

СОДЕРЖАНИЕ

Том 55, номер 5, 2021 г.

ФОТОНИКА

Взаимодействие наночастиц золота с цианиновыми красителями в холестерических субмикрочастицах ДНК

В. Н. Морозов, М. А. Климович, М. А. Колыванова, О. В. Дементьева, В. М. Рудой, В. А. Кузьмин 339

Спектрально-люминесцентные свойства бисазометина на основе 2-гидрокси-1-нафталъдегида и 2,3-диаминопиридина

И. Р. Мардалейшвили, Л. С. Кольцова, Н. Л. Зайченко, О. Н. Крутиус, А. И. Шиенок 347

ФОТОХИМИЯ

Инверсия эффективности дезактивации возбужденных состояний при селективном фотовозбуждении комплекса иона уранила с D-триптофаном в водных и метанольных растворах

С. С. Остахов, Г. А. Масягутова, С. Л. Хурсан 356

Влияние поверхностно-активных веществ на фотосенсибилизированную красителями реакцию распада 2-меркаптобензотиазола

В. Л. Иванов, С. Ю. Ляшкевич 361

Гидролитическая стабильность и фотостабильность борных комплексов дибензоилметана с различными заместителями у атома бора

Д. С. Ионов, И. В. Ионова, Н. А. Лобова, Ю. Н. Кононевич, А. С. Белова, Д. А. Бургарт, В. А. Сажников, А. М. Музафаров, М. В. Алфимов 366

ФОТОКАТАЛИЗ

Фотокаталитические реакции воды на суспензиях окисно-титановых полупроводниковых материалов

Т. С. Джабиев, Л. В. Авдеева, З. М. Джабиева 374

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Влияние гамма-облучения на поверхностные энергетические характеристики и смачивание политетрафторэтилена

И. Ф. Шаймухаметова, С. А. Богданова, С. Р. Аллаяров, С. В. Демидов 380

Радиационно-химический синтез перфторированных теломеров тетрафторэтилена

Г. А. Кичигина, П. П. Куш, Д. П. Кирюхин, Ю. М. Шульга 388

Радиолитические процессы в кипящем ацетоне

С. И. Власов, Е. М. Холодкова, А. В. Пономарев 393

ПЛАЗМОХИМИЯ

Молекулярно-динамическое моделирование самосборки медной нанопленки на кремниевой подложке в условиях газоразрядной плазмы

И. И. Файрушин, А. Ю. Шемахин, А. А. Хабирьянова 400

Дуговой синтез нанокристаллов германия в аргоне

Б. А. Тимеркаев, Б. Р. Шакиров, А. А. Калеева, А. И. Сайфутдинов 404

Модифицирование поливинилтриметилсилана в разряде постоянного тока

*А. В. Зиновьев, М. С. Пискарев, Е. А. Скрылева, Б. Р. Сенатулин, А. К. Гатин,
А. Б. Гильман, Д. А. Сырцова, В. В. Тепляков, А. А. Кузнецов*

410

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ ПЛАЗМОХИМИЯ

Особенности осаждения покрытий в узкой полости в разрядной плазме
октафторциклобутана

*Е. М. Толстомятов, П. Н. Гракович, Л. Ф. Иванов,
В. А. Шелестова, В. А. Стратанович*

417

УДК 544.52

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА С ЦИАНИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ СУБМИКРОЧАСТИЦАХ ДНК

© 2021 г. В. Н. Морозов^{a, *}, М. А. Климович^{a, b}, М. А. Колыванова^{a, b},
О. В. Дементьева^c, В. М. Рудой^c, В. А. Кузьмин^a

^aИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

^bФедеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна ФМБА России,
ул. Живописная, 46, Москва, 123098 Россия

^cИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*E-mail: morozov.v.n@mail.ru

Поступила в редакцию 21.04.2021 г.

После доработки 03.05.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Методом спектроскопии кругового дихроизма исследованы структурные изменения в частицах холестерической жидкокристаллической дисперсии (ХЖКД) ДНК при образовании комплексов цианиновых красителей SYBR Green I (SG) и PicoGreen (PG) с отрицательно заряженными наночастицами золота (НЧЗ). Показано, что в присутствии красителей разрушение холестерической упаковки ДНК под действием НЧЗ усиливается до ≈ 1.6 (SG) и ≈ 2.7 (PG) раз. Установлено, что НЧЗ препятствуют формированию “возвратной” холестерической фазы ДНК при “закалке” ХЖКД – ее нагреве до 80°C и охлаждении до 20°C. Предварительная обработка ХЖКД ДНК красителями SG и PG в этом случае способствует восстановлению сигнала кругового дихроизма. Большой эффект отмечен для PG, что может объясняться более сильным электростатическим взаимодействием этого красителя с НЧЗ, поскольку его заряд равен +3, тогда как заряд SG – +2.

Ключевые слова: жидкие кристаллы ДНК, круговой дихроизм, наночастицы золота, SYBR Green I, PicoGreen

DOI: 10.31857/S0023119321050089

ВВЕДЕНИЕ

Жидкие кристаллы (ЖК) представляют собой уникальный пример самоорганизации вещества, и их использование перспективно в целом ряде областей от органической электроники до диагностики онкозаболеваний [1–4]. Поскольку даже небольшие локальные возмущения структуры ЖК могут приводить к сильному изменению их свойств (например, оптических характеристик), одним из наиболее быстроразвивающихся направлений является изучение возможности применения ЖК в качестве рабочих элементов сенсоров. ЖК чувствительны к вариациям pH [5] и температуры [6], воздействию магнитных полей [7] и ионизирующего излучения [8]. Они также могут использоваться для обнаружения разнообразных химических агентов (поллютантов [9], химического оружия [10], наркотических веществ [11] и др.).

К образованию мезофаз способны различные соединения: от малых молекул до биополимеров (белки, нуклеиновые кислоты и др.). Способность биополимеров к упорядочению, обнаруженная, в том числе, в некоторых биологических объектах [12–14], также представляет значитель-

ный интерес для решения задач биоаналитики. Например, основой для создания биодатчиков могут выступать частицы жидкокристаллических дисперсий (ЖКД) ДНК, получаемые в результате так называемой *psi*-конденсации (также Ψ ; акроним от *polymer and salt-induced* [15]). В ходе фазового исключения в присутствии соли и нейтрального полимера (например, полиэтиленгликоля, ПЭГ) низкомолекулярные двухцепочечные ДНК образуют в водно-солевом растворе субмикрометровые глобулы с упорядоченной структурой. Согласно существующим представлениям [16], молекулы ДНК в частицах ЖКД располагаются в параллельных слоях, плотность упаковки которых зависит от осмотического давления раствора полимера. Благодаря своим оптическим свойствам наиболее привлекательной для сенсорных приложений является холестерическая ЖКД (ХЖКД) ДНК. В частицах ХЖКД слои молекул ДНК повернуты друг относительно друга на некоторый угол, формируя спиральную надмолекулярную структуру. ХЖКД ДНК характеризуется выдающимся по амплитуде отрицательным сигналом на спектре кругового дихроизма (КД) в области поглощения

азотистых оснований ($\lambda = 270\text{--}280$ нм). Однако еще более ярко выраженной оптической активностью обладают так называемые “возвратные” холестерические фазы ДНК, получаемые в результате термической “закалки” ХЖКД ДНК [17]. Сигнал КД этих систем является весьма чувствительным маркером как температурного воздействия, так и присутствия биологически активных соединений [18]. Для обнаружения некоторых аналитов может быть также использован индуцированный КД (ИКД), который наблюдается при встраивании хромофоров в холестерическую структуру частиц ЖКД ДНК [19, 20].

ЖКД ДНК представляют собой удобную платформу для инкорпорирования низкомолекулярных лигандов и/или наночастиц (НЧ). Их включение в состав частиц дисперсии может способствовать приобретению жидкокристаллической матрицей новых функциональных возможностей. В частности, плотная упаковка молекул ДНК в частицах ЖКД способствует сближению инкорпорированных элементов, значительно усиливая эффективность их взаимодействия. Ранее нами было показано, что эффективность тушения флуоресценции связанного с ДНК красителя с помощью НЧ золота (НЧЗ) в молекулярно-организованных системах может значительно превосходить регистрируемую в разбавленном водном растворе [21]. При этом увеличение плотности упаковки ДНК способствует возрастанию эффективности тушения. Вкупе со способностью связывать различные ДНК-специфичные флуоресцентные красители, продемонстрированной, в том числе, в работах [22–24], это свидетельствует о возможности использования ХЖКД ДНК в качестве основы для создания высокочувствительных флуоресцентных сенсоров. Однако здесь важно отметить, что взаимодействие различных по строению флуорофоров и НЧЗ в разбавленных водных растворах и в молекулярно-организованных системах ДНК может принципиально различаться [24], а добавление НЧЗ к ХЖКД ДНК может приводить к нарушению пространственной организации молекул в частицах дисперсии [25]. В настоящее время структурные аспекты взаимодействия НЧЗ с флуоресцентными красителями в мезофазах ДНК, а также влияние их комплексов на организацию жидкокристаллической матрицы остаются практически не исследованными. Поэтому цель настоящей работы состояла в изучении методом спектроскопии КД структурных изменений в частицах ХЖКД ДНК и “возвратной” холестерической фазы ДНК при связывании исследованных нами ранее флуоресцентных красителей SYBR Green I (SG) и PicoGreen (PG) с НЧЗ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для приготовления ХЖКД ДНК использовали коммерческие препараты ПЭГ молекулярной массы 4000 Да (Biochem Chemopharma,

Франция) и деполимеризованной ультразвуком ДНК ($(0.25\text{--}0.5) \times 10^6$ Да; Деринат, Россия). Водно-солевой раствор ДНК (7.5×10^{-5} М) готовили на основе фосфатного (NaH_2PO_4) буфера (10^{-2} М), содержащего 0.3 М NaCl ($\text{pH} \approx 7.4$). Затем, согласно методике [18], равные объемы водно-солевого раствора ДНК и раствора ПЭГ с концентрацией 34 мас. % интенсивно перемешивали в течение 120 с, а полученную смесь 90 мин выдерживали при комнатной температуре. Индикатором образования ХЖКД ДНК являлось появление на спектре КД интенсивной отрицательной полосы в области $\lambda = 270\text{--}280$ нм.

В качестве “внешних” хромофоров были выбраны коммерческие ДНК-специфичные красители SG и PG (Lumiprobe, США), концентрацию которых определяли спектрофотометрически на приборе UV-3101 PC (Shimadzu, Япония), используя известные значения коэффициентов экстинкции:

$\epsilon_{494} \approx 73\,000 \text{ л М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (SG), $\epsilon_{500} \approx 70\,000 \text{ л М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (PG) [26]. Также использовали сферические НЧЗ с исходным (сразу после синтеза) средним размером ≈ 2.5 нм. Процедура синтеза НЧЗ, а также анализ их характеристик методами просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света и спектрофотометрии описаны в наших предыдущих работах [21, 24]. Перед использованием НЧЗ выдерживали при температуре $+4^\circ\text{C}$ не менее 6 месяцев для проявления у частиц металлических свойств [27].

Спектры КД измеряли в диапазоне 230–600 нм с помощью дихрографов СКД-2 и СКД-2М, изготовленных в лаборатории лазерно-спектрального приборостроения Института спектроскопии РАН. Все измерения проводили в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 см. На установке СКД-2 сигналы регистрировали при комнатной температуре, а измерения спектров КД в различных температурных режимах проводили при помощи СКД-2М. Температуру в термостатируемом кюветном отделении дихрографа регулировали в диапазоне 20–80 $^\circ\text{C}$. Порядок проведения измерений был следующим: к ХЖКД ДНК добавляли исследуемый краситель, затем вносили НЧЗ и подвергали температурной обработке (после внесения каждого препарата систему инкубировали в течение 5–10 мин для достижения равновесия). Перед каждым измерением образцы выдерживали в кюветном отделении в течение 5–10 мин с целью их равномерного нагрева/охлаждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние “внешнего” хромофора на эффективность разрушения ХЖКД ДНК

Цианиновые красители SG и PG имеют сходную структуру хромофорных частей молекул (рис. 1а, б), но различаются наличием дополни-

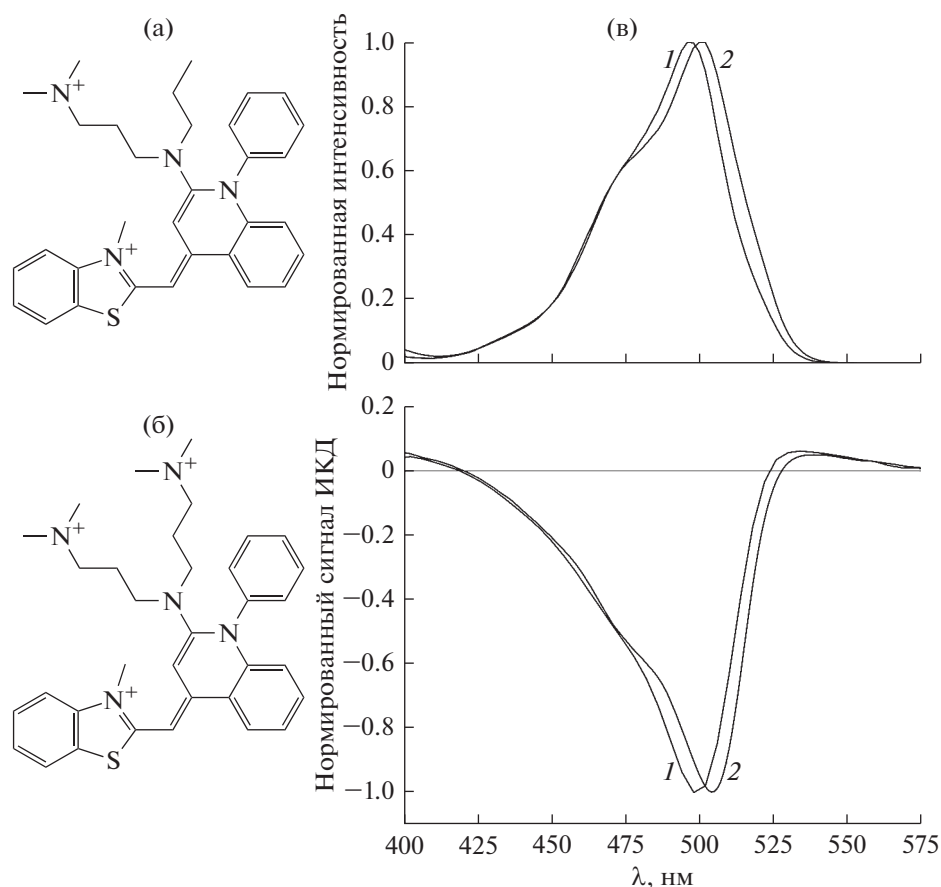


Рис. 1. Структурные формулы красителей SG (а) и PG (б). (в) Нормированные спектры возбуждения (вверху) SG (1) и PG (2) и нормированные сигналы ИКД при связывании этих красителей в ХЖКД ДНК (внизу).

тельной аминогруппы на пропильной цепочке PG и, как следствие, величиной заряда: +2 (SG) и +3 (PG). Они привлекательны благодаря высокому квантовому выходу флуоресценции в комплексе с ДНК и отсутствию сигнала в свободной форме. Их взаимодействие с ДНК реализуется преимущественно по механизму интеркаляции: хромофорные части молекул локализуются между парами оснований, а пропильные “хвосты” — в узкой бороздке двойной спирали [28, 29]. Связывание SG и PG с ДНК в составе частиц ХЖКД приводит к возникновению ИКД — появлению на спектре КД характерных полос в области их поглощения ($\lambda_{SG} = 498$ нм, $\lambda_{PG} = 504$ нм). В то время как для ряда узкобороздочных лигандов при связывании в ХЖКД ДНК наблюдались положительные сигналы ИКД [22], интеркаляционным комплексам красителей SG и PG с ДНК в составе частиц ХЖКД соответствует отрицательный знак полосы на спектрах КД. Близость строения молекул красителей и их спектральных свойств обуславливает похожий характер их сигналов ИКД (рис. 1в).

Как было отмечено ранее, НЧ могут нарушать пространственную организацию ДНК в частицах ХЖКД [21, 25]. Такое явление наблюдалось при использовании не только НЧЗ, но и кобальт-ферритных НЧ [30]. В работе [31] нарушение холестерической упаковки ДНК связали с образованием между ее соседними молекулами агрегатов из НЧ. В качестве примера на рис. 2а представлен КД-спектр ХЖКД ДНК, содержащей 2×10^{-6} М PG, в присутствии НЧЗ в концентрации от 2.27×10^{-8} до 19.33×10^{-8} М. Добавление НЧЗ приводило к постепенному уменьшению амплитуды как основного сигнала ($\lambda \approx 275$ нм), так и полосы ИКД ($\lambda \approx 504$ нм). Учитывая обнаруженные нами ранее различия в эффективности тушения флуоресценции SG и PG с помощью ультрамалых НЧЗ, обусловленные, вероятно, разной структурой образующихся комплексов [24], можно предположить, что разрушение ХЖКД ДНК, обработанных этими красителями, под действием НЧЗ также будет происходить по-разному. Сравнение эффективности разрушения ХЖКД ДНК в присутствии PG и SG в различной концентрации показано на рис. 2б и 2в. Видно, что увеличение концентрации PG приводило к росту деструктивного эффекта

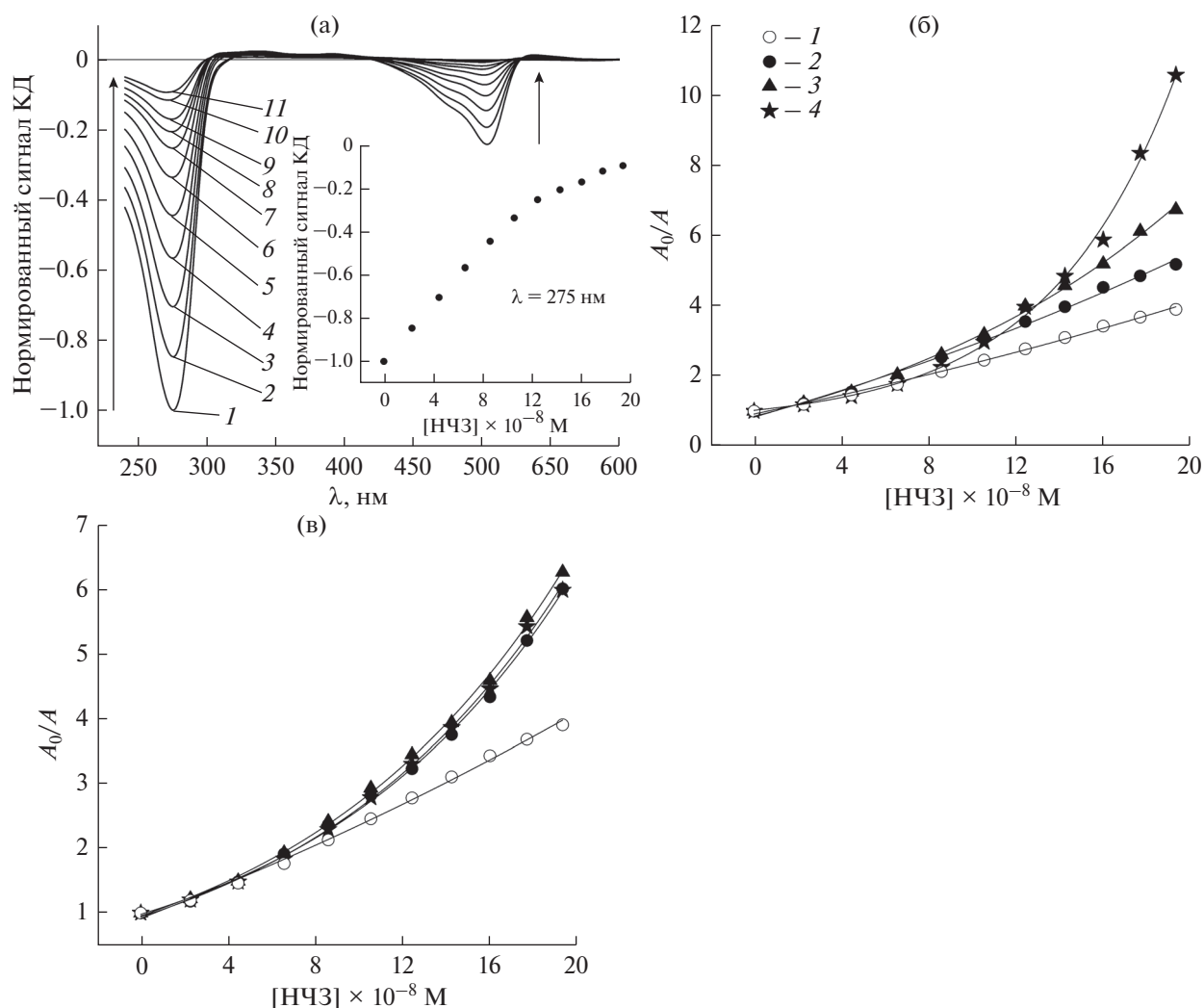


Рис. 2. (а) КД-спектр ХЖКД ДНК, обработанной 2×10^{-6} М РГ, в присутствии НЧЗ в концентрации ($\times 10^{-8}$ М): 1 – 0, 2 – 2.27, 3 – 4.46, 4 – 6.57, 5 – 8.59, 6 – 10.55, 7 – 12.43, 8 – 14.25, 9 – 16, 10 – 17.7, 11 – 19.33. Вставка: зависимость амплитуды полосы $\lambda = 275$ нм от концентрации НЧЗ. (б, в) Эффективность разрушения холестерической упаковки ДНК в частицах ЖКД при добавлении $(0-19.33) \times 10^{-8}$ М НЧЗ в присутствии РГ (б) и СГ (в) в концентрации 0 (1), 3.25×10^{-7} (2), 1.75×10^{-6} (3), 7×10^{-6} М (4).

НЧЗ. Если при концентрации красителя 3.25×10^{-7} М максимальная величина отношения A_0/A (A_0 и A – интенсивности сигналов КД на длине волны $\lambda = 275$ нм в отсутствие и присутствии НЧЗ соответственно) составляла 5.18, то при концентрации РГ 7×10^{-6} М это отношение возрастало в 2 раза (до 10.57). В то же время, в изученных условиях степень разрушения ХЖКД ДНК практически не зависела от концентрации СГ. Значение A_0/A , достигаемое при максимальной концентрации НЧЗ, в этом случае составляло примерно 6.3. При наименьшей исследованной концентрации красителей эффективность разрушения ХЖКД ДНК в присутствии СГ оказалась примерно на 16% выше, чем при предварительной обработке системы красителем РГ. Такой результат может быть следствием того, что в этом случае НЧЗ “ра-

ботают” в ХЖКД ДНК в присутствии СГ как самостоятельно, так и в комплексе с красителем, а в присутствии РГ – только в комплексе с красителем.

Добавление к ЖКД ДНК золя Au приводит к разбавлению системы, а, следовательно, и к уменьшению осмотического давления раствора ПЭГ, формирующего частицы дисперсии. Таким образом, разрушение упаковки ДНК происходит под влиянием двух факторов: разбавления и непосредственного действия НЧЗ. Поскольку объем золя золота, добавляемого к ХЖКД ДНК, содержащим исследуемые красители, был таким же, можно заключить, что более эффективное разрушение упорядоченной структуры ДНК под действием НЧЗ в этих системах не связано с их дополнительным разбавлением. Полученный результат, очевидно,

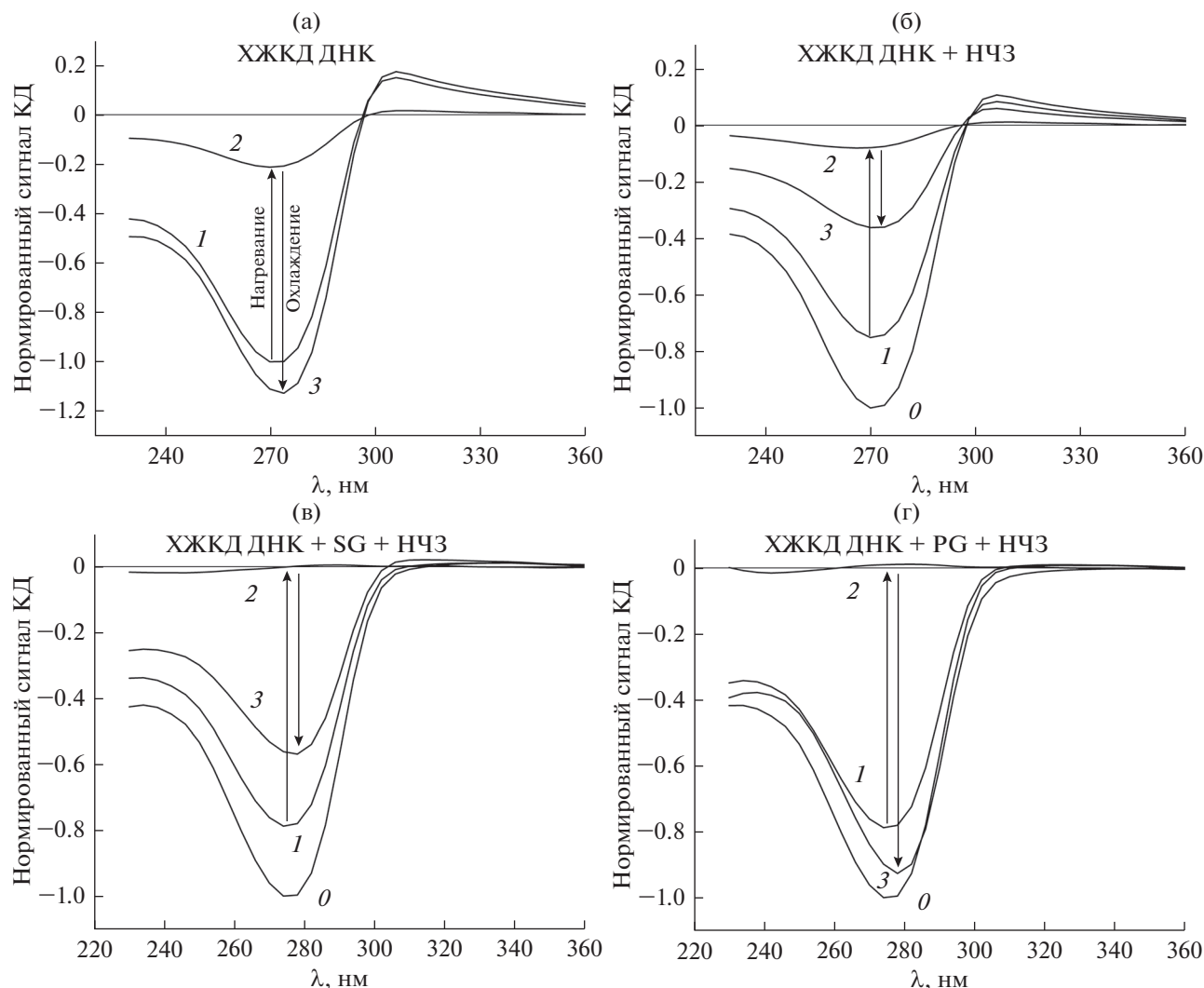


Рис. 3. Спектры ХЖКД ДНК при последовательном нагреве до 80°C и охлаждении до 20°C: в отсутствие НЧЗ и красителей (а), а также в присутствии 4.46×10^{-8} М НЧЗ (б), 4.46×10^{-8} М НЧЗ и 3.5×10^{-6} М красителя SG (в) или PG (г). Обозначения кривых: 0 – спектр до обработки НЧЗ (б–г); 1 – спектр сравнения, который использовали для нормировки (а – в отсутствие НЧЗ, б–г – в присутствии НЧЗ); 2 – спектр при температуре 80°C; 3 – спектр после охлаждения системы.

является следствием взаимодействия НЧЗ с интеркалированными молекулами SG или PG и формирования тройного комплекса ДНК–краситель–НЧЗ.

Образование “возвратной” холестерической фазы ДНК в присутствии НЧЗ и цианиновых красителей

Как уже было отмечено, жидкокристаллические фазы ДНК чувствительны к температурному воздействию [32]. Повышение температуры может влиять как на диффузионную подвижность ПЭГ в ЖКД ДНК, так и на структуру ДНК, что в итоге сказывается на организации частиц дисперсии. Так, например, в работах [33, 34] был продемонстрирован температурно-индуцированный переход гексагональной упаковки ДНК в холестерическую. В свою очередь, нагрев ХЖКД ДНК приводит к

уменьшению ее оптической активности: с повышением температуры амплитуда сигнала КД постепенно уменьшается, вплоть до полного его исчезновения. Этот эффект, обычно наблюдаемый в диапазоне температуры 30–80°C и получивший название “КД-плавления”, так же как и действие НЧ, связан с раскручиванием спиральной структуры частиц дисперсии. Температурное воздействие, однако, может сопровождаться не только нарушением упаковки ДНК. Так, нагрев ХЖКД ДНК до 80°C и последующее охлаждение до 20°C приводит к значительному увеличению амплитуды сигнала КД. Данный эффект может быть обусловлен как уменьшением расстояния между соседними молекулами ДНК, так и увеличением угла закрутки холестерических слоев [34].

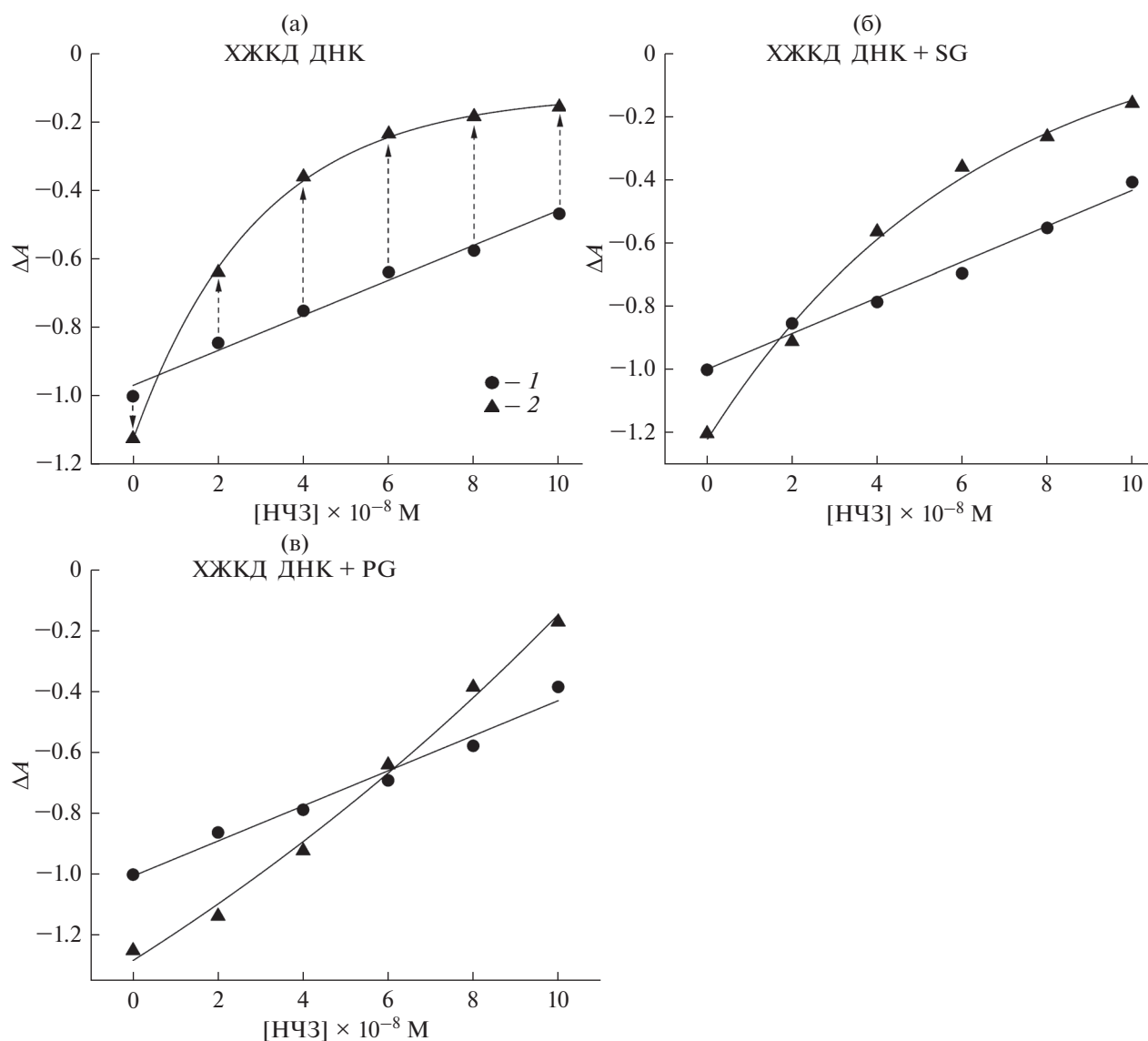


Рис. 4. Зависимости амплитуды КД-полосы ХЖКД ДНК от концентрации НЧЗ до тепловой обработки (1) и после цикла нагрев–охлаждение (2) в отсутствие красителей (а) и в присутствии 3.5×10^{-6} М красителя SG (б) или PG (в).

В качестве примера на рис. 3 представлены КД-спектры ХЖКД ДНК в присутствии 4.46×10^{-8} М НЧЗ и 3.5×10^{-6} М исследуемых красителей до и после цикла температурной обработки. В отсутствие НЧЗ последовательные нагрев и охлаждение ХЖКД ДНК приводили к небольшому (примерно на 13%) увеличению сигнала КД. Однако при их добавлении амплитуда полосы на КД-спектре ХЖКД ДНК после охлаждения существенно уменьшалась. Без учета влияния НЧЗ на систему (рис. 3б: переход от кривой 0 к кривой 1) снижение амплитуды сигнала составляло примерно 50% (переход от кривой 1 к кривой 3 на том же рисунке). Поскольку с ростом температуры деструктивный эффект НЧЗ возрастает [35], можно предположить, что раздвижение

слоев ДНК при повышении температуры ослабляет стерические ограничения и тем самым позволяет НЧЗ и молекулам ДНК перегруппироваться. Так как расстояние между соседними молекулами, при котором наблюдается холестерическая упаковка ДНК, может составлять от ≈ 3.2 до ≈ 4.9 нм [36], при раскручивании слоев может появляться дополнительное пространство как для связывания НЧЗ, так и для образования ими более крупных агрегатов.

Отметим, что поведение ХЖКД ДНК с предварительно введенным красителем и НЧЗ при нагреве и последующем охлаждении оказалось весьма нетривиальным. Во-первых, при температуре 80°C сигналы КД таких систем соответствовали характерным для разбавленного раствора

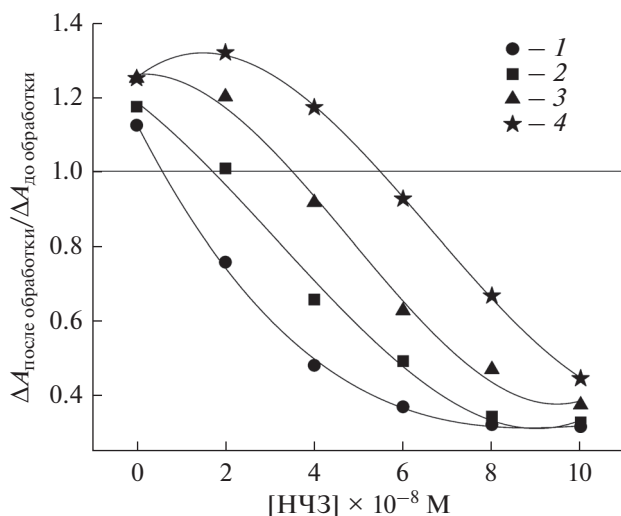


Рис. 5. Зависимость отношения амплитуд КД-сигналов ХЖКД ДНК после и до цикла нагрев–охлаждение в присутствии $(0–10.55) \times 10^{-8}$ М НЧЗ и РГ в концентрации 0 (1), 7×10^{-7} (2), 1.75×10^{-6} (3) и 3.5×10^{-6} М (4).

ДНК (что свидетельствует о полном разрушении упорядоченной структуры), в то время как в отсутствие SG и PG сохранялась наблюдаемая для холестерической организации ДНК оптическая активность (рис. 3а и 3б). Во-вторых, присутствие в системе красителя (SG или PG) способствовало более полному восстановлению амплитуды КД-сигнала ХЖКД ДНК при ее охлаждении (рис. 3в и 3г). Если в отсутствие красителей для системы, содержащей 4.46×10^{-8} М НЧЗ, интенсивность КД-сигнала восстанавливалась лишь на $\approx 50\%$, то в присутствии 3.5×10^{-6} М SG – на $\approx 72\%$ (ср. кривые 1 и 3 на рис. 3в), а при добавлении PG в той же концентрации восстановленная полоса даже превосходила по амплитуде КД-сигнал ХЖКД ДНК, обработанной НЧЗ (ср. кривые 1 и 3 на рис. 3г). Обнаруженный эффект можно объяснить тем, что разрушение ХЖКД ДНК в результате нагревания способствует эффективному связыванию НЧЗ и образованию комплексов ДНК–краситель–НЧЗ и/или краситель–НЧЗ. Такие комплексы могут оказываться исключенными из восстанавливаемой холестерической структуры частиц ХЖКД ДНК.

