ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

Тушение люминесценции иона уранила в присутствии органических реагентов на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксамида

А. Н. Купаева,^{1, а} А. В. Харчева,^{2, б} А. В. Иванов,² Н. Е. Борисова,³ С. В. Пацаева¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

физический факультет, кафедра общей физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2 ² Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

химический факультет, кафедра органической химии. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

химический факультет, кафедра радиохимии. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 10

Поступила в редакцию 30.09.2021, после доработки 15.10.2021, принята к публикации 27.10.2021.

Исследованы спектры поглощения, люминесценции и кинетика затухания люминесценции ионов уранила (UO₂²⁺) в присутствии органических реагентов на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксамидов с различными заместителями. Определены квантовые выходы и времена жизни люминесценции гексагидрата нитрата уранила, а также комплексов уранила с органическими лигандами в растворах ацетонитрила. Предложен механизм переноса энергии в комплексах уранила.

Ключевые слова: комплексы уранила, органические лиганды, спектры люминесценции, спектры поглощения, время жизни люминесценции, квантовый выход люминесценции. УДК: 535.35, 535.37, 535.343.32. PACS: 33.50.Dq, 32.50.+d.

введение

В последние годы ионы f-элементов все чаще используются в качестве люминесцентных зондов [1-3]. Так, в биофизике изучается влияние тяжелых металлов на функционирование различных макромолекул [4-6], в химии — выбор условий синтеза соединений с органическими хелатными лигандами [7-9], в оптике — процесс переноса энергии фотовозбуждения [10-13]. Помимо этого ионы уранила и их комплексы являются основными отходами ядерной энергетики, которые могут попадать в окружающую среду: воду, почву, атмосферу при добыче урановой руды методом подземного выщелачивания, со сточными водами из шахт и утечками из хранилищ техногенных отходов [14]. В связи с этим актуальна разработка методов анализа содержания уранила в природных объектах, обладающих высокой точностью и экспрессностью, в частности основанных на использовании люминесценции ионов уранила в УФ и видимой области [15].

Оптические спектры испускания иона уранила (UO_2^{2+}) содержат набор узких линий в желтозеленой области спектра [16, 17], по изменению положений, интенсивностей и соотношения интенсивностей которых можно судить об изменении локального окружения иона. Полосы люминесценции иона уранила возникают в результате электронных переходов между несвязанными 5f-орбиталями уранила и σ -орбиталью иона уранила. Эти люминесцентные пики связаны с колебательными переходами $S_{11} \rightarrow S_{00}$ и $S_{10} \rightarrow S_{0\nu}$ ($\nu = 0 - 4$).

Для улучшения люминесцентных параметров ионов f-элементов активно используется антенный эффект — присоединение хелатных лигандов с образованием координационных соединений для увеличения коэффициента экстинкции,

при этом может увеличиваться и эффективность возбуждения люминесценции иона. Так, например, в работе [18] удалось добиться увеличения квантового выхода люминесценции комплексов Eu³⁺ выше 70% при использовании лигандов на основе 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина, замещенных двумя фосфиноксидными группами, а в работе [19] — более 90% при использовании 1-дифенилфосфорил-3-карбоксихинолина и 3дифенилфосфорил-1-карбоксихинолина. Квантовый выход люминесценции комплексов Tb³⁺ более 20% наблюдается при использовании лиганда на основе 1,1,1-трифтор-2,4-пентадиона [20].

Аналогичная работа по определению люминесцентных параметров координационных соединений с ионами уранила практически не проводилась [21, 22]. Настоящая работа призвана восполнить пробел в этой области. Целью данной работы было исследование люминесцентных параметров иона уранила в присутствии органических реагентов на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксамидов с различными заместителями во втором положении фенильного кольца анилидного фрагмента молекулы.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовались образцы, содержащие ион уранила (UO_2^{2+}). Приготовлены растворы шестиводного нитрата уранила ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и четырех органических соединений на основе 2,2'-бипиридилдикарбоновой кислоты (рис. 1) в ацетонитриле при концентрации 2×10^{-5} моль/л (синтез и кристаллографические данные аналогичных соединений описаны в [23, 24]). Для изучения влияния данных органических соединений на люминесценцию иона уранила эти растворы смешивались в мольном соотношении 1:1, в результате чего происходило образование координационных соединений. Данное мольное соотношение растворов выбрано ввиду предположения изоструктурности координационных соединений уранила и лантаноидов с аналогичными

