\omega_{bp,c}} \right) \frac{\beta_c^{1/3} - \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}}}{\beta_c} \right],
\end{aligned}$$

або

$$\begin{aligned}
\langle \gamma_{@}^{\text{rad}} \rangle_{\text{R}} = & \frac{9}{2} \frac{\sqrt{\epsilon_{\text{m}}}}{V_0} \frac{R}{v_{\text{F},s}} \left(\frac{c}{\omega_{bp,s}} \right)^3 \left[\frac{1 - \beta_c^{1/3} + \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}}}{1 - \beta_c} + \right. \\
& \left. + \frac{v_{\text{F},s}}{v_{\text{F},c}} \left(\frac{\omega_{bp,s}}{\omega_{bp,c}} \right) \frac{\beta_c^{1/3} - \frac{1}{2}(1 - \beta_c^{2/3}) \ln \frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}}}{\beta_c} \right].
\end{aligned} \tag{2.23}$$

Зберігаючи стиль розрахунків у дифузному наближенні, запишемо для зворотнього об'ємного загасання

$$\begin{aligned}
\langle \gamma_{@}^{\text{bulk}} \rangle^{-1} = & \int_0^{\theta^*} \tau_s^{\text{bulk}} \cos \theta d\theta + \int_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} (2\tau_s^{\text{bulk}} + \tau_c^{\text{bulk}}) \cos \theta d\theta = \tau_s^{\text{bulk}} \sin \theta \Big|_0^{\theta^*} + \\
& + (2\tau_s^{\text{bulk}} + \tau_c^{\text{bulk}}) \sin \theta \Big|_{\theta^*}^{\frac{\pi}{2}} = \tau_s^{\text{bulk}} \sin \theta^* + (2\tau_s^{\text{bulk}} + \tau_c^{\text{bulk}}) \times \\
& \times (1 - \sin \theta^*) = 2\tau_s^{\text{bulk}} + \tau_c^{\text{bulk}} - (\tau_s^{\text{bulk}} + \tau_c^{\text{bulk}}) \sin \theta^*.
\end{aligned}$$

Оскільки $\cos \theta^* = \frac{R_c}{R}$, то

$$\theta^* = \arccos\left(\frac{R_c}{R}\right), \quad \text{а} \quad \frac{R_c}{R} = \beta_c^{1/3}, \quad \text{і} \quad \sin \theta^* = \sqrt{1 - \cos^2 \theta^*} = \sqrt{1 - \beta_c^{2/3}}.$$

Тому

$$\begin{aligned}
\langle \gamma_{@}^{\text{bulk}} \rangle = & 2\tau_s^{\text{bulk}} + \tau_c^{\text{bulk}} - (\tau_s^{\text{bulk}} + \tau_c^{\text{bulk}}) \sqrt{1 - \beta_c^{2/3}} = \\
= & (2\sqrt{1 - \beta_c^{2/3}}) \tau_s^{\text{bulk}} + (1 - \sqrt{1 - \beta_c^{2/3}}) \tau_c^{\text{bulk}}.
\end{aligned} \tag{2.24}$$

де τ_c^{bulk} і τ_s^{bulk} – сталі часи об'ємної релаксації електронів в металах ядра та оболонки.

Вираз для посилення поля в околі біметалічної наночастинки можна подати у вигляді

$$\mathcal{E}_@(\omega, r) = \left| 1 + 2\tilde{\alpha}_@ \left(\frac{R}{r} \right)^3 \right|^2, \quad (2.25)$$

де $\tilde{\alpha}_@ = \alpha_@ / R^3$ - безрозмірна поляризованість.

2.4 Результати розрахунків та їх обговорення

Розрахунки частотних залежностей поляризованості, підсилення, розігріву та швидкості реакцій полімеризації проводилися для випадків монометалічних та біметалічних наночастинок, що знаходяться в середовищі з $\epsilon_m = 2.3$ і використовуваних як каталізаторів зазначених вище реакцій. Параметри металів, необхідних розрахунків, наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Параметри металів

Метал	Параметр			
	r_s / a_0	ϵ^∞	m^* / m_e	$\tau_{\text{bulk}}, \text{фс}$
Au	3.01	9.84	0.99	29
Ag	3.02	3.70	0.96	40

На рис. 2.5 представлено частотні залежності дійсної та уявної частин, а також модуля поляризованості наночастинок Au. Результати розрахунків свідчать про те, що положення $\min \{ \text{Re} \alpha(\omega) \}$ і $\max \{ \text{Re}(\text{Im}) \alpha(\omega) \}$ (рис. 2.5, а, б) не залежать від радіусу наночастинки, у той час як абсолютні значення

екстремумів дійсної, уявної частин і модуля поляризованості (рис. 2.5, б) істотно зростають із збільшенням радіусу наночастинки.

Криві частотних залежностей підсилення для наночастинок Au і Ag з радіусом $R = 30 \text{ nm}$ у точках на відносній відстані $R/r = 0.4; 0.6; 0.8; 1.0$ зображено на рис. 2.6. Спектральне положення $\max\{\mathcal{E}(\omega)\}$ відповідає частоті поверхневого плазмонного резонансу для наночастинок певного радіусу та матеріалу, а значення $\max\{\mathcal{E}(\omega)\}$ зменшується з видаленням від поверхні наночастинки.

Частотні залежності розігріву в околі наночастинок Au і Ag різного радіусу показано на рис. 2.7. Зазначимо, що $\max\{\Delta T(\omega)\}$ так само як і $\max\{\mathcal{E}(\omega)\}$, досягаються на частотах поверхневого плазмонного резонансу, причому, чим більше радіус наночастинки, тим більшим буде перегрів в її околі.

Аналіз частотних залежностей відносних швидкостей реакцій, каталізаторами яких можуть виступати наночастинки Au та Ag різного радіусу (рис. 2.8) показує, що найбільш доцільним є використання відносно великих наночастинок Ag, в околах яких досягається найбільша швидкість реакції.

На рис. 2.9 представлені частотні залежності дійсної та уявної частин, а також модуля поляризованості наночастинок Au@Ag різного радіусу. Слід зазначити, що на відміну від монометалевих наночастинок криві $\text{Im}\alpha_{@}(\omega)$ мають два максимуми, що відповідає числу металів у частинці.

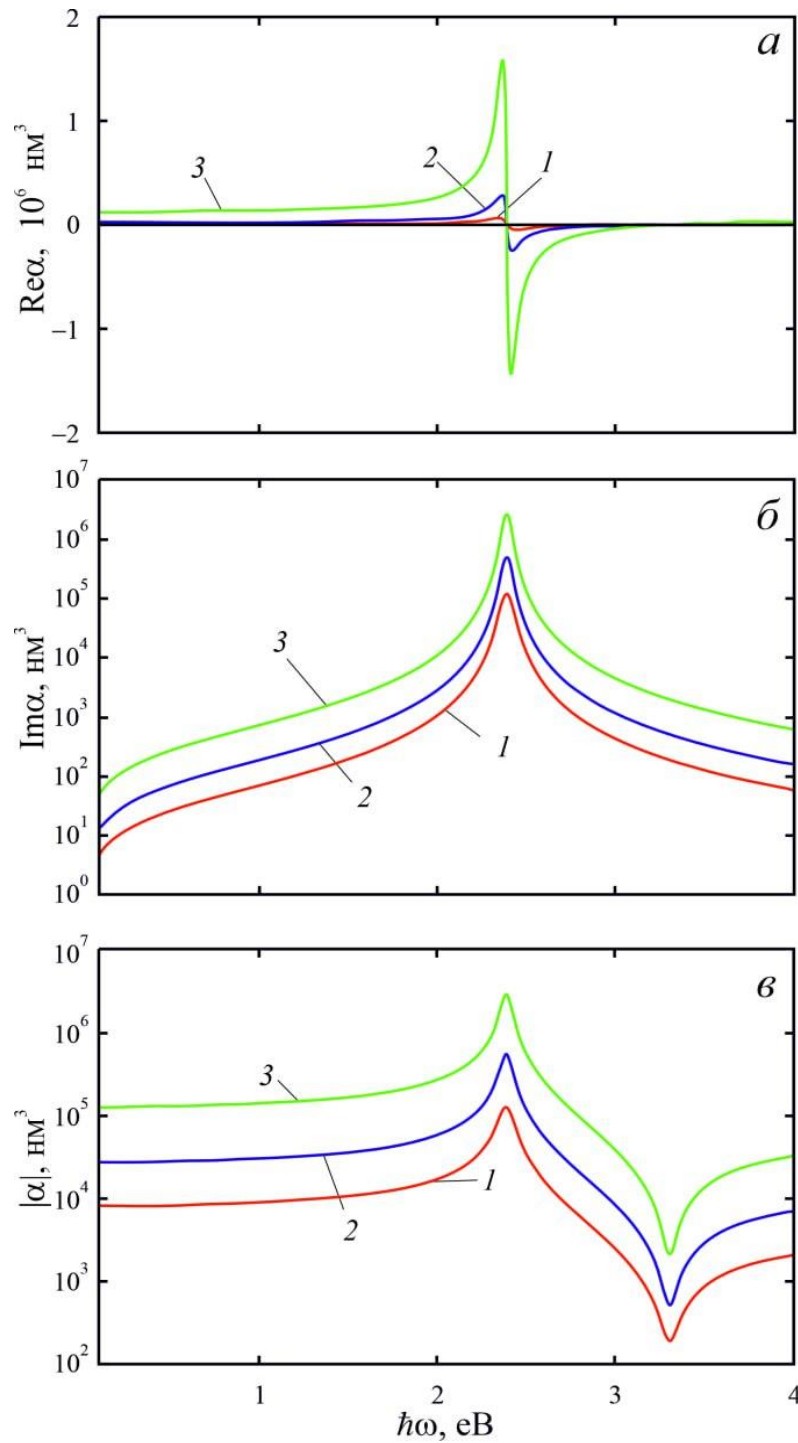
При цьому, як показано в [37], не можна точно співвіднести обидва плазмові резонанси до конкретного металу, а також принципово неможливо застосувати схему "гібридизації" [138] для обчислення частот поверхневих плазмонів у біметалічній сферичній наночастинці за допомогою комбінації вже відомих результатів для частот плазмонів, що збуджуються на поверхнях позитивної та негативної кривизни.