Сравнение интенсивности КД-сигналов для ХЖКД ДНК, обработанных SG и PG, до и после циклирования температуры в присутствии $(0–10.55) \times 10^{-8}$ М НЧЗ проведено на рис. 4. Предварительное добавление к ХЖКД ДНК 3.5×10^{-6} М SG позволило практически полностью восстановить исходную амплитуду сигнала КД при концентрации НЧЗ 2.27×10^{-8} М, в то время как та же концентрация PG способствовала нейтрализации деструктивного эффекта НЧЗ в более широ-

ком диапазоне их концентрации. Так, даже в присутствии 6.57×10^{-8} М НЧЗ наблюдалось восстановление сигнала КД системы примерно на 93%. При меньших концентрациях НЧЗ наблюдалось возрастание интенсивности полосы КД как до уровня, предшествовавшего обработке, так и превышающего амплитуду исходного сигнала. Способность PG восстанавливать КД-сигнал ХЖКД ДНК после ее температурной обработки при различной концентрации красителя иллюстрирует рис. 5. При термической обработке ХЖКД ДНК в отсутствие НЧЗ увеличение концентрации PG приводило к незначительному росту сигнала КД “возвратной” холестерической фазы. В то же время в присутствии НЧЗ уменьшение концентрации PG приводило к постепенному снижению эффекта восстановления сигнала КД. Практически полное восстановление амплитуды сигнала после температурной обработки в присутствии 4.46×10^{-8} М НЧЗ наблюдалось при концентрации PG 1.75×10^{-6} М, а при концентрации красителя 7×10^{-7} М – при 2.27×10^{-8} М НЧЗ. Таким образом, можно предположить, что изменение концентрации этого красителя позволяет управлять процессами встраивания НЧЗ в “возвратную” холестерическую фазу ДНК после тепловой обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе на примере цианиновых красителей SG и PG впервые показано влияние “внешнего” хромофора на эффективность разрушения пространственной организации ДНК в частицах ее ХЖКД под действием НЧЗ. Кроме того, обработка ХЖКД ДНК этими красителями способствовала нейтрализации или уменьшению деструктивного эффекта НЧЗ при формировании “возвратной” холестерической фазы ДНК в результате температурной обработки. В обоих случаях большая величина эффекта достигалась в присутствии PG, молекулы которого характеризуются большим по сравнению с SG положительным зарядом (+3 vs +2). Именно величина заряда PG, по-видимому, обуславливает его более сильное взаимодействие с отрицательно заряженными НЧЗ: возможность связывать большее число частиц и/или участвовать в образовании их кластеров большего размера.

Продemonстрированные в настоящей работе эффекты могут быть положены в основу создания сенсорной системы, основанной на высокой эффективности тушения флуоресценции красителей с помощью НЧЗ в пространственно-организованных системах ДНК. Можно предположить, что добавление в такую систему неспецифичных к ДНК молекул, связывающих НЧЗ, высвобождаемые при нагреве ХЖКД ДНК, будет приводить к

уменьшению эффективности тушения флуоресценции. Кроме того, обнаруженное изменение интенсивности сигнала КД “возвратной” холестерической фазы ДНК может лечь в основу способа определения концентрации соединений, не демонстрирующих ИКД при связывании в ХЖКД ДНК.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме госзадания 44.7 Кинетика и механизм элементарных стадий сложных фотохимических и фотобиохимических процессов, № 01201253303.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beeckman J., Neyts K., Vanbrabant P.J.M. // Opt. Eng. 2011. V. 50. P. 081202.
2. Lagerwall J.P.F., Scalia G. // Curr. Appl. Phys. 2012. V. 12. P. 1387.
3. Iino H., Hanna J. // Polym. J. 2017. V. 49. P. 23.
4. Vallamkondu J., Corgiat E.B., Buchaiah G., Kandimalla R., P. Reddy P.H. // Cancers (Basel). 2018. V. 10. P. 462.
5. Negrini R., Mezzenga R. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 5296.
6. Toriyama K., Tada S., Ichimiya K., Funatani S., Tomita Y. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2016. V. 92. P. 483.
7. Wang M., He L., Zorba S., Yin Y. // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 3966.
8. Debnath A., Goswami D., Singha B.K., Haldar S., Mandal P.K. // Liq. Cryst. 2020. In press.
9. Niu X., Zhong Y., Chen R., Wang F., Luo D. // Opt. Express. 2017. V. 25. P. 13549.
10. Cadwell K.D., Lockwood N.A., Nellis B.A., Alf M.A., Willis C.R., Abbott N.L. // Sens. Actuators B. Chem. 2007. V. 128. P. 91.
11. Wang S., Zhang G., Chen Q., Zhou J., Wu Z. // Microchim. Acta. 2019. V. 186. P. 724.
12. Leforestier A., Livolant F. // Biophys. J. 1993. V. 65. P. 56.
13. Bouligand Y. // C. R. Chim. 2008. V. 11. P. 281.
14. Mitov M. // Soft Matter. 2017. V. 13. P. 4176.
15. Maniatis T., Venable Jr. J.H., Lerman L.S. // J. Mol. Biol. 1974. V. 84. P. 37.
16. Скуридин С.Г., Верещагин Ф.В., Салянов В.И., Чулков Д.П., Компанец О.Н., Евдокимов Ю.М. // Молекулярная биология. 2016. Т. 50. С. 887.
17. Евдокимов Ю.М., Салянов В.И., Компанец О.Н., Кац Е.И., Скуридин С.Г. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2019. Т. 19. С. 59.
18. Евдокимов Ю.М., Салянов В.И., Семенов С.В., Скуридин С.Г. Жидкокристаллические дисперсии и наноконструкции ДНК. М.: Радиотехника, 2008.
19. Скуридин С.Г., Верещагин Ф.В., Салянов В.И., Гусев В.М., Павлов М.А., Компанец О.Н., Евдокимов Ю.М. // Сенсорные системы. 2015. Т. 29. С. 84.
20. Евдокимов Ю.М., Скуридин С.Г., Салянов В.И., Семенов С.В., Сольев П.Н., Валугев-Эллистон В.Т., Верещагин Ф.В., Чулков Д.П., Компанец О.Н. // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 122. С. 214.
21. Morozov V.N., Kolyvanova M.A., Dement'eva O.V., Rudoy V.M., Kuzmin V.A. // J. Lumin. 2020. V. 219. P. 116898.
22. Коваль В.С., Иванов А.А., Салянов В.И., Стомахин А.А., Олейников В.А., Жузе А.Л. // Биоорганическая химия. 2017. Т. 43. С. 167.
23. Морозов В.Н., Кузьмин В.А. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 161.
24. Morozov V.N., Kolyvanova M.A., Dement'eva O.V., Rudoy V.M., Kuzmin V.A. // J. Mol. Liq. 2021. V. 321. P. 114751.
25. Скуридин С.Г., Дубинская В.А., Рудой В.М., Дементьева О.В., Захидов С.Т., Маршак Т.Л., Кузьмин В.А., Попенко В.И., Евдокимов Ю.М. // Доклады Академии наук. 2010. Т. 432. С. 838.
26. Zipper H., Brunner H., Bernhagen J., Vitzthum F. // Nucleic Acids Res. 2004. V. 32. P. e103.
27. Дементьева О.В., Карцева М.Е., Сухов В.М., Рудой В.М. // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. С. 562.
28. Dragan A.I., Casas-Finet J.R., Bishop E.S., Strouse R.J., Schenerman M.A., Geddes C.D. // Biophys. J. 2010. V. 99. P. 3010.
29. Dragan A.I., Pavlovic R., McGivney J.B., Casas-Finet J.R., Bishop E.S., Strouse R.J., Schenerman M.A., Geddes C.D. // J. Fluoresc. 2012. V. 22. P. 1189.
30. Евдокимов Ю.М., Першина А.Г., Салянов В.И., Магаева А.А., Попенко В.И., Штыкова Э.В., Дадинова Л.А., Скуридин С.Г. // Биофизика. 2015. Т. 60. С. 428.
31. Скуридин С.Г., Дубинская В.А., Штыкова Э.В., Волков В.В., Рудой В.М., Дементьева О.В., Кузьмин В.А., Лисицына Е.С., Захидов С.Т., Зеленина И.А., Евдокимов Ю.М. // Биологические мембраны. 2011. Т. 28. С. 191.
32. Grasso D., Fasone S., La Rosa C., Salyanov V. // Liq. Cryst. 1991. V. 9. P. 299.
33. Евдокимов Ю.М., Скуридин С.Г., Салянов В.И., Кац Е.И. // Доклады Академии наук. 2016. Т. 467. С. 556.
34. Евдокимов Ю.М., Скуридин С.Г., Салянов В.И., Семенов С.В., Штыкова Э.В., Дадинова Л.А., Компанец О.Н., Кац Е.И. // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. С. 64.
35. Евдокимов Ю.М., Скуридин С.Г., Салянов В.И., Попенко В.И., Штыкова Э.В., Дадинова Л.А., Волков В.В., Хлебцов Н.Г., Хлебцов Б.Н., Кац Е.И. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. С. 82.
36. Livolant F., Leforestier A. // Prog. Polym. Sci. 1996. V. 21. P. 1115.

УДК 535.37

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БИСАЗОМЕТИНА НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИ-1-НАФТАЛЬДЕГИДА И 2,3-ДИАМИНОПИРИДИНА

© 2021 г. И. Р. Мардалейшвили^а, *, Л. С. Кольцова^а, Н. Л. Зайченко^а,
О. Н. Крутиус^а, А. И. Шиенок^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*E-mail: marli2007@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.04.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства растворов бис гидроксиафтоазометина пиридинового ряда в сравнении с аналогом бензольного ряда. Наличие атома азота пиридина в орто-положении к азометиновой группе способствует образованию кето-формы азометинового фрагмента в основном состоянии молекулы. Положение максимумов люминесценции растворов слабо зависит от присутствия в гетероцикле атома азота, а в большей мере определяется полярностью растворителя. В полярных средах наблюдается более длинноволновая и более эффективная люминесценция.

Ключевые слова: люминесценция, азометины, пиридиновые производные

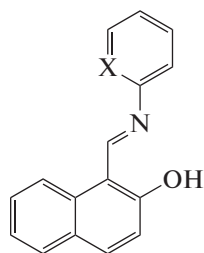
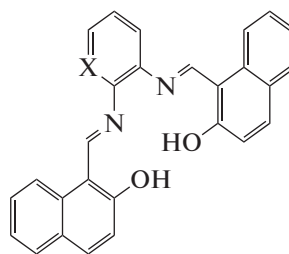
DOI: 10.31857/S0023119321050077

Азометины — хорошо известный класс соединений, представляющий интерес благодаря многообразию их химических, физических и биологических свойств. Производные салицилиденанилина давно исследуются благодаря их фото- и термохромным свойствам. Азометины 2-гидрокси-1-нафталальдегида исследовались менее широко, чем производные салицилиденанилинов [1–4], так как в растворах и в порошках уже присутствует смесь енольной и кето-формы [5, 6], что снижает интерес к этим соединениям как к фотохромной системе. Однако азометины нафталинового ряда менее чувствительны к структурным изменениям и более устойчивы к УФ облучению [4], а в растворах люминесцируют эффективнее салицилиденных производных, квантовый выход люминесценции которых в растворах крайне низкий [7]. Люминесцентные свойства некоторых нафтопроизводных с бензольной аминной составляющей исследовались в аналитических целях для определения ионов металлов [8, 9]. Исследовали люминесцентные свойства комплексов нафтоазометинов с бензольной аминной частью с Al, Cu, Mn, Ni, Zn [8–11], лантаноидами [12], аминокислотами [13], их каталитическую активность [14] и стабильность.

В последние годы исследовали производные бензоазометинов [15–19] и меньшей мере нафтоазометинов [19–22] с пиридиновой аминной частью. Отмечены антибактериальные свойства нафтоазометинов с пиридиновой аминной частью и их комплексов с металлами [21] и их высокая гидролитическая стабильность.

Исследования люминесцентных свойств азометинов на основе о-гидроксиароматических альдегидов и аминопиридинов немногочисленны и касаются салицилиденных азометинов [18], в то же время исследования люминесценции нафтоазометинов в литературе отсутствуют.

В настоящей работе исследовали спектрально-люминесцентные свойства растворов бисазометина 2-гидрокси-1-нафталальдегида и 2,3-диаминопиридина. Для выявления влияния атома азота гетероцикла на спектры поглощения и люминесценции пиридинового бисазометина (бис-II) привлекались спектрально-люминесцентные данные для моноазометина пиридинового ряда (II), а также производных бензольного ряда — (I) и (бис-I).

**I (X = CH)****II (X = N)****бис-I (X = CH)****бис-II (X = N)**

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые моно- и бис-соединения синтезированы по известным методикам [8, 21, 22]. Для приготовления растворов использовали растворители фирмы Агрос без дополнительной очистки. Спектры поглощения растворов ($c = 2 \times 10^{-4}$ – 2×10^{-6} М) регистрировали на спектрофотометре MultiSpec1501, спектры люминесценции ($c = 10^{-5}$ – 2×10^{-6} М) на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS 55. Квантовые выходы люминесценции растворов при возбуждении 420 нм и оптических плотностях 0.1 оценены с использованием в качестве стандарта раствора рубрена в гептане с известным квантовым выходом люминесценции $\phi = 1.0$ [24]. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker Avance, 500 МГц в растворах $\text{DMSO}-d_6$ и CDCl_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры поглощения моноафтоазометинов I, II

Все исследуемые соединения являются производными хорошо известного соединения I [5, 6], структура которого усложнена заменой бензольного кольца аминной части на пиридин и (или) введением в аминную часть второй азометиновой группировки.

В растворах моноафтоазометина бензольного ряда соединения I характерно наличие двух таутомерных форм – енольной (Е) и кетонной (К), соотношение между которыми зависит от растворителя, что проявляется в спектрах поглощения (рис. 1). В растворе I в толуоле наблюдаются основная полоса с максимумом 370–375 нм, относящаяся к Е-форме, и длинноволновые полосы с максимумами 440 и 462 нм от К-формы. В метаноле преобладает К-форма со значениями максимумов полос поглощения 439 и 458 нм. Наличие двух длинноволновых полос

поглощения объясняли наличием по крайней мере двух изомеров К-формы [5].

В растворах нафтоазометина пиридинового ряда II, также, как и в растворах нафтоазометина бензольного ряда I, наблюдается зависимость спектра поглощения от растворителя, в основном связанная с влиянием на кето-енольное равновесие. В толуоле присутствуют обе изомерные формы, при этом соотношение изомеров в большей степени сдвинуто в сторону К-формы, чем в растворе I (рис. 1). При переходе к полярной спиртовой среде наблюдается усиление вклада длинноволновых полос, обусловленное преобладанием К-формы.

Замена бензольного цикла на пиридиновый с *орто*-положением amino-группы по отношению к атому азота гетероцикла способствует смещению равновесия в сторону К-формы в моноафтоазометине II. Подобное влияние атома азота гетероцикла отмечали авторы работы [20] базирясь на сравнительном анализе данных ЯМР в ДМСО для замещенных бензо- и *орто*-пиридин производных моно-нафтоазометин.

Присутствие атома N пиридина в моно-соединении II в *орто*-положении приводит к росту поглощения и заметному батохромному сдвигу (409 нм) полосы поглощения в УФ-области спектра по сравнению с I. При этом положение полос в видимой области спектра, обусловленное наличием К-формы, практически не меняется (рис. 1, табл. 1). Рост поглощения обеих таутомерных форм II в сравнении с I и слабая зависимость положения максимумов спектра поглощения К-формы наблюдались для растворов II и в других растворителях [22].

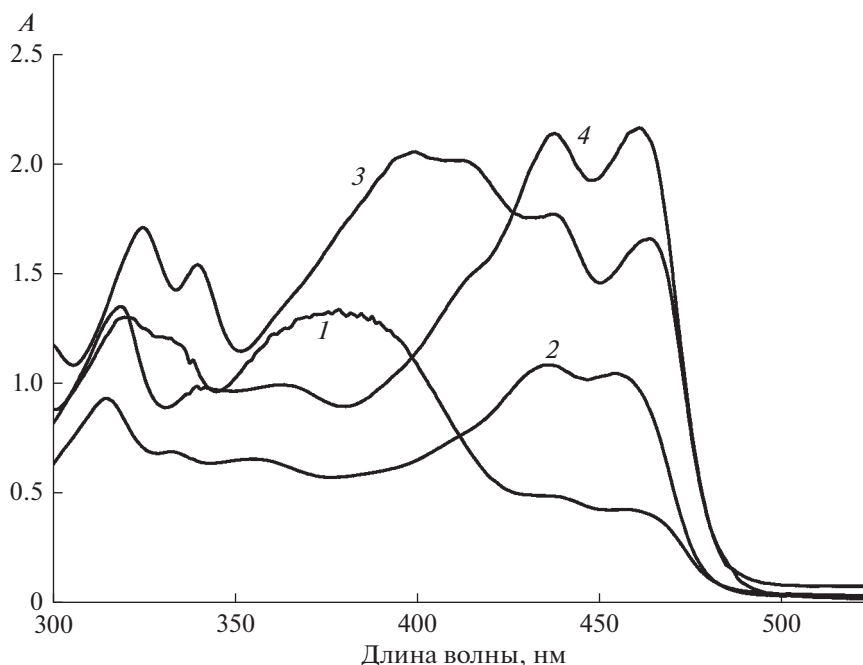


Рис. 1. Спектры поглощения соединений I (1, 2) и II (3, 4) в толуоле (1, 3) и этаноле (2, 4), $c = 10^{-4}$ М.

Спектры поглощения биснафтоазометинов бис-I, бис-II

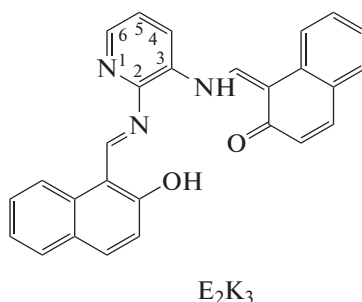
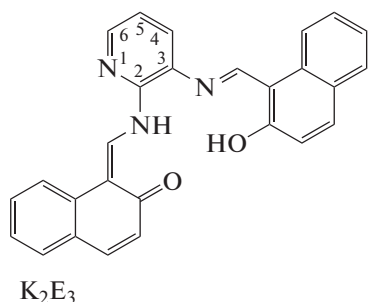
Введение второй азометиновой группировки при переходе от мононафтоазометина I к бис-I приводит к росту поглощения в толуоле и небольшому смещению длинноволновой границы спектра поглощения в красную область, обусловленному смещением полос от К-формы (рис. 2, табл. 1). Положение максимума полосы от Е-формы (374 нм) близко в наблюдаемому в растворе I. Как и в растворе I в спектре поглощения бис-I в толуоле преобладает поглощение Е-формы. В метиленхлориде и этаноле наблюдается увеличение содержания К-формы бис-I, при этом поглощение от Е-формы остается преобладающим. Положение максимумов полос от К-формы слабо зависит от полярности среды.

Наличие второй азометиновой группировки в бис-соединении пиридинового ряда бис-II приводит к небольшому батохромному сдвигу длинноволновых полос поглощения от К-формы (452 и 479 нм) относительно моносоединения II (рис. 2), при этом положение полосы, относимой к Е-форме (385 нм) близко к положению, характерному для соединений бензольного ряда I и бис-I. Таким образом, в присутствии второй группировки в бис-II нивелируется эффект батохромного смещения этой полосы, наблюдаемый при замене бензольного кольца в I на пиридиновое с *орто*-позицией атома азота в II.

Присутствие пиридинового атома N в бис-II увеличивает относительное содержание К-таутомера в растворе толуола по сравнению с бис-I (рис. 2) аналогично наблюдаемому для монопроизводных нафтоазометинов I и II (рис. 1).

В отличие от бис-I, в растворах которого при переходе от толуола к более полярным растворителям наблюдается рост поглощения от К-формы, в растворах бис-II при переходе от толуола к МХ, этанолу (рис. 2, 3) в спектрах поглощения нет существенных изменений таутомерного равновесия. Это можно объяснить предпочтительностью процесса переноса протона только в одной азометиновой группировке и практически полным переходом этого фрагмента в К-изомер уже в слабо полярном толуоле.

В спектрах ЯМР ^1H в полярном ДМСО- d_6 наблюдаются два разных сигнала — синглет от протона азометиновой группы $-\text{CH}=\text{N}-$ при 9.62 м.д. и дублет от аминной группы $-\text{CH}-\text{NH}-$ при 10.01 м.д., при этом анализ соотношения наблюдаемых полос указывает на существование в этом растворе молекул только одного типа. Из этих данных ЯМР следует, что в соединении бис-II в ДМСО один азометиновый фрагмент находится в Е-, а другой — в К-форме (E_2K_3 или K_2E_3). В слабополярном хлороформе соединение бис-II на 90–95% присутствует в форме E_2K_3 или K_2E_3 .



В соединении бис-I азометиновые фрагменты некомпланарны и в структурном плане могут быть неравноценны в отношении процесса переноса протона в основном состоянии [23]. Замена бензольного кольца аминной части на пиридин в бис-II добавляет неравноценность в отношении распределения электронной плотности в азометиновых фрагментах. Базируясь на эффекте смещения таутомерного равновесия в сторону кето-формы в соединении II можно предположить преимущественную стабилизацию К-формы в орто-группировке по отношению к азоту пиридина, в то время как мета-азометиновая группировка находится в Е-форме.

Положение максимумов полос поглощения и значения коэффициентов экстинкции биспроиз-

водных бис-I и бис-II в растворах слабополярных растворителей – толуоле, метиленхлориде сохраняется во всем диапазоне исследуемых концентраций 5×10^{-6} – 2×10^{-4} М.

В то время как толуол являясь наиболее “пассивным” растворителем позволяет выявить структурные различия молекул бис-I и бис-II, связанные с заменой бензольного кольца на пиридин, в полярных растворителях возможны дополнительные эффекты, обусловленные взаимодействием растворителя с азометином. Так в растворах бис-I, бис-II в ДМФА при концентрациях 10^{-4} – 10^{-5} М наблюдается спектр поглощения, аналогичный раствору в толуоле. При хранении раствора, а также при снижении концентрации раствора наблюдается изменение спектра погло-

Таблица 1. Максимумы полос спектров поглощения и флуоресценции исследуемых соединений в различных растворителях

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	$\lambda_{\text{ем}}$ (нм)
I	Толуол	323, 334, 379, 440, 462	497, пл. 526
	Этанол	318, 335, 358, 439, 458	500, пл. 527
II	Толуол	326, 341, 402, 415, 440, 465	490–510
	Этанол	321, 342, 366, 415, 439, 463	485–490
бис-I	Кр.порошок	483, 525	545–557
	Толуол	327, 375, пл. 453, пл. 477	508, 526
	МХ	323, 374, 454, 479	517, 535
	Ацетонитрил	321, 370, 449, 475	510, 527, 546
	Этанол	321, 373, 392, 455, 478	511, 535
	ДМФА	324, 374, 455, 477 ($c = 10^{-4}$ М)	519, 551
		326, 415, 474 ($c < 10^{-5}$ М)	
бис-II	Кр.порошок	483, 525	569–572
	Толуол	326, 385, 452, 479	504, 525
	МХ	317, 370–400, 446, 472	503, 527
	Ацетонитрил	321, 379, 449, 475	520, 547
	Этанол	319, 393, 452, 477 ($c = 10^{-4}$ М)	524, 553
		319, 426, 463 ($c = 2 \times 10^{-6}$ М)	
		380–400, 452, 478 ($c = 10^{-4}$ М)	
	ДМФА	338, 433, 472 ($c = 2 \times 10^{-6}$ М)	527, 557

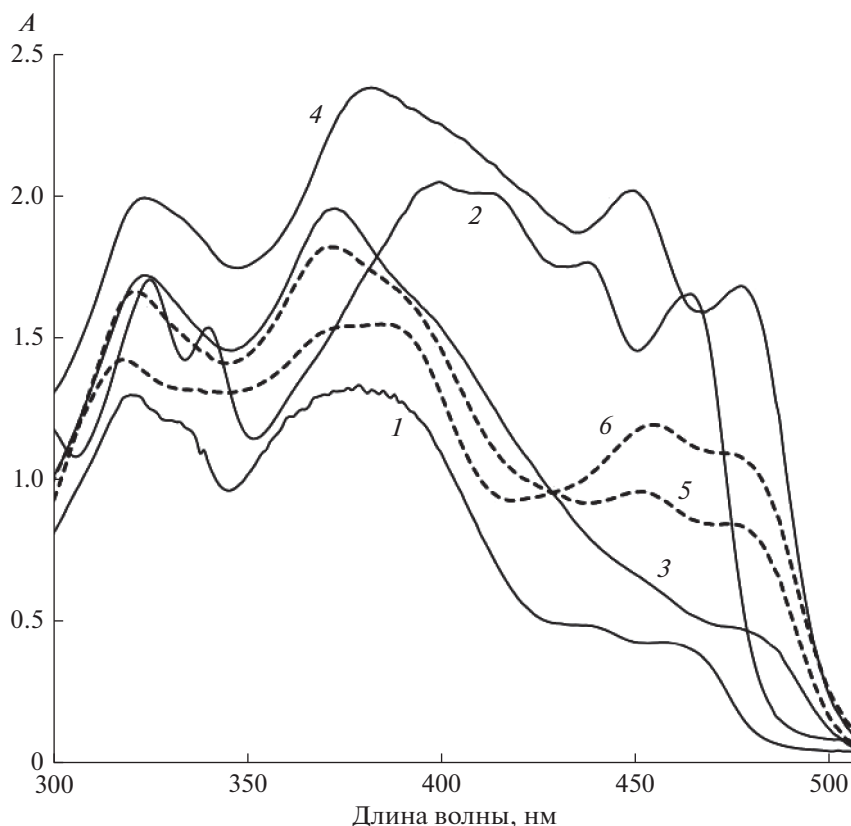


Рис. 2. Спектры поглощения I (1), II (2), бис-II (4) в толуоле, бис-I (3) в толуоле, МХ (5) и этаноле (6), $c = 10^{-4}$ М.

щения. С разбавлением полоса поглощения, относимая к Е-форме, смещается в красную область спектра, при этом полосы от К-формы смещаются гипсохромно.

Похожие изменения наблюдали в спектрах поглощения бис-II в этаноле (рис. 3). Спектр поглощения при концентрациях 5.8×10^{-5} – 1×10^{-5} М в этаноле аналогичен наблюдаемому в слабополярных растворителях (рис. 2, 3). Дальнейшее разбавление спиртового раствора сопровождается изменением спектра поглощения (рис. 3). Изменения в спектре поглощения бис-II при разбавлении спиртового раствора наблюдаются при более низких концентрациях, чем в ДМФА. Наблюдаемое изменение спектра поглощения бис-II в сильно разбавленных растворах и при хранении может свидетельствовать об эффективном взаимодействии с полярным растворителем.

Люминесценция моно- и бис-нафтоазометин

Люминесценция моноазометина II при 20°C похожа на люминесценцию I [25, табл. 1]. Замена бензольного кольца на пиридиновое в моносоединении II практически не сказывается на положении полосы эмиссии — для обоих мононафтоазометин в растворах характерна слабая люми-

несценция с максимумом около 500 нм. Переход к бис-структурам как бензольного (бис-I), так и пиридинового ряда (бис-II) сопровождается более длинноволновой люминесценцией (Табл. 1). В отличие от моносоединений I, II спектры люминесценции растворов исследованных бис-соединений бис-I, бис-II при 20°C характеризуются двумя перекрывающимися полосами в области 508–560 нм, положение максимумов этих полос зависит от природы растворителя (Табл. 1).

Две перекрывающиеся полосы люминесценции наблюдали ранее в растворах I, но только при низких температурах. Так две полосы эмиссии (480 и 510 нм) отчетливо проявляются в спектрах люминесценции растворов нафтоазометина I [6] и его производных [25] при 77 К. В работе [6] расщепление полосы эмиссии объясняли образованием в возбужденном состоянии двух люминесцирующих форм кето-изомера, полученного в результате переноса протона при возбуждении енольной формы и при прямом возбуждении К-изомера.

В спектрах поглощения бис-I и бис-II присутствуют перекрывающиеся полосы поглощения от азометинных фрагментов в енольной (Е) и в кето-форме (К), в зависимости от длины волны

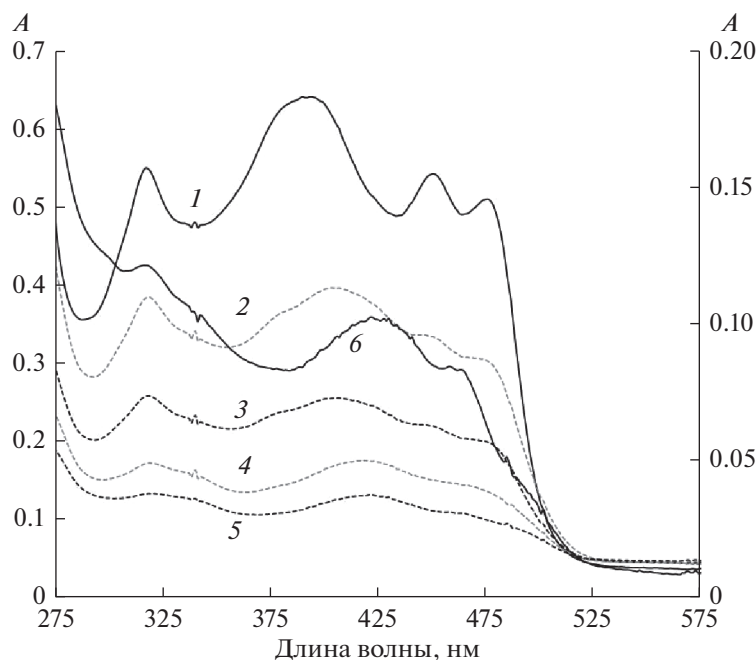


Рис. 3. Спектры поглощения бис-II в этаноле, $c = 5.8 \times 10^{-5}$ М (1), разбавление в 2, 3, 6, 12 и 24 раза (2–6). Кривая 6 ($c = 2.4 \times 10^{-6}$ М) приведена по дополнительной оси.

возбуждения можно ожидать преимущественного возбуждения одного из фрагментов.

В растворах, исследуемых нафтаазометинов бис-I, бис-II наблюдаются полосы люминесценции в области длиннее 500 нм (Табл. 1), а также коротковолновая люминесценция в области 430–450 нм, наиболее заметная в растворе бис-I в толуоле при возбуждении 330–370 нм.

Наблюдаемая длинноволновая люминесценция в растворах исследуемых бис-азометинов может быть обусловлена образованием люминесцирующего изомера в результате процесса переноса протона при возбуждении фрагмента с енольной формой или прямым возбуждением фрагмента в кето-форме. То есть в растворах соединения бис-II в полярных растворителях, существующем в полярных средах в виде K_2E_3 , длинноволновая люминесценция может исходить от возбуждения фрагмента K_2 или фрагмента E_3 . Коротковолновая люминесценция, по-видимому, обусловлена возбуждением енольного фрагмента в K_2E_3 или в форме EE , присутствующей в небольшом количестве в растворе бис-II в толуоле и преобладающей в растворе бис-I в толуоле.

В растворах бис-II при возбуждении 420 нм наблюдается люминесценция с полосой эмиссии с максимумами 504 и 526 нм в толуоле и близкими максимумами эмиссии в метилхлориде (табл. 1). В полярных растворителях — этаноле (рис. 4), ДМФА (рис. 5) характерна более длинноволновая люминесценция, причем эффективность

люминесценции значительно выше, чем в толуоле (Табл. 1, 2). В полярных средах несмотря на наблюдаемые изменения спектра поглощения с разбавлением (рис. 3, Табл. 1) вид спектра люминесценции не зависит от концентрации растворов.

В ацетонитриле для обоих соединений бис-I и бис-II в спектре возбуждения люминесценции наблюдается дополнительная полоса с максимумом на 530 нм, и соответствующая этому возбуждению более длинноволновая полоса эмиссии 550 нм. Наблюдаемую в спектре возбуждения полосу 530 нм можно отнести к образующимся в этом растворителе структурированным образованиям. При разбавлении растворов до концентрации 10^{-6} М полоса 530 нм в спектре возбуждения ослабевает (рис. 6), но не исчезает, что свидетельствует об устойчивости подобных агрегатных образований в ацетонитриле.

Следует отметить, что полосы 490 и 530 нм являются основными в спектрах возбуждения люминесценции кристаллических порошков бис-I и бис-II. В кристаллическом порошке бис-II при любом возбуждении наблюдается одна полоса эмиссии с максимумом на 570 нм. В растворе ацетонитрила вид спектра зависит от длины волны возбуждения (рис. 6).

Ацетонитрил способствует образованию агрегатов бис-I и бис-II, что подтверждается ростом интенсивности полосы 530 нм в спектре возбуждения при переходе от раствора в толуоле к раствору в смеси растворителей толуола (70%) и аце-

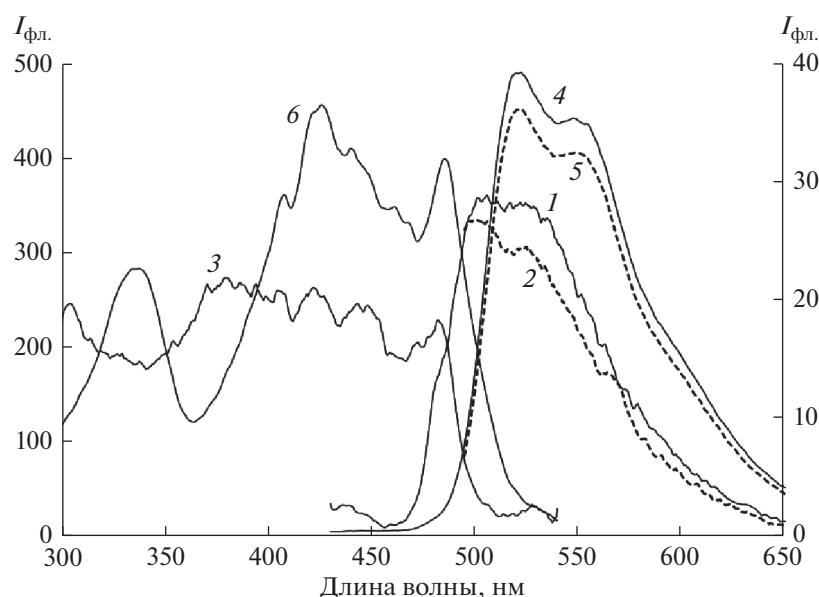


Рис. 4. Спектры эмиссии люминесценции (1, 2, 4, 5) и возбуждения люминесценции (3, 6) растворов (бис-II) в толуоле (1–3, вспомогательная ось) и этаноле (4–6), $E_m: \lambda_{\text{возб}} = 420$ (1, 4) и 485 нм (2, 5), $E_x: \lambda_{\text{рег}} = 550$ нм (3, 6).

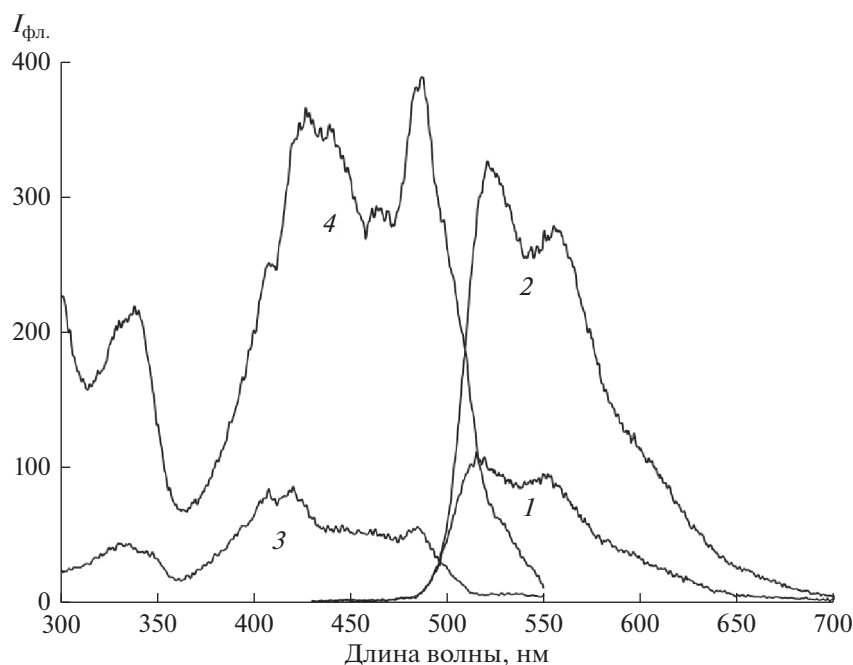


Рис. 5. Спектры люминесценции бис-I (1, 3) и бис-II (2, 4) в ДМФА $E_m: \lambda_{\text{возб}} = 420$ нм (1, 3), $E_x: \lambda_{\text{рег}} = 560$ нм (2, 4).