^{*a*} E-mail: albinakupaeva@gmail.com

⁶ E-mail: harcheva.anastasiya@physics.msu.ru



Рис. 1. Структура используемых в исследовании органических соединений (R=OMe, Me, H, F)

лигандами [23, 24]. Люминесцентные параметры комплексов уранила сравнивались с параметрами для раствора шестиводного нитрата уранила в ацетонитриле аналогичной концентрации.

Измерение спектров поглощения проведено на спектрофотометре Solar PB 2201 относительно чистого ацетонитрила; для измерений использовались кварцевые кюветы с длиной оптического пути 10 мм.

Измерение спектров люминесценции и кинетики затухания люминесценции проведено на люминесцентном спектрометре Solar CM 2203. Регистрация спектров испускания люминесценции происходила под действием возбуждающего света с длинами волн 250 или 320 нм. Спектры возбуждения люминесценции измерялись на длине волны регистрации $\lambda_{em} = 500$ нм. Измеренные спектры люминесценции корректировали на эффект внутреннего фильтра в соответствии с формулой

$$I=I_0\cdot 10^{\frac{D_{\rm ex}+D_{\rm em}}{2}},$$

где I_0 — измеренная интенсивность люминесценции, $D_{\rm ex}$ и $D_{\rm em}$ — оптическая плотность раствора на длине волны возбуждения и регистрации соответственно.

По спектрам испускания люминесценции и поглощения для каждого из образцов рассчитаны значения квантового выхода люминесценции (Φ_{abs}) методом эталонного красителя в соответствии с формулой [25]

$$\Phi_{\rm abs} = \frac{I}{I_{\rm Et}} \frac{D_{\rm Et}}{D} \left(\frac{n}{n_{\rm Et}}\right)^2 \Phi_{\rm Et},$$

где I и $I_{\rm Et}$ — интегральные интенсивности люминесценции исследуемого образца и эталона соответственно, D и $D_{\rm Et}$ — оптические плотности на длине волны возбуждения люминесценции исследуемого образца и эталона соответственно, n и $n_{\rm Et}$ — показатель преломления раствора исследуемого образца и эталона соответственно, $\Phi_{\rm Et}$ — квантовый выход люминесценции эталона. В качестве эталона в воде с известным значением квантового выхода люминесценции [26].

Измерение кинетики затухания люминесценции проводилось при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\rm ex} = 320$ нм и регистрацией на $\lambda_{\rm em} = 500$ нм при времени задержки регистрации 20 мкс относительно импульса ксеноновой лампы. Измерения кинетики затухания люминесценции проводили не менее 5 раз для каждого образца, затем данные усредняли и определяли время жизни люминесценции (τ) по формуле

$$\tau = \frac{t}{\ln I\left(0\right) - \ln I\left(t\right)},$$



Рис. 2. Спектры поглощения растворов UO₂(NO₃)₂·6H₂O в ацетонитриле в присутствии органических соединений (1 − R=OMe, 2 − R=Me, 3 − R=H, 4 − R=F, 5 − без добавления органических соединений)

где I(0) и I(t) — интенсивность люминесценции в начальный момент времени и момент времени t соответственно.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Спектры поглощения растворов соединений с уранилом