Крім того, у цьому випадку спектральне положення $\max \{ \text{Im} \alpha_{@}(\omega) \}$ залежить від радіусу наночастинок. Так, зі збільшенням радіусу наночастинок плазмонний резонанс, що відповідає меншій частоті, відчуває «синій» зсув, а резонанс, що відповідає більшій частоті, навпаки, – «червоний» зсув.

Таким чином, при збільшенні радіусу частинок має місце «притягання» максимумів уявної частини поляризованості («притягання» поверхневих плазмонних резонансів), а при зменшенні радіусу – їх «відштовхування». Спільним із випадком монометалевої наночастинок є лише збільшення абсолютних значень екстремумів $\text{Re} \alpha_{@}$, $\text{Im} \alpha_{@}$ та $|\alpha_{@}|$ зі збільшенням загального радіусу біметалічної наночастинок.

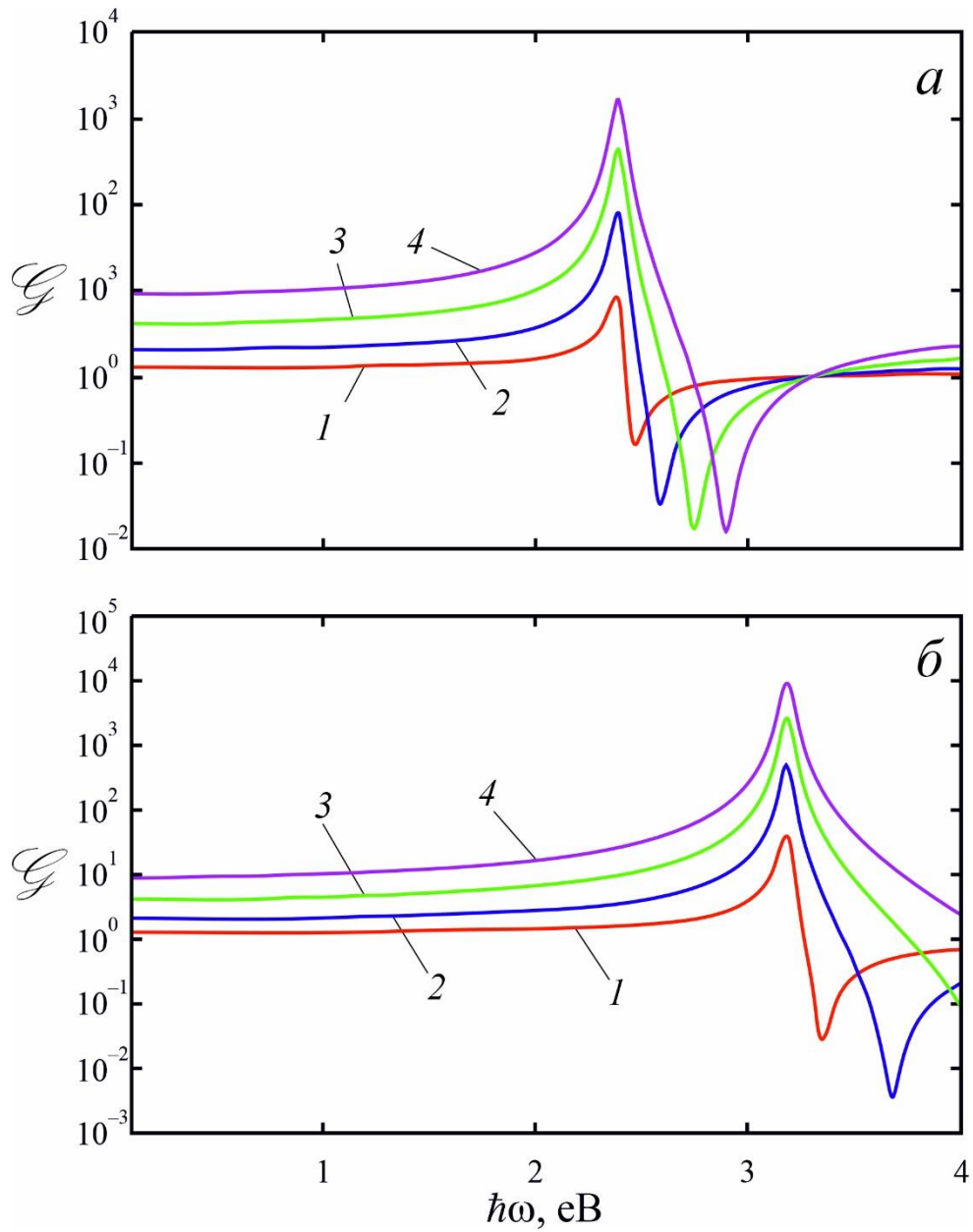
На рис. 2.10 зображено криві частотних залежностей посилення в околі наночастинок Au @ Ag (рис. 2.10, а) та Ag @ Au (рис. 2.11, б) радіусом $R = 30 \text{ nm}$. Видно, що підсилення, подібно до поляризованості, має два максимуми і зменшується з видаленням від поверхні біметалічних частинок, як і у випадку монометалевих частинок (рис. 2.6).

Щодо спектрального положення $\max \{ \mathcal{E}_{@}(\omega) \}$ слід зазначити, що максимуми підсилення композитних наночастинок, порівняно з монометалевими, зазнають «синього» та «червоного» зсуву. Так, у разі частинок з архітектурою Au @ Ag спостерігається "синій" зсув, а при інверсії металів ядра та оболонки (архітектура Ag @ Au), навпаки, «червоний» зсув.



a - дійсна частина; *б* - уявна частина; *в* - модуль
 1 – $R=20$ нм; 2 – $R=30$ нм; 3 – $R=50$ нм.

Рисунок 2.8 – Частотні залежності поляризованості сферичних наночастинок Au різного радіусу



a - частинки Au;

б - частинки Ag.

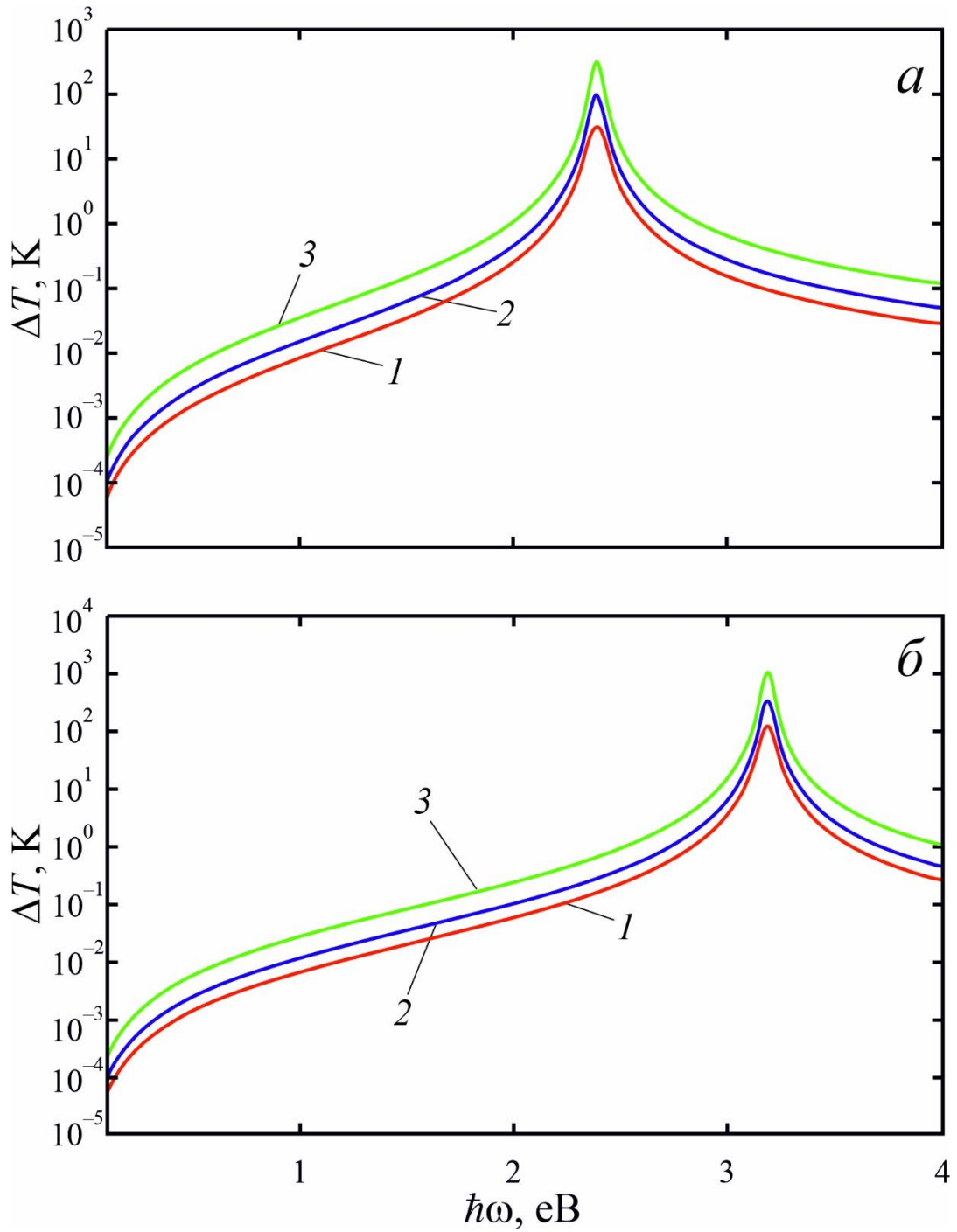
1 – $R/r=0.4$;

2 – $R/r=0.6$;

3 – $R/r=0.8$;