тонитрила (30%) (рис. 7). Заметное проявление свойств, характерных для люминесценции бис-II в полярных растворителях наблюдается уже при 10% содержании ацетонитрила в смеси растворителей.

Квантовый выход люминесценции бис-I и бис-II в толуоле низкие, слабо различаются и близки к значению для моносоединения I. В по-

лярных средах — этаноле и ДМФА значения квантовых выходов обоих соединений (Табл. 2) значительно выше, при этом эффективность люминесценции нафтопроизводного пиридинового ряда бис-II выше, чем у нафтопроизводного бензольного ряда бис-I.

Аналогичная тенденция к росту квантового выхода люминесценции при переходе от бензоль-

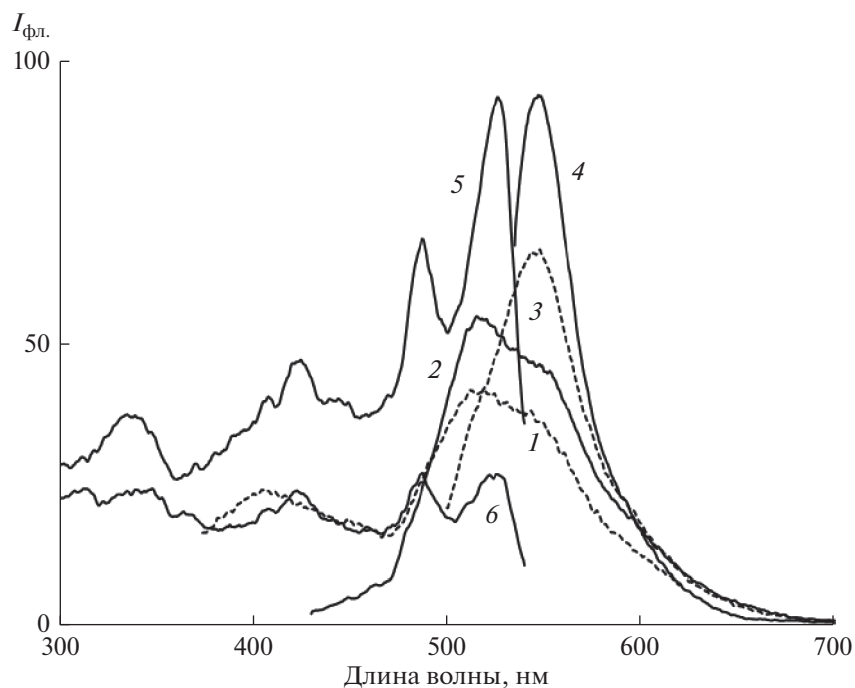


Рис. 6. Спектры люминесценции (1–6) бис-II в ацетонитриле, $c = 6.4 \times 10^{-6}$ М (1–5); Em: $\lambda_{\text{возб}} = 330, 420, 490, 525$ нм (1–4), Ex: $\lambda_{\text{рег}} = 550$ нм (5); $c = 1.6 \times 10^{-6}$ М (6), Ex: $\lambda_{\text{рег}} = 550$ нм (6).

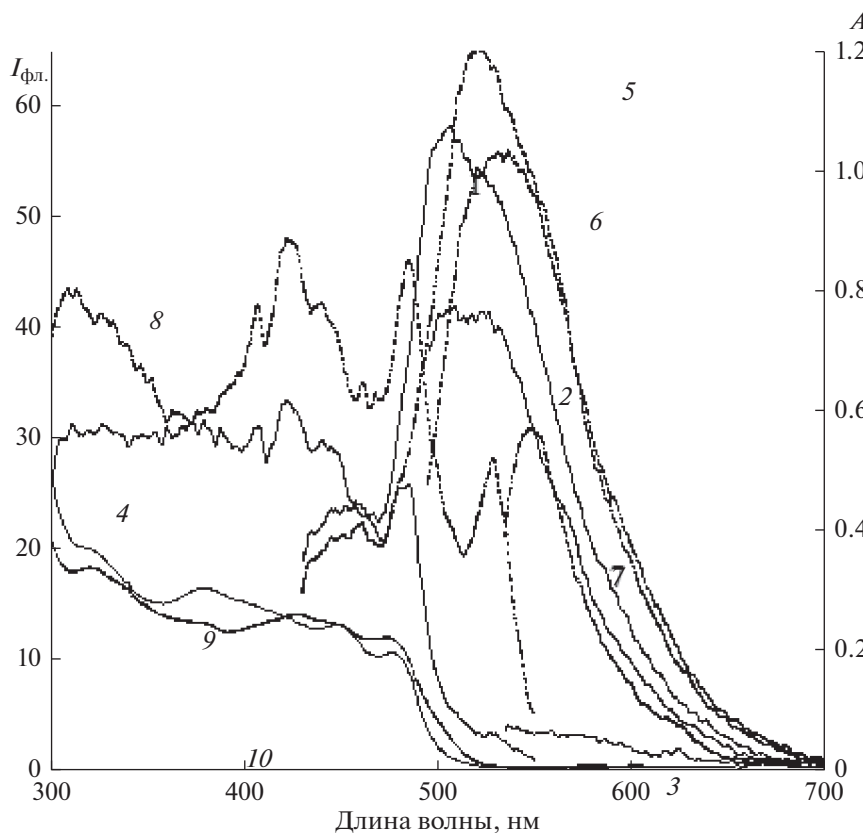


Рис. 7. Спектры люминесценции бис-II в толуоле (1–4) и в смеси толуола и ACN (30%) (5–8) при $c = 10^{-5}$ М и спектры поглощения в толуоле (9) и смеси растворителей (10), Em: $\lambda_{\text{возб}} = 420$ (1, 5), 485 (2, 6) и 525 нм (3, 7), Ex: $\lambda_{\text{рег}} = 560$ нм (4, 8).

Таблица 2. Квантовые выходы люминесценции бис-I и бис-II в растворах, $\lambda_{\text{возб}} = 420$ нм

Соединение	толуол	этанол	ДМФА
бис-I	0.0014	0.08	0.12
бис-II	0.0011	0.13	0.28

ного к пиридиновому производному наблюдалась в спиртовых растворах бис-производных на основе салицилиденанилина в работе [18].

Таким образом, для азометинов на основе нафталидена как с бензольной, так и пиридиновой аминной частью характерно наличие Е- и К-таутомерных форм даже в слабо полярных растворителях. Относительное содержание К-формы увеличивается в полярных средах. В слабополярном растворителе — толуоле для соединений пиридинового ряда наблюдается смещение таутомерного равновесия в основном состоянии в сторону К-формы по сравнению с бензольными аналогами, причем наличие атома азота пиридина в *орто*-положении способствует образованию К-формы как в моно-, так и в бис-производном. Замена бензольного цикла на пиридиновый в бис-соединении слабо влияет на положение максимумов полос люминесценции. В большей степени в бис-производных бис-I и бис-II проявляется зависимость люминесценции от растворителя — наблюдается bathochromic сдвиг полос люминесценции и усиление эффективности люминесценции в полярных средах, причем более существенное для бис-II.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Госзадания № 0082-2019-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rawat M.S.M., Mal S., Singh P.* // Open Chemistry Journal 2015. V. 2. P. 7.
2. *Mei J., Leung, N. L.C., Kwok R.T.K., Lam J.W.Y., Tang B.Z.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 11718.
3. *Hadjoudis E.* // Mol. Eng. 1995. V. 5. P. 301.
4. *Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* // Органические люминофоры М. Химия 1984. С. 336.
5. *Fabian W.M.F., Antonov L., Nedeltcheva D., Kaimounah F.S., Taylor P.J.* // J. Phys. Chem. 2004. V. 108. P. 7603.
6. *Richey W.F., Becker R.S.* // J. Chem. Physics. 1968. V. 49. 2092.
7. *Vargas V. C.* // J. Phys. Chem. A 2004. V. 108. P. 281.
8. *Zhou D., Sun C., Chen C., Cui X., Li W.* // J. Mol. Structure 2015. V. 1079. P. 315.
9. *Samanta S., Nath B., Baruah J.B.* // Inorgan Chem. Communication. 2012. V. 2. P. 98.
10. *Abd-Elzaher* // J. Chinese Ch. Sos. 2001. V. 48. P.153.
11. *Abd-Elzaher* // Synth. React.Inorg.Met.-Org.Chem 2000. V. 30. № 9. P.1805.
12. *Taha Z.A., Ajloun, A.M., Momani W.A., Al-Ghzawi A.A.* // Spectrochem. Acta Part A 2011. V. 81. P. 570.
13. *Shang X., Li C., Li J., Chen Y., Chen H., Wang T.* // Heteropaton Chemistry. 2018. V. 29. P. 21489.
14. *Sarkar N., Bhaumik P.K., Chattopadhyay S.* // Polyhedron. 2016. V. 115. P. 37.
15. *Sliwa M., Mouton N., Ruckebusch C., Aloise S., Poisat O., Buntinx G., Metivier R., Nakatani K., Masuhara H., Asahi T.* // J. Phys. Chem. C 2009. V. 113. P. 11959.
16. *Asadi M., Asadi Z., Torabi S., Lotfi N.* // Spectrochimica Acta Part, A 2012. V. 94. P.72.
17. *Dueke-Eze C.U., Fasina T.M., Idika N.* // Afr. J. Pure App. Chem. 2011. V. 5. P. 13.
18. *Barboza C.A., Germino J.C., Santana A.M., Quites F.J., Vazquez P.A.M., Atvars T.D.Z.* // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 6152.
19. *Jeewoth T., Kam Wah H.L., Brown M.G., Ghoorohoo D., Babooran K.* // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 2000. V. 30. Is. 6. P.1023.
20. *Venkatachalam T.K., Pierens G.K., Campitelli M.R., Reutens D.C.* // Magn. Reson. Chem. 2010. V. 48. P. 585
21. *Abdel- Rahman L.H., Ismail N.M., Ismael M., Abu-Dief A.V.E., Ahmed A.H.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 851.
22. *Nazir H., Yildiz M., Yilmaz H., Tahir M.N., Ulku D.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 534. Is. 1–3. P. 24.
23. *Popovic Z., Roje V., Pavlovic G., Matkovic-Calogovic D., Giester P.* // J. Mol. Struct. 2001. V. 597. P. 39.
24. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов / Под ред. Р.Ф. М. Мир. 1972. С. 253.
25. *Мардалейшвили И.Р., Кольцова Л.С., Зайченко Н.Л., Шиенок А.И., Левин П.П., Татиколов А.С.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 6. С. 548.

УДК 535.371:544.522

ИНВЕРСИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ КОМПЛЕКСА ИОНА УРАНИЛА С D-ТРИПТОФАНом В ВОДНЫХ И МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. С. С. Остахов^{а, *}, Г. А. Масягутова^а, С. Л. Хурсан^а^аУфимский Институт химии УФИЦ РАН, просп. Октября, 71, Уфа, 450054 Россия

*E-mail: chemlum@anrb.ru

Поступила в редакцию 13.01.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Изучено тушение флюоресценции уранил-иона UO_2^{2+} и триптофана Тгр при их селективном внутрикомплексном фотовозбуждении в водных и метанольных растворах. Определены константы Штерна–Фольмера для всех исследованных систем. Установлен статический механизм тушения ФЛ. Найдено, что в водных растворах наблюдается только внутрикомплексный фотоиндуцированный перенос электрона (ФПЭ) от Тгр к UO_2^{2+} независимо от типа фотовозбуждения. При возбуждении UO_2^{2+} в комплексе Тгр $\cdots\text{UO}_2^{2+}$ в среде CH_3OH наряду с ФПЭ наблюдается конкурирующий с ним межмолекулярный фотоиндуцированный перенос атома водорода от метанола на электронно-возбужденный ион уранила.

Ключевые слова: флюоресценция, уранил, триптофан, фотоиндуцированный перенос электрона, фотоиндуцированный перенос H-атома

DOI: 10.31857/S0023119321040094

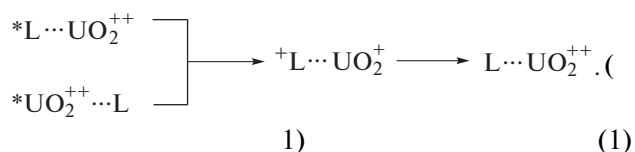
Спектроскопия и фотохимия соединений уранила, обладающего яркой люминесценцией и выраженной способностью к комплексообразованию с различными органическими лигандами, изучается уже более полутора веков [1, 2]. Для фотореакций $^*\text{UO}_2^{2+}$ (* – наличие электронного возбуждения) доказано протекание процессов, определяющих двойственную природу электронно-возбужденного иона уранила [3]:

– внутримолекулярные реакции фотоиндуцированного переноса электрона (ФПЭ) от лиганда (L) на UO_2^{2+} ;

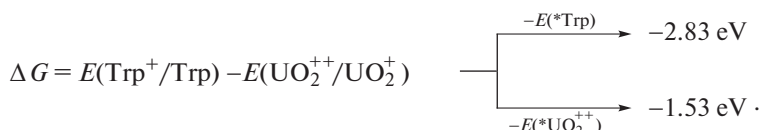
– межмолекулярные реакции фотоиндуцированного переноса атома водорода, которые, как правило, протекают по атомам кислорода уранил-иона и характерны, в частности, для реакций $^*\text{UO}_2^{2+}$ со спиртами.

Если удастся селективно возбудить UO_2^{2+} и лиганд, которые люминесцируют в разных спектральных областях, то возможно исследование дезактивации возбужденных состояний за счет

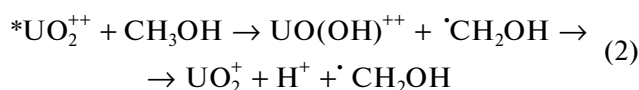
внутрикомплексного ФПЭ в сопряженных фотофизических процессах [4–8]:



Этому условию удовлетворяют прочные комплексы UO_2^{2+} с аминокислотами (константы устойчивости $10^6\text{--}10^9 \text{ M}^{-1}$ [9]), в том числе с триптофаном (Тгр) [10]. При селективном возбуждении компонентов комплекса Тгр $\cdots\text{UO}_2^{2+}$ удачно сочетаются электронно-донорные свойства $^*\text{Тгр}$ с высокой окислительной способностью $^*\text{UO}_2^{2+}$: стандартные окислительно-восстановительные потенциалы $E(\text{Тгр}^+/\text{Тгр}) = 1.13 \text{ эВ}$ [11], $E(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^{+}) = 0.06 \text{ эВ}$ [12], $E(^*\text{UO}_2^{2+}) = 2.6 \text{ эВ}$ [13], $E(^*\text{Тгр}) = 3.9 \text{ эВ}$ [14]. Легко увидеть, что при любом способе фотовозбуждения ФПЭ термодинамически вероятен (протекает с уменьшением энергии Гиббса):



С другой стороны, для фотохимических превращений UO_2^{2+} характерны реакции радикального отрыва атома водорода от органических субстратов с пониженной прочностью С–Н связи. В частности, тушение возбужденного состояния UO_2^{2+} алифатическими спиртами, в том числе метанолом, осуществляется в результате межмолекулярного отрыва Н-атома от молекулы спирта атомом кислорода уранил-иона [15]:



с последующим U(IV)/U(VI) диспропорционированием UO_2^+ .

Наблюдать конкуренцию двух каналов дезактивации в фотореакциях UO_2^{2+} удается не часто [3]. Условия для этого можно создать при фотолюминесценции комплекса уранил-иона с триптофаном в среде органического растворителя. Таким образом, для изучения дуализма природы электронно-возбужденного иона уранила в настоящей работе исследовано тушение флюоресценции (ФЛ) UO_2^{2+} и $*\text{Trp}$ при их селективном внутрикомплексном фотовозбуждении в кислых водных и метанольных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре “Specord M-40”. Скорректированные спектры ФЛ записывали на спектрофлюориметре СМ-2203. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки ч. д. а. был использован без предварительной очистки. Интенсивности (I) люминесценции $*\text{Trp}$ и UO_2^{2+} измеряли на длинах волн эмиссии $\lambda_{\text{фл}} = 350$ и 510 нм соответственно. Время жизни τ ФЛ UO_2^{2+} измеряли на импульсном лазерном флюориметре LIF-200. D-Триптофан марки ч.д.а. перекристаллизовывали из бидистиллированной воды и сушили под вакуумом. Для устранения гидролиза UO_2^{2+} растворы готовили в 0.01 M HClO_4 . Концентрированную хлорную кислоту (73.6%) перегоняли под вакуумом, чистоту проверяли спектрофотометрически ($A = 1$ при 220 нм , $l = 5 \text{ см}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры поглощения и люминесценции Trp (рис. 1) и UO_2^{2+} (рис. 2) не перекрываются, что позволяет провести их селективное фотовозбуждение ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ и 415 нм соответственно) и исследовать процессы внутрикомплексной дезактивации UO_2^{2+} и $*\text{Trp}$ (1).

Уменьшение интенсивности (I_0/I) в максимумах ФЛ при селективном фотовозбуждении Trp (рис. 3) или UO_2^{2+} (рис. 4) в водных и метанольных растворах от концентрации тушителя $[\text{Q}]$ (UO_2^{2+} или Trp соответственно) описывается уравнением Штерна–Фольмера: $I_0/I - 1 = K [\text{Q}]$, где K – константа тушения.

Известно, что устойчивость координационных соединений уменьшается с ростом диэлектрической проницаемости (ϵ) растворителей, поскольку равновесие определяется конкуренцией процессов сольватации и комплексообразования. Можно ожидать, что следствием перехода от H_2O ($\epsilon = 78.3$ [12]) к менее полярному метанолу ($\epsilon = 32.63$ [12]) будет увеличение констант внутрикомплексного тушения ФЛ как UO_2^{2+} триптофаном, так и $*\text{Trp}$ уранил-нитратом. Однако как можно видеть из зависимостей на рис. 3 и рис. 4, а также значений констант Штерна–Фольмера, приведенных в табл. 1, ожидаемый эффект не наблюдается только для тушения ФЛ $*\text{Trp}$ уранил-ионом. Влияние растворителя на тушение ФЛ UO_2^{2+} в CH_3OH (зависимость 1) и H_2O (зависимость 2) противоположно наблюдаемому для $*\text{Trp}$.

Константа тушения флюоресценции $*\text{Trp}$ уранил-ионом в 2.3 раза выше в CH_3OH , чем в H_2O , что естественно объяснить влиянием полярности растворителя на устойчивость комплексов $[\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{Trp}]$. Следует отметить, что спектры ФЛ $*\text{Trp}$ (рис. 1) и оптического поглощения UO_2^{2+} (рис. 2) перекрываются, однако сенсibilизированное свечение последнего при тушении ФЛ $*\text{Trp}$ уранил-ионом не наблюдается. Этот факт указывает на то, что дезактивация возбужденного состояния триптофана осуществляется не по механизму безызлучательного переноса энергии, а в результате внутрикомплексного переноса электрона (реакция (1)).

Тушение ФЛ UO_2^{2+} триптофаном может протекать, как по динамическому межмолекулярно-

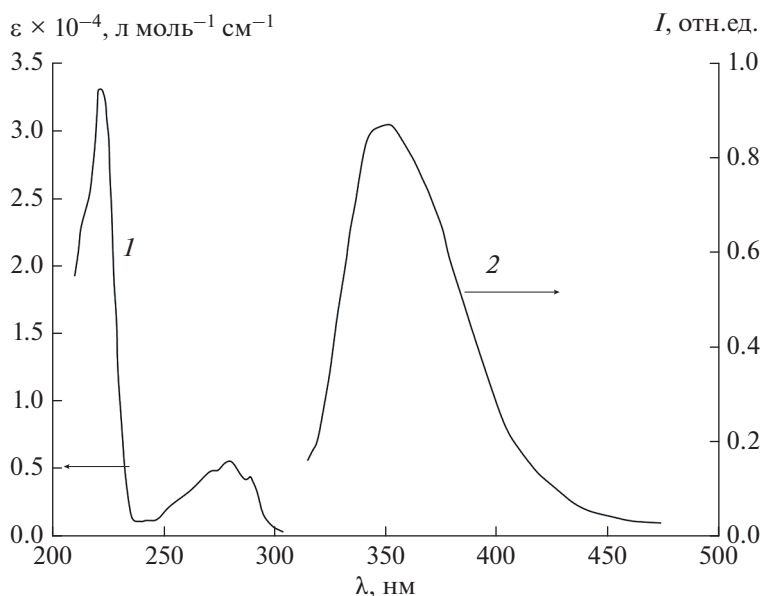


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и ФЛ (2) триптофана ($[\text{Trp}] = 10^{-4}$ моль/л, $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм, 0.01 М HClO_4 , 298 К).

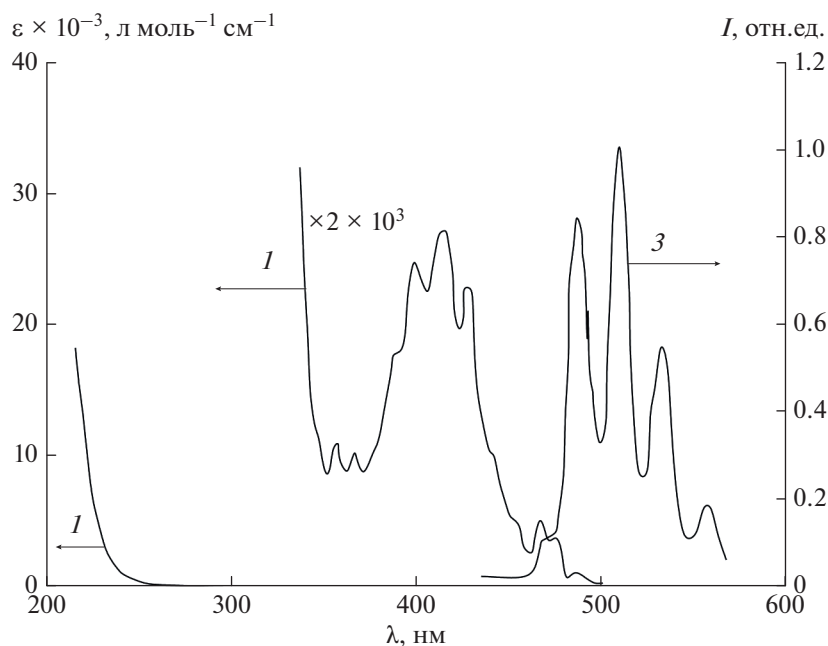


Рис. 2. Спектры поглощения (1) и ФЛ (2) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-2}$ моль/л, $\lambda_{\text{возб}} = 415$ нм, 0.01 М HClO_4 , 298 К).

му, так и по статическому внутрикомплексному механизму переноса электрона. На статический характер тушения ФЛ $^*\text{UO}_2^{2+}$ указывает неизменность времени жизни $^*\text{UO}_2^{2+}$ ($\tau = 21$ мкс, 0.01 М HClO_4 , 298 К) в широком интервале концентраций

аминокислоты (10^{-4} – 10^{-3} М). Таким образом, константа тушения Штерна–Фольмера представляет собой эффективную величину, которая включает в себя константу устойчивости $K_{\text{уст}}$ комплекса $[\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{Trp}]$ и долю тушения по механизму ФПЭ (α) в общей совокупности процессов дезактива-

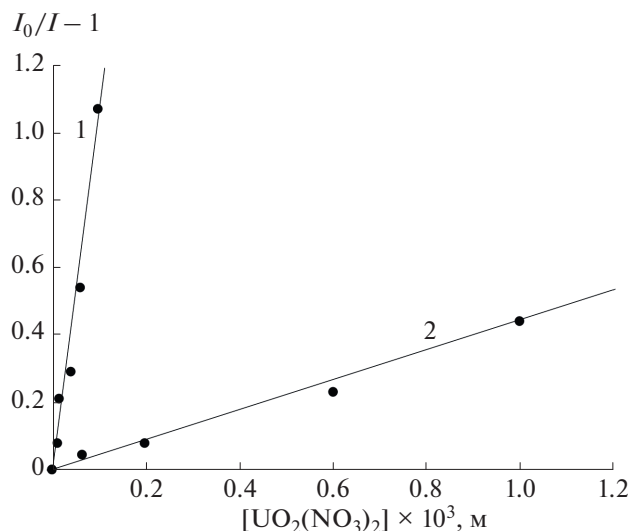


Рис. 3. Тушение ФЛ *Трп уранилом в растворах: 1 – CH_3OH , 2 – 0.01 М HClO_4 ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм, $[\text{Трп}] = 10^{-4}$ моль/л, 298 К).

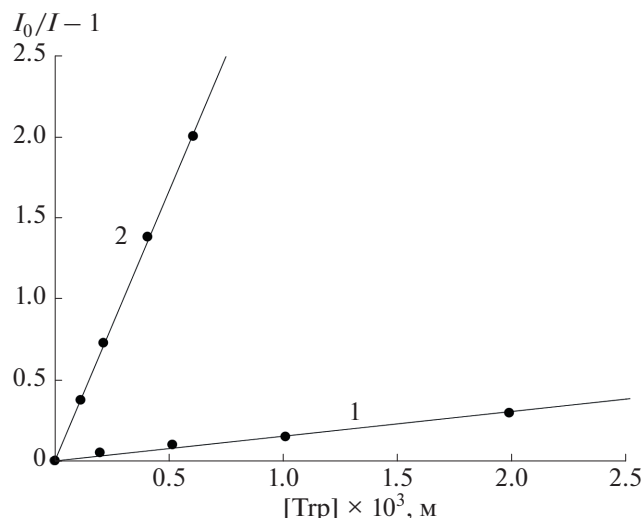


Рис. 4. Тушение ФЛ * UO_2^{2+} триптофаном в растворах: 1 – CH_3OH , 2 – 0.01 М HClO_4 ($\lambda_{\text{возб}} = 415$ нм, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 10^{-2}$ моль/л, 298 К).

ции возбужденных состояний уранила $K \sim \alpha K_{\text{уст}}$ [16, 17].

Как следует из результатов эксперимента, тушение ФЛ * UO_2^{2+} триптофаном протекает с существенно большей эффективностью в воде, нежели в метаноле ($K(\text{H}_2\text{O})/K(\text{CH}_3\text{OH}) = 23$). В свете вышеизложенного, трудно представить, что этот эффект обусловлен значительным снижением константы устойчивости комплекса. По всей видимости, в метанольных растворах происходит значительное уменьшение величины α . Таким образом, наблюдаемая инверсия эффективности дезактивации возбужденного состояния комплекса [* $\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{Трп}$] по сравнению с [$\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{Трп}$] в водных и метанольных растворах может быть непротиворечиво интерпретирована с точки зрения двойственной природы электронно-возбужденного иона уранила. В водных растворах в обоих случа-

ях доминирует внутрикомплексный ФПЭ от Трп к UO_2^{2+} (реакция (1)). Этот же канал дезактивации сохраняется для [$\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{Трп}$] и в среде метанола, в то время как для возбужденного состояния * UO_2^{2+} в CH_3OH имеет место конкуренция внутрикомплексный ФПЭ от Трп к UO_2^{2+} (реакция (1)). Этот же канал дезактивации сохраняется для [$\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{Трп}$] и в среде метанола, в то время как для возбужденного состояния * UO_2^{2+} в CH_3OH имеет место конкуренция внутрикомплексного ФПЭ и межмолекулярного отрыва атома водорода от растворителя атомом кислорода уранил-иона (реакция (2)). Эффективность последнего процесса, по-видимому, выше, что обуславливает существенное снижение константы Штерна–Фольмера в CH_3OH по сравнению с водным раствором.

Несмотря на то, что константа тушения Штерна–Фольмера ФЛ водных растворов * UO_2^{2+} метанолом невысока, $K = 12 \text{ M}^{-1}$ [15], фотовосстановление * UO_2^{2+} в CH_3OH (реакция 2) протекает с высоким квантовым выходом (0.15 [15]). Сочетание этих факторов позволяет зарегистрировать конкуренцию ФПЭ и фотоиндуцированного отрыва Н-атома в метанольных растворах UO_2^{2+} и Трп, иллюстрирующую дуализм в реакционной способности электронно-возбужденного * UO_2^{2+} .

Таблица 1. Константы тушения ФЛ * UO_2^{2+} ($\lambda_{\text{возб}} = 415$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 350$ нм) и *Трп ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 510$ нм) в водных и метанольных растворах

Тушение ФЛ	K, M^{-1}	
	H_2O	CH_3OH
[$\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{Трп}$]	430	1000
[* $\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{Трп}$]	3400	150

Погрешность определения константы тушения не превышает 10%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Спектрально-люминесцентные измерения выполнены на оборудовании ЦКП “Химия” УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП “Агидель” УФИЦ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме НИР УФИХ УФИЦ РАН АААА-А20-120012090030-6 (номер 0246-2018-0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабинович Е., Белфорд Р. // Спектроскопия и фотохимия соединений уранила. М.: Атомиздат. 1968. С. 342.
2. Burrows H.D., Kemp T.J. // Chemical Society Reviews. 1974. V. 3. № 2. P. 139.
3. Бучаченко А.Л., Худяков И. В. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 6. С. 1105.
4. Казаков В.П., Остахов С.С., Осина И.О., Алябьев А.С., Гайнетдинова С.Г., Ахмадеева Г.Х. // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 5. С. 399.
5. Казаков В.П., Остахов С.С., Осина И.О., Алябьев А.С., Гайнетдинова С.Г., Ахмадеева Г.Х. // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 5. С. 403.
6. Казаков В.П., Остахов С.С., Осина И.О., Алябьев А.С., Гайнетдинова С.Г., Ахмадеева Г.Х. // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 5. С. 406.
7. Ostakhov S.S., Kazakov V.P., Osina I.O. // Mendeleev Communication. 2009. V. 19. № 2. P. 113.
8. Казаков В.П., Остахов С.С., Осина И.О., Султанбаев М.В. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 4. С. 326.
9. Сергеев Г.М., Коршунов И.А. // Радиохимия. 1973. Т. 15. № 4. С. 621.
10. Patil S.S., Thakur G.A., Shaikh M.M. // International Scholarly Research Notices. 2011. V. 2011(Article ID 168539).
11. Meers P. // Biochemistry. 1990. V. 29. № 13. P. 3325.
12. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th edition / Edited by Lide D.R. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2000.
13. Balzani V., Bolletta F., Gandolfi M.T., Maestri M. // Bimolecular electron transfer reactions of the excited states of transition metal complexes. In: Organic Chemistry and Theory. Topics in Current Chemistry / Berlin, Heidelberg: Springer, 1978. V. 75.
14. Horrocks W.D., Bolender J.P., Smith W.D., Supkowski R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 25. P. 5972.
15. Matsushima R., Sakuraba S. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 21. P. 5421.
16. Барлтроп Дж., Койл Дж. // Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир. 1978. С. 446.
17. Паркер С. // Фотолуминесценция растворов / Под ред. Васильев Р.Ф.: М.: Мир, 1972. С. 510.

УДК 541.141

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННУЮ КРАСИТЕЛЯМИ РЕАКЦИЮ РАСПАДА 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА

© 2021 г. В. Л. Иванов^а, *, С. Ю. Ляшкевич^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*E-mail: fotochem@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.02.2021 г.

После доработки 30.03.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Показано, что при облучении красителей в присутствии поверхностно-активных веществ (СРСІ, СРВг, СТАВ, SDS, ТХ100) наблюдается увеличение квантового выхода фотосенсибилизированного красителями распада 2-меркаптобензотиазола (МВТ) в водных растворах как для молекулярной, так и для ионной формы МВТ. Предложен механизм фотосенсибилизированного распада 2-меркаптобензотиазола красителями в присутствии ПАВ.

Ключевые слова: фотолиз, 2-меркаптобензотиазол, красители, фотосенсибилизация, поверхностно-активные вещества

DOI: 10.31857/S0023119321050053

2-Меркаптобензотиазол и его производные используются в качестве фунгицидов и гербицидов в сельском хозяйстве [1, 2]. 2-Меркаптобензотиазол, являясь хорошим инициатором радикальных реакций, применяется при производстве полимерных материалов [3], а также используется при вулканизации каучука [4]. В связи с широким использованием МВТ в промышленности и сельском хозяйстве большое его количество попадает в окружающую среду. Он был обнаружен в поверхностных водах и в сточных водах очистных сооружений [5, 6]. Поскольку МВТ обладает канцерогенными свойствами [7], а его отходы попадают в окружающую среду, встает вопрос о его дезактивации. Одним из способов дезактивации МВТ является его фотохимическое разложение. В работе [8] было показано, что красители разных классов при их облучении сенсибилизируют распад МВТ в водных растворах. Целью данной работы является изучение фотосенсибилизированного красителями распада МВТ в водных растворах в присутствии поверхностно-активных веществ. Поведение некоторых красителей в присутствии ПАВ было изучено в работах Чибисова [9–11].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2-Меркаптобензотиазол, $C_7H_5NS_2$ (97%), Sigma-Aldrich Co., красители, а также поверхностно-активные вещества использовали марки “ч. д. а”. Все эксперименты проводили в дистиллирован-

ной воде при pH 9.2 в присутствии буры (0.05 М) и при pH 5.6 в присутствии ацетатного буфера. Растворы МВТ с красителями в зависимости от их спектров поглощения облучали в видимой области спектра либо светом ртутной лампы ДРШ-500 с фильтрами для выделения ртутных линий, либо светом галогенной лампы с фильтрами ЖС17 + СЗС22 или ЖС11 + СЗС22. Для облучения образцов использовали кварцевые кюветы 10 × 10 мм. За кинетикой фотохимической реакции (распад МВТ) следили по спектрам поглощения. Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре “Shimadzu UV-2101PC”.

Квантовые выходы фотохимической реакции определяли по расходу МВТ от дозы поглощенного света с помощью программы Mathcad 15. Точность определения квантовых выходов составляла 10%. Интенсивность поглощенного света при использовании ртутной лампы определяли с помощью фотоэлемента Ф 4, прокалиброванного ферриоксалатным актинометром [12]. Интенсивность света галогенной лампы с комбинацией светофильтров СС5 + ЖС4 определили с помощью фотореакции рибофлавина в растворе буры (0.05 М) с квантовым выходом 0.032 при облучении светом ртутной лампы 436 нм с известной интенсивностью и светом галогенной лампы с светофильтрами СС5 + ЖС4. Интенсивность света галогенной лампы с другими светофильтрами определили с учетом данных для светофильтров СС5 + ЖС4 и зависимости интенсивности света

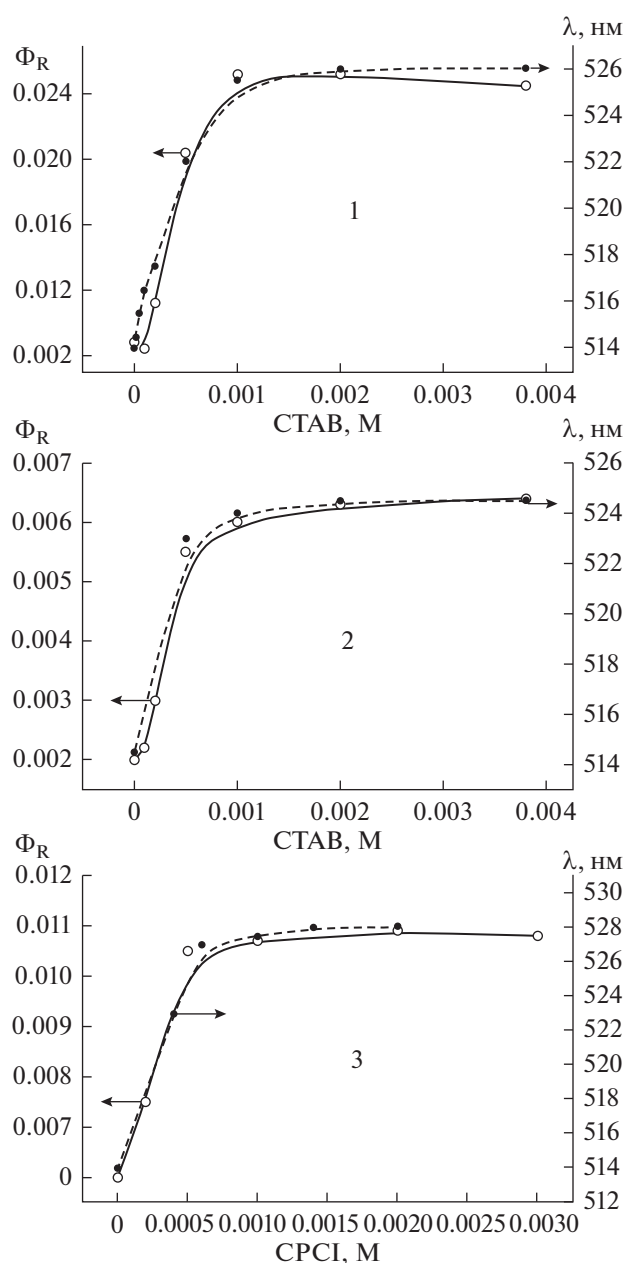


Рис. 1. Зависимость квантового выхода фотосенсибилизированного эозинот распада МВТ от концентрации СТАВ при pH 9.2 (1), при pH 5.6 (2) и от концентрации CPCl при pH 9.2 (3), а также зависимость длины волны максимума спектра поглощения эозина от концентрации ПАВ.