Спектры поглощения растворов комплексов уранила и гексагидрата нитрата уранила в ацетонитриле приведены на рис. 2. В спектрах наблюдаются широкие спектральные линии в ультрафиолетовой области. Максимум спектра поглощения раствора соли уранила расположен на длине волны 295 нм. Оптическая плотность раствора гексагидрата нитрата уранила мала, а следовательно, он обладает низким коэффициентом экстинкции. После добавления раствора лиганда — органического соединения на основе 2,2'-бипиридилдикарбокамида — происходит значительное возрастание оптической плотности (в 8-9 раз), а также сдвиг максимума спектра поглощения в коротковолновую область. Так, для раствора соединения с R = 20Ме максимум расположен на длине волны 284 нм, R = Me - 290 нм, R=H-290 нм и R=2F-291 нм. Такое изменение спектров поглощения без сохранения полос поглощения исходного органического реагента говорит о том, что происходит реакция комплексообразования между ионом уранила и органическим соединением, то есть образуется комплекс уранила [27, 28]. Изменение длины волны максимума спектров поглощения растворов комплексов уранила в присутствии различных заместителей в лигандах происходит из-за изменения ближайшего окружения иона уранила.

2.2. Спектры испускания люминесценции растворов соединений с уранилом в ацетонитриле и квантовый выход люминесценции

В ходе выполнения работы измерены спектры испускания люминесценции комплексов уранила при возбуждении светом с длинами волн $\lambda_{ex} = 250$,



Рис. 3. Спектры испускания люминесценции соединений с уранилом при возбуждении светом с длиной волны λ_{ex} = 250 нм (1 − R=OMe, 2 − R=Me, 3 − R=H, 4 − R=F, 5 − без добавления органических соединений)

320 нм. На рис. 3 приведены спектры исследуемых образцов.

Широкая полоса свечения в ультрафиолетовом диапазоне соответствует флуоресценции лиганда, интенсивность которой зависит от типа заместителя. В спектре испускания раствора соли уранила ее интенсивность близка к нулю, что соответствует теоретическим представлениям о малости коэффициента экстинкции. Часть спектра, наблюдаемая в видимом диапазоне, соответствует люминесценции иона уранила.

Спектры всех пяти образцов содержат пять полос люминесценции: с максимумом на длине волны 500 нм соответствует переходу $S_{10} \to S_{00}, \, 522$ нм — S_{10} ightarrow S_{01} , 547 нм - S_{10} ightarrow S_{02} , 573 нм - $S_{10} \to S_{03}$ и 601 нм — $S_{10} \to S_{04}$. В спектрах некоторых образцов также можно различить слабый пик (на уровне фонового излучения) с максимумом на длине волны 480 нм, который соответствует переходу $S_{11} \rightarrow S_{00}$. Самой интенсивной является полоса испускания, соответствующая переходу с максимумом на 500 нм. В процессе комплексообразования для всех лигандов происходит уменьшение интенсивности люминесценции иона уранила в растворах, что хорошо видно на рис. З. Так, в комплексе с лигандом, содержащим заместитель R=OMe, падение интегральной интенсивности люминесценции самое значительное, практически в 4 раза, с заместителем R=Me — в 3.5 раза, в случае R=H и R=F падение интенсивности не такое значительное, чуть более чем в 1.5 раза. Если одновременно с вышесказанным учесть, что изменение флуоресценции лиганда имеет обратный характер, то можно сделать вывод о процессе переноса энергии в комплексах уранила. Ион уранила, который в данном случае выполняет функцию антенны, поглощает часть возбуждающего излучения, которое испускается в виде характеристических полос иона; часть энергии передается от иона уранила на лиганд и испускается в виде флуоресценции лиганда. Так же, как для комплексов лантанидов [29, 30], эффективность такого переноса энергии зависит от структуры лиганда и типа заместителя.

Зависимость квантового выхода люминесценции от типа используемого лиганда объясняется аналогично (таблица). Самым высоким абсолютным квантовым выходом люминесценции обладает раствор гексагидрата нитрата уранила в ацетонитриле, он достигает 64.4 % при возбуждении люминесценции светом с длиной волны $\lambda_{\rm ex} = 250$ нм и 46.4 % при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\rm ex} = 320$ нм. При использовании в качестве заместителя в лиганде R=OMe квантовый выход люминесценции уменьшается в 23 и 7 раз для соответствующих длин волн возбуждения, R=Me — в 16 и 3 раза, R=H — в 12 и 6,5 раз, R=F — в 10 и 5,7 раза.