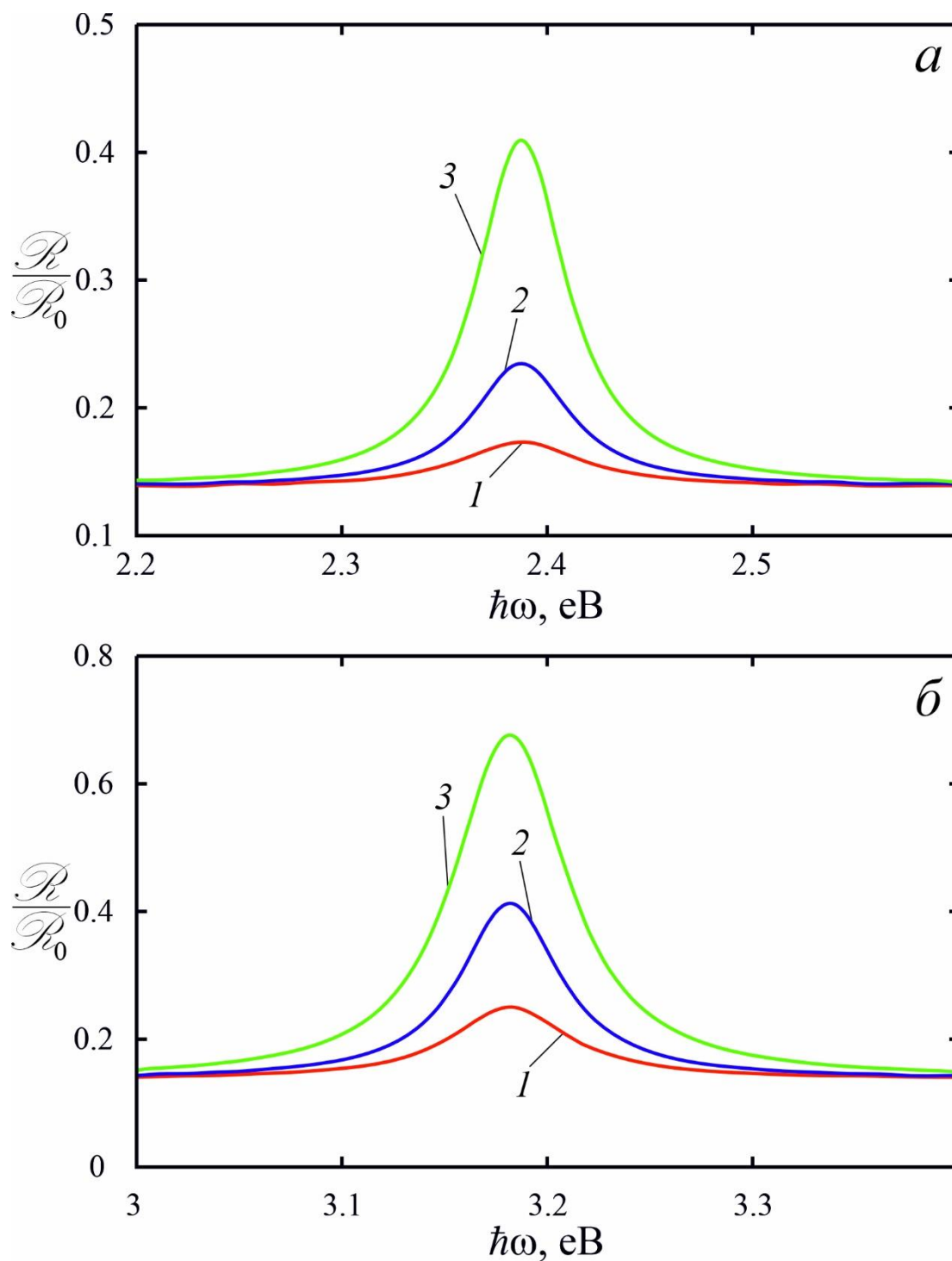
4 – $R/r=1.0$.

Рисунок 2.9 – Частотні залежності фактора посилення поля для сферичних наночастинок різних металів при радіусі $R=30$ нм за різних відстаней від поверхні



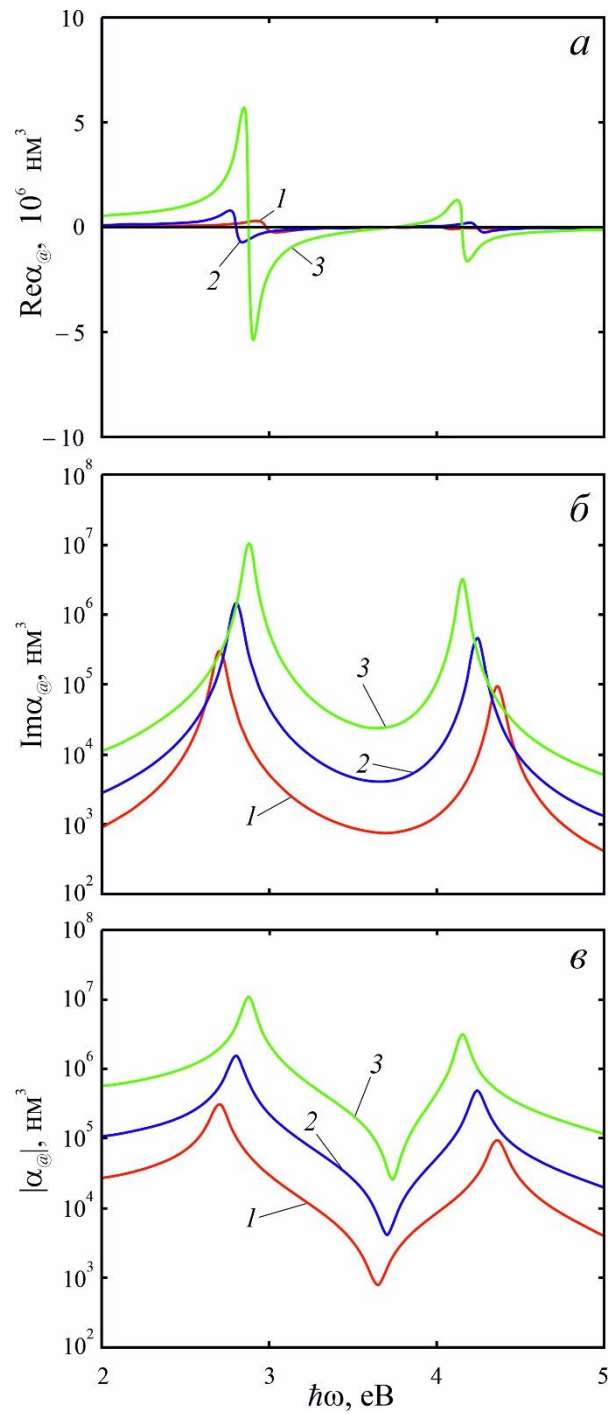
а - частинки Au; б - частинки Ag.

Рисунок 2.10 – Частотні залежності розігріву в околі наночастинок Au та Ag за тих самих значень радіусів, що і на рис. 2.8



a - частинки Au; *б* - частинки Ag.

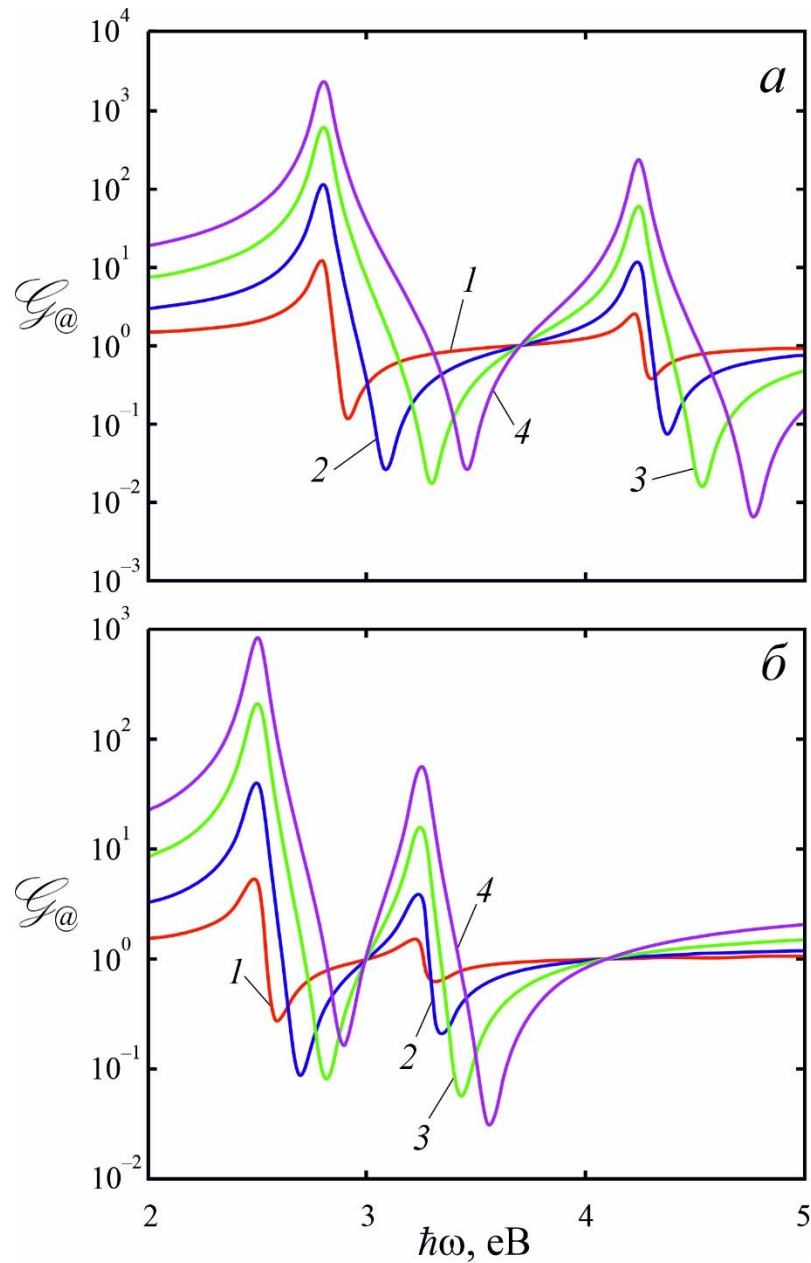
Рисунок 2.11 – Частотні залежності відносної швидкості реакції, каталізаторами яких виступають наночастинки Au та Ag за тих самих значень радіусів, що і на рис. 2.8



а - дійсна частина; б - уявна частина; в-модуль

1 - $R_c=20$ нм; $t= 10$ нм; 2 - $R_c=30$ нм; $t= 10$ нм; 3 - $R_c=50$ нм; $t= 10$ нм

Рисунок 2.12 – Частотні залежності поляризованості сферичних наночастинок Au @ Ag різних розмірів