галогенной лампы от длины волны, измеренной с помощью флуориметра Perkin Elmer LS55.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [8] было показано, что при облучении красителей видимым светом в присутствии 2-меркаптобензотиазола как в нейтральном, так и в щелочном водном растворе наблюдается распад МВТ.

В данной работе было изучено влияние ПАВ на фотосенсибилизированную ксантоновыми (эозин, эритрозин) и тиазиновыми (метиленовый синий) красителями, реакцию распада МВТ. Обнаружено, что в присутствии ПАВ: цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ), цетилпиридиний хлорида (CPCl), цетилпиридиний бромид (CPBr), додецилсульфата натрия (SDS), тритона X100 (TX100) наблюдается увеличение квантового выхода фотосенсибилизированного красителями распада МВТ как для ионной (pH 9.2), так и для молекулярной (pH 5.6) формы (рис. 1). При этом квантовый выход реакции не зависит ни от интенсивности света, ни от концентрации красителя. Следует отметить, что красители при их облучении в присутствии МВТ и ПАВ не расходятся (рис. 2). Зависимость квантового выхода реакции распада МВТ в присутствии катионных ПАВ симбатна зависимости максимума спектра поглощения красителя от концентрации ПАВ. Рост квантового выхода реакции распада МВТ и изменение максимума спектра поглощения красителя наблюдается при концентрации ПАВ в области ККМ (критическая концентрация мицеллообразования), то есть когда образуются мицеллы, о чем свидетельствует, например, изменение максимума спектра поглощения красителя [13]. Максимум спектра поглощения эозина в водном растворе при концентрации ПАВ меньше ККМ равен 514 нм, а после ККМ, когда краситель находится в мицелле, максимум спектра поглощения равен 526 нм. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ как квантовый выход реакции, так и максимум спектра поглощения красителя остаются постоянными. Следует отметить, что в щелочной среде после ККМ изменяется максимум спектра поглощения МВТ. В щелочном растворе максимум спектра поглощения ионной формы МВТ при концентрации ПАВ до ККМ равен 307–308 нм, тогда как после ККМ максимум спектра поглощения равен 316–317 нм. Это связано с тем, что МВТ в мицелле находится в молекулярной форме. Зависимость квантового выхода распада МВТ, сенсибилизированного эозином или метиленовым синим в присутствии CPBr, имеет свои особенности по сравнению с СТАВ и CPCl (рис. 3). В присутствии малых концентраций ПАВ сначала квантовый выход реакции распада МВТ падает, а затем, как и в случае других ПАВ, резко возрастает, и при дальнейшем увеличении CPBr практически остается постоянным. При этом максимальное значение квантового выхода реакции распада МВТ достигается при ККМ соответствующего ПАВ. В отличие от катионных ПАВ (СТАВ, CPCl и CPBr) в присутствии неионогенного ПАВ (TX100) квантовый выход реакции распада МВТ возрастает линейно от концентрации ПАВ, а максимум спектра поглощения красителя возрастает нелинейно и не связан с ККМ (рис. 4).

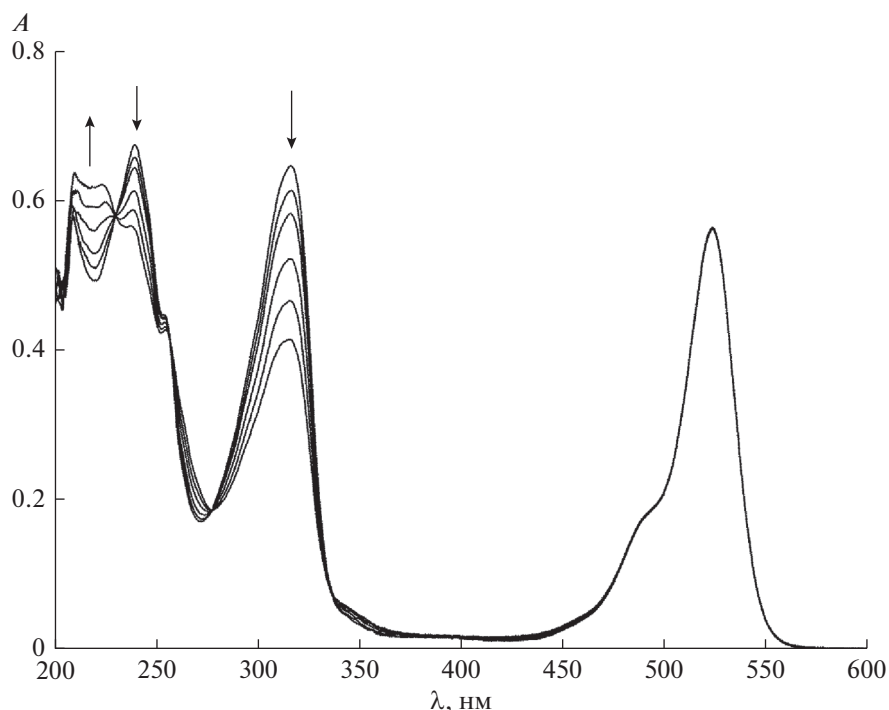


Рис. 2. Фотолиз MBT при облучении эозина галогенной лампой с фильтрами ЖС17 + СЗС22 в присутствии СТАВ (1×10^{-3} М): 0, 60, 120, 240, 360, 480 с.

Линейная зависимость квантового выхода реакции, а также зависимость максимума спектра поглощения красителя в случае TX100 обусловлена отличием структуры образующихся мицелл от мицелл катионных ПАВ. Мицеллы СТАВ, СРС1 и

СРВг имеют сферическую форму, а мицеллы TX100 имеют пластинчатую форму, которая не является замкнутой.

Принципиальным отличием от катионных ПАВ является анионное ПАВ SDS (рис. 5). В случае SDS наблюдается увеличение квантового вы-

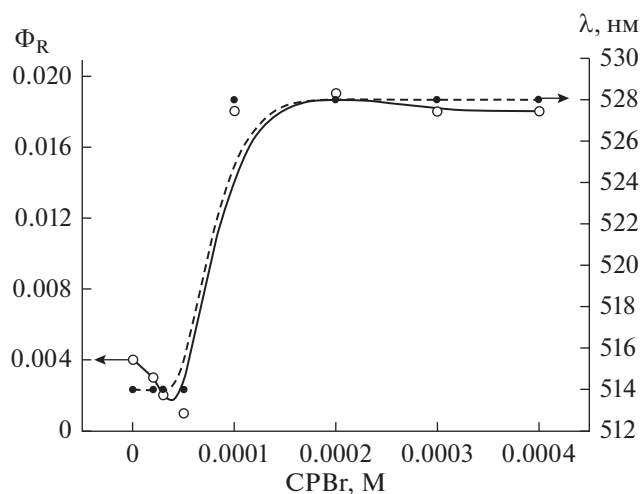


Рис. 3. Зависимость квантового выхода фотосенсибилизированного эозином распада MBT при pH 9.2 от концентрации СРВг, а также зависимость длины волны максимума спектра поглощения эозина от концентрации ПАВ.

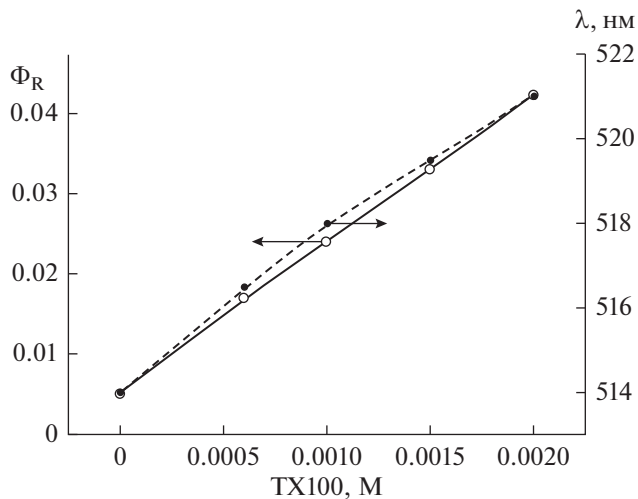


Рис. 4. Зависимость квантового выхода фотосенсибилизированного эозином распада MBT при pH 9.2, а также зависимость длины волны максимума спектра поглощения эозина от концентрации TX100.

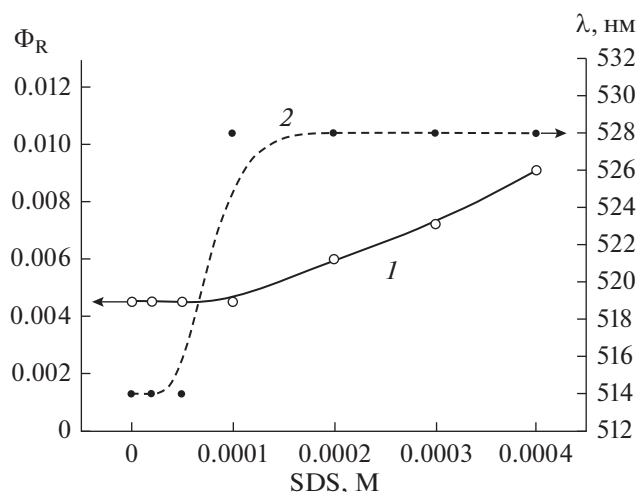


Рис. 5. Зависимость квантового выхода фотосенсибилизированного эозином распада MBT при pH 9.2 (1), а также зависимости длины волны максимума спектра поглощения эозина (2) от концентрации SDS.

хода фотосенсибилизированного распада ионной формы MBT при pH 9.2 от концентрации ПАВ. Однако при этом, в отличие от катионных ПАВ, зависимость квантового выхода реакции не коррелирует с зависимостью изменения длины волны максимума спектра поглощения эозина от концентрации SDS. Это может быть связано с высокой поверхностной плотностью отрицательного заряда мицеллы SDS [14], что приводит к существенному локальному снижению pH в поверхностном слое мицеллы и часть MBT переходит в молекулярную форму и остается на поверхности мицеллы. Это подтверждается тем, что квантовый выход реакции для молекулярной формы MBT при pH 5.6 не меняется в присутствии SDS.

При взаимодействии MBT с триплетной молекулой красителя происходит перенос триплетной энергии с красителя на MBT [8]. Уменьшение квантового выхода фотосенсибилизированной эозином реакции распада MBT. В присутствии CPBt в водном растворе до ККМ (рис. 3), по-видимому, связано с тушением триплетной молекулы эозина анионом брома. Однако после образования мицелл ионы брома, находясь с внешней стороны мицеллы, не могут тушить триплетную молекулу красителя, которая находится внутри мицеллы. Триплетная молекула MBT диссоциирует на ра- орбитального взаимодействия, с большой вероятностью рекомбинируют [15].

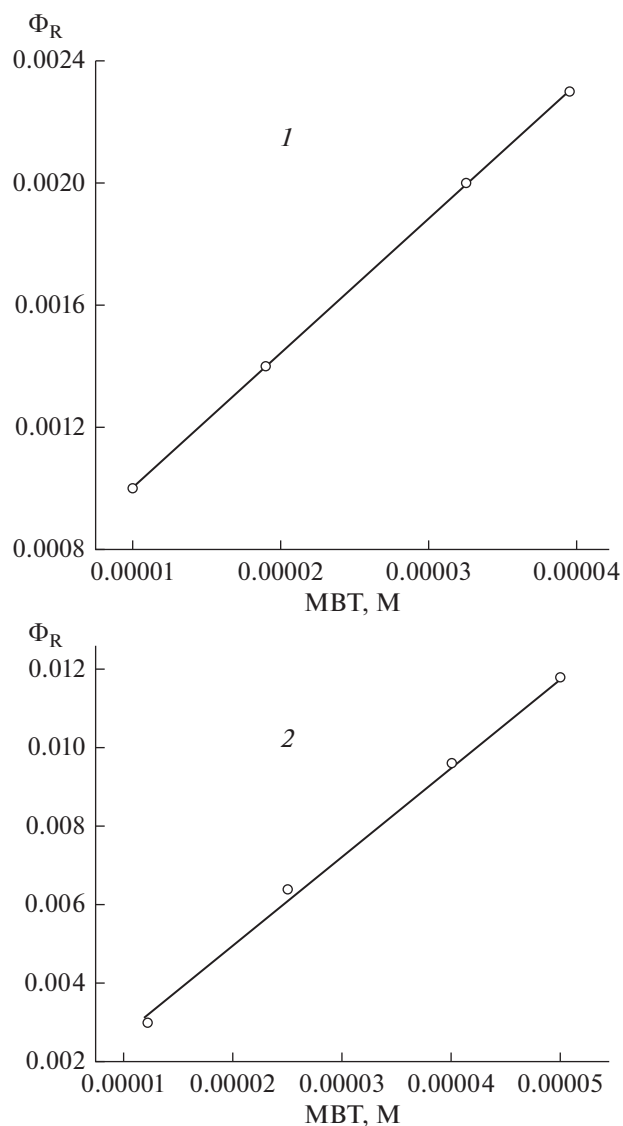
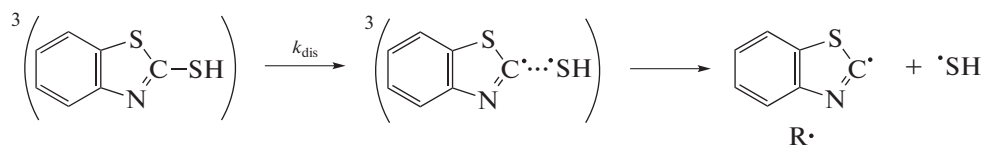


Рис. 6. Зависимость квантового выхода фотосенсибилизированного эозином распада MBT от его концентрации в присутствии СТАВ (1×10^{-3} М) при pH 5.6 (1) и фотосенсибилизированного метиленовым синим в присутствии CPCL (5×10^{-4} М) при pH 9.2 (2).

дикалы с образованием триплетной радикальной пары. Затем триплетная радикальная пара диссоциирует на свободные радикалы: радикал $R^{\bullet}$ и радикал $\bullet SH$. Синглетные радикальные пары, которые образуются из триплетных в результате спин-



При этом следует отметить, что квантовый выход сенсibilизированной красителями реакции распада МВТ в присутствии ПАВ линейно зависит от концентрации МВТ (рис. 6) в отличие от сенсibilизированной реакции в отсутствие ПАВ, когда наблюдалась линейная зависимость в обратных координатах квантового выхода реакции и концентрации МВТ [8]. Это различие связано с тем, что в мицеллах МВТ находится в контакте с красителем и для протекания фотосенсibilизированной реакции диффузии не требуется в отличие от реакции в водных растворах. Кроме того, образующийся радикал МВТ в мицелле находится в окружении органических цепей, поэтому быстро реагирует с образованием продукта реакции.

Таким образом, показано, что в присутствии различных ПАВ (катионных, анионных и неионных) наблюдается увеличение квантового выхода фотосенсibilизированного красителями (эозин, эритрозин, метиленовый синий) распада 2-меркаптобензотиазола, находящегося как в ионной, так и в молекулярной форме. Рост квантового выхода фотосенсibilизированного красителями распада МВТ в присутствии ПАВ связан с тем, что реакция протекает в мицеллах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malouki M.A., Giry G., Besse P., Combourieu B., Sancelme M., Bonnemoy F., Richard C., Delort A.-M. // Environ. Toxicol. Chem. 2003. V. 22. № 9. P. 2013.
2. De Wever H., Besse P., Verachtert H. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2001. V. 57. № 5. P. 620.
3. Suzuki S., Emilie P., Urano T., Takahara S., Yamaoka T. // Polymer. 2005. V. 46. № 7. P. 2238.
4. Stephensen E., Adolfsson-Erici M., Hulander M., Parkkonen J., Forlin L. // Aquatic Toxicology. 2005. V. 75. № 2. P. 136.
5. Antonopoulou M., Evgenidou E., Lambropoulou D., Konstantinou I. // Water research. 2014. V. 53. P. 215.
6. Fries E., Gocht T., Klasmeyer J. // J. Environ. Monit. 2011. V. 13. № 10. P. 2838.
7. Sorahan T. // Occup. Environ. Med. 2009. V. 66. № 4. P. 269.
8. Ivanov V.L., Lyashkevich S.Yu. // High Energy Chemistry. 2018. V. 52. № 6. P. 451.
9. Atabekyan L.S., Chibisov A.K. // High Energy Chemistry. 2007. V. 41. № 2. P. 91.
10. Micheau J.C., Zakharova G.V., Chibisov A.K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. № 9. P. 2420.
11. Chibisov A.K., Prokhorenko V.I., Görner H. // Chem. Phys. 1999. V. 250. P. 47.
12. Экспериментальные методы химии высоких энергий. Под общ. ред. М.Я. Мельникова, М.: Изд-во МГУ. 2009. 824 с.
13. Shinoda K., Nakagawa T., Tamamushi B., Isemura T. // Colloidal Surfactants. Academic Press, N.Y. 1963.
14. Бородин О.О., Ильяшенко Р.Ю., Дорошенко А.О. // Химия гетероциклических соединений. 2014. № 3. С. 413.
15. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. // Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 297 с.

УДК 541.14:544.522.12

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ БОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНА С РАЗЛИЧНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ У АТОМА БОРА

© 2021 г. Д. С. Ионов^{а, *}, И. В. Ионова^а, Н. А. Лобова^{а, с}, Ю. Н. Кононевич^б, А. С. Белова^б,
Д. А. Бургарт^{с, d}, В. А. Сажников^{а, с}, А. М. Музафаров^{б, е}, М. В. Алфимов^{а, с}

^аЦентр фотохимии, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”, Российская академия наук,
Москва, 119421 Россия

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Российская академия наук,
Москва, 119991 Россия

^сМосковский физико-технический институт (государственный университет),
Долгопрудный, 141707 Россия

^dИнститут радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова, Российская Академия наук,
Москва, 125009 Россия

^еИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Российская академия наук,
Москва, 117393 Россия

*E-mail: dmitriy.ionov@gmail.com

Поступила в редакцию 16.04.2021 г.

После доработки 03.05.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Исследованы основные фотофизические характеристики и изучены гидролитическая стабильность и фотостабильность борных комплексов дибензоилметана, содержащих различные заместители у атома бора. Установлено, что гидролитическая стабильность исследуемых комплексов увеличивается в ряду $\text{DBMBO} < \text{DBMBF}_2 < \text{DBMB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Из полученных данных рассчитаны константы скорости реакции гидролиза и энергии (E_A), энтальпии ($\Delta H_\ddagger$) и энтропии ($\Delta S_\ddagger$) активации. Изучение фотостабильности борных комплексов дибензоилметана показало, что фотодеградация исследуемых соединений в ацетонитриле увеличивается в ряду $\text{DBMBF}_2 < \text{DBMBO} < \text{DBMB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ и коррелирует с изменением $\Delta H_\ddagger$ гидролиза.

Ключевые слова: борные комплексы дибензоилметана, гидролитическая стабильность, фотостабильность, флуоресценция, DBMBF_2

DOI: 10.31857/S0023119321050041

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к изучению различных органических флуорофоров на основе комплексов бора. Благодаря разнообразным фотофизическим свойствам производные дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF_2) занимают особое место среди представителей данного класса соединений и находят широкое применение в различных областях, например, для создания биосенсоров, оптоэлектронных устройств, для визуализации биологических объектов и др. [1–4]. Перспективным направлением использования рассматриваемых комплексов является создание химических датчиков. Производные DBMBF_2 могут быть успешно использованы для определения кислорода [5], для распознавания ароматических углеводов в газовой фазе

[6–12] и растворах [13, 14], для определения газообразного HCl [15] и т.д. Основным недостатком, ограничивающим широкое использование производных DBMBF_2 , является их низкая гидролитическая стабильность и фотодеградация. Решение данных проблем позволит существенно расширить область их применения. Несмотря на большую распространенность флуоресцентных комплексов бора, в литературе практически отсутствуют систематические работы по изучению стабильности этих соединений. Ранее была изучена фотостабильность DBMBF_2 в различных растворителях [16], однако вопрос о влиянии структуры производного DBMBF_2 на фотостабильность до сих пор не исследовался. Таким образом, установление взаимосвязи между структурой и гидролитической стабильностью и фотостабильностью соединений

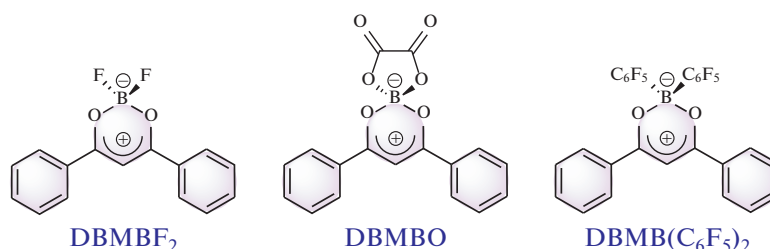


Рис. 1. Структуры DBMBF₂, DBMBO и DBMB(C₆F₅)₂.

данного класса представляет большой практический интерес. В настоящей работе изучены фотофизические свойства, гидролитическая стабильность и фотостабильность трех борных комплексов дибензоилметана, содержащих заместители разной природы при атоме бора: DBMBF₂, DBMBO и DBMB(C₆F₅)₂ (рис. 1).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы. Флуорофоры DBMBF₂, DBMBO и DBMB(C₆F₅)₂ были получены способами, описанными ранее [17–19].

Измерение спектрально-люминесцентных характеристик флуорофоров. UV/VIS спектры поглощения измеряли с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC. Спектры флуоресценции получали с использованием спектрофлуориметра Agilent Cary Eclipse. Квантовые выходы флуоресценции измеряли относительно стандарта 9,10-дифенилантрацена в циклогексане, кислород был удален путем продувки азотом. Квантовый выход стандарта считали $\phi = 0.95$ [20]. Времена жизни флуоресценции измеряли с использованием времяразрешенного спектрофлуориметра Picoquant Fluotime 300. Возбуждение осуществлялось импульсным пикосекундным диодным лазером Picoquant LDH-P-C-375B с длиной волны 375 нм. Фитинг полученных данных выполнялся с использованием программы Picoquant EasyTau 2.

Исследование гидролитической стабильности. 1 мг красителя растворяли в 50 мл ацетона. 3 мкл полученного раствора смешивали с 3 мл деионизованной воды с сопротивлением 18 Мом см и переносили в кварцевую кювету с длиной оптического пути 1 см для дальнейшего анализа на спектрофлуориметре Cary Eclipse, оснащенном термостатом на основе элемента Пельтье. Исследуемые растворы термостатировали при заданной температуре в диапазоне от 25 до 60°C с шагом 5°C. Период регистрации спектров выбирался в зависимости от скорости наблюдаемых изменений в диапазоне 2–5 мин, а длительность эксперимента — в диапазоне 40–80 мин.

Исследование фотостабильности. Для изучения фотостабильности DBMBF₂, DBMBO и

DBMB(C₆F₅)₂ были приготовлены растворы соединений в ацетонитриле с концентрацией $\approx 10^{-5}$ моль/л. Облучение растворов проводили в течение 45 мин с интервалом 5 мин в кварцевой кювете марки КУ-1 с длиной оптического пути 1 см с использованием ртутно-ксеноновой лампы Hamamatsu LC-8 (средняя мощность ~ 143 Вт/м²) при комнатной температуре. Расстояние от источника света до центра кюветы было равным 15 см. Запись спектров поглощения проводилась на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC. При наблюдении кинетики фотодеградаций соединений (в течение 240 мин) временной интервал записи спектров постепенно увеличивался (0–30 мин: запись каждые 5 мин, 30–60 мин: запись каждые 10 мин, 60–240 мин: запись каждые 60 мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры исследуемых комплексов представлены на рис. 1. На рис. 2 приведены нормированные спектры поглощения и флуоресценции комплексов в дихлорметане (ДХМ). Спектры поглощения и флуоресценции в ацетоне по форме не отличаются от полученных в ДХМ.

В табл. 1 представлены результаты измерений квантовых выходов (ϕ) и времен жизни флуоресценции (τ), а также рассчитанные из полученных данных значения константы скорости флуоресценции (k_f) и константы скорости безызлучательной дезактивации возбужденного состояния (k_{nr}) для изученных соединений. При переходе от дихлорметана к ацетону для DBMBF₂ и DBMBO наблюдается уменьшение ϕ и увеличение k_{nr} . Ранее для DBMBF₂ было показано, что основным каналом безызлучательного распада является внутренняя конверсия, обусловленная вращательными колебаниями фенильных групп [21–23]. По мере увеличения вязкости растворителя (вязкость ацетона $\eta = 0.306$ мПа с, дихлорметана $\eta = 0.413$ мПа с) энергия активации вращения фенильных групп увеличивается, что приводит к уменьшению константы скорости внутренней конверсии. Значения k_{nr} для DBMBO в ацетоне и ДХМ изменяются также, как и для DBMBF₂. По-

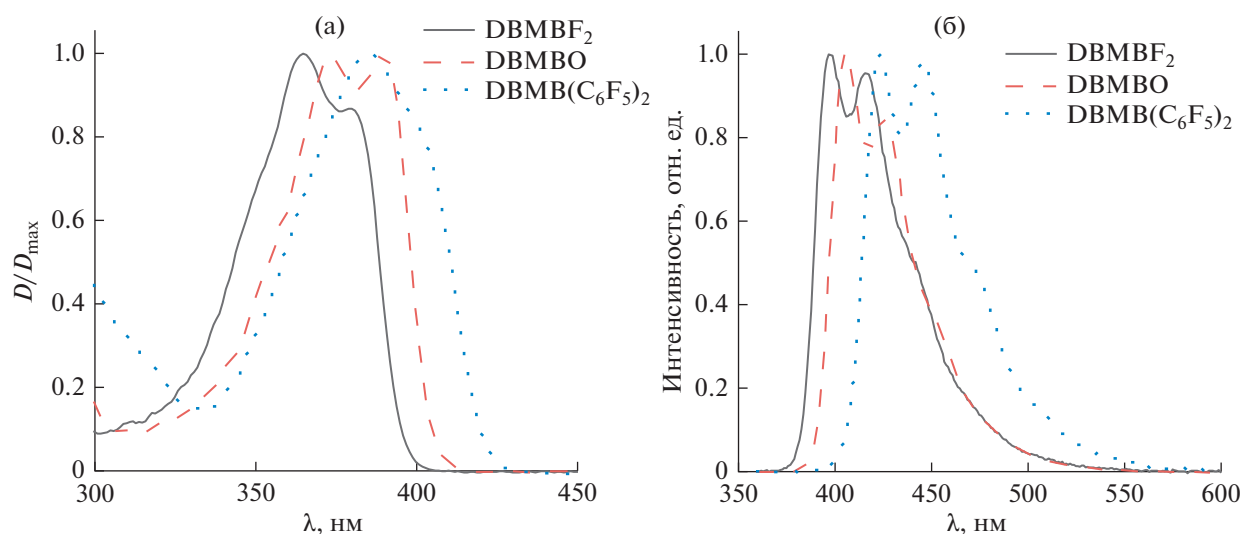


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) DBMBF₂, DBMBO и DBMB(C₆F₅)₂ в дихлорметане.

этому для DBMBO можно предположить аналогичный механизм безызлучательной дезактивации. Однако, полученные k_{nr} в случае DBMBO значительно меньше, а разница между значениями в исследуемых растворителях близка к точности измерений. Уменьшение значения k_{nr} для DBMBO свидетельствует о существенном повышении энергии активации вращения фенильных групп, которое происходит, по-видимому, вследствие стабилизации плоской конформации молекулы. Стабилизация происходит, предположительно, в результате увеличения взаимодействия π -систем фенильных колец и хелатного цикла, в котором у атома бора отсутствуют группы, понижающие электронную плотность. Изменения k_{nr} для DBMB(C₆F₅)₂ при переходе от ДХМ к ацетону имеет противоположную направленность, следовательно, процесс безызлучательного распада дан-

ного комплекса не зависит от вязкости и не связан с вращением фенильных колец.

Исследование гидролитической стабильности

При хранении растворов борных комплексов дибензоилметана в гидрофобных органических растворителях в течение трех месяцев не наблюдается изменений спектров поглощения, что свидетельствует об их стабильности. В случае полярных растворителей, содержащих примеси воды, уже после нескольких часов после приготовления растворов наблюдаются изменения спектров поглощения, проявляющиеся в сдвиге максимума поглощения в область более коротких длин волн. Наблюдаемые изменения можно объяснить разложением комплекса и образованием дибензоилметана (DBM), имеющего более коротковолновый спектр поглощения с максимумом при 340 нм. При 50% воды в ацетоне при 60°C спектр погло-

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные характеристики комплексов: $\lambda_{\max}^{abs}$ — длина волны максимума спектра поглощения, $\lambda_{\max}^{fl}$ — длина волны максимума спектра флуоресценции, ϕ — квантовый выход флуоресценции, τ — время жизни флуоресценции, k_r — константа скорости флуоресценции, k_{nr} — константа скорости безызлучательной дезактивации возбужденного состояния

Комплекс	Растворитель	$\lambda_{\max}^{abs}$, нм	$\lambda_{\max}^{fl}$, нм	ϕ	τ , нс	$k_r \times 10^6$, с ⁻¹	$k_{nr} \times 10^6$, с ⁻¹
DBMBF ₂	ДХМ	365	397	0.23 ± 0.01	0.50 ± 0.01	460 ± 30	1560 ± 30
	Ацетон	365	397	0.14 ± 0.01	0.34 ± 0.01	410 ± 30	2560 ± 30
DBMBO	ДХМ	390	406	0.84 ± 0.03	1.63 ± 0.01	520 ± 30	94 ± 30
	Ацетон	390	406	0.75 ± 0.03	1.58 ± 0.01	480 ± 30	150 ± 30
DBMB(C ₆ F ₅) ₂	ДХМ	386	423	0.37 ± 0.02	1.44 ± 0.01	250 ± 20	440 ± 20
	Ацетон	386	423	0.54 ± 0.02	2.28 ± 0.01	240 ± 20	200 ± 20

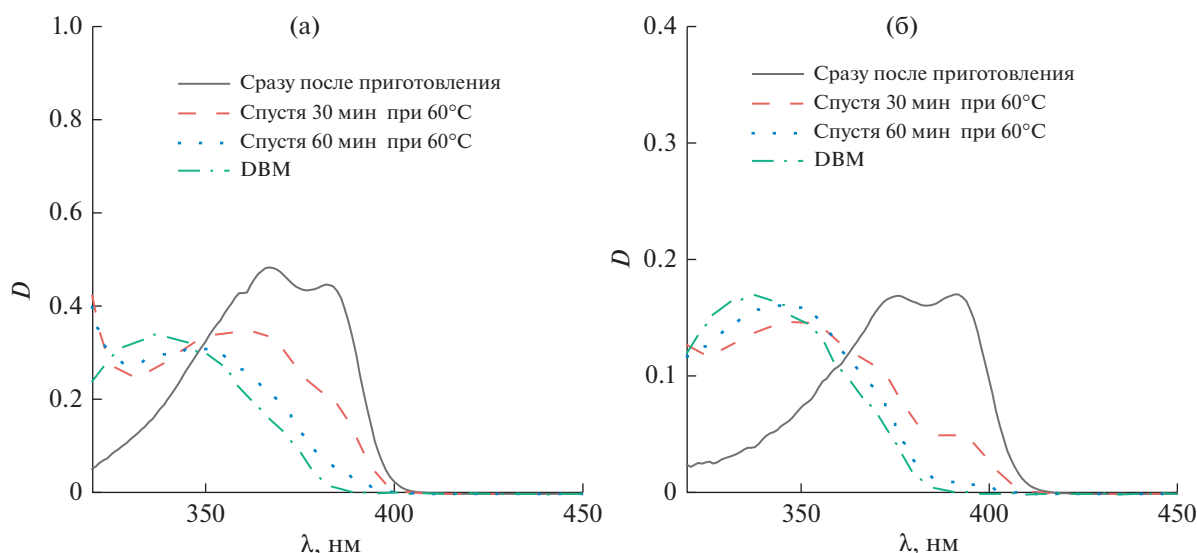


Рис. 3. Электронные спектры поглощения растворов DBMBF₂ (а) и DBMBO (б) в смеси ацетон/вода 50%/50% v/v, выдержанных в течение различных интервалов времени при 60°C. Спектры поглощения дибензоилметана представлены для сравнения.

шения соответствующего комплекса за час почти полностью переходит в спектр поглощения DBM, как показано на рис. 3.

Предположительный механизм гидролиза борных комплексов дибензоилметана, на примере DBMBF₂, представлен на схеме 1.

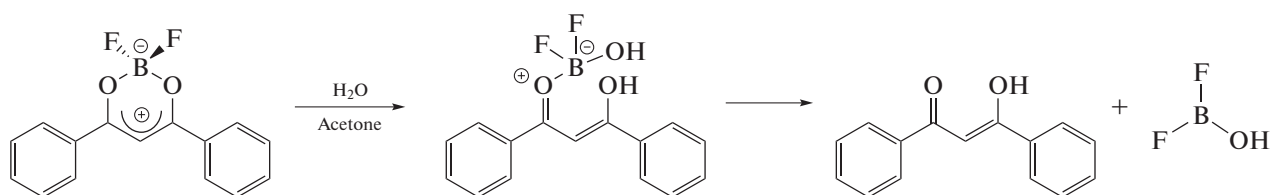


Схема 1. Предполагаемый механизм гидролиза DBMBF₂.

Рассматриваемые комплексы являются эффективными флуорофорами, в отличие от продуктов гидролитического разложения, которые не флуоресцируют. Поэтому гидролитическая деградация комплексов изучалась путем измерения зависимости спектров флуоресценции их растворов от времени. На рис. 4 в качестве примера представлены спектры флуоресценции DBMBF₂ при 45°C, полученные в различные моменты времени. По мере деградации комплексов наблюдается падение интенсивности флуоресценции, при этом форма спектра не меняется, что свидетельствует об отсутствии флуоресценции продуктов распада. Как можно видеть из представленных результатов, гидролитическая стабильность изменяется в ряду DBMBO < DBMBF₂ < DBMB(C₆F₅)₂. Полученную зависимость можно объяснить совокупным влиянием стерического и гидрофобного факторов объемистых заместителей —C₆F₅ у атома бора. Стерический фактор пентафторфенильных колец делает атом бора, подвергающийся атаке в

процессе гидролиза, менее доступным для взаимодействия. Гидрофобный эффект существенно препятствует сольватации и разделению продуктов гидролиза, что в совокупности определяет максимальную гидролитическую стабильность DBMB(C₆F₅)₂ в ряду перечисленных аналогов.

В эксперименте использовались концентрации, соответствующие оптической плотности $D \approx 0.1$. При данной оптической плотности доля поглощенного света и интенсивность флуоресценции прямо пропорциональна оптической плотности и, соответственно, концентрации флуорофоров в растворе.