Таким образом, все исследуемые органические соединения являются тушителями люминесценции иона уранила. Заметнее всего этот эффект в присутствии лиганда с заместителем R=OMe, слабее всего — в присутствии лиганда с заместителем R=F. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что ближайшее окружение иона уранила (атомы, входящие в первую и вторую координационные сферы иона) оказывает влияние на все люминесцентные характеристики комплексов уранила, причем это влияние зависит от типов заместителей.

2.3. Спектры возбуждения люминесценции соединений с уранилом

Спектры возбуждения люминесценции комплексов уранила регистрировались на длине волны 500 нм при возбуждении в спектральном диапазоне 200–490 нм (рис. 4). В спектрах возбуждения комплексов уранила наблюдаются широкие пики в ультрафиолетовой области, которые соответствуют возбуждению люминесценции путем поглощения света ионом уранила и последующим переносом энергии на лиганд. Основной максимум в спектрах возбуждения комплексов уранила приходится на длину волны 295 нм и практически не зависит от типа заместителя в лиганде.

2.4. Кинетика затухания и время жизни люминесценции соединений с уранилом

Кривые кинетики затухания люминесценции растворов комплексов уранила и соли уранила в аце-

Таблица. Люминесцентные параметры растворов уранила: квантовый выход люминесценции (Φ_{abs}), время жизни люминесценции (au)

Образец	$\Phi_{abs}\%$		au, MKC
	$\lambda_{\mathrm{ex}}=250$ нм $\lambda_{\mathrm{ex}}=320$ нм		
$R=OMe + UO_2$	2.8 ± 0.3	6.0 ± 0.6	73 ± 1
$R=Me + UO_2$	4.1 ± 0.4	15.5 ± 1.6	78 ± 1
$R=H + UO_2$	5.4 ± 0.5	7.2 ± 0.7	91 ± 2
$R=F + UO_2$	6.6 ± 0.7	8.1 ± 0.8	110 ± 2
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	64.4 ± 6.4	46.4 ± 4.6	191 ± 7



Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции соединений с уранилом, длина волны регистрации λ_{ет} = 500 нм (1 – R=OMe, 2 – R=Me, 3 – R=H, 4 – R=F, 5 – без добавления органических соединений)



Рис. 5. Кинетика затухания люминесценции для растворов комплексов в ацетонитриле, $\lambda_{\rm em}=320$ нм, $\lambda_{\rm ex}=500$ нм ($1-{
m R}{=}{
m OMe},\ 2-{
m R}{=}{
m Me},\ 3-{
m R}{=}{
m H},\ 4-{
m R}{=}{
m F},\ 5-{
m 6es}$ добавления органических соединений)

тонитриле представлены на рис. 5. Для всех изучаемых образцов характерен моноэкспоненциальный спад интенсивности люминесценции, отвечающий теоретическим представлениям в случае единого центра свечения [31]. Рассчитанные времена жизни люминесценции растворов комплексов уранила в ацетонитриле приведены в таблице.

Время жизни люминесценции гексагидрата нитрата уранила UO₂(NO₃)₂·6H₂O оказалось равным 191 мкс, это типичное время жизни для соединений с уранилом [32, 33]. Для комплексов уранила время жизни люминесценции ниже. Наименьшее значение времени жизни люминесценции наблюдалось для комплекса уранила с лигандом, замещенным метокси-группой R=OMe, оно оказалось равным 73 мкс. Времена жизни люминесценции комплексов с заместителями R=H и R=Me немногим выше и равно 91 и 78 мкс, соответственно. Самым высоким значением времени жизни люминесценции обладал комплекс с заместителем R=F — его время жизни люминесценции равно 110 мкс, однако и это значение ниже по сравнению с солью уранила.