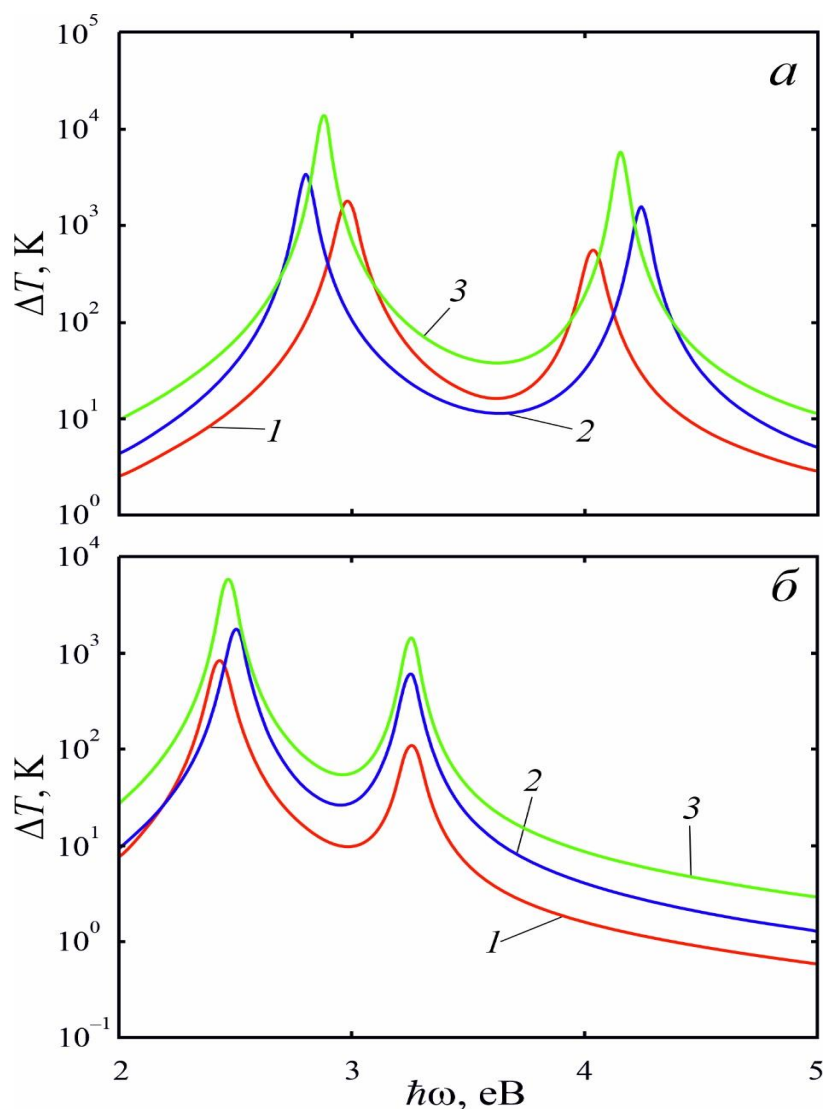
а - Au @ Ag; б - Ag @ Au

1 – $R/r=0.4$; 2 – $R/r=0.6$; 3 – $R/r=0.8$; 4 – $R/r=1.0$.

Рисунок 2.13 Частотні залежності фактора підсилення поля для сферичних наночастинок Au @ Ag та Ag @ Au ($R_c = 30$ нм; $t=10$ нм) на різних відстанях від поверхні

Наявність двох максимумів також характерна для частотних залежностей розігріву в околі біметалічних наночастинок Au @ Ag та Ag @ Au різного

радіусу (рис. 2.8). Спільним з випадком монометалевих наночастинок є збільшення максимального значення величини розігріву зі збільшенням радіусу наночастинок, а відмінністю – зміна спектрального положення максимумів при зміні радіусу. Слід зазначити, що частотне зміщення максимуму розігріву для частинок Au @ Ag значно більше, ніж у разі частинок Ag @ Au .

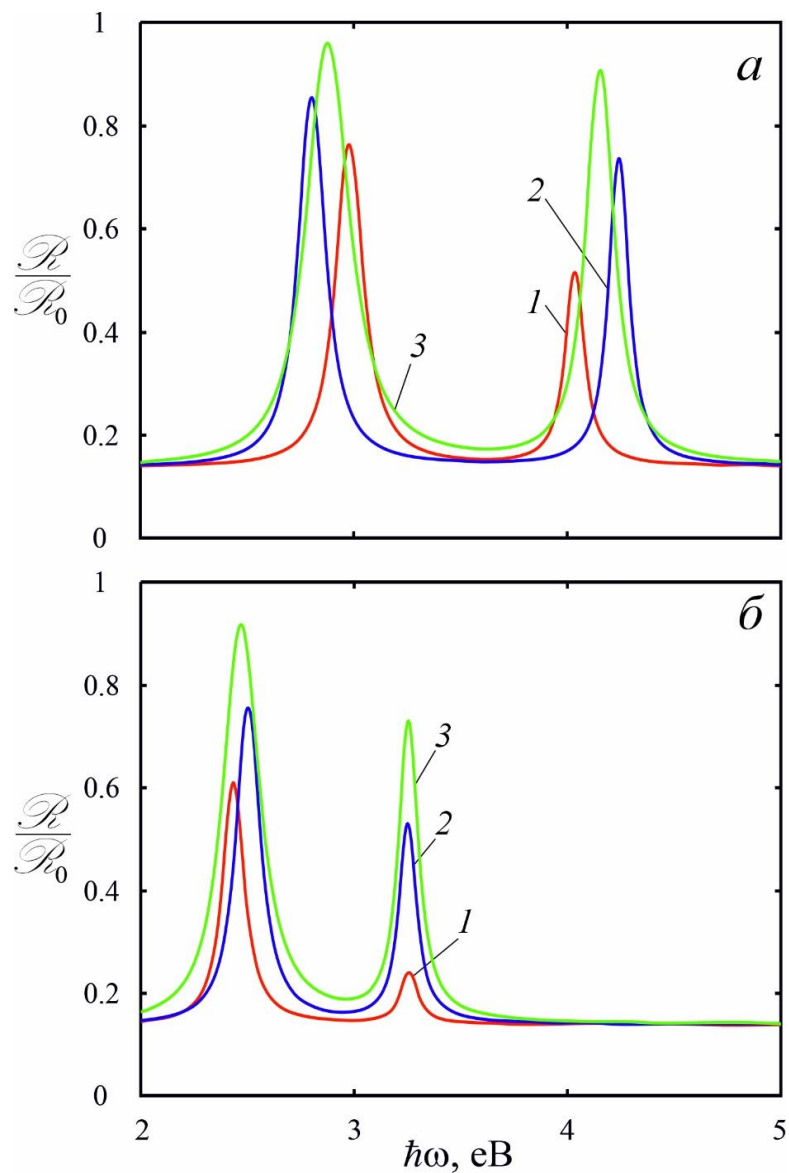


а - наночастинок Au @ Ag ; б - наночастинок Ag @ Au .

Рисунок 2.14 – Частотні залежності розігріву в околі наночастинок Au @ Ag та Ag @ Au за тих самих значень розмірів, що і на рис. 2.12

На рис. 2.15 показано частотні залежності швидкостей реакції, каталізаторами яких виступають частинки Au @ Ag і Ag @ Au . Серед усіх

частинок, що розглядаються, виділяються частинки з архітектурою Au @ Ag, для яких швидкості реакцій будуть найбільшими, тому саме частинки такого складу доцільно використовувати в якості каталізаторів реакцій полімеризації.



а - наночастинки Au @ Ag ; б - наночастинки Ag @ Au .

Рисунок 2.15 Частотні залежності відносної швидкості реакції, каталізаторами яких є наночастинки Au @ Ag (а) та Ag @ Au (б) при тих самих значеннях радіусів, що і на рис. 2.12

2.5 Дизайн сенсорних систем на основі плазмон-активних ґраток золота

Щеплення специфічних молекул/агентів для збільшення афінента до цільового аналіту є одним з фундаментальних аспектів для створення ефективних сенсорних систем та дозволяють вирішити проблеми використання методу SERS [139].

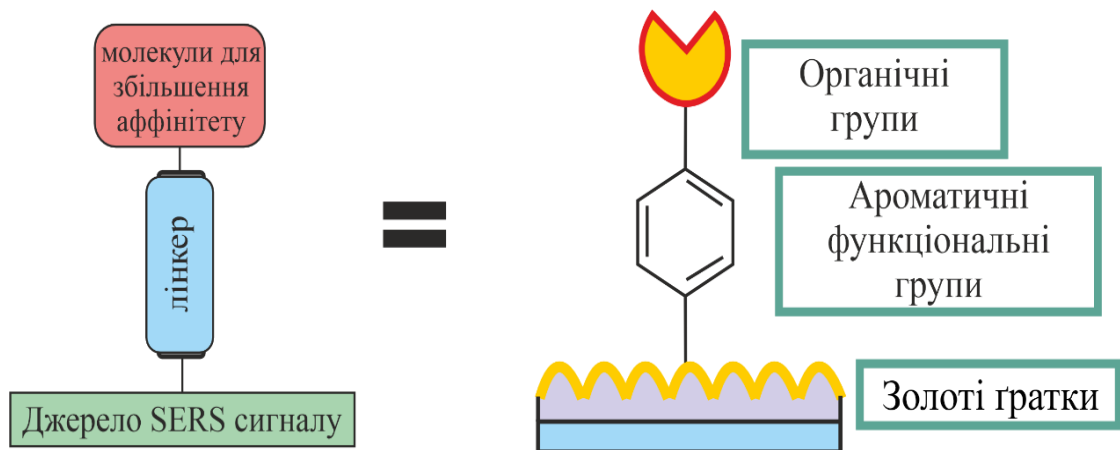


Рисунок 2.16 – Принципова схема SERS сенсорної системи

Молекули, які збільшують афінитет можуть покращити роботу сенсора за рахунок слідуєчих факторів: вони представляють необхідну ступінь селективності, що призводить до підвищення концентрації аналіту біля поверхні SERS-активного субстрату, що дозволяє знизити мінімальну визначувану концентрацію, також як і позбутися від необхідності очищення концентрованих зразків; також вони здібні спростити методологію використання сенсору або дозволити використовувати більш дешеві субстрати; крім того, існує можливість щеплення відразу кількох агентів для збільшення афінента, що дозволить детектувати кілька цільових аналітів одночасно.

Модель SERS сенсора може бути представлена як схема, яка складається з 3 частин: плазмон-активна структура, яка є джерелом SERS сигналу; молекула лінкер, яка дозволить привити цільові молекули для збільшення афінента до

цільового аналіту і самі молекули, які відповідають за молекулярне розпізнавання аналіту (рис. 2.16) [139].