На рис. 5 представлены зависимости от времени логарифма отношения интенсивности флуоресценции I на длине волны максимума спектра флуоресценции (см. табл. 1) к интенсивности флуоресценции в начальный момент времени I_0 для молекул DBMBF₂, DBMBO и DBMB(C₆F₅)₂ в водно-ацетоновой смеси 50% : 50% v/v при различ-

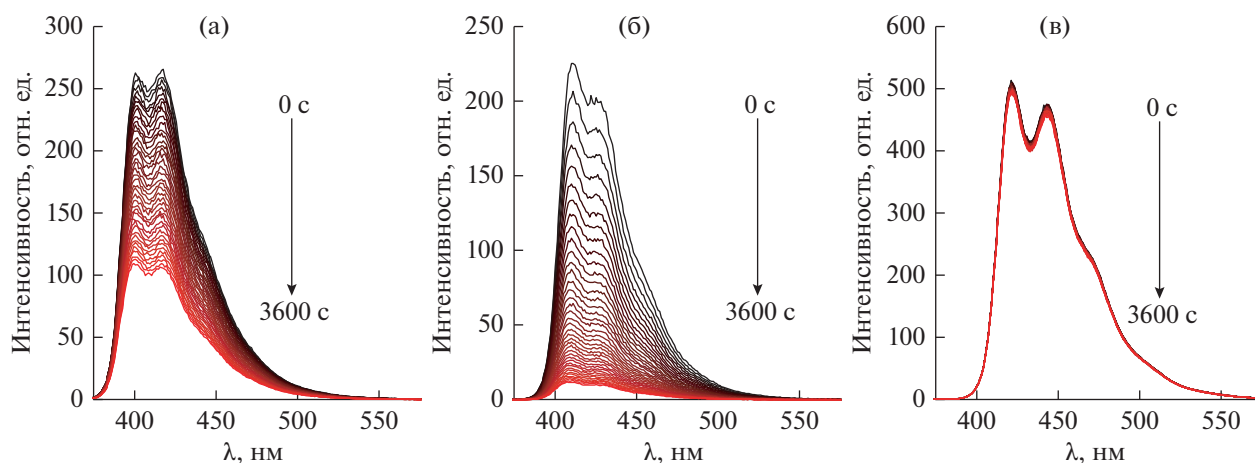


Рис. 4. Изменение спектров флуоресценции DBMBF₂ (а), DBMBO (б) и DBMB(C₆F₅)₂ (в) со временем при 45°C.

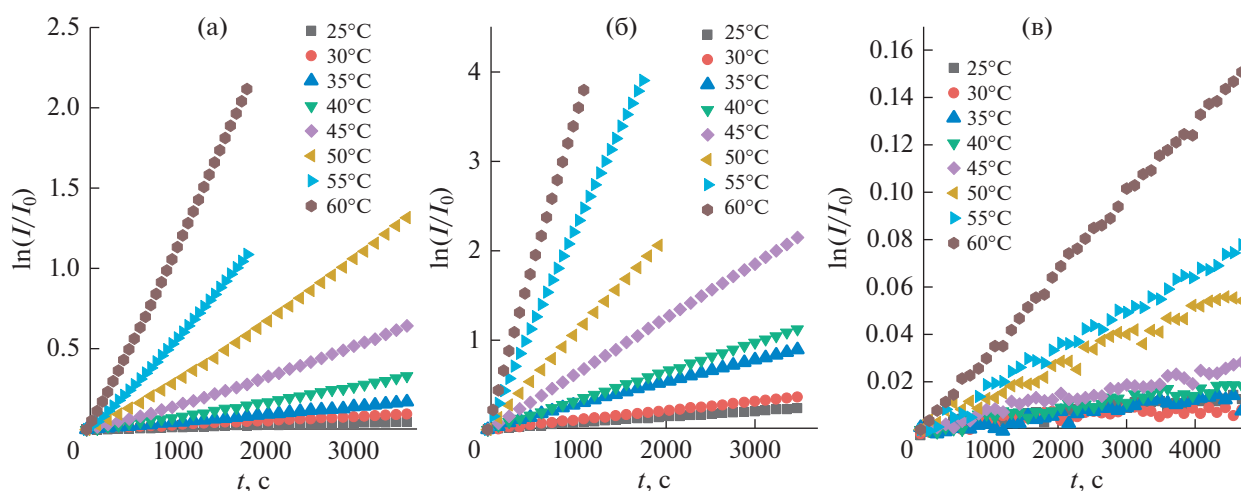


Рис. 5. Зависимость $\ln \frac{I}{I_0}$ от времени для DBMBF₂ (а), DBMBO (б) и DBMB(C₆F₅)₂ (в) при различной температуре.

ной температуре. Для рассматриваемых флуорофоров и экспериментальных условий зависимости линейны. Поэтому реакция гидролиза описывается уравнением первого порядка, и для интенсивностей флуоресценции справедливо уравнение:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -kt, \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции.

В табл. 2 представлены константы скорости реакции гидролиза для молекул DBMBF₂, DBMBO и DBMB(C₆F₅)₂, полученные при различной температуре.

Полученные температурные зависимости констант скоростей линейны в координатах Аррениуса и Эринга (см. рис. 6):

Таблица 2. Константы скорости реакции гидролиза DBMBF₂, DBMBO и DBMB(C₆F₅)₂ при различной температуре

$T, ^\circ\text{C}$	$k \times 10^6, \text{c}^{-1}$		
	DBMBF ₂	DBMBO	DBMB(C ₆ F ₅) ₂
25	17 ± 1	70 ± 1	3.1 ± 0.1
30	30 ± 1	105 ± 1	2.2 ± 0.1
35	58 ± 1	262 ± 2	3.0 ± 0.1
40	110 ± 2	324 ± 1	4.3 ± 0.1
45	230 ± 4	621 ± 1	5.9 ± 0.1
50	470 ± 10	1070 ± 2	12.7 ± 0.2
55	770 ± 16	2270 ± 5	16.5 ± 0.2
60	1530 ± 35	3560 ± 10	32.6 ± 0.1

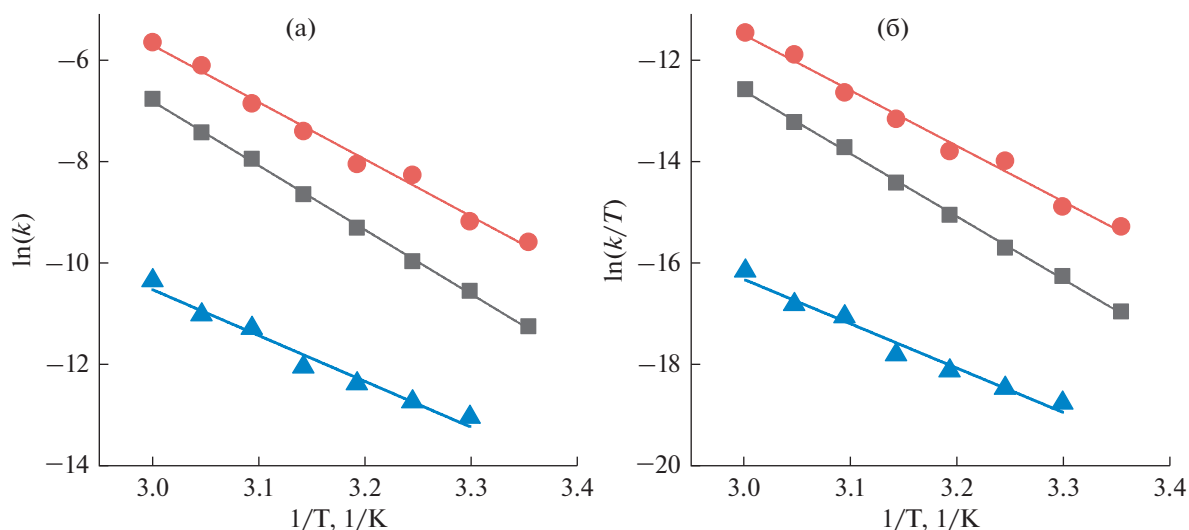


Рис. 6. Зависимость k от температуры для DBMBF₂ – (■), DBMBO – (●) и DBMB(C₆F₅)₂ – (▲) в координатах Аррениуса (а) и Эйринга (б), линиями показаны результаты линейной аппроксимации.

$$\ln(k) = -\frac{E_A}{RT} + \ln(B), \quad (2)$$

где B – предэкспоненциальный множитель, E_A – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right), \quad (3)$$

где $\Delta H^\ddagger$ – энтальпия активации, $\Delta S^\ddagger$ – энтропия активации, k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка.

Полученные энергии, представленные в табл. 3, хорошо согласуются с вычисленными ранее для спироборатного комплекса куркумина [24]. Как можно видеть из полученных результатов в ряду DBMBF₂, DBMBO, DBMB(C₆F₅)₂ возрастает $\Delta H^\ddagger$ с одновременным падением $\Delta S^\ddagger$. Гидролитическая стабильность DBMB(C₆F₅)₂ обусловлена, прежде всего, энтропийным фактором. Для DBMB(C₆F₅)₂ $\Delta S^\ddagger$ почти на 100 Дж/моль·К меньше, чем у DBMBO, что подтверждает предположение о влиянии стерического и гидрофобного

факторов объемистых заместителей –C₆F₅, сделанное выше. При этом энтальпия активации для DBMB(C₆F₅)₂ существенно ниже, чем у DBMBO и DBMBF₂. Понижение $\Delta H^\ddagger$ в рассматриваемом ряду, по-видимому, связано с уменьшением энергии разрыва связи =O–B. Эта связь в комплексе DBMB(C₆F₅)₂ становится менее устойчивой из-за сильного электроакцепторного эффекта групп –C₆F₅.

Исследование фотостабильности

На рис. 7 представлены кинетические кривые, которые были построены по нормированным значениям оптической плотности растворов, измеренной на длинноволновом плече поглощения на длинах волн 370, 390 и 390 нм соответственно.

Скорость фотодеградаций разбавленных растворов в ацетонитриле увеличивается в ряду DBMBF₂ < DBMBO < DBMB(C₆F₅)₂. Полученные результаты коррелируют с изменением энтальпии активации гидролиза $\Delta H^\ddagger$ и связаны, предположительно, с уменьшением энергии раз-

Таблица 3. Энергия (E_A), энтальпия ($\Delta H^\ddagger$), энтропия ($\Delta S^\ddagger$) активации реакции гидролиза

Вещество	$\ln(B)$	E_A , кДж/моль	$\Delta H^\ddagger$, кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/моль · К
DBMBF ₂	31 ± 0.5	106 ± 1	103 ± 1	6 ± 4
DBMBO	28 ± 1	94 ± 3	91 ± 3	-19 ± 12
DBMB(C ₆ F ₅) ₂	17 ± 2	75 ± 5	72 ± 5	-114 ± 17

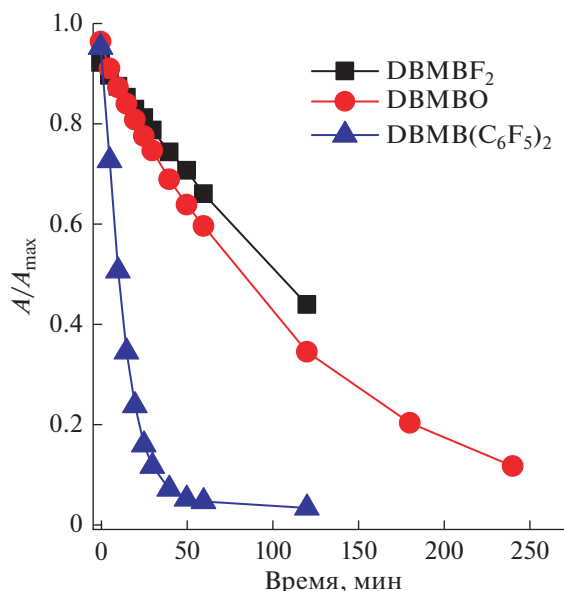


Рис. 7. Кривые фотодеградации растворов DBMBF₂ — (■), DBMBO — (●) и DBMB(C₆F₅)₂ — (▲) в ацетонитриле.

рыва связи =O—B, что соответствует гипотезе о механизме фотодеградации DBMBF₂, предложенной в работе [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование гидролитической стабильности трех борных комплексов дибензоилметана: DBMBF₂, DBMBO и DBMB(C₆F₅)₂, содержащих заместители разной природы при атоме бора, в водно-ацетоновой смеси показало, что гидролитическая стабильность исследуемых комплексов изменяется в ряду DBMBO < DBMBF₂ < DBMB(C₆F₅)₂. Рассчитанные константы скорости реакции гидролиза и энергии активации $\Delta H_{\neq}$ и $\Delta S_{\neq}$ дают основание полагать, что повышенная гидролитическая стабильность DBMB(C₆F₅)₂ обусловлена энтропийным фактором, связанным, предположительно, со стерическим эффектом и гидрофобностью фрагмента B(C₆F₅)₂. Изучение фотостабильности борных комплексов дибензоилметана показало, что фотодеградация исследуемых соединений в ацетонитриле увеличивается в ряду DBMBF₂ < DBMBO < DBMB(C₆F₅)₂, что коррелирует с падением $\Delta H_{\neq}$ гидролиза и связано, по-видимому, с понижением стабильности связи =O—B. Таким образом, введение —C₆F₅ у атома бора значительно повышает гидролитическую стабильность борных комплексов. Для достижения фотостабильности необходимо увеличить энергию разрыва связи =O—B, что, предположительно, можно достичь введением электронодонорных заместителей в DBM.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа была выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. В части синтеза борных комплексов дибензоилметана работа была выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 18-73-10152). Характеристика полученных соединений проведена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на оборудовании Центра изучения молекулярного состава ИНЭОС РАН. Измерение времен жизни флуоресценции выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen P.-Z., Niu L.-Y., Chen Y.-Z., et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 350. P. 196.
2. Tanaka K., Chujo Y. // NPG Asia Mater. 2015. V. 7. № 11. P. e223.
3. Frath D., Massue J., Ulrich G. et al. // Angew. Chemie Int. Ed. 2014. V. 53. № 9. P. 2290.
4. Li D., Zhang H., Wang Y. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 21. P. 8416.
5. Daly M.L., Kerr C., DeRosa C.A., et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 37. P. 32008.
6. Ионов Д.С., Сажников В.А., Юрасик Г.А. и др. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 6. С. 473.
7. Ионов Д.С., Юрасик Г.А., Кононович Ю.Н. и др. // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 7–8. С. 13.

8. Ионов Д.С., Юрасик Г.А., Антонов А.В. и др. // Химия высоких энергий. 2015. Том. 49. № 3. С. 210.
9. Сажников В.А., Музафаров А., Копысов В.Н. и др. // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 1–2. С. 24.
10. Ionov D., Yurasik G., Kononevich Y. et al. // Procedia Eng. 2016. V. 168. P. 3415.
11. Arias Espinoza J.D., Sazhnikov V., Smits E.C.P. et al. // J. Fluoresc. 2014. V. 24. № 6. P. 1735.
12. Ионов Д.С., Юрасик Г.А., Молчанов С.П. и др. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 7–8. С. 55.
13. Kononevich Y.N., Sazhnikov V.A., Belova A.S. и др. // New J. Chem. 2019.
14. Chaudhuri T., Salampuria S., Mukhopadhyay C. et al. // J. Photochem. Photobiol. A Chem. Elsevier B.V. 2012. V. 248. P. 55.
15. Kobayashi H., Ogawa M., Alford R. et al. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 5. P. 2620.
16. Захарова Г.В., Чибисов А.К., Сажников В.А. и др. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 6. С. 477.
17. Sakai A., Tanaka M., Ohta E. et al. // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. № 32. P. 4138.
18. Hartmann H. // J. für Prakt. Chemie. 1986. V. 328. № 5–6. P. 755.
19. Nagai A., Kokado K., Nagata Y. et al. // J. Org. Chem. 2008. V. 73. № 21. P. 8605.
20. Rurack K. // Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements I. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. P. 101–145.
21. Harju T.O., Erostyák J., Chow Y.L. et al. // Chem. Phys. 1994. V. 181. № 1–2. P. 259.
22. Harju T.O. // J. Mol. Struct. THEOCHEM., 1996. V. 360. № 1–3. P. 135.
23. Harju T.O., Korppi-Tommola J.E.I., Huizer A.H. et al. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 9. P. 3592.
24. John J., Rugmini S.D., Nair B.S. // Orient. J. Chem. 2017. V. 33. № 2. P. 849.

УДК 541.124+145.15

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ВОДЫ НА СУСПЕНЗИЯХ ОКИСНО-ТИТАНОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. Т. С. Джабиев^а*, Л. В. Авдеева^а, З. М. Джабиева^а

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: dzhabiev@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.

После доработки 28.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Рассмотрены полуреакции фотокаталитического восстановления и окисления воды в присутствии экзогенных доноров и акцепторов электронов, а также реакция разложения воды на элементы на поверхности окисно-титановых полупроводниковых материалов с целью создания преобразователя солнечной энергии в энергию химического топлива — водорода. При фотоиндуцированном разложении воды использован катализатор двухэлектронного восстановления протонов среды в молекулу водорода, а одноступенчатое окисление воды осуществляется на поверхности полупроводникового материала.

Ключевые слова: окисно-титановые полупроводники, разложение воды, фотокатализ, водород, кислород

DOI: 10.31857/S0023119321050028

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ростом потребления энергии и ограниченностью ее источников на Земле в начале семидесятых годов прошлого века Н.Н. Семёнов пришел к выводу, что “быстрое истощение ресурсов топлива и опасность увеличения углекислого газа в атмосфере настоятельно ставят перед человечеством проблему создания принципиально новой базы мировой энергетики” [1]. Поэтому “использование солнечной энергии относится к наиболее важным глобальным проблемам человечества” [1]. Способы преобразования солнечной энергии (СЭ) Н.Н. Семёнов делил условно на четыре типа: 1) теплотехнические, 2) фотоэлектрические, 3) биологические, 4) химические [2].

Львиную долю преобразователей СЭ составляют полупроводниковые (ПП) солнечные батареи и другие ПП устройства, в частности, фотоэлектрохимические (ФЭХ). Повышенный интерес к ФЭХ преобразователям появился после осуществления авторами работ [3–5] фотоэлектролиза воды на кислород и водород при освещении окисно-титанового ПП электрода. В результате этой фотоэлектрохимической реакции происходит запасание энергии солнечного света в виде химического топлива — водорода. Создание химической модели окислительного фотосинтеза сдерживается из-за отсутствия достаточно эффективно работающей молекулярной конструкции, позволяю-

щей предотвратить быструю рекомбинацию фотогенерированных зарядов противоположного знака. Именно с задачей разделения зарядов прекрасно справляются ПП преобразователи. В твердотельных солнечных батареях разделение электронов и дырок происходит в градиенте потенциала в области *p-n*-перехода. В ФЭХ преобразователях такое разделение фотогенерированных электронно-дырочных пар *h-e* происходит в электрическом поле приповерхностной области ПП электрода на границе раздела ПП–электролит. Схема искусственного ПП фотоэлектросинтеза представлена на рис. 1.

Согласно этой схеме на ПП материале *n*-типа происходит фотоокисление редокс-пары, служащей акцептором электронов. На другом ПП электроде идет фотовосстановление протонов среды (химическая модель фотосистемы I (ФС I) окислительного фотосинтеза), причем образующиеся дырки захватываются редокс-парой, которая ранее была восстановлена на окислительном электроде. В этой ПП модели фотосинтеза вода разлагается на H_2 и O_2 . Реакция очень напоминает природный процесс, если вместо темнового восстановления CO_2 в углеводы (цикл Кальвина), рассматривать восстановление протонов среды в H_2 .

Фотоиндуцированные реакции воды на полупроводниковых материалах до сих пор вызывают большой интерес [6–12].

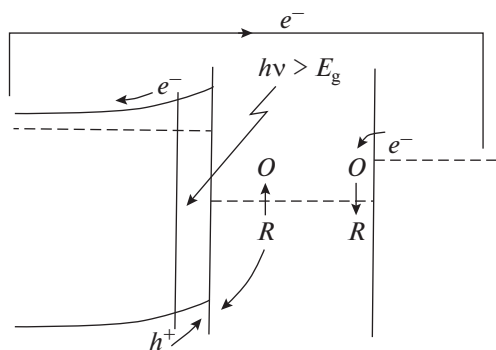


Рис. 1. Схема искусственного ПП фотоэлектросинтеза.

В данной работе изучены фотокаталитические полуреакции восстановления воды экзогенными донорами электронов H_2S и $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на SrTiO_3 с образованием H_2 и окисления воды акцепторами электронов AgNO_3 и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ с образованием O_2 , а также реакция разложения воды на TiO_2 и SrTiO_3 с целью создания искусственного преобразователя световой энергии в энергию химического топлива.

Под действием кванта света в ПП материале образуются свободные электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. Эти элементарные восстановители и окислители могут быть использованы в редокс-реакциях. Таким образом, на поверхности ПП веществ могут быть осуществлены все фотохимические реакции, которые протекают в химических молекулярных системах. В отличие от ФЭХ ячеек, где можно за счет внешнего источника менять уровень Ферми в ПП электроде, мы рассмотрим лишь такие вещества, которые способны осуществлять фоторазложение воды без приложения дополнительного напряжения на электроды.

Проблема утилизации СЭ путем фотоэлектролиза воды будет решена, как только будет создан ПП материал с достаточно узкой шириной запрещенной зоны и с высокой фотокоррозионной стойкостью. По оценкам Геришера [13], при подборе ПП с шириной запрещенной зоны около 2 эВ и удачно расположенными уровнями можно рассчитывать на фоторазложение воды с к.п.д. 20%. Для технического использования фоторазложения воды необходимо достичь к.п.д. 10%, чтобы можно было серьезно говорить о водородной энергетике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПП материалы TiO_2 (анатаз) и SrTiO_3 получили по методикам, описанным в работах [14, 15]. Нанесение Pt на поверхность ПП проводили согласно методике [15].

Реакции воды осуществляли в кварцевом реакторе, соединенном с вакуумной установкой. Растворы продувались гелием, затем откачивались на вакуумной установке для удаления остатков воздуха. После этого растворы подвергались фотолизу. Источником света служила ртутная лампа сверхвысокого давления ДРШ-1000. Для выделения нужной длины волны использовали интерференционные и стеклянные светофильтры. Для предотвращения разогрева реакционной смеси под действием света применялся водный слой толщиной 10 см. Интенсивность падающего на образец света I_0 определялась по методике [16] с помощью ферриоксалатного актинометра при комнатной температуре и в тех же условиях, в которых проводился фотолиз исследуемых образцов. Квантовые выходы O_2 и H_2 определяли по формуле $\gamma = w/I_0$, где w — скорость образования продуктов. Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью насоса Теплера и хроматографа ЛХМ-8МД. Чувствительность хроматографа порядка 10^{-9} моль по O_2 и 10^{-10} моль по H_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фотокаталитическое восстановление воды экзогенными донорами электронов на поверхности полупроводника

Восстановление воды в H_2 , сенсibilизированном ПП, можно рассматривать по аналогии с физико-химическими моделями фотосистемы I (ФС I) фотосинтеза. Если дно зоны проводимости ПП p -типа лежит выше окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) атомарного водорода (-2.1 В), то образовавшийся при поглощении кванта света электрон в зоне проводимости термодинамически способен образовать атом H при восстановлении протона среды. В тех же случаях, когда энергетический уровень электрона в зоне проводимости расположен ниже -2.1 В, но выше уровня редокс-пары H^+/H_2 , выделения водорода можно добиться с помощью катализатора формирования H_2 . ПП представляет собой фотосенсибилизатор, который при поглощении кванта света с $\hbar\omega > \Delta E_g$ (ширины запрещенной зоны) создает одноэлектронный восстановитель — электрон в зоне проводимости. Одновременно образуется и одноэлектронный окислитель — дырка в валентной зоне. Для эффективного использования электронов в восстановительных реакциях фотогенерированные дырки должны быть убраны из зоны реакции, поскольку они могут рекомбинировать с электронами. В качестве перехватчиков дырок можно использовать подходящие доноры электрона, реагирующие с дырками с достаточно большой скоростью. Тогда электроны будут расходоваться на полезные реакции восстановления протонов среды. Хотя потенциал электрода при

освещении становится отрицательным, H_2 не выделяется, поскольку на ПП из-за большого перенапряжения реакция разряда H_3O^+ происходит при потенциалах $-0.8...-1.0$ В, т.е. значительно отрицательнее потенциала плоских зон (ппз) [17]. Однако если модифицировать поверхность электрода металлической платиной, то можно наблюдать выделение H_2 при освещении погруженного в раствор электрода. Связано это с тем, что платина обладает очень малым водородным перенапряжением, и развиваемого на освещенном электроде потенциала (ппз ПП около -0.5 В в условиях наших опытов) вполне достаточно для образования H_2 на платиновых островках. Таким образом, модифицирование ПП-электрода платиной представляет собой введение в систему катализатора формирования H_2 , что позволяет использовать два одноэлектронных восстановителя (e^-) в концертном двухэлектронном процессе образования молекулы H_2 . Реакция выделения H_2 относится в этом случае (когда энергетический уровень электрона лежит ниже -2.1 В) к катализу некомплементарных процессов, осуществляемому в соответствии с принципом переключения стадийного механизма в коллективный. Этот принцип был сформулирован Н.Н. Семёновым, А.Е. Шиловым и Г.И. Лихтенштейном (в том числе применительно к проблеме фотосинтеза [18] (принцип СШЛ)).

Была изучена реакция восстановления воды в водород при облучении водной суспензии $SrTiO_3$ светом с различной длиной волны. Из рис. 2 видно, что начальные скорости растут с нуля при $\lambda = 313$ нм до 0.33 мкмоль/мин при $\lambda = 248$ нм.

Донорами электрона в этой фотореакции служат H_2S или $Na_2S \cdot 9H_2O$. Фотореакция проводилась при pH 13, причем скорость выделения H_2 не зависела от того, имеется ли на поверхности ПП катализатор (платина) или нет. Отсутствие влияния платинового катализатора на процесс формирования H_2 , объясняется тем, что в присутствии SH^- ппз смещается в катодную область на величину порядка -0.4 В при $[H_2S] = 0.1$ М [19]. В этих условиях катализатор становится ненужным, т.к. сам электрод выступает в его роли и способствует рекомбинации двух фотогенерированных атомов водорода в молекулу H_2 .

Квантовый выход H_2 при $\lambda = 248$ нм (прямая 4) в расчете на каждый перенесенный электрон равен 30%, т.е. соответствует максимальному значению, полученному в ФЭХ ячейках [20]. Отметим, что в отсутствие SH^- фотовыделение H_2 при фотолизе воды на поверхности $SrTiO_3$ возможно только с Pt-катализатором [19], поскольку в этом случае нет смещения ппз и для снижения водородного перенапряжения необходима Pt.

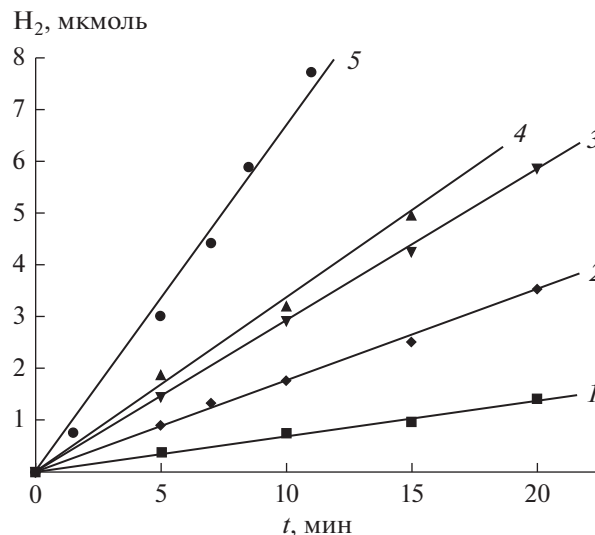


Рис. 2. Кинетика образования водорода при облучении суспензии $SrTiO_3$ квантами света различной длины волны. $SrTiO_3$ 77 мг в 30 мл раствора, pH 13, конц. донора (H_2S или $Na_2S \cdot 9H_2O$) 0.1 М, комн. температура. Указаны использовавшиеся стеклянные светофильтры или длины волны интерференционных светофильтров: 1 – УФС-5, 2 – $\lambda = 280$ нм, 3 – ПС-11, 4 – $\lambda = 248$ нм, 5 – полный свет лампы ДРШ-1000.

Фотоиндуцированное окисление воды на поверхности полупроводника

Окисление воды в O_2 различными акцепторами на поверхности окисных ПП изучено Красновским с сотрудниками [21–23]. Механизм реакции включает промежуточное образование ОН-радикала при одноэлектронном окислении воды или гидроксильного иона. Очевидно, что катализатор необходим в тех случаях, когда силы окислителя недостаточно для одноэлектронного окисления воды в ОН-радикал, хотя ее вполне достаточно для многоэлектронного процесса, т.е. для образования O_2 или H_2O_2 и др. Большинство окисных ПП имеют не только большие значения ΔE_g , но и низко расположенные уровни валентной зоны. Это приводит к тому, что фотогенерированные в ПП дырки обладают более высоким ОВП, чем редокс-пара ОН/ H_2O . Поэтому одноэлектронное окисление воды будет протекать гладко без катализатора.

При облучении суспензии TiO_2 и $SrTiO_3$ УФ светом в присутствии акцепторов электронов выделяется кислород. На рис. 3 приведены кинетические кривые образования O_2 с акцепторами K_2PtCl_6 и $Ru(OH)Cl_3$ на разных ПП.

Количество выделившегося O_2 за 4 ч соответствует приблизительно половине взятого акцептора. В данном случае окислители расходуются необратимо, и таким образом можно получать металлические покрытия на поверхности ПП. На

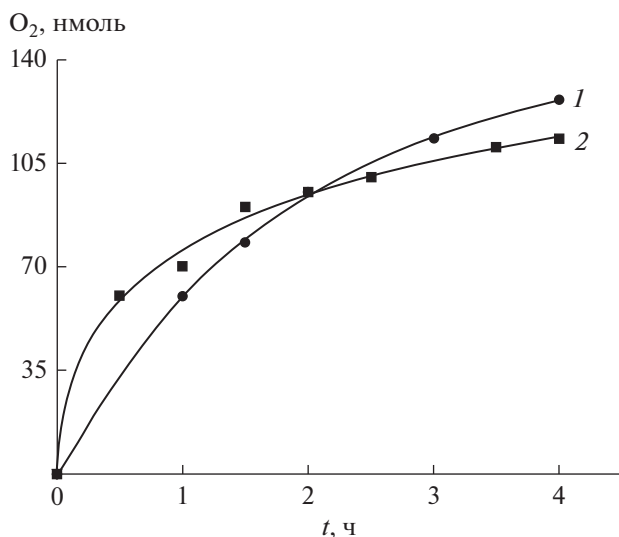


Рис. 3. Выделение кислорода в ходе фотоосаждения металлов на поверхность полупроводника. Системы: $\text{TiO}_2 + \text{K}_2\text{PtCl}_6$ (1), $\text{SrTiO}_3 + \text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ (2), количество акцептора 3×10^{-7} моль, полный свет лампы ДРШ-1000, ПП 80 мг в 30 мл воды. Начальное значение pH 6, комн. температура.

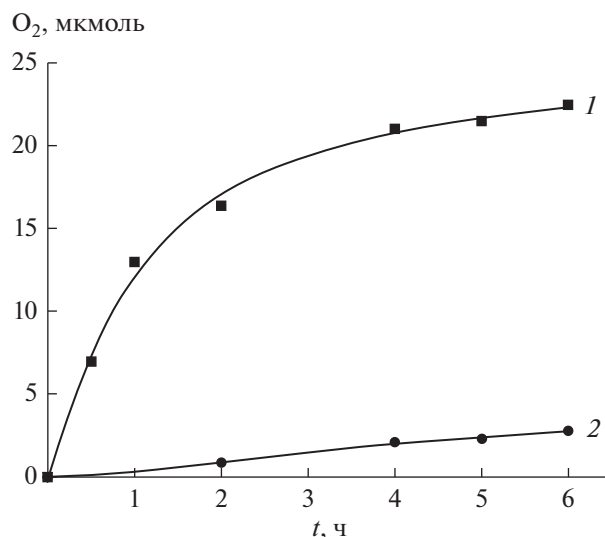


Рис. 4. Кинетика окисления воды при облучении SrTiO_3/Pt через светофильтр ЖС-4. ПП 70 мг, легирован 2% кобальта, $V = 30$ мл, акцептора 10^{-4} моль: 1 – AgNO_3 , 2 – $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

рис. 4 приведены аналогичные кривые для SrTiO_3 , легированного кобальтом (2%). Этот образец был предварительно модифицирован металлической Pt, осажденной фотохимически. Видно, что необратимый окислитель AgNO_3 реагирует с электронами из зоны проводимости эффективнее, чем обратимый акцептор $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

При этом в случае AgNO_3 выделяется почти стехиометрическое количество O_2 , тогда как за такое же время с $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ образуется значительно меньше O_2 (12%). По мере выделения кислорода pH раствора уменьшается, также уменьшаются скорости процесса (рис. 4). Сильное различие в скоростях процесса в случае двух акцепторов (рис. 4) можно объяснить разной эффективностью поверхностной рекомбинации фотогенерированных зарядов. Действительно, если предположить наличие поверхностных уровней рекомбинации, расположенных ниже дна зоны проводимости [24], то эти уровни окажутся в значительной мере заполненными электронами в случае “привязывания” уровня Ферми ПП к ОВП $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. В результате становится возможной быстрая поверхностная рекомбинация зарядов, что снижает эффективность процесса. При переходе к другой редокс-паре Ag^+/Ag уровень Ферми опустился в результате изгиба зон на ~ 0.4 эВ ниже, опустошив поверхностные уровни рекомбинации и, таким образом, снизив интенсивность гибели избыточных дырок с электронами. Это скажется на повышении скорости выделения O_2 .

Наличие поверхностных энергетических уровней при осаждении платины на поверхности TiO_2 на 0.8–1.0 эВ ниже дна зоны проводимости было подтверждено методом электроотражения [25].

Скорость образования O_2 меняется при разных длинах волн поглощаемого ПП света. Следует отметить, что спектр действия SrTiO_3 отличается от спектра его отражения, в котором при 370 нм достигается плато [26]. Точно так же он отличается от спектра действия платинированного анатаза в реакции выделения H_2 из раствора ЭДТА, который почти совпадает со спектром отражения SrTiO_3 [27]. Полученный нами спектр действия очень напоминает спектральную зависимость квантового выхода барьерного фотоэффекта на границе ПП–раствор электролита для пленочных образцов TiO_2 (рутил) [19] или монокристаллических фотоанодов из SrTiO_3 [27]. Максимум квантового выхода барьерного фотоэффекта в TiO_2 наблюдался при 290–330 нм [19], что совпадает с максимум скорости выделения O_2 в нашем случае, нормированном на число попадающих в реактор квантов.

Таким образом, вблизи края основного поглощения должна наблюдаться линейная зависимость между $(\gamma\hbar\omega)^{1/2}$ и $\hbar\omega$, где $\gamma = W_o/I_o$ [28]. Полученная нами зависимость скорости выделения кислорода от длины волны возбуждающего света в случае SrTiO_3/Pt , представленная на рис. 5, спрямляется в этих координатах, причем прямая отсекает на оси абсцисс величину 3 эВ, соответствующую ширине запрещенной зоны нашего образца.

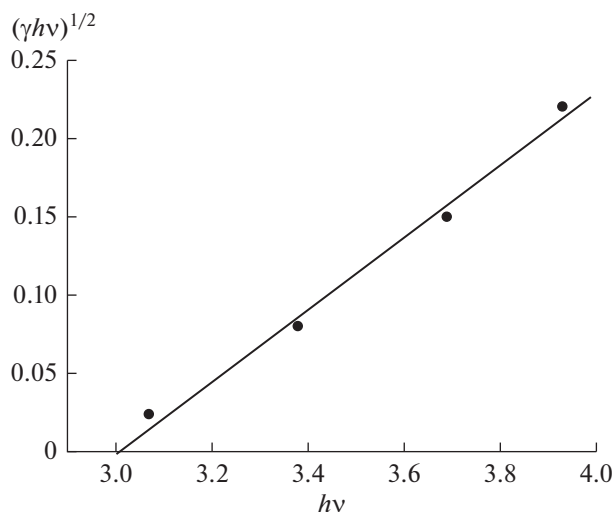


Рис. 5. Зависимость величины $(\gamma h\nu)^{1/2}$ от энергии кванта света $h\nu$.

Аналогичная обработка кривой для SrTiO_3 , легированного двуокисью рутения (0.045%) [29], дает значение $\Delta E_g = 3$ эВ, т.е. такое же, какое у нас получилось для модифицированного платиной образца SrTiO_3 . Это указывает на то, что в обоих случаях образуются примесные уровни вблизи дна зоны проводимости SrTiO_3 .