Таким образом, в присутствии органических лигандов происходит уменьшение времени жизни люминесценции возбужденного состояния иона уранила из-за пространственного сближения заместителей лиганда, вызывающих тушение люминесценции, и иона уранила. Так, например, С-Нгруппы заместителей R=OMe и R=Me являются большими тушителями люминесценции по сравнению с С-Н-группой заместителя R=H или C-Fгруппой заместителя R=F, так как расположены ближе к излучающему иону, и в результате этого часть энергии фотовозбуждения рассеивается с разной эффективностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено измерение люминесценции иона уранила в присутствии различных органических соединений на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксамида.

Установлено, что комплексы уранила с лигандами на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксамида поглощают в УФ-области. В спектрах испускания люминесценции комплексов уранила присутствуют полосы, соответствующие флуоресценции лиганда (в УФобласти) и иона уранила (в видимой области спектра). Данные факты свидетельствуют об образовании координационного соединения с уранилом в качестве центрального иона.

Интенсивность люминесценции комплексов уранила уменьшается по сравнению с солью уранила, происходит значительное уменьшение квантового выхода люминесценции. Сильнее всего данный эффект заметен в присутствии метокси-замещенного лиганда. Таким образом, наличие лигандов в изученных соединениях приводят к тушению люминесценции иона уранила. В присутствии органических лигандов также происходит уменьшение времени жизни люминесценции иона уранила в 2 раза по сравнению с солью UO₂(NO₃)₂·6H₂O. Предложен механизм передачи энергии в комплексах уранила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moll H., Schmidt M., Sachs S. // J. Hazardous Materials. 2021. **412**. 125251.

- 2. *Wang L., Xu W., Li W.-Y.* et al. // Chem. Asian J. 2019. **14**. P. 4246.
- 3. *Götzke L., Schaper G., M∂rz J.* et al. // Coord. Chem. Rev. 2019. **386**. P. 267.
- Borisova N.E., Kharcheva A.V., Andronov V.A. et al. // Mend. Comm. 2018. 28, N 3. P. 284.
- Sculimbrene B.R., Imperiali B. // J. Am. Chem. Soc. 2006. 128, N 22. P. 7346.
- Su J., Zhang K., Schwarz W.H.E., Li J. // Inorg. Chem. 2011. 50, N 6. P. 2082.
- 7. Харчева А.В., Борисова Н.Е., Иванов А.В. и др. // ЖНХ. **63**, № 2. С. 207. (*Kharcheva* A.V., Borisova N.E., Ivanov A.V. et al. // Rus. J. Inorg. Chem. 2018. **63**, № 2. Р. 219.)
- 8. Bhattacharyya A., Leoncini A., Egberink R.J.M. et al. // Inorg. Chem. 2018. 57, N 20. P. 12987.
- Wang X., Chang H., Xie J. et al. // Coord. Chem. Rev. 2014. 273-274. P. 201.
- Nugent L.J., Burnett J.L., Baybarz R.D. et al. // J. Phys. Chem. 1969. 73, N 5. P. 1540.
- Assefa Z., Yaita T., Haire R.G., S. Tachimori S. // J. Solid State Chem. 2005. 178, N 2. P. 505.
- Kharcheva A.V., Nikolskiy K.S., Borisova N.E. et al. // Proc. SPIE. 2016. 9917. 99172J.
- Lis S., Elbanowski M., M.№kowska B., Hnatejko Z. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 2002. 150. P. 233.
- Arnold T., Baumann N., Krawczyk-B∂rsch E. et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2011. 75, N 8. P. 2200.
- May C.C., Worsfold P.J., Keith-Roach M.J. // Trends in Analytical Chemistry. 2008. 27, N 2. P. 160.
- Wang L., Tu B., Xu W. et al. // Inorg. Chem. 2020. 59, 7. P. 5004.
- Thangavelu S.G., Pope S.J.A., Cahill C.L. // Cryst. Eng. Comm. 2015. 17. P. 6236.
- Borisova N.E., Kharcheva A.V., Patsaeva S.V. et al. // Dalton Trans. 2017. 46. P. 2238.