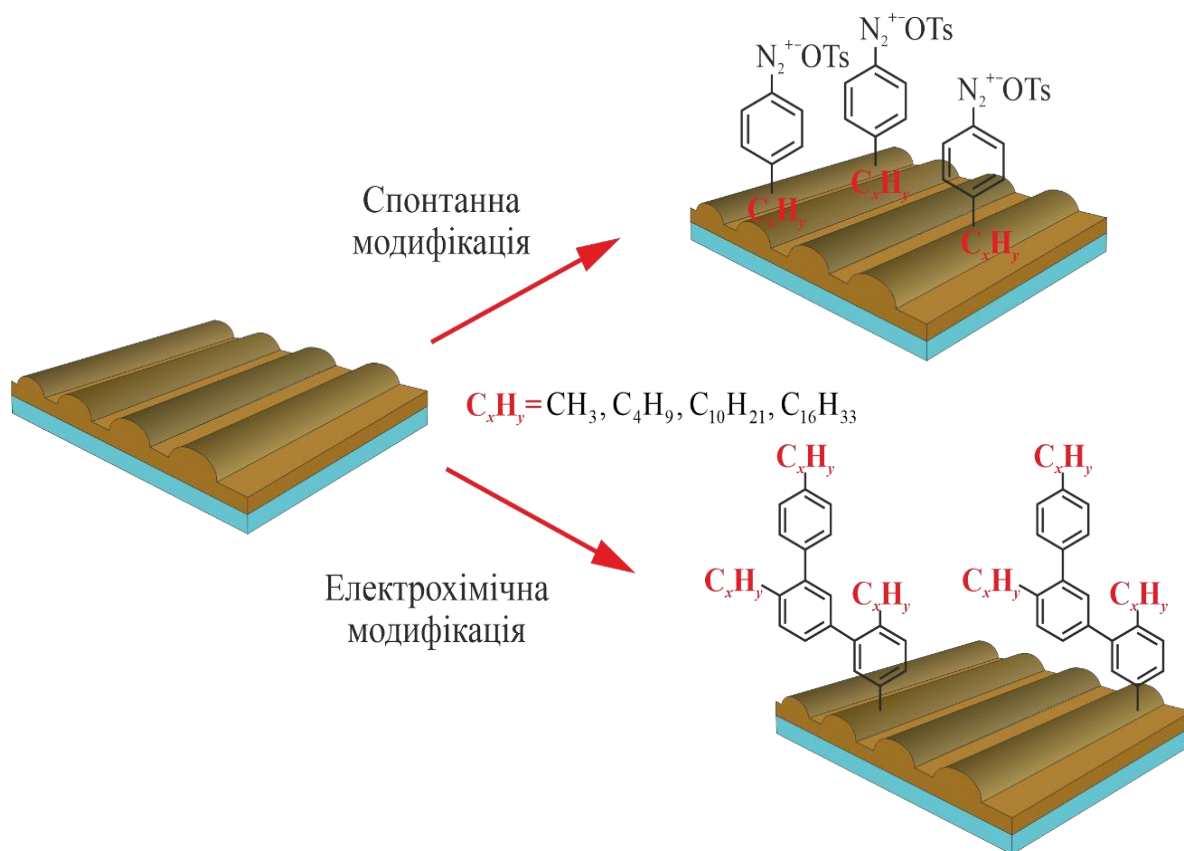


Рисунок 2.17 – Схема спонтанної та електрохімічної модифікації золотих плівок з використанням АДТ з аліфатичними хвостами

В якості джерела сигналу використовуються упорядковані золоті ґратки, здатні до збудження поверхневого плазмон-поляритону. В якості молекули «лінкера» були вибрані АДТ [140], використання яких дозволяє прищеплювати широкий ряд функціональних груп. Для отримання на поверхні молекул для збільшення афінитету до цільового аналіту в теорії може бути здійснено синтез АСД з цільовими лігандами.

На жаль, часто для створення ефективної сенсорної системи потрібні доволі специфічні молекули та синтез таких похідних не є вигідним як економічно, так и з точки зору часових затрат. Варто відзначити, що підхід вторинних трансформацій зі створення сенсорів є кращим.

В якості самого простого прикладу використання діазонієвої модифікації для створення сенсора були використані АДТ з аліфатичними лінійними заступниками різної довжини. Передбачалося, що збільшення ліпофільності поверхні приведе до збільшення афіненту сенсора до ліпофільних маркерів серцево-судинних захворювань (β -ситостерол та сквален) [141]).

Іншим важливим питанням, який повинен бути вирішений під час розробки SERS сенсора, це підхід до модифікації, спонтанний або під дією зовнішнього чинника [142]. Були опробовані два варіанти модифікації: спонтанне та електрохімічне щеплення (рис. 2.14).

ВИСНОВКИ

Отримано співвідношення для частотних залежностей розігріву, підсилення полів та швидкості реакцій в околі сферичних монометалевих та біметалічних наночастинок різного радіусу.

Показано, що спектральне положення максимумів поляризованості, розігріву та швидкості реакції для монометалічної наночастинок не залежать від радіусу частинки, а самі максимальні значення зазначених величин зі збільшенням радіусу наночастинок зростають.

Розрахунки вказують на доцільність використання для плазмонного каталізу частинок срібла, оскільки в їхніх околах швидкість реакції більша, ніж в околі золотих наночастинок.

Встановлено, що посилення поля зменшується при віддаленні поверхні наночастинок незалежно від її складу і структури.

Доведено, що всі розраховані величини для біметалічної частинки мають два максимуми, що відповідають двом поверхневим дипольним плазмонним резонансам. Крім того, положення максимумів істотно залежать від радіусу зазначених частинок, а для уявної частини поляризованості має місце «притягнення» максимумів зі збільшенням радіусів.

Продемонстровано, що використання як катализаторів реакцій полімеризації частинок Au @ Ag є кращим, оскільки в їхньому околі швидкість реакцій будуть найбільшими.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. **Maier, S.A.** Plasmonics: Fundamentals and Applications [Text] / S.A. Maier – Springer-Verlag, 2007. –223p.
2. **Hartland, G.V.** Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures [Text] / G.V. Hartland // Chem. Rev, 2011. –№ 6.Vol. 111. – Pp. 3858.
3. **Boltasseva, A.** Low-loss plasmonic metamaterials [Text] / A. Boltasseva, H.A. Atwater// Science, 2011. – № 6015.Vol. 331. – Pp.290.
4. **Bohren, C.F.** Huffman Absorption and Scattering of Light by Small Particles [Text] / C.F. Bohren, D.R. Huffman; N.Y.: Wiley-VCH, 1998.
5. **Kelly, K.L.** The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment [Text] / K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz //J. Phys. Chem. B, 2003. – Vol. 107. – Pp. 668.
6. **Grady, N.K.** Influence of dielectric function properties on the optical response of plasmon resonant metallic nanoparticles [Text] / N.K. Grady, N.J. Halas, P. Nordlander // Chem. Phys. Lett., 2004. – Vol. 399. – Pp. 167.
7. **Grigorchuk, N. I.** Size and shape effect on optical conductivity of metal nanoparticles [Text] // EPL, 2018. – № 6. Vol. 121.–Pp. 67003.
8. **Smirnova, N.A.** an influence of the adsorbed molecules layer on the localized surface plasmons in the spherical metallic nanoparticles [Text] / N.A. Smirnova, A.V. Korotun, I.M. Titov // Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni, 2022. – № 4. Vol. 13. – Pp. 476.
9. **Jain, P.K.** Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine [Text] / P.K. Jain, K.S. Lee, I.H. El-Sayed, [et al.] // J. Phys. Chem. B, 2006. – № 14. Vol. 110. Pp. 7238.
10. **Korotun, A.V.** Cross sections for absorption and scattering of electromagnetic radiation by ensembles of metal nanoparticles of different shapes [Text] / A.V. Korotun, N.I. Pavlyshche // Phys. Met. Metallogr. , 2021. – Vol. 122. – Pp. 941.

11. **Schuller, J.A.** Plasmonics for extreme light concentration and manipulation [Text] / J.A. Schuller, E.S. Barnard, W. Cai , [et al.] // *Nat. Mater.*, 2010. – Vol. 9. – Pp. 193.
12. **Moskovits, M.** Surface-enhanced spectroscopy [Text] // *Rev. Mod. Phys.*, 1985. – № 3. Vol. 57. – Pp. 783.
13. **Langer, J.** Present and future of surface-enhanced Raman scattering [Text] / J. Langer, D. Jimenez de Aberasturi, J. Aizpurua, [et al.] // *ACS Nano*, 2020. –№ 1. Vol. 14. – Pp. 28.
14. **Stewart, M.E.** Nanostructured plasmonic sensors [Text] / M.E. Stewart, C.R. Anderton, L.B. Thompson [et al.] // *Chem. Rev.*, 2008. – № 2. Vol. 108. – Pp. 494.
15. **de Aberasturi, D.J.** Modern Applications of Plasmonic Nanoparticles: From Energy to Health [Text] / D.J. de Aberasturi, A.B. Serrano-Montes, L.M. Liz-Marzán // *Adv. Optic. Mater.* , 2015. – № 5. Vol. 3. – Pp. 602.
16. **Lal, S.** Halas Nano-optics from sensing to waveguiding [Text] / S. Lal, S. Link, N.J. Halas // *Nat. Photon.*, 2007. – Vol. 1. – Pp. 641.
17. **Liu, L.** Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles [Text] / L. Liu, A. Corma // *Chem. Rev.*, 2008. – № 10. Vol. 118. – Pp. 4981.
18. **Watanabe, K.** Photochemistry on metal nanoparticles [Text] / K. Watanabe, D. Menzel, N. Nilius, [et al.] // *Chem. Rev.*, 2006. – № 10. Vol. 106. – Pp. 4301.
19. **Campbell, C.T.** The effect of size-dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering [Text] / C.T. Campbell, S.C. Parker, D.E. Starr // *Science*, 2002. – №5594. Vol. 298. – Pp. 811.
20. **Naldoni, A.** Solar-powered plasmon-enhanced heterogeneous catalysis [Text] / A. Naldoni, F. Riboni, U. Guler // *Nanophotonics*, 2016. – № 1. Vol. 5. – Pp. 112.