Фотокаталитическое разложение воды на полупроводниковых материалах

Фотоэлектролиз воды при облучении электродов из ПП окислов был подробно изучен в работах [15, 30–32]. Было показано, что эффектив-

ность процесса фотоэлектролиза резко возрастает при платинировании ПП материала с целью снятия большого водородного перенапряжения. На рис. 6 показаны кривые образования H_2 и O_2 при фотолизе воды в присутствии покрытых родием суспензий SrTiO_3 . Убыль O_2 в начале реакции соответствует эффективной фотоадсорбции кислорода при облучении УФ светом образцов SrTiO_3 . Первые порции образующегося кислорода оказываются связанными с суспензией ПП и не могут быть обнаружены хроматографированием газовой фазы. Скорость фотокаталитического образования H_2 и O_2 сильно зависит от pH раствора. При $\text{pH} < 2$ реакция на SrTiO_3 вообще не идет. Возможно, отсутствие реакции при $\text{pH} < 2$ связано с перезарядкой поверхности частицы SrTiO_3 в кислых растворах. Вид кислородной кинетической кривой при фотолизе воды зависит от многих факторов. Так, при замене осажденной на поверхность SrTiO_3 платины родием в щелочной среде (рис. 6а) наблюдается значительно меньшая фотоадсорбция O_2 , а при добавлении в раствор нейтральной соли при pH 6 (рис. 6б) увеличивается скорость выделения H_2 , а также сокращается время выхода кислорода. На начальных стадиях процесса не только не наблюдается образования O_2 в газовой фазе, а, наоборот, видно его поглощение (рис. 6б).

В изучаемых окисных ПП образцах дырки в валентной зоне способны окислять воду одноэлектронно с образованием OH -радикалов. Далее OH -радикалы рекомбинируют с образованием H_2O_2 . Образование O_2 возможно либо при дальнейшем окислении H_2O_2 , либо при диспропорционировании $2\text{H}_2\text{O}_2$ на H_2O и O_2 . При фоторазло-

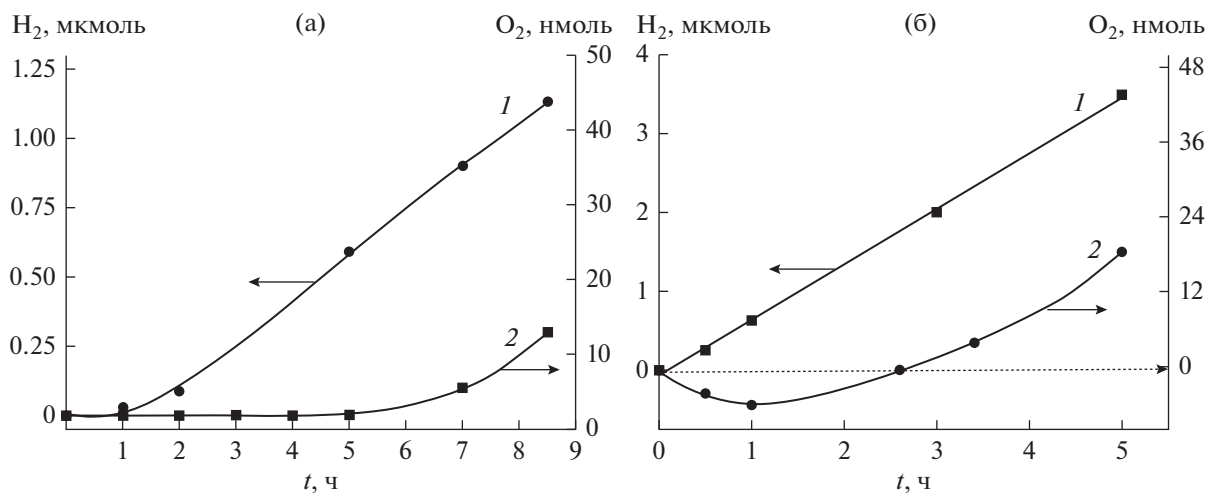


Рис. 6. Изменения содержания водорода и кислорода в газовой фазе при облучении УФ светом суспензии SrTiO_3 , модифицированной родием (0.1 ат. %): (а) при $[\text{KOH}] = 1.0$ М, (б) при pH 6, добавлено 0.1 М Na_2CO_3 . ПП 70 мг в 30 мл раствора.

жении воды в водных суспензиях TiO_2 электрохимическими методами было доказано образование H_2O_2 на первых стадиях процесса [33]. Механизм процесса можно представить схемой:

1. $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ — образование водорода на катализаторе Rh.
2. $\text{OH}^- + h^+ \rightarrow \text{OH}^\cdot$ — одноэлектронное окисление воды до $\text{OH}^\cdot$ -радикала;
3. $\text{OH}^\cdot + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ — рекомбинация двух радикалов с образованием пероксида водорода;
4. а) $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ — диспропорционирование пероксида водорода;
- б) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2h^+ \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ — окисление пероксида водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, фотостимулированное разложение воды на широкозонных ПП требует присутствия катализатора формирования молекулы H_2 , а окислительная часть реакции осуществляется в одноэлектронном фотоиндуцированном процессе.

Квантовые выходы H_2 и O_2 при облучении SrTiO_3 в присутствии доноров (H_2S или $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) или акцептора (AgNO_3) электрона достигают 30%.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А19-11907-1190045-0 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. Молодежь и будущее. М.: Вектор-Тис, 2010. 260 с.
2. Семенов Н.Н. Преобразование солнечной энергии. Сб. статей, Черногловка, 1981. 188 с.
3. Fujishima A., Honda K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. P. 1148.
4. Bard A.J. // J. Photochem. 1979. V. 10. P. 59.
5. Красновский А.А. Преобразование энергии света при фотосинтезе. М.: Наука, 1974. 64 с.
6. Patial S., Hasija V., Raizada P. et al. // J. Environmental Chem. Engineering. 2020. V. 8. № 3. P. 103791.
7. Nong S., Dong W., Yin J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 5719.
8. Chen Y., Yu G., Chen W. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 12370.
9. Matheu R., Moreno-Hernandez I.A., Sala X. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 11345.
10. Willinger E., Massue C., Schlogel R., Willinger M.G. // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 12093.
11. Lin Y., Yuan G., Liu R. et al. // Chem. Phys. Letters. 2011. V. 507. P. 209.
12. Grätzel M. // Accounts Chem. Res. 2009. V. 42. № 11. P. 1788.
13. Gerischer H. // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1976. B. 80. № 11. S. 1046.
14. Горощенко Я.Г. Химия титана. Киев: Наукова думка, 1970. 416 с.
15. Lehn J.-M., Sauvage, J.-P., Ziessel R. // Nouv. J. Chim. 1984. V. 4. № 11. P. 623.
16. Беккер Г.О. Введение в фотохимию органических соединений. М.: Химия, 1976. 384 с.
17. Бендерский В.А., Золотовицкий Я.М., Коган Я.Л. и др. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 3. С. 606.
18. Семенов Н.Н., Шолов А.Е., Лухтеништейн Г.И. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 6. С. 1374.
19. Borgarello E., Erbs W., Grätzel V. et al. // Nouv. J. Chim. 1983. V. 7. № 3. P. 195.
20. Carr R.C., Somorjai G.A. // III International conference on photochemical conversion and storage of solar energy. Univ. of Colorado, Boulder, 1980, Book of Abstracts, p. 399.
21. Красновский А.А., Брин Г.П. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 147. № 4. С. 656.
22. Красновский А.А., Брин Г.П. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 1. С. 1100.
23. Красновский А.А., Брин Г.П. // В сб.: Молекулярная фотоника. Л.: Наука, 1970. 235 с.
24. Бабенко С.Д., Бендерский В.А., Бородько Ю.Г. и др. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 4. С. 584.
25. Стрельцов Е.А., Пахомов В.П., Лазаренко-Маневич Р.М., Кулак А.И. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 3. С. 365.
26. Matsumura M., Hiramoto M., Iehara T., Tsubomura H. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 2. P. 248.
27. Mills A., Porter G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1982. V. 78. P. 3659.
28. Гуревич Ю.А., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 312 с.
29. Фомин Г.В., Брин Г.П., Генкин М.В. и др. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 2. С. 424.
30. Wrighton M.C., Wolczanski P.T., Ellis A.B. // J. Solid State Chem. 1977. V. 22. № 1. P. 17.
31. Kalyanasundaram K., Borgarello E., Grätzel M. // Helv. Chim. Acta. 1981. V. 64. № 35. P. 362.
32. Никуша В.В., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 3. С. 676.
33. Hemminger J.C., Carr R., Somorjai G.A. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 57. № 1. P. 100.

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СМАЧИВАНИЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2021 г. И. Ф. Шаймухаметова^{a, b}, С. А. Богданова^{b, *}, С. Р. Аллаяров^{a, **}, С. В. Демидов^a

^aИнститут проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^bКазанский национальный исследовательский технологический университет, К. Маркса, 68, г. Казань, 420015 Россия

*E-mail: polyswet@mail.ru

**E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 05.02.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Исследовано влияние дозы γ -облучения на поверхностные энергетические характеристики пяти различных марок промышленного политетрафторэтилена (ПТФЭ). В ходе облучения ПТФЭ на воздухе радиационное окисление приводит к появлению функциональных групп и возрастанию кислотно-основной составляющей свободной поверхностной энергии и полярности поверхности, при этом с увеличением дозы уменьшается дисперсионная составляющая свободной поверхностной энергий, что связано с радиационным разрыхлением, аморфизацией и деструкцией полимера. Впервые изучено влияние γ -облучения ПТФЭ на смачивание его водными растворами анионного поверхностно активного вещества — додецилсульфата натрия. Установлено, что облучение увеличивает смачивание и работу адгезии раствора поверхностно активного вещества, что связано с появлением полярных групп в поверхностном слое.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, γ -облучение, свободная поверхностная энергия и ее составляющие, поверхностно-активное вещество, додецилсульфат натрия, смачивание

DOI: 10.31857/S0023119321050090

Особенности строения политетрафторэтилена (ПТФЭ), обуславливающие высокую прочность связи атомов фтора и углерода в его макромолекулах, определяют сочетание ценных свойств, отличающих этот материал от всех других полимеров: ПТФЭ химически инертен к любым кислотам и их смесям, щелочам и растворителям, имеет широкий интервал рабочих температур, обладает высокой электроизоляционной и механической прочностью. Благодаря своим свойствам ПТФЭ широко применяется в химической промышленности, электротехнике, электронике, в быту и медицине [1, 2].

ПТФЭ, как и другие перфторированные полиолефины, характеризуется чрезвычайно низкой свободной поверхностной энергией (СПЭ), и поэтому обладает низким коэффициентом трения и антиадгезионными свойствами. В исследованиях, связанных с оценкой смачивания поверхности полимеров различными жидкими средами, ПТФЭ является эталоном неполярной поверхности [3, 4]. Плохая смачиваемость и низкая адгезия поверхности ПТФЭ сильно ограничивает его применение в различных областях.

Вместе с тем, смачиваемость поверхности полимеров является одной из важнейших характеристик для определения возможности использования материала в конкретной области. Она является фундаментальным свойством твердых поверхностей, которое играет важную роль в фармацевтической, косметической, лакокрасочной, строительной промышленности, в адгезионных технологиях, при нанесении покрытий, в процессах переработки полимерных материалов и получения нанокомпозитов. В последние десятилетия измерение смачивания применяется как метод оценки структуры и свойств поверхностных слоев полимерных материалов [5, 6].

Для улучшения контактных свойств поверхности ПТФЭ и придание ей адгезионных свойств часто прибегают к модификации поверхности ПТФЭ радиационно прививочной полимеризацией различных мономеров на поверхность полимера [7]. Для модификации поверхности ПТФЭ могут быть также использованы потоки электронов [8], ионов [9], а также различные типы излучения (γ -лучи [10, 11], лазер [12]) и последовательное радиационно-лазерное облучение, стимули-

рующие протекание химических реакций в поверхностном слое ПТФЭ.

Смачивание поверхностей полимеров можно регулировать с помощью растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ). Исходя из классических представлений коллоидной химии, смачивающая способность определяется как адсорбционным взаимодействием ПАВ с границей раздела фаз жидкость—твердое тело, так и снижением поверхностного натяжения на границе жидкость—газ. Установлена взаимосвязь между поверхностными энергетическими характеристиками полимеров и их смачиванием растворами ПАВ [13].

Главным фактором, ограничивающим (а в большинстве случаев исключаяющим) использование ПТФЭ как в чистом виде, так и в составе композиций в изделиях специальной техники, работающих в условиях воздействия радиации, является его чрезвычайно низкая радиационная стойкость [14]. Действие радиации на ПТФЭ приводит к значительному снижению его механической прочности при относительно низких с точки зрения радиационной химии поглощенных дозах. Нам представляется, что СПЭ и ее составляющие могут быть критерием и показателем изменений в структуре поверхностного слоя, а если учитывать проникающий характер γ -излучения, и в объеме полимера. Особенно информативна кислотно-основная составляющая СПЭ, которая тесно связана с наличием функциональных групп в граничном слое, являющихся активными центрами, способствующими протеканию поверхностных явлений — смачивания, адгезии, адсорбции. СПЭ и ее компоненты являются высокочувствительными параметрами, измерение которых может способствовать выявлению закономерностей воздействия на поверхностный слой полимеров, получению информации о процессах, протекающих на границе раздела фаз при термическом и радиационном окислении, нанесении нанослоев амфифильных соединений, формировании поверхности из расплава и раствора, введении различных модифицирующих и функционализирующих добавок.

Так, действие γ -излучения вызывает изменение структуры и физико-механических характеристик полимерных материалов, вызванное процессами структурирования или деструкции. Эти процессы находят свое отражение в изменении поверхностных энергетических характеристик — СПЭ, ее дисперсионной и кислотно-основной составляющих, полярности поверхности, параметра кислотности.

Целью настоящей работы является оценка поверхностных энергетических характеристик и полярности поверхности образцов ПТФЭ различных торговых марок в зависимости от дозы облучения γ -излучением в кислороде воздуха и вакууме, а так-

же исследование влияния дозы γ -облучения на смачивание ПТФЭ водными растворами анионного ПАВ — додецилсульфата натрия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования влияния γ -облучения на поверхностные свойства ПТФЭ использовались различные торговые марки промышленного полимера: ПТФЭ в виде пленки толщиной 0.936 мм (Teflon® virgin electrical grade film of Teflon® (ПТФЭ-1), Film made of Teflon® PTFE (ПТФЭ-2) и пластинок толщиной 1.56 мм и шириной 30 × 30 см (Sheets made of teflon® PTFE (ПТФЭ-3), Mechanical grade PTFE sheet (ПТФЭ-4). Они были куплены у компании “McMaster-Carr Supply Company” (Атланта, Штат Джорджия, США). В работе также использовали листовой ПТФЭ марки “Фторпласт Ф-4” производства ООО “Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината” (ПТФЭ-5).

В качестве ПАВ использовался додецилсульфат натрия, производитель AppliChem, Испания.

Краевой угол смачивания определяли методом сидящей капли в ячейке с гидравлическим затвором при помощи катетометра КМ-8, снабженного микрометрической насадкой. Капли жидкости наносились с помощью микрошприца. Для хорошей воспроизводимости опытов наносили не менее 5 капель одинаковых размеров так, чтобы их диаметр не превышал 2–3 мм. Все измерения проводились при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Образцы полимеров, на которые наносили капли жидкостей тщательно обезжиривались ацетоном. Относительная погрешность измерений 1.7%.

СПЭ (γ_s) полимерного материала, ее кислотно-основная (γ_s^{ab}) и дисперсионная (γ_s^d) составляющие определялись по значениям краевых углов смачивания поверхности материала тестовыми жидкостями. Поверхностное натяжение жидкостей (γ_l), используемых в данной работе, его кислотно-основная (γ_l^{ab}) и дисперсионная (γ_l^d) составляющие приведены в наших работах. Обработка измеренных значений производилась на основании уравнений Оуэнса—Вэнда [15]:

$$0.5\gamma_l(1 + \cos \theta) = (\gamma_l^d)^{0.5} (\gamma_s^d)^{0.5} + (\gamma_l^{ab})^{0.5} (\gamma_s^{ab})^{0.5}.$$

Зависимость может быть представлена в виде прямой в координатах Фоукса:

$$x = (\gamma_l^{ab}/\gamma_l^d)^{0.5}, \quad y = 0.5\gamma_l(1 + \cos \theta)/(\gamma_l^d)^{0.5}.$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат равен величине $(\gamma_s^d)^{0.5}$, а тангенс угла наклона отвечает за кислотно-основную составляющую СПЭ и соответствует величине $(\gamma_s^{ab})^{0.5}$. Согласно концепции

Фоукса [16] величину свободной поверхностной энергии можно представить в виде суммы компонентов, обусловленных силами различной природы, и достаточно учитывать только два из них: дисперсионный и кислотно-основной

$$\gamma_s = \gamma_s^{ab} + \gamma_s^d.$$

Погрешность метода составляет не более 2%.

На смачивание твердых тел жидкостями большое влияние оказывает шероховатость поверхности. Шероховатость поверхности полимеров определяли с помощью профилометра. Действие профилометра данной модели основано на принципе ошупывания неровностей измеряемой поверхности щупом индуктивного датчика — алмазной иглой в процессе трассирования, (перемещения датчика вдоль измеряемой поверхности с постоянной скоростью), преобразования высоты щупа в цифровой сигнал с дальнейшей обработкой. Параметры шероховатости вычислялись согласно ГОСТ 2789-73 с базовой длиной 0.8 мм при длине трассы интегрирования 12.5 мм.

Поверхностное натяжение растворов ПАВ, необходимое для расчета работы адгезии, определялось на тензиометре K6 KRUSS по методу отрыва кольца Дю-Нуи в термостатируемой ячейке при температуре 25°C. Относительная погрешность измерений составляла не более 0.3%.

Облучение объектов исследования γ -лучами ^{60}Co проводилось при 23°C на УНУ "Гамма-100" ИПХФ РАН с мощностью дозы, равной 4 Гр/с. Для облучения в вакууме образцы полимеров в начале были отвакуумированы до остаточного давления 0.13 Па, а затем были облучены γ -лучами в ампулах из молибденового стекла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета СПЭ и ее составляющих по данным смачивания исходной и облученной поверхности исследуемых образцов ПТФЭ тестовыми жидкостями с использованием графических зависимостей Фоукса приведены в Табл. 1. В таблице также приведена полярность поверхности, которая по концепции, предложенной в работе [17] определяется как отношение $x^p = \gamma_s^{ab} / \gamma_s$.

На рис. 1 на примере ПТФЭ-1 приведен пример графических зависимостей в координатах Фоукса для расчета полной СПЭ.

Анализ поверхностей исходных образцов ПТФЭ показывает, что они обладают низкими значениями СПЭ и кислотно-основной составляющей, что вполне ожидаемо и соответствует литературным данным [18]. Сравнительный анализ воздействия излучения на комплекс поверхностных характеристик удобнее провести, рассматривая их зависимости от дозы облучения,

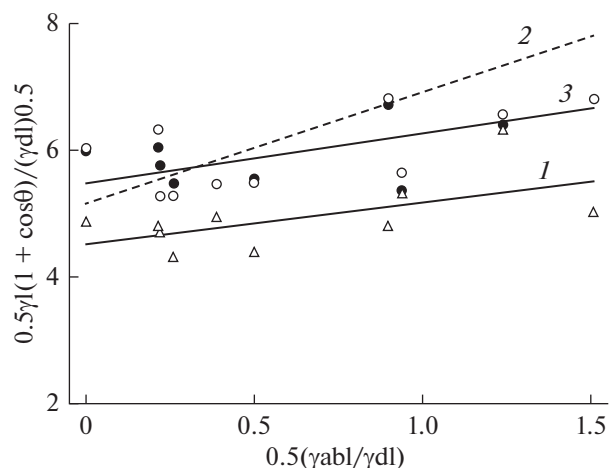


Рис. 1. Графическая зависимость в координатах Фоукса для расчета полной СПЭ образца ПТФЭ-1 — по десяти тестовым жидкостям: 1 — не облученного γ -лучами, 2 — облученного γ -лучами в кислороде воздуха, 3 — облученного γ -лучами в вакууме. Доза облучения 60 кГр.

которые приведены в Табл. 1. При этом на отдельных колонках таблицы показаны параметры поверхностных характеристик, полученных при облучении полимера в присутствии кислорода воздуха и в вакууме.

Анализ представленных в таблице данных показывает, что предыстория образцов ПТФЭ (различные технологические способы получения) могут оказать существенное влияние на характер приведенных зависимостей. Условия облучения (в присутствии кислорода воздуха или в вакууме), также играют значительную роль в изменении поверхностных свойств. Облучение ПТФЭ в присутствии кислорода воздуха почти для всех образцов приводит к увеличению полярности поверхности, преимущественно обусловленной возрастанием кислотно-основной составляющей СПЭ. Так, для ПТФЭ-1 при облучении дозой 60 кГр кислотно-основная составляющая СПЭ возрастает в 7 раз.

Наибольшая разница в величинах кислотно-основной составляющей СПЭ для пленочных образцов достигнута для образца ПТФЭ-3 — при облучении дозой 120 кГр она возрастает в 9.7 раза. Для листового фторпласта ПТФЭ-5 при относительно небольших величинах γ_s^{ab} полярность поверхности при облучении дозой 400 кГр возрастает в 18 раз. Образец ПТФЭ-4 проявляет умеренное возрастание полярности поверхности, а образец 2 практически не увеличил, а даже несколько уменьшил полярность после облучения, что может быть связано с возможным уменьшением кристалличности. Однако при высоких дозах облучения полярность поверхности может уменьшаться, как это наблюдается в образцах ПТФЭ-2,

Таблица 1. Поверхностные энергетические характеристики образцов ПТФЭ, облученных γ -лучами

Д. кГр	¹ $x^p \times 10^2$		² γ_s^{ab} , мН/м		³ γ_s^d , мН/м		⁴ γ_s , мН/м	
	5	6	5	6	5	6	5	6
ПТФЭ-1								
0	3.07	3.07	0.61	0.61	19.28	19.28	19.89	19.89
0.5	1.83	4.7	0.37	1.15	19.9	20.36	20.27	21.51
2	2.82	6.82	0.67	1.69	23.05	23.08	23.72	24.77
4	6.62	6.89	1.82	1.78	25.69	24.45	27.51	26.23
6	15.31	7.32	4.26	1.96	23.56	25.92	27.82	27.88
8	10.99	8.7	2.66	2.3	21.55	24.14	24.21	26.44
ПТФЭ-2								
0	3.00	3.00	0.62	0.62	20.07	20.07	20.69	20.69
0.5	1.45	0.49	0.30	0.11	20.44	22.42	20.74	22.53
1	1.18	2.30	0.28	0.53	23.39	22.36	23.67	22.89
2	1.18	2.68	0.30	0.60	23.19	22.26	23.49	22.86
4	1.90	2.08	0.41	0.47	21.21	22.11	21.62	22.58
6	0.83	4.08	0.17	1.01	20.29	23.74	20.46	24.75
ПТФЭ-3								
0	3.31	3.31	0.87	0.87	25.39	25.39	26.26	26.26
1	4.23	3.97	1.09	0.76	24.66	18.37	25.75	19.13
2	2.08	5.3	0.54	1.04	25.47	18.67	26.01	19.71
4	3.56	2.24	0.97	0.42	23.56	18.37	24.53	18.79
6	6.78	0.54	1.72	0.11	23.64	20.39	25.36	20.50
8	9.96	1.39	2.67	0.28	24.13	19.82	26.80	20.10
ПТФЭ-4								
0	3.97	3.97	0.82	0.82	19.82	19.82	20.64	20.64
0.5	5.39	2.07	1.29	0.38	22.6	17.98	23.89	18.36
1	7.11	2.07	1.8	0.36	23.5	17.04	25.30	17.40
2	8.06	2.58	2.22	0.4	25.32	15.08	27.54	15.48
4	8.73	2.31	2.47	0.4	25.82	16.93	28.29	17.33
6	7.02	2.58	1.86	0.5	24.63	18.86	26.49	19.36
8	6.38	0.84	1.68	0.17	24.63	20.09	26.31	20.26
ПТФЭ-5								
0	0.49		0.09		18.2		18.29	
1	0.94		0.19		19.97		20.16	
4	1.99		0.37		18.22		18.59	
8	9.83		1.62		14.86		16.48	
20	8.87		1.52		15.62		17.14	
40	10.15		1.84		16.28		18.12	

¹ – полярность поверхности; ² – кислотно-основная составляющая СПЭ; ³ – дисперсионная составляющая СПЭ; ⁴ – полная СПЭ; 5 – облучение полимера проводилось на воздухе; 6 – облучение полимера проводилось в вакууме.

ПТФЭ-3 и ПТФЭ-4. Возможно, это связано с де-струкцией и аморфизацией поверхности ПТФЭ. Возможность аморфизации при радиоллизе матрицы ПТФЭ неоднократно отмечалась в случае облучения полимера ускоренными МэВ частицами [13, 19] и γ -лучами ^{60}Co .

На аморфизацию поверхности γ -облученного ПТФЭ указывает и уменьшение дисперсионной составляющей СПЭ (Табл. 1), очевидно, структура поверхности γ -облученного полимера становится частично или полностью аморфной. Окислительная пострадиационная функционализация

поверхности ПТФЭ происходит в результате реакции стабилизированных радикалов, образующихся на поверхности облученного ПТФЭ с кислородом. В конечном счете, это может привести к образованию макромолекул с гидроксильными, карбонильными и карбоксильными связями.

Действительно, согласно данным [9], после γ -облучения порошка промышленного ПТФЭ марки “Фторопласт Ф-4” заметно изменяется химический состав поверхности полимера. В составе радиолитованного ПТФЭ уменьшается концентрация фтора, и повышаются концентрации углерода и кислорода в результате деструкции основной цепи полимера с образованием низкомолекулярных соединений, а также из-за реакции окисления свободных радикалов, стабилизирующих на поверхности облученного полимера.

По полученным данным наибольшей устойчивостью к воздействию γ -радиолиза обладает поверхность образца ПТФЭ-2. Изменения параметров СПЭ в ходе γ -облучения ПТФЭ-2 имеют место, но в количественном отношении они не столь велики. Это указывает, что существует возможность модификации и функционализации некоторых марок ПТФЭ без существенной деструкции, что и будет изучаться нами в дальнейшем, поскольку при практическом использовании различных конструкций требуется улучшение смачиваемости и контактных свойств поверхности ПТФЭ и придание ей адгезионных свойств.

При облучении ПТФЭ в вакууме наблюдается уменьшение значений кислотно-основной составляющей СПЭ. Это видно из табличных данных для ПТФЭ-1, ПТФЭ-3 и ПТФЭ-4. Дисперсионная составляющая для образца 1 меняется незначительно, для образца 3 она уменьшается по сравнению с облучением на воздухе. Для образца ПТФЭ-1 сохраняется тенденция роста γ_s^{ab} с увеличением дозы облучения, но в целом, значения в области 60–80 кГр ниже, чем при облучении в кислороде воздуха, а также отсутствует максимум на кривой. Но для ПТФЭ-3 и ПТФЭ-4 кислотно-основная составляющая СПЭ при облучении в вакууме практически не меняется.

Необычен рост γ_s^{ab} с увеличением дозы облучения для ПТФЭ-2, но сами величины незначительны — увеличение составляет всего 0.4 мН/м, для ПТФЭ-1 оно составляет 1.7 мН/м. Сравнение данных, полученных после облучения полимера в вакууме и в присутствии воздуха показывает, что в целом в вакууме существенно уменьшается радиационное окисление поверхности. Полярность поверхности преимущественно обусловлена изменением γ_s^{ab} .

Дисперсионная составляющая СПЭ в вакууме для образцов ПТФЭ-3 и ПТФЭ-4 меньше, чем в условиях облучения на воздухе. Для ПТФЭ-1 и

ПТФЭ-2 изменение ее незначительно. Все эти данные указывают на специфику получения и структуры пленок ПТФЭ, для выявления механизма радиолиза необходимы дополнительные исследования. Возможно, на результаты оказывает влияние различная плотность образцов.

Данные, представленные на рис. 2 для листового “Фторпласта-4” (ПТФЭ-5) в широком интервале доз облучения на воздухе показывают достаточно предсказуемый характер изменения поверхностных энергетических характеристик — радиационное окисление приводит к появлению функциональных групп и возрастанию кислотно-основной составляющей СПЭ и полярности поверхности, при этом с увеличением дозы уменьшается дисперсионная составляющая СПЭ, по-видимому, связано с разрыхлением, аморфизацией и деструкцией полимера.

Основными химическими процессами, приводящими к изменению полярности поверхности радиолитованного ПТФЭ, могут быть реакции окисления свободных радикалов, образующихся при облучении. При облучении ПТФЭ при 77 К в спектре ЭПР регистрируются наложение сигналов нескольких парамагнитных центров. В нем могут регистрироваться компоненты сигналов “срединных” $\sim F_2CFC \cdot CF_2 \sim$ [20] и аллильных $\sim F_2CFC \cdot CF = CF_2CF_2 \sim$ макрорадикалов, а также спектры захваченных различного рода ловушками положительных и отрицательных зарядов [21]. О наличии сигнала “концевых” макрорадикалов $\sim F_2CF_2C \cdot$ в спектре ЭПР облученного ПТФЭ в литературе имеются противоречивые данные. По данным [20] при разрыве С—С-связи в ходе радиолиза ПТФЭ образуются концевые макрорадикалы, как при 77 К, так и при 300 К, и их концентрация в интервале доз облучения 10–100 Мрад в вакууме приблизительно в 10 раз меньше, чем концентрация срединных макрорадикалов [22]. С другой стороны, как утверждают авторы работ [23] в спектре ЭПР облученного при 77 К ПТФЭ концевые макрорадикалы не регистрируются.

Исследования, проведенные с линейными перфторалканами (н-ПФА) и ПТФЭ с целью выяснения влияния длины цепи и агрегатного состояния на механизм радиолиза н-ПФА показали [14], что в ходе радиолиза как при 77 К, так и при 300 К концевые радикалы, образующиеся при разрыве С—С связи, не стабилизируются в матрицах н-ПФА и ПТФЭ. При этом в спектрах ЭПР облученных н-ПФА и ПТФЭ регистрируются только радикалы $\sim F_2CF_2C \cdot$, образующиеся при отрыве атома F от концевых F_3C -групп. В результате, доля стабилизирующихся концевых радикалов в высокомолекулярном н-ПФА, каким является ПТФЭ с молекулярной массой $\sim 10^6$, почти в тысячу раз меньше, чем доля срединных радикалов. Поэтому в спектре ЭПР облученного ПТФЭ

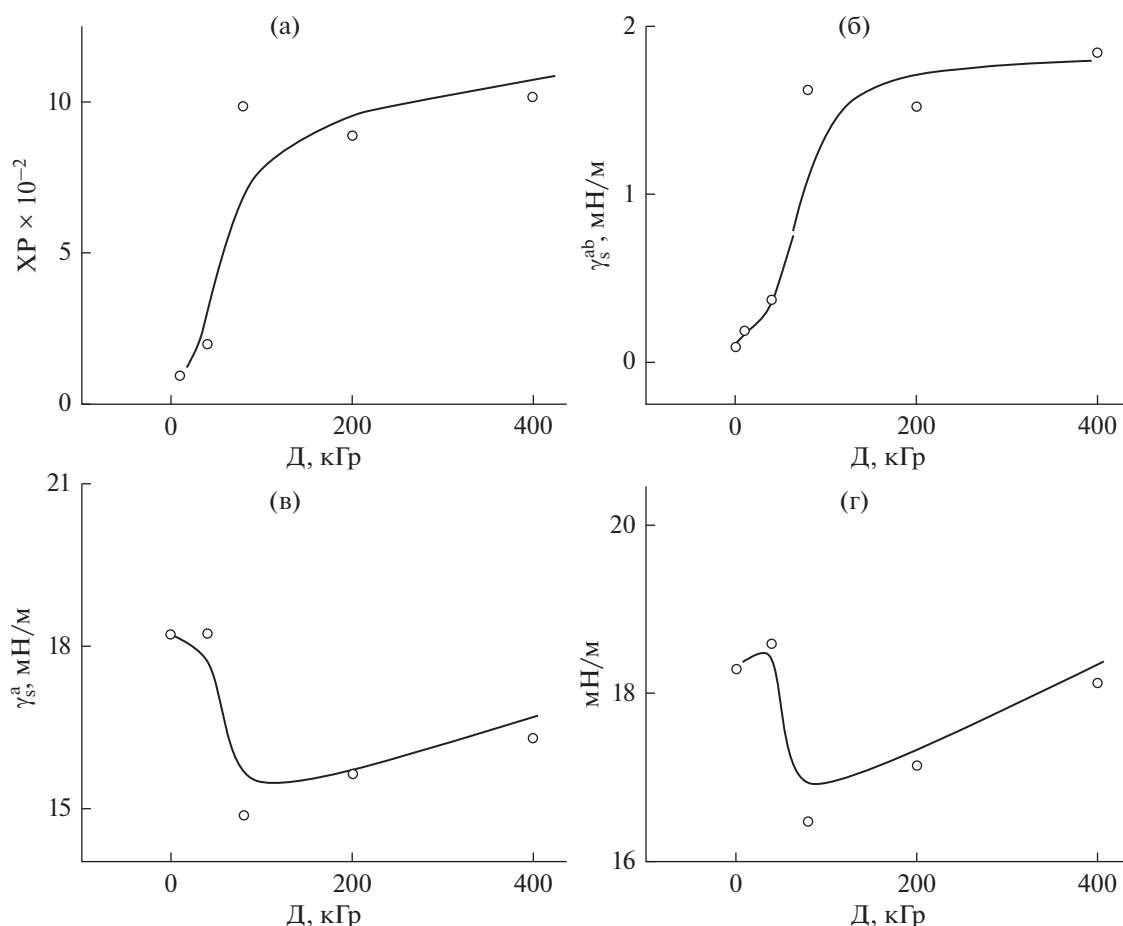


Рис. 2. Зависимость полярности поверхности (а), кислотно-основной составляющей СПЭ (б), дисперсионной составляющей СПЭ (в) и полной поверхностной энергий от дозы γ -облучения ПТФЭ-5 в кислороде воздуха.

спектр радикалов $\sim \text{F}_2\text{CF}_2\text{C}^\bullet$ практически отсутствует.

Таким образом, основным радикальным продуктом γ -радиолиза ПТФЭ в вакууме являются срединные макрорадикалы, образующиеся в результате отрыва атомов фтора. Следует отметить, что механизм радиолиза ПТФЭ существенно изменяется в ходе радиолиза при высоких температурах (вблизи или выше температуры плавления кристаллитов ПТФЭ) [24]) или в присутствии кислорода [25, 26]. При радиационном модифицировании ПТФЭ в присутствии молекулярного кислорода доминирующим процессом является образование пероксидных концевых ($-\text{CF}_2-\text{CFOO}^\bullet$) и срединных ($-\text{CF}_2-\text{CFOO}^\bullet-\text{CF}_2-$) [20]. Перфторалкильные и пероксидные радикалы в цепи ПТФЭ при комнатной температуре имеют очень большие времена жизни. Их присутствие отражается в изменении поверхностных энергетических характеристик полимера.

Было изучено влияние дозы γ -облучения ПТФЭ-5 на смачивание его водными растворами анионного ПАВ (додецилсульфат натрия).

Поверхностные энергетические характеристики ПТФЭ-5, такие как СПЭ, ее компоненты, полярность поверхности в зависимости от дозы облучения были приведены в Табл. 1. Как видно, ПТФЭ-5 обладает низкими значениями γ_s^{ab} , что свидетельствует о практически полном отсутствии полярных групп в поверхностном слое. Изучение смачивания таких полимеров полезно как для практических целей, так и для расширения представлений о совокупном влиянии ПАВ, природы полимера и интенсивности облучения на характер смачивания.

Изотермы смачивания поверхностей ПТФЭ-5 водными растворами ДДС приведены на рис. 3. Они показывают, что поверхность ПТФЭ-5 является гидрофобной — величина $\cos\theta < 0$. Облучение γ -лучами ^{60}Co дозой до 400 кГр, хотя и несколько увеличивает полярность поверхности, не приводит к появлению гидрофильности — для об-

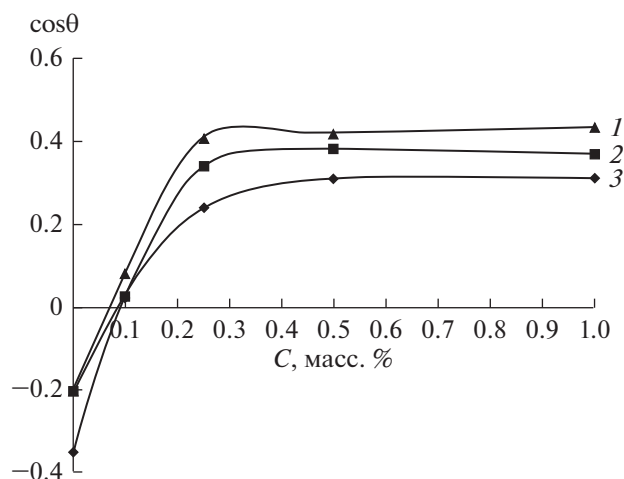


Рис. 3. Изотермы смачивания поверхности ПТФЭ-5 водными растворами додецилсульфата натрия: 1 – необлученный ПТФЭ-5, 2 – ПТФЭ-5, γ -облученный 40 кГр, 3 – ПТФЭ-5, γ -облученный 400 кГр.