- 19. *Cai* Z., *Wei* C., *Sun* B. et al. // Inorg. Chem Front. 2021. **8**. P. 41.
- 20. Ilmi R., Iftikhar K. // Polyhedron. 2015. 102. P. 16.
- 21. Thangavelu S.G., Andrews M.B., Pope S.J.A., Cahil C.L. // Inorg. Chem. 2013. **52**. P. 2060.
- Hardwick H.C., Royal D.S., Helliwell M. et al. // Dalton Trans. 2011. 40. P. 5939.
- Borisova N.E., Kostin A.A., Eroshkina E.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. 2014, N 13. P. 2219.
- 24. Borisova N.E., Sumyanova T.B., Kharcheva A.V. et al. // Dalton Trans. 2018. **47**. P. 16755.
- Милюков А.С., Пацаева С.В., Южаков В.И. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2007. № 6. С. 34. (Milyukov A.S., Patsaeva S.V., Yuzhakov V.I. et al. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2007. 62, N 6. P. 368.)
- 26. Филиппов Т.Н., Колинько П.А., Козлов Д.В. и др. // Кинетика и катализ. 2016. **57**, № 2. С. 197. (*Filippov T.N., Kolin'ko P.A., Kozlov D.V.* et al. // Kinetics and Catalysis. 2016. **57**, № 2. Р. 191.)
- Sumyanova Ts., Kharitonov D., Kharcheva A. et al. // Proc. SPIE. 2019. 11322. 113220D.
- Borisova N.E., Ivanov A.V., Kharcheva A.V. et al. // Molecules. 2019. 25, N 1. P. 62.
- Tropiano M., Record C.J., Morris E. et al. // Organometallics. 2012. 31, N 16. P. 5673.
- Bünzli J.-C.G. // Coord. Chem. Rev. 2015. 293-294. P. 19.
- Wild U.P., Holzwarth A.R., Good H.P. // Rev. of Sci. Instr. 1977. 48. 1621.
- Moriyasu M., Yokoyama Y., Ikeda S. // Nuclear Chemistry. 1977. 39, N 2. P. 2199.
- Geipel G., Amayri S., Bernhard G. // Spectrochimica Acta Part A. 2008. 71, N 1. P. 53.

Uranyl Luminescence Quenching in the Presence of Organic Reagents Based on 2,2'-Bipyridyldicarboxylic Acid

A.N. Kupaeva^{1,a}, A.V. Kharcheva^{1,b}, A.V. Ivanov², N.E. Borisova³, S.V. Patsaeva¹

¹Department of General Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University Moscow 119991, Russia

²Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University ³Department of Radiochemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University E-mail: ^aalbinakupaeva@gmail.com, ^bharcheva.anastasiya@physics.msu.ru

The absorption and luminescence spectra and the luminescence decay kinetics of uranyl ions (UO_2^{2+}) in the presence of organic reagents based on 2,2'-bipyridyldicarboxamides with various substituents have been studied. The quantum yields and luminescence lifetimes of uranyl nitrate hexahydrate and uranyl complexes with organic ligands in acetonitrile solutions have been determined. The mechanism of energy transfer in uranyl complexes is proposed.

Keywords: uranyl complexes, organic ligands, luminescence spectra, absorbance spectra, luminescence lifetime, luminescence quantum yield.

PACS: 33.50.Dq, 32.50.+d.

Received 30 September 2021.

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2021. 76, Suppl. 1. Pp. S13-S17.

Сведения об авторах

- 1. Купаева Альбина Наильевна студент; e-mail: albinakupaeva@gmail.com.
- 2. Харчева Анастасия Витальевна канд. физ.-мат. наук, ассистент; e-mail: harcheva.anastasiya@physics.msu.ru.
- 3. Иванов Алексей Владимирович канд. хим. наук, доцент; e-mail: phthaliv@gmail.com.
- 4. Борисова Наталия Евгеньевна канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: borisova.nataliya@gmail.com.
- 5. Пацаева Светлана Викторовна канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: spatsaeva@mail.ru.