21. **Bonn, M.** Phonon- versus electron-mediated desorption and oxidation of CO on Ru (0001) [Text] / M. Bonn, S. Funk, Ch. Hess [et al.] // Science, 1999. – № 5430. Vol. 285. – Pp. 1042.
22. **Tan, S.** Plasmonic coupling at a metal/semiconductor interface [Text] / S. Tan, A. Argondizzo, J. Ren [et al.] // Nat. Phot., 2017. – Vol. 11. – Pp. 806.
23. **Hou, W.** A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis [Text] / W. Hou, S.B. Cronin // Adv. Fun. Mater. , 2013. – № 13. Vol. 23. – Pp. 1612.
24. **Boerigter, C.** Mechanism of charge transfer from plasmonic nanostructures to chemically attached materials [Text] / C. Boerigter, U. Aslam, S. Linic // ACS Nano, 2016. – № 6. Vol. 10. – Pp. 6108.
25. **Brooks, J.L.** Toward a mechanistic understanding of plasmon-mediated photocatalysis [Text] / J.L. Brooks, C.L. Warkentin, D. Saha [et al.] // Nanophot, 2018. – № 11. Vol.7. – Pp. 1697.
26. **Hövel, H.** Width of cluster plasmon resonances: bulk dielectric functions and chemical interface damping [Text] / H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger [et al.] // Phys. Rev. B, 1993. – Vol. 48. – Pp. 18178.
27. **Olson, J.** Optical characterization of single plasmonic nanoparticles [Text] / J. Olson, S. Dominguez-Medina, A. Hoggard // Chem. Soc. Rev., 2015. – № 1. Vol. 44. – Pp. 40.
28. **Foerster, B.** Chemical interface damping depends on electrons reaching the surface [Text] / B. Foerster, A. Joplin, A. Kaefer [et al.] // ACS nano, 2017. – № 3. Vol.11. – Pp. 2886.
29. **Seemala, B.** Plasmon-mediated catalytic O₂ dissociation on Ag nanostructures: Hot electrons or near Fields? [Text] / B. Seemala, A.J. Therrien, M. Lou [et al.] // ACS Energy Let. , 2019. – Vol. 4. – Pp. 1803.
30. **Trinh T.T.** Visible to near-infrared plasmon-enhanced catalytic activity of Pd hexagonal nanoplates for the Suzuki coupling reaction [Text] / T.T. Trinh, R. Sato, M. Sakamoto // Nanoscale, 2015. – № 29. Vol. 7. – Pp. 12435.

31. **Yang, Q.** Pd Nanocubes@ZIF-8: Integration of Plasmon-Driven Photothermal Conversion with a Metal–Organic Framework for Efficient and Selective Catalysis [Text] / Q. Yang, Q. Xu, S.H. Yu [et al.] // *Angew. Chem.*, 2016. – № 11. Vol. 128. – Pp. 3749.
32. **Nguyen, M.** Regioselective surface functionalization of lithographically designed gold nanorods by plasmon-mediated reduction of aryl diazonium salts [Text] M. Nguyen, I. Kherbouche, S. Gam-Derouich // *Chem. Commun*, 2017. – № 82. Vol. 53. – Pp. 11364.
33. **Deeb, C.** Plasmon-based free-radical photopolymerization: effect of diffusion on nanolithography processes [Text] / C. Deeb, C. Ecoffet, R. Bachelot [et al.] // *Chem. Soc.*, 2017. – №27. Vol. 133. – Pp. 10535.
34. **Wang, Y.** Plasmon-directed polymerization: Regulating polymer growth with light [Text] / Y. Wang, S.Wang, S. Zhang [et al.] // *Nano Res.*, 2018. – № 12. Vol.11. – Pp. 6384.
35. **Guselnikova, O.** Plasmon-assisted click chemistry at low temperature: an inverse temperature effect on the reaction rate [Text] / O. Guselnikova, J. Váňa, L.T. Phuong [et al.] // *Chem. Sci.*, 2021. – Vol. 12. – Pp. 5591.
36. **Guselnikova, O.** Plasmon Catalysis on Bimetallic Surface–Selective Hydrogenation of Alkynes to Alkanes or Alkenes [Text] / O. Guselnikova, A. Olshtrem, Y. Kalachyova [et al.] // *J. Phys. Chem. C*, 2018. – Vol. 122. – Pp. 26613.
37. **Trinh, T.T.** Visible to near-infrared plasmon-enhanced catalytic activity of Pd hexagonal nanoplates for the Suzuki coupling reaction [Text] / T.T.Trinh, R. Sato, M. Sakamoto M. [et al] // *Nanoscale*, 2015. – № 29. Vol. 7. – Pp. 12435.
38. **Yang, Q.** Pd Nanocubes@ZIF-8: Integration of Plasmon-Driven Photothermal Conversion with a Metal–Organic Framework for Efficient and Selective Catalysis [Text] / Q. Yang, Q. Xu, S.H. Yu [et al.] // *Angew. Chem.*, 2016. – № 11. Vol.128. – Pp. 3749.

39. **Tauer, K.** Latex particles, in Colloids and Colloid Assemblies, Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles [Text] / ed. F. Caruso Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2004. – Pp. 1–45.
40. **Durant, Y.G.** Mathematical Model for the Emulsion Polymerization Reaction Kinetics of Two Phase Latex Particles [Text] // Y.G. Durant, R. Carrier, D.C. Sundberg Polym. React. Eng., 2003. – № 3–Vol. 11. – Pp. 433–455.
41. **Khan, M.A.** Armes S.P. Conducting Polymer-Coated Latex Particles [Text] / M. A Khan, S. P. Armes // Adv. Mater, 2000. – № 9 – Vol. 12. – Pp. 671–674.
42. **Zhachenkov S.V.** Features of the emulsion polymerization of styrene under various conditions of preparation of the initial emulsion [Text] // Polym. Sci. U.S.S.R., 1985. – № 6–Vol. 27. – Pp. 1400–1405.
43. **Shragin, D.I.** Novel Approach to Synthesis of Monodisperse Polymeric Microspheres: Heterophase Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in Presence of Water-Insoluble Functional PDMSs [Text] // Silicon, 2015. – № 2. – Vol. 7. – Pp. 217–227.
44. **Sato, K.** Integration of an Immunosorbent Assay System: Analysis of Secretory Human Immunoglobulin A on Polystyrene Beads in a Microchip [Text] // Anal. Chem., 2000. – № 6. Vol. – 72. – Pp. 1144–1147.
45. **Bangs, L. B.** New developments in particle-based immunoassays: Introduction [Text] / Pure Appl. Chem. / ed. A. Rembaum, Z. Tokes // Boca Raton: CRC Press, 1996. – № 10. –Vol. 68. – Pp. 1873– 1879.
46. **Peppas, N. A.** Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue [Text] / J. Panyam, V. Labhasetwar // Adv. Drug Del. Rev, 2012. –Vol. 64. – Pp. 61–71.
47. **Rembaum, A.** Synthesis and Reactions of Hydrophilic Functional Microspheres for Immunological Studies [Text] / A. Rembaum, S. P. Yen, R.S. Molday // J. Macromol Sci. Part A – Chem., 1979. – № 5. –Vol. 13. – Pp. 603–632.

48. **Rembaum, A.** Structure and immunological properties of polyacrolein formed by means of ionizing radiation and base catalysis [Text] / A. Rembaum // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1984. – № 3. – Vol. 22. – Pp. 609–621.
49. **Schultz, R.** Polymerization of acrolein [Text] / R. Schultz / Mir. – M., 1973. – 192 p.
50. **Lukin, Y.V.** Polyacrolein latexes: synthesis, introduction of fillers and the mechanism of formation [Text] / Y. V. Lukin, V. N. Bakharev, A. S. Zaichenko [et al.] // *Dokl. USSR Academy of Sciences*, 1985. – №. 1. – Vol. 285. – 159 p.
51. **Urban, D.** Polymer Dispersions and their Industrial Applications [Text] / D. Urban, K. Takamura // New York, USA: Wiley-VCH Verlag, 2002. – 417 c.
52. **Generalova, A. N.** of polymer particle dispersions (latexes) in the course of radical heterophase polymerization for biomedical applications [Text] / A. N. Generalova, V. P. // *Zubov Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 2018. – Vol. 166. – Pp. 303–322.
53. **Arshady, R.** Suspension polymerisation and its application to the preparation of polymer supports [Text] / R. Arshady, A. Ledwith // *React. Polym. Ion Exch. Sorbents*, 1983. – № 3. – Vol. 1. – Pp. 159–174.
54. **Generalova, A. N.** Multifunctional polymer dispersions for biomedical assays obtained by heterophase radical polymerization / A. N. Generalova, I. M. Asharchuk, V. P. Zubov [Text] // *Russ. Chem. Bull*, 2018. – № 10. – Vol. 67. – Pp. 1759–1780.
55. **Arshady, R.** The Synthesis of Polymer Supports [Text] // *Adv. Mater.*, 1991. – № 4. – Vol. 3. – Pp. 182–190.
56. **Dendukuri, D.** The Synthesis and Assembly of Polymeric Microparticles Using Microfluidics [Text] / D. Dendukuri, P.S. Doyle // *Adv. Mater.*, 2009. – № 41. – Vol. 21. – Pp. 4071–4086.

57. **Sugiura, S.** Synthesis of Polymeric Microspheres with Narrow Size Distributions Employing Microchannel Emulsification [Text] // *Macromol. Rapid Commun.*, 2001. – № 10. – Vol. 22. – Pp. 773–778.
58. **Harkins, W.D.** A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization 1 [Text] // *J. Am. Chem. Soc.*, 1947. – № 6. – Vol. 69. – Pp. 1428–1444.
59. **Smith, W. V.** Kinetics of Emulsion Polymerization [Text] / W. V. Smith, R.H. Ewart // *J. Chem. Phys.*, 1948. – № 6. – Vol. 16. – Pp. 592–599.
60. **Vanderhoff, J.W.** Mechanism of emulsion polymerization [Text] / J.W. Vanderhoff // *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 2007. – № 1 – Vol. 72. – Pp. 161–198.
61. **Arshady, R.** Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey [Text] / R. Arshady // *Colloid Polym. Sci.*, 1992. – № 8. – Vol. 270. – Pp. 717 – 732.
62. **Fitch, R. M.** Particle Formation in Polymer Colloids, III: Prediction of the Number of Particles by a Homogeneous Nucleation Theory [Text] / R.M. Fitch, C.H Tsai // *Polymer Colloids*. Boston. MA: Springer US, 1971. – Pp. 73 – 102.
63. **Gilbert, R.G.** Emulsion polymerization, a mechanistic approach [Text] / R.G. Gilbert / London: Academic Press, 1995. – 362 p.
64. **Zimehl, R.** Some aspects of polymer colloids I. Preparation and properties of different types of latex particles [Text] / R. Zimehl, G. Lagaly, J. Ahrens // *Colloid Polym. Sci.*, 1990. – № 10. – Vol. 268. – Pp. 924–933.
65. **Ugelstad, J.** Emulsion polymerization: Initiation of polymerization in monomer droplets [Text] / J. Ugelstad M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff // *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1973. – № 8. – Vol. – 11. – Pp. 503–513.
66. **Landfester, K.** The generation of nanoparticles in miniemulsions [Text] / K. Landfester // *Adv. Mater.*, 2001. – Vol. 10. – Pp. 765–768.