лученных поверхностей величина $\cos\theta$ также ниже нуля. При нанесении раствора ПАВ на поверхность ПТФЭ-5 наблюдается инверсия смачивания при определенных концентрациях ПАВ, что говорит о гидрофилизации поверхности, обусловленной тем, что в насыщенном адсорбционном монослое молекулы ПАВ ориентируются углеводородным фрагментом в сторону поверхности полимера. С увеличением концентрации ПАВ наблюдается возрастание $\cos\theta$ до определенного значения. Дальнейшее повышение содержания ПАВ на поверхности ПТФЭ-5 не приводит к изменению величины $\cos\theta$. Сравнительный анализ кривых 1–3 показывает, что облучение увеличивает смачивание, что, по-видимому, связано с появлением полярных групп в поверхностном слое. Увеличение дозы облучения в 10 раз (40 и 400 кГр) повышает величину $\cos\theta$ в 2 раза при концентрации раствора ПАВ 0.25%.

По результатам оценки смачивания и данным о поверхностном натяжении растворов ПАВ нами была рассчитана работа адгезии растворов до-

децилсульфата натрия к поверхности ПТФЭ-5 по уравнению Юнга–Дюпре

$$W_{ad} = \gamma_i(1 + \cos\theta).$$

Результаты расчета работы адгезии представлены в Табл. 2. Данные Табл. 2 показывают, что, в целом, адгезия ПАВ к поверхности облученных образцов ПТФЭ-5 несколько выше, чем к исходному. Так, W_{ad} возрастает в среднем в 1.2 раза. Следует отметить, что листовой фторпласт Ф4 проявляет достаточно высокую стойкость к облучению и данные анализа взаимодействия ПАВ с поверхностью исходного и облученных образцов это подтверждают.

ВЫВОДЫ

- Проведен анализ СПЭ и ее составляющих для поверхности пяти торговых марок промышленного ПТФЭ, облученных γ -лучами ^{60}Co в интервале доз от 5 до 80 кГр (для ПТФЭ-5 до 400 кГр) в вакууме или в присутствии кислорода.
- Облучение ПТФЭ в присутствии кислорода воздуха приводит к увеличению полярности поверхности, преимущественно обусловленной возрастанием кислотно-основной составляющей СПЭ. Результаты могут быть связаны с окислительными процессами в поверхностном слое.
- Облучение ПТФЭ в вакууме не приводит к существенному возрастанию СПЭ, ее кислотно-основной компоненты и полярности поверхности.
- При высоких дозах облучения полярность поверхности ПТФЭ и дисперсионная составляющая СПЭ уменьшаются, что может быть связано с деструкцией и аморфизацией полимера.
- Изотермы смачивания поверхности ПТФЭ водными растворами ПАВ (додецилсульфат натрия) показывают, что облучение приводит к увеличению смачивания.
- Работа адгезии растворов додецилсульфата натрия к поверхности ПТФЭ возрастает с увеличением дозы облучения.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания АААА-А19-119041090087-4 с использованием УНУ “Гамматок-100” ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Améduri B., Boutevin B.* Well-architected fluoropolymers: synthesis, properties and applications. Amsterdam: Elsevier, 2004.
2. *Schiers J.* Ed. “Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications. New York: Wiley Series in Polymer Science, John-Wiley & Sons, 1997.

Таблица 2. Работа адгезии растворов ПАВ к поверхности необлученного и γ -облученного ПТФЭ-5

C, %	W_{ad} , мН/м		
	Доза облучения, кГр		
	0	40	400
0.125	61.32	61.80	64.80
0.25	59.05	63.92	67.26
0.50	51.24	59.24	60.96
1.00	51.24	55.55	58.19

3. Bogdanova S.A., Shashkina O.R., Barabanov V.P., Belov G.P., Zaikov G.E., Stoyanov O.V. // *Polymers Research Journal*. 2012. V. 7. P. 1.
4. Bogdanova S.A., Barabanov V.P., Slobozhaninova M.V., Ebel A.O., Stoyanov O.V. // *Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials*. 2008. V. 1. P. 226.
5. Старостина И.А., Стоянов О.В., Краус Э. Развитие методов смачивания для оценки состояния поверхности: монография. Казань: КНИТУ, 2019. 152 С.
6. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Цветкова Д.С., Карзов И.М., Алентьев А.Ю. // *Журнал структурной химии*. 2011. Т. 52. № 6. С. 1224.
7. Chapiro A., Dera G., Jendrychowska-Bonamour A.M. // *Eur. Polym. J.* 1971. V. 7. P. 1595.
8. Lunkwitz K., Lappan U., Lehman D. // *Rad. Phys. Chem.* 2000. V. 57. P. 373.
9. Zhang J., Yu X., Li H., Liu X. // *Applied Surface Science*. 2002. V. 185. P. 255.
10. Mohammadian-Kohol M., Asgari M., Shakur H.R. // *Radiation Physics and Chemistry*. 2018. V. 145. P. 11.
11. Хатинов С.А., Нурмухаметов Р.Н., Селиверстов Д.И., Сергеев А.М. // *Высокомолек. соед. А*. 2006. Т. 48. С. 263.
12. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Калинин Л.А., Рябченко И.Л., Толстопятов Е.М., Красовский А.М. // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2008. Т. LII. С. 97.
13. Барабанов В.П., Богданова С.А. // *Вестник КНИТУ*. 2010. № 4. С. 7.
14. Allayarov S.R., Konovalikhin S.V., Olkhov Yu.A., Jackson V.E., Kispert L.D., Dixon D.A., Ila D., Lappan U. // *J. Fluor. Chem.* 2007. V. 128. P. 575.
15. Owens D.K., Wendt R.C. // *J. Appl. Polymer Sci.* 1969. V. 13. № 8. P. 1740.
16. Fowkes F.M. In: *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces* // V. 2. Ed. K.L. Mittal. New York: Plenum. 1983. P. 583.
17. Vijayendran B.R. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1979. № 3. С. 733.
18. Саутина Н.В., Богданова С.А., Барабанов В.П. // *Вестник КНИТУ*. 2009. № 2. С. 77.
19. Allayarov S.R., Olkhov Yu.A., Muntele C.I., Dixon D.A., Ila D. // *High Energy Chemistry*. 2014. V. 48. № 3. P. 162.
20. Милинчук В.К., Клишипонт Э.Р., Пишежецкий С.Я. *Макрорадикалы*. М.: Химия, 1980. С. 43.
21. Клишипонт Э.Р., Милинчук В.К. // *Химия высоких энергий*. 1967. Т. 1. С. 242.
22. Matsugashita T., Shinohara K. // *J. Chem. Phys.* 1960. V. 32. P. 954.
23. Астахов Е.Ю., Клишипонт Э.Р., Милинчук В.К. // *Высокомолек. Соед.* 1988. Т. 90. № 4(А). С. 702.
24. Lappan U., Geißler U., Scheler U. // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2007. V. 292. № 5. P. 641.
25. Клишипонт Э.Р., Милинчук В.К. // *Высокомолек. Соед.* 1973. Т.15 (Б). С. 332.
26. Брук М.А., Спирин А.В., Хатинов С.А., Козлова Н.В. // *Химия высоких энергий*. 2004. Т. 38. № 4. С. 273.

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541(64+15)

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2021 г. Г. А. Кичигина^а, *, П. П. Куш^а, Д. П. Кирюхин^а, Ю. М. Шульга^а, **

^аФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
просп. Академика Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

*E-mail: kga@icp.ac.ru

**E-mail: yshulga@gmail.com

Поступила в редакцию 18.03.2021 г.

После доработки 30.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Исследована кинетика радиационной-инициированной теломеризации тетрафторэтилена в карбогале и хладоне 350, получены новые перфторированные теломеры тетрафторэтилена. Подробное изучение ИК-спектров поглощения полученных теломеров подтверждает факт вхождения фрагментов молекул растворителей в состав полученных перфторированных теломеров, отсутствие в них двойных С=С связей и их более аморфную структуру. Анализ отличий ИК-спектров теломеров и политетрафторэтилена позволил также предположить, что полученные теломеры могут быть использованы для создания супергидрофобных покрытий.

Ключевые слова: теломеры тетрафторэтилена, гамма излучение, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0023119321050065

Теломеризация тетрафторэтилена (ТФЭ) в ряде растворителей, инициированная различными способами [1], в том числе, и под действием γ -излучения при комнатной температуре, подробно исследована в ряде работ. В результате процесса радиационно-инициированной теломеризации получены теломеры с общей формулой $R_1(CF_2CF_2)_nR_2$, где состав концевых групп R_1 и R_2 зависит от растворителя, в котором проводился синтез. Ранее были получены теломеры в ацетоне, этилацетате, хлорсодержащих растворителях, фторированных спиртах и бензоле, фреонах и хлорсиланах с различными концевыми группами [2–5]. Изучена кинетика процесса, ряд свойств, полученных теломеров (термостабильность, растворимость, молекулярное и морфологическое строение и др.), предложен механизм реакции. Эффективность процесса радиационной теломеризации определяется концентрацией мономера, дозой облучения и весьма существенно зависит от химической природы растворителя. Ряд теломеров успешно применен для создания гидрофобных покрытий различных материалов (ткань, стеклоткань, высокопористые керамические материалы и др.), получены образцы гидрофобных материалов, имеющих краевые углы смачивания 130° – 140° [6–8]. Особый интерес вызывает радиационный синтез в перфторированных растворителях, поскольку позволяет получить перфтори-

рованные теломеры, которые по своим свойствам будут наиболее близки к высокомолекулярному политетрафторэтилену (ПТФЭ), обладающему уникальными свойствами, в том числе, высокой гидрофобностью. Важно отметить, что все синтезированные теломеры представляют собой коллоидные растворы, что значительно облегчает их использование, по сравнению с ПТФЭ, при создании покрытий и композиционных материалов.

В данной работе в качестве растворителей для синтеза перфторированных теломеров использованы карбогал и хладон 350. Основной целью работы на этом этапе был радиационно-химический синтез, изучение кинетики процесса и молекулярного строения полученных теломеров ТФЭ, а также проведение сравнительного анализа спектральных характеристик исследуемых теломеров и ПТФЭ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для радиационного синтеза теломеров тетрафторэтилена были использованы тетрафторэтилен (C_2F_4 , ТФЭ), карбогал (перфтор-1,3-диметилциклогексан, C_8F_{16}) и хладон 350 (перфтор-метилциклогексан, C_7F_{14}) производства ООО “Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината”. Газообразный ТФЭ, содержащий 0.02% примесей, и растворители специальной

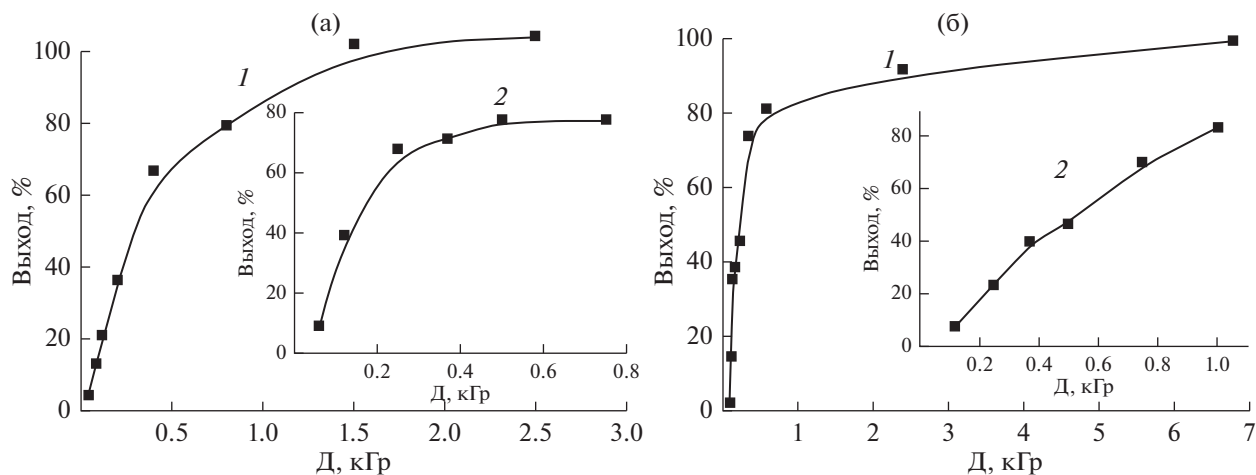


Рис. 1. Зависимость выхода теломера ТФЭ в карбогале при концентрации ТФЭ 0.83 (1) и 0.72 (2) моль/л (а) и хладоне 350 при концентрации ТФЭ 0.85 (1) и 0.75 (2) моль/л (б).

очистке не подвергались. Радиационная теломеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовились по стандартной методике: в стеклянную ампулу (объем ~5 мл) помещали определенное количество растворителя, освобождали от растворенного воздуха и при 77К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре и подвергали облучению γ -лучами ^{60}Co на УНУ "Гамматок-100", мощность дозы облучения 3.2 Гр/с. Исходная концентрация ТФЭ в растворах теломеров составляла $\sim 0.4\text{--}1.0 \pm \pm 0.02$ моль/л. Концентрацию полученных растворов теломеров определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Ошибка измерений не превышала $\pm 0.5\%$.

ИК спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) образцов сухих теломеров регистрировали при комнатной температуре в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре "Perkin Elmer Spectrum Two" с приставкой НПВО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве растворителей для синтеза теломеров ТФЭ, как отмечено во введении, использовали карбогал и хладон 350. На рис. 1а приведены зависимости выхода теломера в карбогале от дозы облучения при двух концентрациях ТФЭ. Процесс протекает очень эффективно, для полной конверсии мономера при концентрации ТФЭ в растворе 0.83 моль/л требуется доза облучения всего 2 кГр. Была также изучена зависимость выхода теломера от концентрации мономера при фиксированной дозе облучения. При дозе облучения 0.9 кГр и изменении концентрации ТФЭ от

0.4 до 1.03 моль/л выход теломера меняется незначительно в интервале 71–79%.

Аналогичные исследования были проведены для реакционной смеси ТФЭ + хладон 350 (рис. 1б). В хладоне скорости реакции ниже, но различие в скоростях незначительно. Выход теломера в карбогале при дозе 2.5 кГр составляет 100%, а в хладоне 350 – 90%. Отметим, что так эффективно процесс теломеризации протекает только во фторсодержащих растворителях, в частности, во фреоне-114В2 и фреоне-113 (рис. 2), где скорость процесса еще выше. При проведении процесса в ацетоне, хлорсодержащих растворителях требуемая доза облучения выше на порядок. Как отмечалось ранее [5], одной из возможных причин более эффективного протекания процесса теломеризации ТФЭ во фторированных растворителях является более высокая растворимость мономера в телогене. Молярная растворимость ТФЭ в ацетоне составляет 0.35%, в четыреххлористом углероде – 1.26%, а во фреоне-114В2 – 2.7%.

Полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы, которые разбавляются растворителем до необходимой концентрации, что важно при их практическом применении. Вязкость растворов и длина цепи теломеров определяются исходной концентрацией ТФЭ. Удаление растворителя из раствора приводит к получению белого порошка, который и был использован для регистрации ИК-спектров поглощения.

Для изучения молекулярной структуры теломеров были подробно изучены ИК-спектры поглощения и проведен их сравнительный анализ со спектрами ПТФЭ. В низкочастотной области спектра, где располагаются полосы поглощения деформационных веерных и маятниковых колебаний CF_2 -групп, никаких различий в положе-

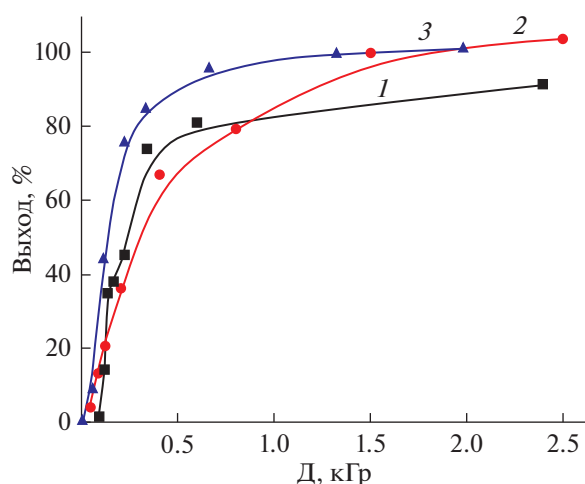


Рис. 2. Зависимость выхода теломера от дозы облучения в хладоне 350 (1), карбогале (2) и фреоне-114В2 (3) при концентрации ТФЭ ~ 0.8 моль/л.

нии пиков теломеров и ПТФЭ, не наблюдается (рис. 3а). Однако в случае дублета 638–626 см^{-1} наблюдается перераспределение интенсивностей. Ранее было замечено [9], что интенсивности пиков в этом дублете в спектре ПТФЭ меняются в соответствии с кристаллическими переходами от 19 к 30°C [10], а именно интенсивность компоненты при 638 см^{-1} уменьшается, а интенсивность компоненты при 626 см^{-1} увеличивается с ростом температуры. На основании этих наблюдений пики при 638 и 626 см^{-1} связывают со спиралью 13_6 и 15_7 соответственно [11]. Следовательно, соотношение концентраций (С) спиралей $C(13_6)/C(15_7)$

при комнатной температуре в теломерах ниже, чем в ПТФЭ.

Полосы поглощения валентных колебаний связей С–F в теломерах расположены при 1146.6 и 1202.4 см^{-1} (рис. 3б), тогда как в ПТФЭ эти полосы находятся при 1149.4 и 1204.1 см^{-1} . Следовательно, силовая постоянная связи С–F фрагмента CF_2 в теломере слабее, чем в полимере.

В спектральном диапазоне 600–1000 см^{-1} (рис. 4), прежде всего, отметим пик при 936 см^{-1} , который присутствует в спектрах всех трех образцов с примерно равной интенсивностью. В случае теломеров (кривые 2 и 3) резко возрастают интенсивности пиков при 720.6, 744.4 и 775.3 см^{-1} . Известно, что многие авторы связывают интенсивность пика при 778 см^{-1} в спектре ПТФЭ с присутствием в образце аморфной фазы [9, 11]. В нашем случае можно предполагать, что широкий пик с максимумом при 775.3 см^{-1} также обусловлен аморфной фазой, что свидетельствует о более аморфной структуре теломеров по сравнению с ПТФЭ. Аналогичные выводы были сделаны при изучении молекулярной структуры теломеров ТФЭ во фреоне 114В2 методами ИК-спектроскопии и электронной силовой микроскопии [5].

В спектрах теломеров появляется ряд дополнительных полос, которых нет в спектре ПТФЭ. Для их отнесения было проведено сравнение со спектрами растворителей, в которых проводился синтез (рис. 4б). В спектре образца теломера ТФЭ в хладоне 350 (рис. 4а, кривая 2) присутствуют полосы при 973 и 865 см^{-1} , которых нет в спектрах образцов ПТФЭ и теломера ТФЭ в карбогале. В ИК-спектре хладона 350 наиболее интенсивные полосы расположены при 969 и 862 см^{-1} . Исходя из

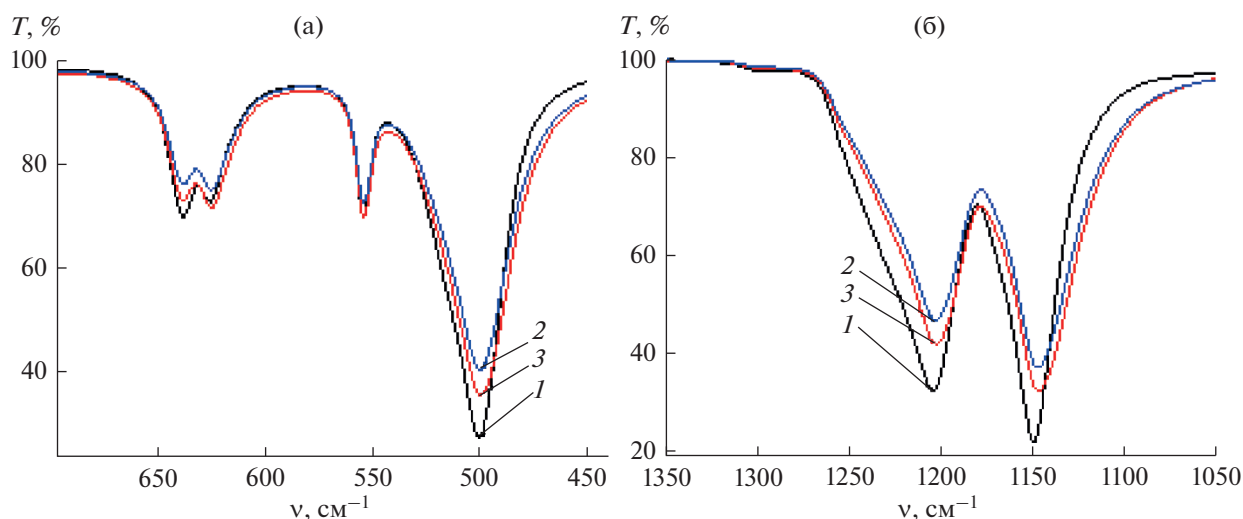


Рис. 3. ИК-спектры ПТФЭ (1), теломера ТФЭ в хладоне 350 (2) и карбогале (3) в области 450–700 (а) и 1000–1400 (б) см^{-1} .

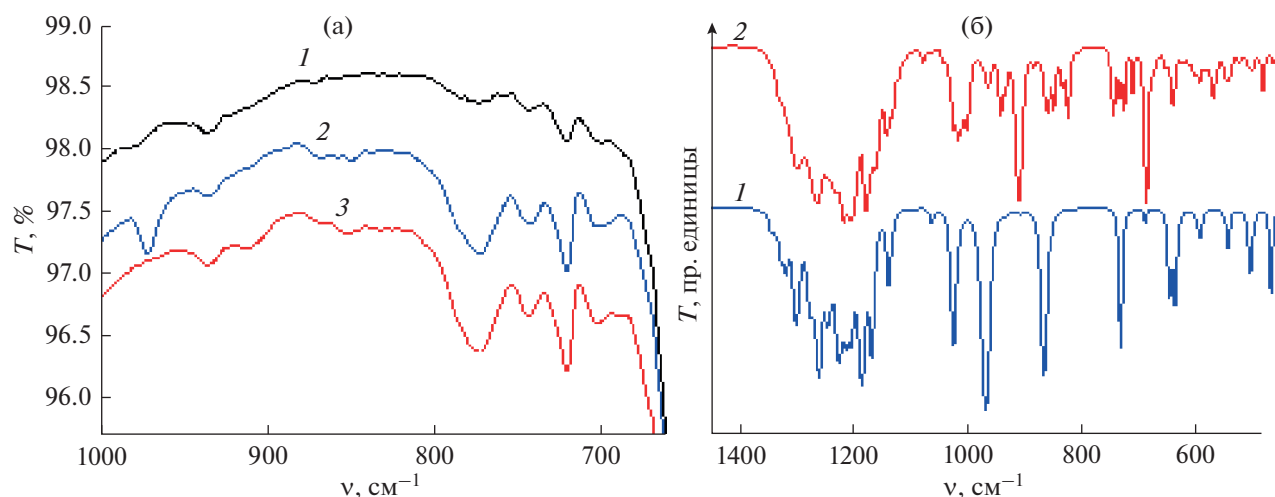


Рис. 4. (а) ИК-спектры ПТФЭ (1), теломера ТФЭ в хладоне 350 (2) и карбогале (3); (б) ИК спектры хладона 350 (1) и карбогала (2).

этого можно полагать, что полосы 973 и 865 см^{-1} в спектре теломера относятся к колебаниям концевых групп теломера, они незначительно смещены по частоте на $2\text{--}4\text{ см}^{-1}$, по сравнению с хладоном, что свидетельствует о вхождении фрагментов его молекулы в состав теломера. Интенсивность полос, относящихся к концевым группам, мала, что свидетельствует об их малом количестве и, соответственно, достаточно большой длине цепи теломера. Аналогичная картина наблюдается для теломера ТФЭ в карбогале (рис. 4а, кривая 3). В спектре этого образца регистрируются дополнительные полосы при 912 и 687 см^{-1} , которые отсутствуют в спектрах других образцов, они соответствуют полосам 909 и 686 см^{-1} в спектре карбогала. Как и в случае теломера в хладоне 350 наблюдается их небольшое смещение по частоте. Относительная интенсивность полос концевых групп зависит от длины цепи теломера, которая определяется, главным образом, концентрацией ТФЭ. С уменьшением концентрации мономера уменьшается длина цепи и растет интенсивность ИК-полос концевых групп. Сравнение спектров теломеров в карбогале при концентрациях ТФЭ 0.46 и 0.14 моль/л показывает, что с уменьшением концентрации мономера возрастает интенсивность полос 912 и 687 см^{-1} . Это является дополнительным свидетельством того, что они связаны с наличием фрагментов молекулы карбогала в составе теломера. Таким образом, анализ ИК-спектров подтверждает факт вхождения фрагментов молекул растворителей в состав полученных перфторированных теломеров.

В теломерах (кривые 2 и 3, рис. 5а) отсутствуют двойные связи $\text{C}=\text{C}$, которые в исследуемом ПТФЭ проявляются в виде пиков при 1650 , 1712 и 1741 см^{-1} (кривая 1).

Интересный результат наблюдается также при анализе высокочастотной области спектра, где располагаются валентные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ (2924 и 2854 см^{-1}) и $\text{O}-\text{H}$ (3283 см^{-1}). Мы видим, что количество углеводородов в порошках полученных теломеров (рис. 5б, кривые 2 и 3) существенно меньше таковых в ПТФЭ (кривая 1). В качестве образца сравнения (ПТФЭ) мы использовали РТФЭ (НМН, Германия), возможно, используемая лента была специально замаслена. Однако отсутствие пика в области колебаний связей $\text{O}-\text{H}$ в обоих теломерах позволяет предположить, что исследуемые перфторированные теломеры будут более эффективными гидрофобизаторами и позволят получить супергидрофобное покрытие. В подтверждение этого заключения можно привести такие наблюдения. Теломеры с концевыми ацетоновыми, гидроксильными и аминогруппами, использованные ранее для гидрофобизации ряда материалов, по данным ИК-спектров в большей или меньшей степени содержали OH -группы. Их максимальное количество регистрировалось в теломерах, полученных во фреоне 113 с добавлением этанола, где были получены теломеры с концевыми OH -группами [3]. При этом минимальные краевые углы смачивания ($110^\circ\text{--}115^\circ$) при получении гидрофобных покрытий стеклоткани [6] и пористых керамических материалов [8] были получены при использовании именно этих теломеров. Для тех же материалов краевые углы смачивания при применении теломеров с NH_2 и ацетоновыми концевыми группами достигали 140° . Исследования свойств новых перфторированных теломеров другими методами и перспективы их дальнейшего использования для гидрофобизации различных материалов будут продолжены.

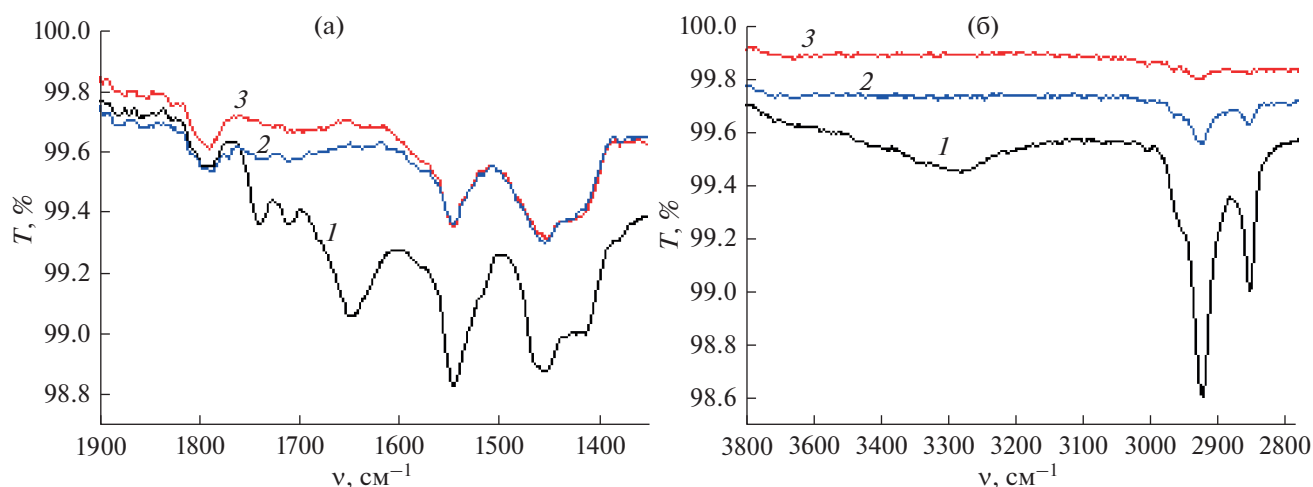


Рис. 5. ИК-спектры ПТФЭ (1), теломера ТФЭ в хладоне 350 (2) и карбогале (3) в области 1400–1800 (а) и 2800–3600 (б) см^{-1} .

Анализ результатов, полученных на данном этапе исследований, позволяет сделать заключение, что с использованием в качестве растворителей карбогала и хладона 350, в процессе радиационно-инициированной теломеризации были получены растворы новых перфторированных теломеров ТФЭ. Спектральные характеристики синтезированных теломеров позволяют надеяться, что их использование в качестве гидрофобизаторов позволит получить покрытие, обладающее высокой гидрофобностью.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номера гос. Регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119032690060-9) с использованием УНУ “Гамма-100” и оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ameduri B., Boutevin B. // Well_Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications. Amsterdam–Boston–Heidelberg–London–New York: Elsevier, 2004.
2. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П., Бузник В.М. // Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография “Фторполимерные материалы” (гл. 4). Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.
3. Куц П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баранов Д.Я. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 1. С. 38.
4. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 2. С. 103.
5. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П., Курявый В.Г., Бузник В.М. // Известия АН, серия химическая. 2013. № 7. С. 1659.
6. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 387.
7. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. // Progress in Organic Coatings. 2020. V. 139. P. 105485.
8. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. // Журн. прикладной химии. 2020. Т. 93. № 2. С. 214.
9. Moynihan R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 1045.
10. Василец В.Н., Шульга Ю.М., Иржак А.В., Мележик А.В., Ткачев А.Г. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 4. С. 274.
11. Quarti C., Milani A., Castiglioni C. // J. Phys. Chem. B 2013. V. 117. P. 706.

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 544.54

РАДИОЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КИПЯЩЕМ АЦЕТОНЕ

© 2021 г. С. И. Власов^а, Е. М. Холодкова^а, А. В. Пономарев^{а, *}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук,
Ленинский просп., 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

*E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 26.03.2021 г.

После доработки 05.05.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

По сравнению с комнатной температурой, состав и выходы продуктов радиолиза кипящего ацетона существенно изменяются. Кипение в сочетании с высокой мощностью поглощенной дозы и радиолитическим подкислением приводят к появлению продуктов енольной структуры (изопропенил ацетат, 2-метоксипропен, винилацетат), а также иных продуктов, нехарактерных для гамма-радиолиза при меньших температурах (аллен, трет-бутанол и сложные эфиры). Процессы енолизации проявляются в увеличении выходов водорода, уксусной кислоты, алкокси-производных и полимеров. Рассматривается образование продуктов енольной структуры в первичных ионных процессах, а также во вторичных процессах с участием винилокси и пропен-2-окси радикалов. Отмечается роль процессов термического разложения радикалов в снижении выхода ряда продуктов радикальной рекомбинации.

Ключевые слова: пучок электронов, радиолиз, 2-пропанон, пропен-2-ол, кипение, изомеризация

DOI: 10.31857/S0023119321050120

ВВЕДЕНИЕ

Ацетон приобрел широкое практическое применение в качестве полярного легколетучего растворителя. В частности, он используется в исследованиях, связанных с ионизацией и возбуждением молекул — в химии высоких энергий, радиохимии, масс-спектрологии, лучевой терапии, химии атмосферы и других [1, 2]. Как следствие, вопросы влияния внешних условий на механизм радиолитических превращений ацетона вызывает закономерный интерес. К числу малоизученных аспектов относятся процессы динамической изомеризации ацетона (2-пропанон $\leftrightarrow$ пропен-2-ол) под действием ионизирующего излучения, температуры и кислотных интермедиатов, накапливающихся в процессе радиолиза. При нормальных условиях содержание енольного изомера (пропен-2-ола) в ацетоне не превышает 0.0001%. Однако радиолизу присуще образование возбужденных молекул, ионов и радикалов, чья избыточная энергия выше энергии енолизации (42.5 кДж/моль или 0.44 эВ/молекула). Соответственно, вероятно стимулирующее влияние радиолиза на динамическую изомеризацию ацетона [2]. В настоящей работе роль изомеризации оценивалась из сравнения ассортимента и выходов продуктов радиолиза ацетона в условиях кипения (329.5 К) и при комнатной температуре (293 К).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетон (от “Реахим”) осушали над безводным CaSO_4 и силикагелем, и трижды перегоняли в атмосфере Ar с использованием средней фракции конденсата в последующих экспериментах. Перед облучением образцы насыщались Ar в течение 40–45 мин. Содержание остаточных примесей в очищенном ацетоне было не более 0.05 мас. %, в том числе, воды не более 0.01 мас. % (по данным ИК спектроскопии и хроматографии).

Для облучения использовали линейный ускоритель электронов УЭВК-10-10Т (энергия 8 МэВ, средний ток пучка ≤ 500 А; длительность импульса 6 мкс; частота следования импульсов 300 Гц). Использовались установка и методика, описанные в [3]. Максимальная мощность дозы во время импульса составляла 65 кГр/с. Во избежание перегрева образцов, использовался прерывистый режим облучения со средней мощностью дозы 5–7 кГр/мин. Для дозиметрии использовали сопольмер с феназиновым красителем СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000).

Состав образцов анализировался перед облучением и сразу после завершения облучения с использованием хроматомасс-спектрометра (Agilent 5977EMSD/7820AGC; носитель — гелий, колонка — стеклянная капиллярная длиной 60 м с внутренним диаметром 0.25 мкм, библиотека спек-

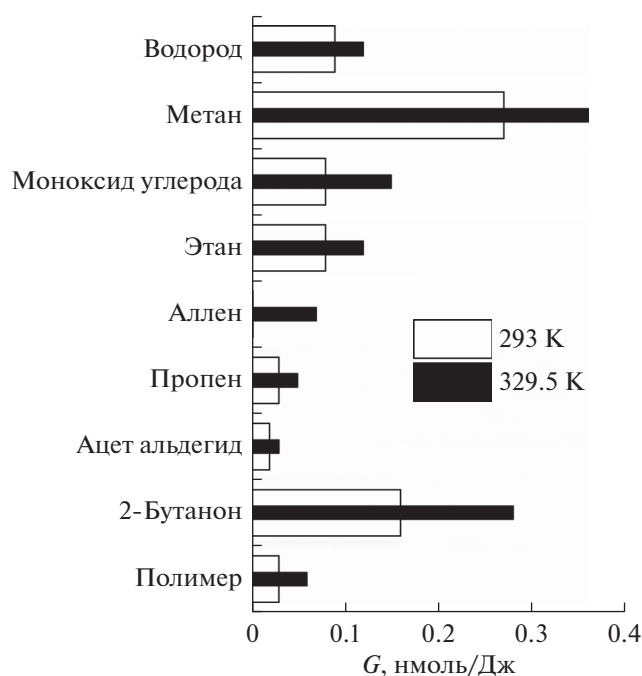


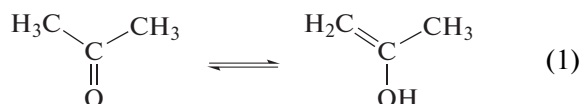
Рис. 1. Влияние температуры на радиационно-химические выходы продуктов фрагментации и полимеризации ацетона.

тров NIST). Экспериментальные данные усреднялись по результатам 5–7 независимых опытов при каждой дозе (отклонения данных не превышали $\pm 7\%$ от средней величины).

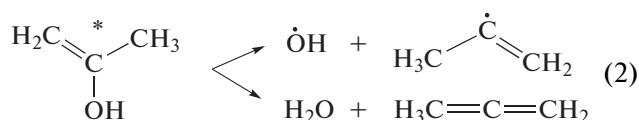
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Радиолитическая фрагментация молекул ацетона приводит к нескольким легколетучим соединениям — от водорода до ацетальдегида (рис. 1). Образование этих соединений интенсифицируется с ростом температуры. С наибольшим выходом образуются продукты разрыва C—C связей (CH_4 , CO, C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$). Вместе с тем, обнаруживаются пропен и аллен, образование которых предполагает отщепление атома кислорода. При 293 K, выход аллена незначителен, тогда как в кипящем ацетоне (329.5 K) он превышает выходы пропена и ацетальдегида.