67. **Blythe, P.J.** Recent advances in miniemulsion polymerization / P.J. Blythe, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser [Text] // *Macromol. Symp.*, 2000. – № 1. – Vol. 150. – Pp. 179 – 186.
68. **Landfester, K.** Polyreactions in miniemulsions [Text] // *Macromol. Rapid Comm*, 2001. – Vol. 22. – Pp. 896 – 936.
69. **Landfester, K.** Preparation of Polymer and Hybrid Colloids by Miniemulsion for Biomedical Applications [Text] / *Colloidal Polymers. Synthesis and Characterization* // ed. A. Elaissary. New York, USA: Marcel Dekker, 2003. – Pp. 239 – 257.
70. **Candau, F.** Polymerization in microemulsions [Text] / *Handbook of Microemulsion Science and Technology* // ed. P. Kumar, K. L. Mittal New York. USA: Marcel Dekker, 1999. – Pp. 679 – 712.
71. **Robb, I. D.** Microemulsions [Text] / ed. I.D. Robb New York, USA: Plenum Publishers, 1982. – Pp. 17–32.
72. **Myers, D.** Surfactant Science and Technology [Text] / 2nd-nd ed. New York, USA: V.C.H. Publishers, 1988. –351p.
73. **Tauer, K.** Evaluation of heterophase polymerizations by means of reaction calorimetry [Text] // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp*, 1999. – № 1–3. Vol. 153. – Pp. 143 – 151.
74. **Barrett, K.E.J.** Dispersion polymerisation in organic media [Text] / K.E.J. Barrett // *Br. Polym. J.*, 1973. – № 4. – Vol. 5. – Pp. 259 – 271.
75. **Ober, C.K.** Monodispersed, micron-sized polystyrene particles by dispersion polymerization [Text] / C.K. Ober, K.P. Lok, M. L. Hair // *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1985. – № 2. – Vol. 23 – Pp. 103– 108.
76. **Kawaguchi, S.** Dispersion Polymerization. Polymer Particles. Advances in Polymer Science [Text] // S. Kawaguchi, K. Ito ed. Okubo M. Springer // Berlin: Heidelberg, 2005. – Pp. 299 – 328.
77. **Almog, Y.** Monodisperse polymeric spheres in the micron size range by a single step process [Text] / Y. Almog, S. Reich, M. Levy// *Br. Polym. J.*, 1982. – № 4. Vol. 14 – Pp. 131 – 136.

78. **Li, K.** Synthesis of monodisperse poly (divinylbenzene) microspheres [Text] / K. Li, H.D.H. Stöver // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1993. – № 13. Vol. 31 – Pp. 3257–3263.
79. **Narumi, A.** Precipitation polymerization of N-tert-butylacrylamide in water producing monodisperse polymer particles [Text] / A. Narumi, Y. Kimura, S. Kawaguchi // *Colloid Polym. Sci.*, 2012. – № 4. Vol. 290. – Pp. 379–384.
80. **Li G.L.** Precipitation polymerization for fabrication of complex core–shell hybrid particles and hollow structures [Text] / G.L. Li, H. Möhwald, D.G. Shchukin // *Chem. Soc. Rev.*, 2013. – № 8. Vol. 42. – Pp. 3628.
81. **van Herk, A. M.** Introduction to Radical (Co)Polymerisation [Text] / A. M. van Herk // *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*. Oxford, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2013. – Pp. 23 – 42.
82. **Matyjaszewski, K.** Gradient copolymers by atom transfer radical copolymerization [Text] / K. Matyjaszewski // *J. Phys. Org. Chem.*, 2000. – № 12. – Vol. 13. – Pp. 775 – 786.
83. **Charleux, B.** Preparation of Hybrid Latex Particles and Core Shell Particles Through the Use of Controlled Radical Polymerization Techniques in Aqueous Media [Text] / B. Charleux, F. D’Agosto, G. Delaittre ed. van A. Herk, K. Landfester // Berlin- Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. – P. 128–183.
84. **Farcet C.** Controlled Free-Radical Polymerization: A Way to Design Polymer Architecture and Surface Properties of Latex Particles. Colloidal Polymers Synthesis and Characterization [Text] / C. Farcet, C. Burguiere, B. Charleux ed. A. Elaissar // CRC Press, 2003. – Pp. 41.
85. **Cunningham, M. F.** Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems [Text] / M. F. Cunningham // *Prog. Polym. Sci.*, 2008. – № 4. – Vol. 33. – Pp. 365 – 398.
86. **Cohen, B.** Responsive reagent carrier / B. Cohen, W. T. Wong pat. 180384 USA. Eur Pat., 1986.

87. **Ugelstad, J.** Preparation and application of new monosized polymer particles [Text] / J. Ugelstad // Prog. Polym. Sci., 1992. – № 1. – Vol. 17. – Pp. 87–161
88. **Vandezande, G.** Novel composite latex particles for use in coatings [Text] / G. Vandezande, A. Rudin // J. Coat. Technol., 1994. – Vol. 66. – Pp. 99–108.
89. **Gonzalez-Ortiz, L.J.** Development of Particle Morphology in Emulsion Polymerization. Cluster Dynamics in Reacting Systems [Text] / L.J. Gonzalez-Ortiz, J.M. Asua // Macromolecules, 1996. – № 1. –Vol. 29 – Pp. 383–389.
90. **Nguyen, M.** Regioselective surface functionalization of lithographically designed gold nanorods by plasmon-mediated reduction of aryl diazonium salts [Text] / M. Nguyen, I. Kherbouche, S. Gam-Derouich [et al.] // Chemical Communications, 2017. – № 53. – Vol. 82. – Pp. 11364 – 11367.
91. **Trinh, T. T.** Visible to near-infrared plasmon-enhanced catalytic activity of Pd hexagonal nanoplates for the Suzuki coupling reaction [Text] / T. T. Trinh, R. Sato, M. Sakamoto // Nanoscale, 2015. – №7. – Vol. 29, Pp. 12435-12444.
92. **Fang, Y.** Ascertaining p, p'-dimercaptoazobenzene produced from p'-aminothiophenol by selective catalytic coupling reaction on silver nanoparticles [Text] / Y. Fang , Y. Li, H. Xu, M. Sun // Langmuir, 2010. – №26. – Vol. 11. – Pp. 7737 – 7746.
93. **Huang, Y. F.** When the signal is not from the original molecule to be detected: chemical transformation of para-aminothiophenol on Ag during the SERS measurement [Text] / Y. F. Huang, H. P. Zhu, G. K. Liu // Journal of the American Chemical Society, 2010. – № 132. – Vol. 27. – Pp. 9244 – 9246.
94. **Sun, M.** A novel application of plasmonics: plasmon-driven surface-catalyzed reactions [Text] / M. Sun, H. Xu // Small, 2012. – № 8. –Vol. 18. – Pp. 2777 – 2786.

95. **Kim, M.** Hot-Electron-Mediated Photochemical Reactions: Principles, Recent Advances, and Challenges [Text] // M. Kim, M. Lin, J. Son [et al] // Advanced Optical Materials, 2017. –№ 5 Vol. 15. – Pp. 1700004.
96. **Zhang, Z.** Single molecule level plasmonic catalysis—a dilution study of p-nitrothiophenol on gold dimers [Text] / Z. Zhang, T. Deckert-Gaudig, P. Singh [et al] // Chemical communications, 2015. – № 51. – Vol. 15. – Pp. 3069 – 3072.
97. **Kang, L.** Laser wavelength-and power-dependent plasmon-driven chemical reactions monitored using single particle surface enhanced Raman spectroscopy [Text] / L. Kang, P. Xu, B. Zhang [et al] // Chemical Communications, 2013. – № 49. –Vol. 33. – Pp. 3389 – 3391.
98. **Huang, Y. F.** When the signal is not from the original molecule to be detected: chemical transformation of para-aminothiophenol on Ag during the SERS measurement [Text] / Huang, Y. F., Zhu, H. P., Liu, G. K. // Journal of the American Chemical Society, 2010. – №. 132. Vol. 27. – Pp. 9244 – 9246.
99. **Li, W.** Dimers of silver nanospheres: facile synthesis and their use as hot spots for surface-enhanced Raman scattering [Text] / W. Li, P. H. Camargo, X. Lu, Y. Xia [et al.] // Nano letters, 2008. – №9. – Vol. 1. Pp. 485 – 490.
100. **Okamura, M.** Electrochemical assembly and potential-dependent plasmon absorption of Au nanoclusters covered with a 4-aminothiophenol self-assembled monolayer [Text] / M. Okamura, T. Kondo, K. Uosaki // The Journal of Physical Chemistry B., 2005. – № 109. –Vol. 20. – Pp. 9897-9904.
101. **Lin, T. W.** Reversible association of nitro compounds with p-nitrothiophenol modified on Ag nanoparticles/graphene oxide nanocomposites through plasmon mediated photochemical reaction [Text] / Lin, T. W., Tasi, T. T., Chang, P. L. [et al.] // ACS applied materials & interfaces, 2016. – № 8. –Vol. 12. – Pp. 8315 – 8322.

102. **Li, H.** New reaction pathway induced by plasmon for selective benzyl alcohol oxidation on BiOCl possessing oxygen vacancies [Text] / H. Li, F. Qin, Z. Yang [et al.] // Journal of the American Chemical Society, 2017. – № 139. – Vol. 9. – Pp. 3513 – 3521.
103. **Tanaka, A.** Visible light-induced water splitting in an aqueous suspension of a plasmonic Au/TiO₂ photocatalyst with metal co-catalysts [Text] / A. Tanaka, K. Teramura, S. Hosokawa // Chemical science, 2017. – № 8. – Vol. 4. – Pp. 2574 – 2580.
104. **Valenti, M.** Plasmonic nanoparticle-semiconductor composites for efficient solar water splitting [Text] / M. Valenti, M. P. Jonsson, G. Biskos [et al.] // Journal of Materials Chemistry A., 2016. – № 4. – Vol. 46. – Pp. 17891 – 17912.
105. **Wang, Y.** Plasmon-directed polymerization: Regulating polymer growth with light [Text] / Y. Wang, S. Wang, S. Zhang // Nano Research, 2018. – № 11. – Vol. 12. – Pp. 6384 – 6390.
106. **Erzina, M.** Plasmon-Polariton Induced, “from Surface” RAFT Polymerization, as a Way toward Creation of Grafted Polymer Films with Thickness Precisely Controlled by Self-Limiting Mechanism [Text] / M. Erzina, O. Guselnikova, P. Postnikov // Advanced Materials Interfaces, 2018.
107. **Guselnikova, O.** Surface Plasmon-Polariton: A Novel Way To Initiate Azide-Alkyne Cycloaddition/ O. Guselnikova, P. Postnikov, M. M. Chehimi [et al.] // Langmuir, 2019. – № 6. – Vol. 35. – Pp. 2023 – 2032.
108. **Kalachyova, Y.** Characterization, and Antimicrobial Activity of Near-IR Photoactive Functionalized Gold Multibranching Nanoparticles [Text] / Y. Kalachyova, A. Olshtrem, O. A. Guselnikova [et al.] // ChemistryOpen, 2017. – № 2. – Vol. 6. – Pp. 254 – 260.
109. **Guselnikova, O.** Plasmon-assisted click chemistry at low temperature: an inverse temperature effect on the reaction rate [Text] / Guselnikova O.,

- Váňa J., Phuong L. T. [et al.] // *Chemical Science*, 2021. – № 15 Vol. 12. – Pp. 5591 –5598.
110. **Deeb, C.** Plasmon-based free-radical photopolymerization: effect of diffusion on nanolithography processes [Text] / C. Deeb, C. Ecoffet, R. Bachelot [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*, 2011. –№ 133. – Vol. 27. –Pp. 10535-10542.
111. **Minamimoto, H.** Visualization of active sites for plasmon-induced electron transfer reactions using photoelectrochemical polymerization of pyrrole [Text] / H. Minamimoto, T. Toda, R. Futashima // *The Journal of Physical Chemistry C.*, 2016. – № 120. –Vol. 29. – Pp. 16051-16058.
112. **Ding, T.** Light-directed tuning of plasmon resonances via plasmon-induced polymerization using hot electrons [Text] / T. Ding, J. Mertens, A. Lombardi, [et al] // *ACS photonics*, 2017. – № 4. –Vol. 6. – Pp. 1453-1458.
113. **Aslam, U.** Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures [Text] / U. Aslam, V. G. Rao, S. Chavez [et al.] // *Nat. Catal.*, 2018. — Vol.1. – Pp. 656.
114. **Linic, S.** Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles [Text] / S. Linic, U. Aslam, C. Boerigter [et al.] // *Nat. Mater.* , 2015. – Vol. 14. – Pp. 567.
115. **Gargiulo, J** From optical to chemical hot spots in plasmonics [Text] / R. Berté, Y. Li, S. A. Maier [et al.] // *Acc. Chem. Res.*, 2019. – Vol. 52. – Pp. 2525 – 2535.
116. **Kreibig, U.** *Optical Properties of Metal Clusters* [Text] / U. Kreibig, M. Vollmer / Springer, 1995. – 535 p.
117. **Christopher, P.** Visible-Light-Enhanced Catalytic Oxidation Reactions on Plasmonic Silver Nanostructures [Text] // P. Christopher, H. Xin, S. Linic / *Nat. Chem.*, 2011. – Vol. 3. – Pp. 467.
118. **Zhou, L.** Aluminum Nanocrystals as a Plasmonic Photocatalyst for Hydrogen Dissociation [Text] / L. Zhou, C. Zhang, M. J. McClain [et al.] // *Nano Lett.*, 2016. – Vol. 16. – Pp. 1478.

119. **Comin, A.** New materials for tunable plasmonic colloidal nanocrystals [Text] / A. Comin L. Manna / Chem. Soc. Rev., 2014. – Vol. 43. – Pp. 3957.
120. **Cheng, H.** Hydrogen Doped Metal Oxide Semiconductors with Exceptional and Tunable Localized Surface Plasmon Resonances [Text] / H. Cheng, X. Qian, Y. Kuwahara, K. Mori // Adv. Mater., 2015. – Vol. 27. – Pp. 4616.
121. **Guler, U.** Nanoparticle plasmonics: going practical with transition metal nitrides [Text] / U. Guler, V. M. Shalaev, A. Boltasseva // Mater. Today, 2015. – Vol. 18. – Pp. 227.
122. **Patsalas, P.** Conductive nitrides: growth principles, optical and electronic properties, and their perspectives in photonics and plasmonics [Text] / P. Patsalas, N. Kalfagiannis, S. Kassavetis [et al.] // Mater. Sci. Eng. R Rep., 2018. – Vol.1. – Pp.
123. **Karaballi, R.A.** Photothermal Transduction Efficiencies of Plasmonic Group 4 Metal Nitride Nanocrystals [Text] / R. A. Karaballi, Y. Esfahani Monfared, M. Dasog // Langmuir, 2020. – Vol. 36. – Pp. 5058.
124. **Swearer, D. F.** Heterometallic antenna-reactor complexes for photocatalysis [Text] / D. F. Swearer, H. Zhao, L. Zhou [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2016. – Vol. 113. – Pp. 8916.
- 125 **Aslam, U.** Controlling energy flow in multimetallic nanostructures for plasmonic catalysis [Text] / U. Aslam, S. Chavez, S. Linic [et al.] // Nat. Nanotechnol., 2017. – Vol. 12. – Pp. 1000.
- 126 **Chavez, S.** Design Principles for Directing Energy and Energetic Charge Flow in Multicomponent Plasmonic Nanostructures [Text] / S. Chavez, U. Aslam, S. Linic // ACS Energy Lett., 2018. – Vol. 3. – Pp. 1590.
127. **Naldoni, A.** Broadband Hot-Electron Collection for Solar Water Splitting with Plasmonic Titanium Nitride [Text] / A. Naldoni, F. Riboni, U. Guler [et al.] // Nanophotonics, 2016. – Vol. 5. – Pp. 112.

128. **Wu, N.** Plasmonic metal–semiconductor photocatalysts and photoelectrochemical cells: a review [Text] / N. Wu // *Nanoscale*, 2018. – Vol. 10. – Pp. 2679.
129. **Mascaretti, L.** Plasmon-enhanced photoelectrochemical water splitting for efficient renewable energy storage [Text] / L. Mascaretti, A. Dutta, Š. Kment [et al.] // *Adv. Mater.*, 2019 Vol. 31. – Pp. 1805513.
130. **Dutta, A.** Gap-plasmon enhanced water splitting with ultrathin hematite films: the role of plasmonic-based light trapping and hot electrons [Text] / A. Dutta, A. Naldoni, F. Malara [et al.] // *Faraday Discuss.*, 2019. – Vol. 214. – Pp. 283.
131. **Naldoni, A.** Hot electron collection on brookite nanorods lateral facets for plasmon-enhanced water oxidation [Text] / A. Naldoni, T. Montini, F. Malara [et al.] // *ACS Catal.*, Vol. 7. – Pp. 1270.
132. **Naldoni, A.** Broadband Hot-Electron Collection for Solar Water Splitting with Plasmonic Titanium Nitride [Text] / A. Naldoni, U. Guler, Z. Wang [et al.] // *Adv. Opt. Mater.*, 2017. – Vol. 5. – Pp. 1601031.
133. **Amidani, L.** Probing Long-Lived Plasmonic-Generated Charges in TiO₂/Au by High-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy [Text] / L. Amidani, A. Naldoni, M. Malvestuto [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015. – Vol. 54. – Pp. 5413.
134. **Naldoni, A.** Influence of TiO₂ electronic structure and strong metal–support interaction on plasmonic Au photocatalytic oxidations [Text] / A. Naldoni, F. Riboni, M. Marelli [et al.] // *Catal. Sci. Technol.*, 2016. – Vol. 6. – Pp. 3220.
135. **Naldoni, A.** The critical role of intragap states in the energy transfer from gold nanoparticles to TiO₂ [Text] / A. Naldoni, F. Fabbri, M. Altomare [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015. – Vol. 17. – Pp. 4864.
136. **Bonn, M.** Phonon-Versus Electron-Mediated Desorption and Oxidation of CO on Ru (0001) [Text] / M. Bonn, S. Funk, C. Hess [et al.] // *Science*, 1999. – Vol. 285. – Pp. 1042.

137. **Ageev, V.N.** Electron-stimulated desorption of rare-earth metal atoms [Text] / V. N. Ageev // Prog. Surf. Sci., 1994. – Vol. 47. – Pp. 55.
138. **Guselnikova, O.** Plasmon Catalysis on Bimetallic Surface–Selective Hydrogenation of Alkynes to Alkanes or Alkenes [Text] / O. Guselnikova, A Olshtrem., Y. Kalachyova [et al.] // J. Phys. Chem. C, 2018. – Vol.122. – Pp. 26613.
139. **Cao, C.** Advances on aryldiazonium salt chemistry based interfacial fabrication for sensing applications [Text] / C. Cao, Y Zhang, C. Jiang [et al.] // ACS applied materials interfaces, 2017. – № 9. Vol. 6. – Pp. 5031 – 5049.
140. **Filimonov, V. D.** Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: their preparation, structures, and synthetic applicability [Text] // V. D.Filimonov, M. Trusova, P. Postnikov, [et al.] Organic letters, 2008. - № 10. Vol. 18. – Pp. 3961 – 3964.
141. **Cederberg, H.** Non-cholesterol sterol levels predict hyperglycemia and conversion to type 2 diabetes in Finnish men [Text] / H. Cederberg, H. Gylling, T. A. Miettinen [et al.] // PloS one, 2013. - № 8. Vol. 6. – Pp. 67406.
142. **Guselnikova, O.** Surface modification of Au and Ag plasmonic thin films via diazonium chemistry: Evaluation of structure and properties [Text] / O. Guselnikova, P. Postnikov, R. Elashnikov // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017. -№ 516. Vol. 274. – Pp. 285.