Энергия связи C=O в карбонильной группе составляет около 7.8 эВ, что обеспечивает ее устойчивость в радиолитических превращениях. В свою очередь, энергия сильно поляризованной C—O связи в спиртах равна 3.7 эВ. Соответственно резкое увеличение выхода аллена и прирост выхода пропена могут указывать на появление менее прочной связи C—OH, характерной для енольной формы ацетона

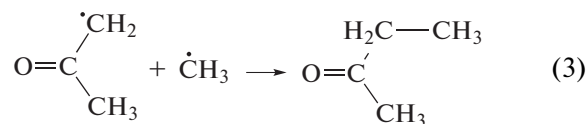


Энтальпия кипения ацетона $\Delta H_{\text{кип}}$ составляет 29.1 кДж/моль (0.3 эВ/молекула), что немного меньше энергии енолизации (0.44 эВ/молекула). Однако в условиях кипения, эта разница может легко восполняться избыточной энергией, приносимой излучением. Соответственно, для возбужденной молекулы енола, имеющей гидроксильную группу и подвижный α -H атом, становится возможным распад с разрывом C—O связи

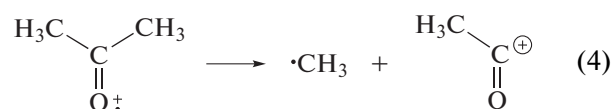


Оба направления реакции (2) приводят к образованию воды. Радикал OH преобразуется в воду путем отщепления H атома от соседней молекулы растворителя. В спиртах $\text{C}_1\text{—C}_4$ при 293 K выход разрыва C—O связи и, соответственно, выход образования воды, составляет 0.04–0.08 мкмоль/Дж, увеличиваясь с ростом температуры [4]. Рисунок 1 указывает, что в ацетоне при 293 K преобладает образование пропена, тогда как при 329.5 K основным продуктом реакции (2) становится аллен (в равновесии с пропином). Наряду с реакцией (2), расщепление C—O связи также вероятно при распаде возбужденных катион-радикалов, имеющих енольную форму.

Среди более тяжелых продуктов радиолиза доминируют 2-бутанон (рис. 1) и гидроксил-содержащие соединения (рис. 2). Кипение стимулирует рост выходов изо-пропанола, уксусной кислоты и 2-бутанона более чем в 1.5 раза. Источником образования 2-бутанона может служить рекомбинация 2-оксипропильных и метильных радикалов



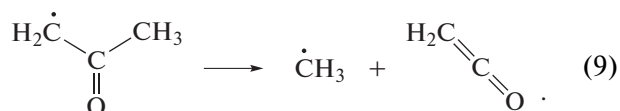
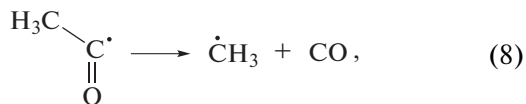
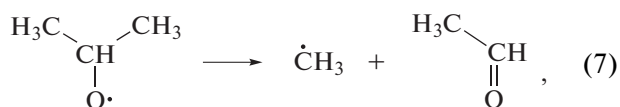
На стадии радикальных процессов, образование 2-оксипропильных радикалов обусловлено преимущественно реакциями отрыва H атома от метильных групп ацетона малыми радикалами типа H, OH, CH_3 , а также алкокси радикалами. В свою очередь, метильные радикалы возникают вследствие распада возбужденных молекул или катион-радикалов ацетона или его енольной формы. В газовой фазе диссоциация материнского иона (4)



наблюдается при поглощении энергии 10.45 эВ и выше [5, 6]. Такая диссоциация является преобладающим процессом на стадии ионных процессов. В свою очередь, распад возбужденных молекул с элиминированием метильного радикала происходит при избыточной энергии 4.5 эВ (5) и 6.5 эВ (6), т.е. из низших возбужденных состояний:



Температура практически не влияет на выход ионизации и возбуждения молекул [7]. В свою очередь, ацетон обладает низкой вязкостью (0.36 и 0.28 мПа при 293 и 329.5 К соответственно), что обуславливает малое значение эффекта клетки в нем. Таким образом, рост выходов метильных радикалов с температурой обусловлен не повышением вероятности процессов (4)–(6) или ослаблением эффекта клетки, а низкой термической стойкостью некоторых радиационно-индуцируемых радикалов [2]. Наиболее существенными источниками дополнительных метильных радикалов являются термостимулируемые процессы [8, 9]:



Наиболее быстрыми из них являются реакции (7) и (8). Вследствие процессов (4)–(9) наблюдается высокий выход образования метильного радикала и, соответственно, метана (рис. 1). Поскольку

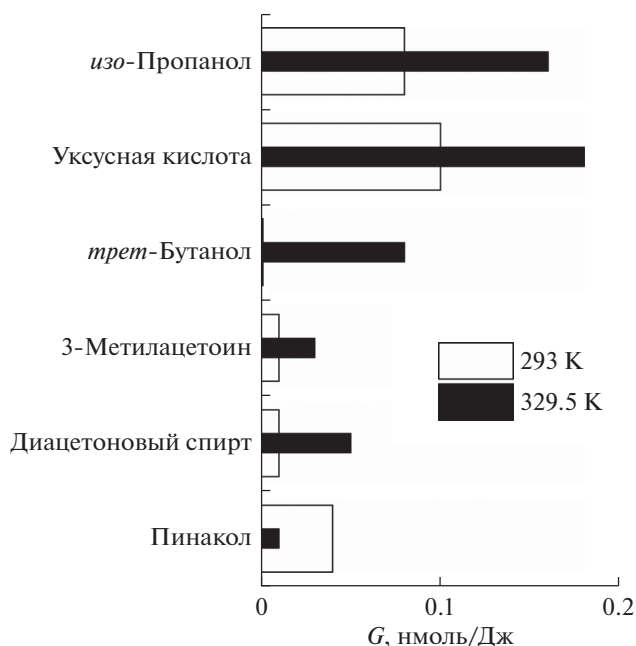
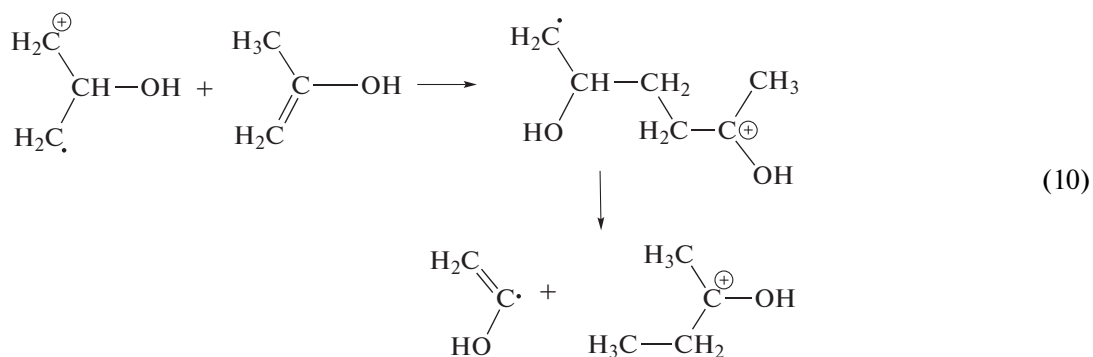


Рис. 2. Влияние температуры на радиационно-химические выходы гидроксил-содержащих продуктов радиолиза ацетона.

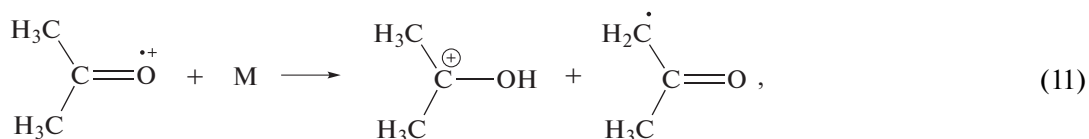
2-оксипропильный и метильный радикалы являются преобладающими радиолитическими интермедиатами, то вероятность реакции (3) представляется весьма высокой. Вместе с тем, в присутствии енола возможно образование 2-бутанона по ионному механизму. Для катион-радикалов и катионов характерны процессы кластеризации с молекулами ацетона [10]. В таком кластере, который содержит карбокатион и молекулу енола, весьма вероятно присоединение карбокатиона к C=C связи енола с образованием новой C—C связи. Однако избыточная энергия, имеющаяся у карбокатиона и у енола, провоцирует расщепление комбинированного интермедиата в β-положении относительно неспаренного электрона:



Возникающий катион при последующей нейтрализации превращается в 2-бутанон. В частности, этой реакцией может быть обусловлено доминирование 2-бутанона среди тяжелых продуктов радиолитического распада кипящего ацетона (рис. 1).

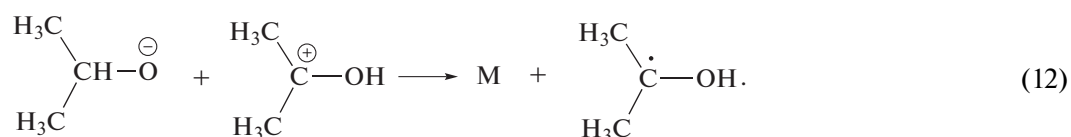
Предшественниками *изо*-пропанола могут служить 2-гидроксипропильные и 2-пропокси ради-

калы. В первом случае, *изо*-пропанол является продуктом диспропорционирования, а во втором — продуктом отщепления H атома от окружающих молекул. Можно рассматривать два основных источника 2-гидроксипропильных и 2-пропокси радикалов. Реакция (11) первичного катион-радикала с молекулой ацетона приводит к катиону



который при последующей нейтрализации (12) превращается в 2-гидроксипропильный или

2-пропокси радикал (в зависимости от избыточной энергии реагентов)



Другой путь образования 2-гидроксипропильных или 2-пропокси радикалов состоит в присоединении H радикалов к C=O (в кето-форме) или к C=C (в енольной форме) связи. Одновременный рост выхода *изо*-пропанола и снижение выхода пинакола (рис. 2) указывают, что в кипящем ацетоне происходит существенное изменение механизма гибели 2-гидроксипропильных или 2-пропокси радикалов по сравнению с радиолитическим при комнатной температуре. Пинакол является продуктом димеризации 2-гидроксипропильных радикалов. Стерические затруднения при димеризации должны быть минимальными именно в кипящем ацетоне. И структурная релаксация димера также должна упрощаться в кипящем ацетоне. Однако выход пинакола при 329.5 К оказывается намного меньше, чем при 293 К. Следовательно образование пинакола снижа-

ется из-за недостатка 2-гидроксипропильных радикалов. С одной стороны, кипение может способствовать образованию 2-пропокси радикалов в ущерб образованию 2-гидроксипропильных радикалов. Как следствие, возрастает вероятность образования *изо*-пропанола. С другой стороны, кипение может облегчать альтернативные реакции с участием 2-гидроксипропильных радикалов. Одной из таких конкурирующих реакций является образование *трет*-бутанола в результате рекомбинации 2-гидроксипропильных и метильных радикалов. При 293 К такой процесс малозначим (рис. 2), вероятно, из-за стерических затруднений. Однако при 329.5 К *трет*-бутанол становится одним из главных радиолитических продуктов.

Образование енольных интермедиатов имеет место на самых первых стадиях радиолитических превращений [6, 11], в частности, при изомеризации возбужденных катион-радикалов. Общепринятая схема каталитического преобразования кетона в енол предполагает отрыв протона с образованием енолят-аниона, либо протонирование карбонильной группы (рис. 3). Аналогичные ионные интермедиаты образуются в числе первичных продуктов радиолитического распада ацетона — в результате диссоциативного присоединения электрона недовозбужденного

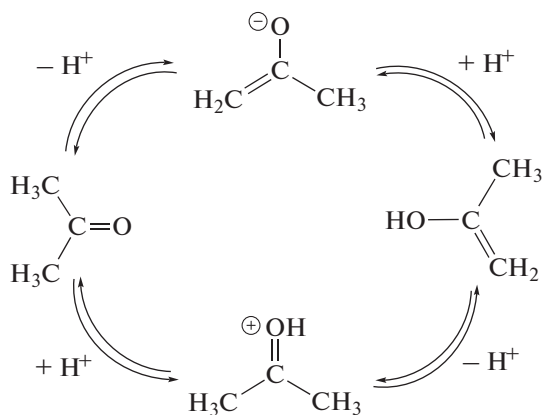
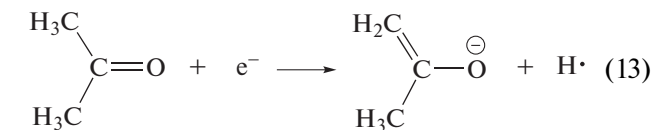
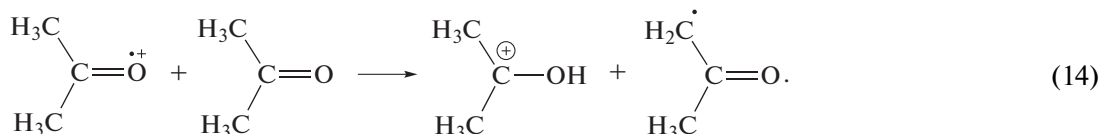


Рис. 3. Схема енолизации ацетона по механизму основного и кислотного катализа.

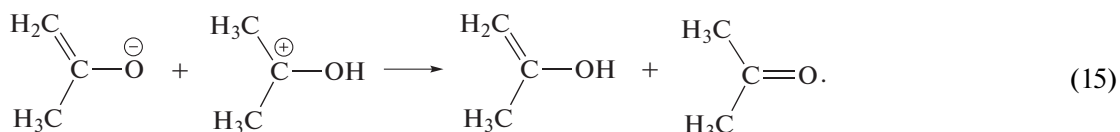


и при взаимодействии первичного катион-радикала с растворителем



Последующая нейтрализация ионов приводит к образованию двух молекул, по крайней мере, одна

из которых обладает избыточной энергией и, соответственно, может находиться в енольной форме



Одним из главных катализаторов дополнительной енолизации может служить уксусная кислота (рис. 2), выход которой лишь немногим уступает выходу 2-бутанона.

Выход ионизации ацетона составляет около 0.51 мкмоль/Дж (4.9 молекул/100 эВ) [12]. Свободные электроны быстро захватываются молекулами ацетона ($k = 6.6 \times 10^9 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$) и, в отличие от анион-радикалов, принимают незначительное участие в последующих радиолитических превращениях. Около 70% первичных ионов погибают во внутритрековых процессах и лишь 30% (0.15 мкмоль/Дж) участвуют в объемных превращениях [12]. С точки зрения радиационной стойкости, пропен-2-ол и 2-пропанон существенно различаются. Потенциал ионизации енола (8.6 эВ) существенно ниже, чем у кето-формы (9.7 эВ). В то же время, молекулярный катион-радикал енола более устойчив к фрагментации по C—C связи, чем катион-радикал кето-формы [11].

Рисунок 4 показывает наличие енольных производных среди продуктов рекомбинации радикалов в облучаемом ацетоне. К таким соединениям относятся 2-метокси-1-пропен, 1-пропен-2-ол-ацетат (изопрופןил ацетат) и винилацетат. Очевидно, предшественниками первых двух может служить пропен-2-окси радикал, а третьего — винилокси радикал. Как видно из рис. 4, роль этих енольных интермедиатов возрастает в кипящем ацетоне. Пропен-2-окси радикал можно рассматривать как енольный изомер 2-оксопропильного радикала. В свою очередь, винилокси радикал является изомером ацетильного радикала. Однако самопроизвольная изомеризация 2-оксопропильного и ацетильного радикала при 329.5 К является очень медленной [13, 14]. Поэтому вероятнее, что енольные радикалы образуются при распаде возбужденных молекул или катион-радикалов ацетона. В обоих енольных интермедиатах радикальный центр позиционирован на атоме кислорода. Для таких алкокси радикалов характерны быстрые (диффузионно-контролируемые) реакции отрыва H атомов от алкильных групп со-

седних молекул или присоединения к двойной связи [3, 4]. Соответственно, вероятность участия пропен-2-окси и винилокси радикалов в реакциях радикальной рекомбинации мала и для наблюдения продуктов рекомбинации требуется высокая мощность дозы, характерная для облучения электронным пучком.

Разрыв O—H связи в еноле, в частности, реакция (13), может служить основной причиной увеличения выхода молекулярного водорода в кипящем ацетоне. При комнатной температуре, когда содержание енола незначительно, образование H и H₂ происходит вследствие разрыва C—H связей. Однако такой разрыв в катион-радикале и в возбужденной молекуле ацетона является более энергоемким по сравнению с разрывом C—C свя-

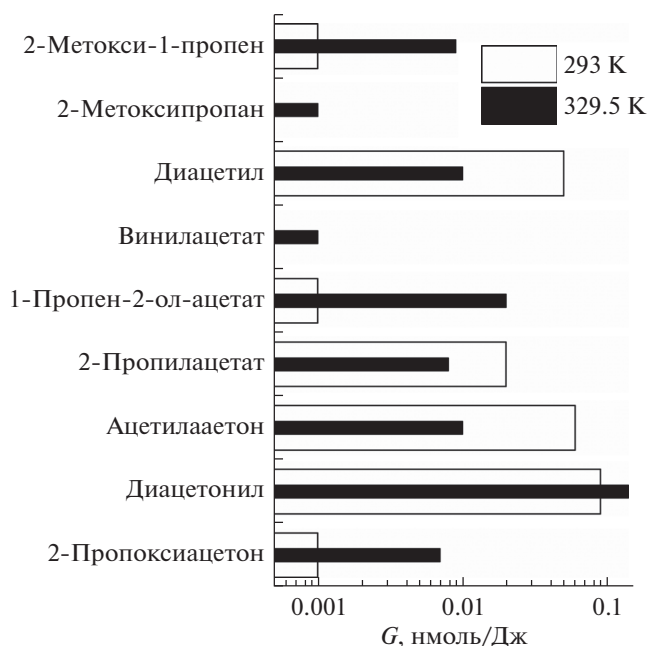


Рис. 4. Влияние температуры на радиационно-химические выходы простых эфиров, сложных эфиров и дикетонов в ацетоне.

зи [15] и, соответственно, выход H_2 относительно мал (до 0.09 мкмоль/Дж). Причем этот выход практически не зависит от температуры в диапазоне 293–323 К [16]. В кипящем ацетоне выход возрастает почти на треть, что может быть обусловлено именно разрывом О–Н связи в енольной форме. Расщепление О–Н связи в возбужденных спиртах и енолах весьма вероятно [7, 11]. Например, в спиртах C_1 – C_3 , выход алкокси радикалов составляет 0.10–0.26 мкмоль/Дж [2, 4].

Образование высокомолекулярных соединений в кипящем ацетоне вдвое интенсивнее, чем при 293 К. Очевидно, основной причиной формирования полимеров являются реакции присоединения радикалов к ненасыщенным соединениям и последующей рекомбинации макрорадикалов. Повышение содержания енола и, соответственно, $C=C$ связей в кипящем ацетоне может способствовать процессу конденсации. Дополнительным источником высокомолекулярных соединений могут служить процессы альдольно-кетоновой конденсации ацетона и других карбонильных продуктов радиолитического разложения, где енолы принимают ключевое участие [17]. Под влиянием индукционного эффекта карбонильной группы, α -С атомы в молекулах кетона или альдегида имеют пониженную электронную плотность, что приводит к поляризации связи C_α –Н. Поэтому оказываются возможными реакции в которых одна молекула карбонильного соединения (в форме карбаниона) присоединяется к $C=O$ группе другого карбонильного соединения. Возникающие альдоли и кетоны при нагревании легко дегидратируются. Легкое отщепление воды объясняется подвижностью Н атома в α -звене, на которое действуют индукционные эффекты групп ОН и $C=O$. Кислотный катализ в конденсации альдегидов и кетонов приводит к ускорению реакций дегидратации альдолей и кетонов и образованию ненасыщенных соединений. В конденсацию вовлекаются различные карбонильные соединения, образуемые в процессе радиолитического разложения. Как следствие, возникающие полимеры имеют нерегулярное строение.

В свою очередь, радикалы ОН и вода служат наиболее очевидными предшественниками уксусной кислоты:



Кетен образуется в результате распада возбужденных молекул и в процессах диспропорционирования радикалов ацетона [9, 13, 18]. Он регистрируется на хроматограмме, но его количество не воспроизводится, вероятно, из-за термостимулируемых процессов в хроматографической колонке. Как видно из рис. 4, высокая мощность дозы электронного излучения приводит к образованию

дополнительных продуктов радикальной рекомбинации (2-метоксипропана, 2-пропилацетата и 2-пропоксиацетона), которые ранее [16] не регистрировались при гамма-радиолитическом разложении ацетона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Радиолитическое разложение ацетона приводит к существенному изменению ассортимента и выходов конечных продуктов по сравнению с радиолитическим при комнатной температуре. Кипение способствует радиолитическому образованию аллена, трет-бутанола, винил-ацетата, 2-метоксипропана, 2-метокси-1-пропена, 1-пропен-2-ол-ацетата, 2-пропилацетата и 2-пропоксиацетона, которые ранее не обнаруживались при комнатной температуре в условиях гамма-облучения. Одной из причин наблюдаемых изменений может являться динамическая изомеризация молекул и ионов ацетона в молекулы и ионы пропен-2-ола. Короткоживущая енольная форма привносит в ацетон химические изменения, свойственные спиртам, включая возможность локального образования водородных связей и возможность разрыва $C-O$ и $O-H$ связей. Вместе с тем, енолизация интенсифицирует процессы пост-радиационной химической конденсации. Выходы большинства продуктов радиолитического разложения возрастают при кипении, однако выходы пинакола, диацетила, 2-пропилацетата и ацетила ацетона уменьшаются, вероятно, из-за термического разложения их предшественников.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы АААА-А18-118011190130-0 Российской академии наук с использованием приборов, предоставленных Центром Коллективного Пользования физико-химическими методами исследования ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shokrehkhodaei M., Quinones S.* // *Sensors* (Basel). 2020. V. 20(5). P. 1251. <https://doi.org/10.3390/s20051251>
2. *Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Chul'kov V.N., Bludenko A.V.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2019. V. 165. P. 108405. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108405>
3. *Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Ponomarev A.V.* // *High Energy Chem.* 2018. V. 52(4). P. 312. <https://doi.org/10.1134/S0018143918040173>
4. *Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M.* // *High Energy Chem.* 2019. V. 53(4). P. 314. <https://doi.org/10.1134/S0018143919040106>
5. *Anand S., Schlegel H.B.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. P. 5166. <https://doi.org/10.1039/B411229F>

6. *Mishima K., Hayashi M., Lin S.H.* // Int. J. Mass Spectrometry. 2004. V. 238. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2004.08.003>
7. *Woods R., Pikaev A.* // Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing. Wiley, NY. 1994.
8. *Curran H.J.* // Int. J. Chem. Kinet. 2006. V. 38(4). P. 250.
<https://doi.org/10.1002/kin.20153>
9. *Huynh L.K., Violi A.* // J. Org. Chem. 2008. V. 73(1). P. 94.
<https://doi.org/10.1021/jo701824n>
10. *Apicella B., Li X., Passaro M., Russo C.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2016. V. 27. P. 1835.
<https://doi.org/10.1007/s13361-016-1464-3>
11. *Grajales-González E., Monge-Palacios M., Sarathy S.M.* // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. P. 3547.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b00836>
12. *Ponomarev A.V., Ratner A.M., Pikaev A.K.* // High Energy Chem. 1995. V. 29(2). P. 91.
13. *Wang H., Bozzelli J.W.* // Chem. Phys. Chem. 2016. V. 17. P. 1983.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201600152>
14. *Wakamatsu H., Hidaka Y.* // Int. J. Chem. Kinet. 2008, V. 40(6). P. 320.
<https://doi.org/10.1002/kin.20313>
15. *Nobre M., Fernandes A., Ferreira da Silva F., Antunes R., Almeida D., Kokhan V., Hoffmann S.V., Mason N.J., Eden S., Limão-Vieira P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 550.
<https://doi.org/10.1039/b708580j>
16. *Larin V.A., Veselovskaya N.V., Bach N.A.* // High Energy Chem. 1967. V. 1. P. 447.
17. *Perrin C.L., Chang K.L.* // J. Org. Chem. 2016. V. 81(13). P. 5631.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b00959>
18. *Semenikhin A.S., Shubina E.G., Savchenkova A.S., Chechet I.V., Matveev S.G., Konnov A.A., Mebel A.M.* // Int. J. Chem. Kinet. 2018. V. 50. P. 273.
<https://doi.org/10.1002/kin.21156>

УДК 533.9

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОСБОРКИ МЕДНОЙ НАНОПЛЕНКИ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ В УСЛОВИЯХ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2021 г. И. И. Файрушин^{a, b, c, *}, А. Ю. Шемахин^a, А. А. Хабириянова^d

^aКазанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, г. Казань, 420008 Россия

^bОбъединенный институт высоких температур, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, г. Москва, 125412 Россия

^cКазанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ, ул. Карла Маркса, 10, г. Казань, 420111 Россия

^dНациональный исследовательский университет Высшая школа экономики, ул. Усачева, 6, г. Москва, 119048 Россия

*E-mail: fairushin_ilnaz@mail.ru

Поступила в редакцию 05.02.2021 г.

После доработки 28.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

С применением метода молекулярной динамики смоделирован процесс распыления медной мишени и последующего формирования на кремниевой подложке нанопленки меди. Параметры процесса соответствовали условиям в газоразрядной плазме пониженного давления. Полученные значения коэффициента распыления соответствуют экспериментальным данным. Определена скорость роста нанопленки.

Ключевые слова: газовый разряд, молекулярная динамика, распыление, нанопленка меди, самосборка

DOI: 10.31857/S002311932105003X

Наноструктуры на основе меди могут служить альтернативой благородным металлам для использования их в качестве катализаторов в ряде химических процессов [1]. Один из способов получения наноструктур металлов – воздействие на массивный образец высокоэнергетичных ионов газоразрядной плазмы с последующим распылением и осаждением отдельных атомов и (или) кластеров металла на подложку [2, 3]. Данный способ может быть усовершенствован при помощи компьютерного моделирования [2–8], позволяющий выявлять оптимальные параметры без натурных экспериментов.

В работе разработана молекулярно-динамическая модель процесса распыления и осаждения атомов меди на кремниевую подложку при температурах, концентрациях и энергиях частиц, соответствующих условиям в газоразрядной плазме [2–6]. Для моделирования использовалась схема масштабирования параметров, разработанная Р. Brault в [9]. Данная схема основана на том, что частота столкновений атомов газа в условиях лабораторной установки приравнивается к частоте столкновений в ячейке моделирования. В этом случае пересчет давления в экспериментальной

установке через параметры моделирования выполняется согласно следующему соотношению

$$P_{\text{exp}} = \frac{Nk_B T}{Sd_{\text{exp}}}, \quad (1)$$

где N – число частиц в ячейке моделирования, k_B – постоянная Больцмана, S – площадь поперечного сечения ячейки моделирования, d_{exp} – характерный линейный размер экспериментального реактора. Для пересчета времени симуляции t_{sim} в реальное время эксперимента t_{exp} будем основываться на допущении, что атомы между столкновениями движутся равномерно, а значение скорости в эксперименте и в модели должны быть равны [9]. Тогда время эксперимента рассчитывается как:

$$t_{\text{exp}} = \frac{d_{\text{exp}}}{d_{\text{sim}}} t_{\text{sim}}. \quad (2)$$

Здесь важно заметить, что при таком рассмотрении скорость распыления атомов металла в моделировании оказывается очень большим и связано это с тем, что металлический образец в модели рассматривается с реальными значениями плотности упаковки атомов. Таким образом, плотность потока ионов в расчете на единицу площа-

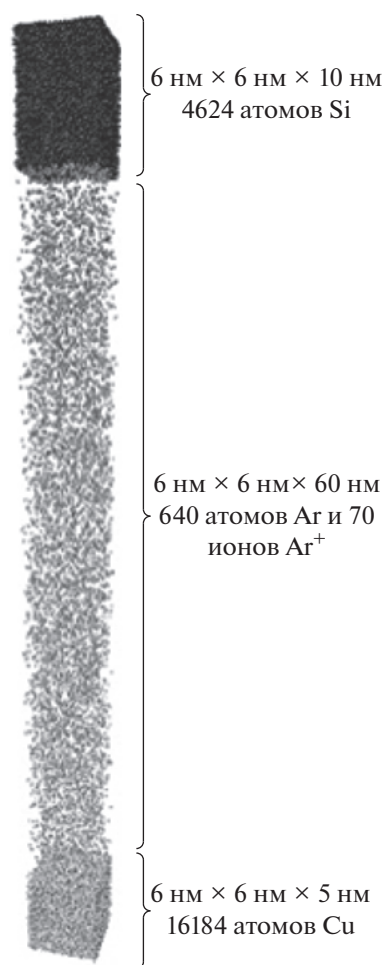


Рис. 1. Элементарная ячейка моделирования.

ди поверхности металла становится более чем на три порядка выше, чем это происходит в натурном эксперименте. Указанный недостаток является неустранимым и может быть минимизирован увеличением размеров симуляционной ячейки, но полностью избавиться от него при современном уровне развития вычислительной техники не удается.

Рассматривалась прямоугольная элементарная ячейка моделирования. Использовались свободные граничные условия для продольного направления и периодические граничные условия в поперечном (рис. 1). Расчеты выполнялись с использованием программного пакета LAMMPS [10]. Составляющими модели являлись медная мишень и кремниевая подложка, пространство между ними заполнялось атомами аргона (рис. 1). Вся система состоит из 21448 частиц. Из них 16184 атомов Cu, 4624 атомов Si, 640 атомов Ag. Взаимное размещение атомов в элементарной ячейке Cu эквивалентно ГЦК-решетке. При обычных условиях медь имеет ГЦК-решетку с $a = 3.615 \text{ \AA}$, где a — постоянная решетки. В модели медная

мишень делится на 3 зоны. Нижний слой, толщины 0.3 нм, поддерживался при температуре 0 К для предотвращения движения мишени при воздействии высокоэнергетических ионов. Зона толщиной 3.3 нм термостатировалась для распределения энергии, выделяющейся при ударе ионов Ag^+ . Оставшаяся зона, толщиной 1.2 нм, состоит из свободно движущихся атомов. Она не термостатировалась для обеспечения корректного распыления атомов меди. Подготовительным этапом было плавление и нагревание медной мишени до температуры близкой к температуре парообразования. Кремниевая подложка так же делится на зоны: нижняя часть, толщиной 0.5 нм, с неподвижными атомами кремния для предотвращения движения кремниевой подложки при ударе атомов Cu, и оставшаяся часть, термостатируемая при 300 К. Элементарная ячейка кремния представляла собой кубическую решетку с параметром решетки $a = 5.431 \text{ \AA}$. Между мишенью и подложкой находится частично ионизированный газ Ag. Температура газа поддерживается при 300 К с помощью термостата Берендсона. 10% от всех частиц газа случайно выбирается в качестве ионов. Затем, ионам аргона задавалась скорость в направлении медной мишени, соответствующая кинетической энергии в 300 эВ. Большая часть атомов медной мишени, принявших участие в каскаде столкновений, остаются связанными в твердом теле, но один или несколько покидают поверхность и осаждаются на подложку.

Для взаимодействия ускоренных атомов (ионов) аргона с медью был выбран потенциал Зиглера—Бирсака—Литмарка (ЗБЛ) [11]. Необходимо отметить, что в недавней работе [12] было показано, что применение потенциала ЗБЛ позволяет моделировать образование полостей в наноструктурах из платины. Взаимодействие атомов кремния осуществлялось через потенциал Стилинджера—Вебера, а атомы меди — потенциал погруженного атома [2, 13]. Взаимодействие атомов меди и атомов кремния задавалось потенциалом Морзе, с параметрами взятыми из работы [14]. Реальное давление, соответствующее модели, согласно формуле (1), составило $P_{\text{exp}} = 1.25 \text{ Па}$. В нашем случае, реальное время эксперимента составило $t_{\text{exp}} = 15 \text{ мкс}$.

Проведенные численные эксперименты по распылению и осаждению атомов меди на кремниевую подложку показали, что модель медной мишени устойчива, атомы меди осаждаются на кремниевую подложку.

Эффективность распыления характеризуется коэффициентом распыления γ , который определяется как среднее число атомов, удаляемых с поверхности твердого тела одним бомбардирующим ионом. Для характеристики распыления многокомпонентных материалов используется парци-

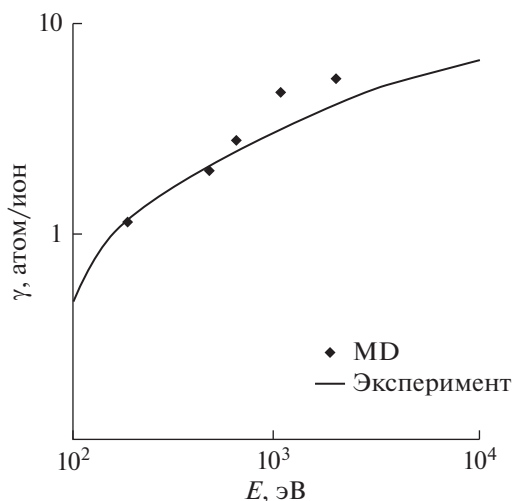


Рис. 2. Зависимость коэффициента распыления атомов меди от энергии падающего иона Ag^+ (MD — результат расчетов по данным моделирования, Эксперимент — результат экспериментальных исследований [15]).

альные коэффициенты распыления отдельных компонентов. Величина коэффициента распыления зависит от многих факторов: энергии иона, типа бомбардирующих атомов, распыляемого материала, давления рабочего газа, угла падения ионов, температуры мишени и т.д. При малых энергиях существует порог возникновения распыления. Далее коэффициент возрастает и достигает максимума. При очень высоких энергиях он снова падает, так как энергия иона выделяется глубоко и получивший ее ион мишени не может выйти наружу.

Рассмотрим полученную в результате моделирования зависимость коэффициента распыления меди от энергии падающих ионов, для того чтобы показать, что развитая в этой работе модель позволяет проводить расчеты распыления. Качественное, а по возможности и количественное согласие с экспериментальными данными выступит критерием корректности модели.

Коэффициент рассчитывается как отношение числа выбитых атомов к числу упавших на мишень ионов. Он может варьироваться в зависимости от структуры и состава мишени, от ее шероховатости, от энергии ионов, от угла падения и других факторов. Коэффициент распыления меньше для веществ с большой энергией связи, которая равна работе, затрачиваемой на отрыв атома от поверхности. Коэффициент распыления больше при большем атомном номере падающего иона — ион с большим атомным номером имеет большие размеры, соответственно, взаимодействует с большим числом атомов мишени.

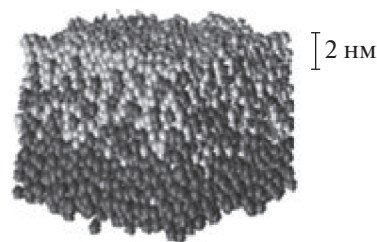


Рис. 3. Изображение медной нанопленки, полученной в моделировании (светлые сферы — атомы меди, темные — атомы кремния).

Зависимость коэффициента от энергии падающего иона представлена на рис. 2. Расчет коэффициента распыления по результатам численного эксперимента показал (рис. 2), что атомы меди распыляются с коэффициентом распыления соответствующим экспериментальным данным из литературы [15].

Характер перемещения распыленных частиц в пространстве после выхода из твердого тела определяется расстоянием до подложки и давлением рабочего газа. При высоких давлениях и больших расстояниях до подложки возможно значительное рассеяние частиц. При малых давлениях и расстояниях распыленные частицы движутся почти прямолинейно.

Толщина образованной медной нанопленки за время распыления в 12 пс составила ~2 нм (рис. 3). Скорость напыления рассчитывалась как отношение толщины пленки ко времени распыления. По результатам моделирования скорость напыления составила 0.6 мкм/с.

В заключении можно сказать, что разработана молекулярно-динамическая модель процесса распыления и осаждения атомов меди на кремниевую подложку при температурах, концентрациях и энергиях частиц, полученных из литературы, посвященных исследованиям газоразрядной плазмы. Проведены численные эксперименты по распылению и осаждению атомов меди на кремниевую подложку. Эксперименты показали, что модель медной мишени устойчива, атомы меди осаждаются на кремниевую подложку. Расчет коэффициента распыления по результатам численного эксперимента показал, что атомы меди распыляются с коэффициентом распыления соответствующим экспериментальным данным из литературы. Разработанная модель может служить удобным инструментом для подбора оптимальных параметров плазмохимического синтеза наноструктур меди.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-71-10055).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun Y., Yu J., Ma Q. // Science Advances. 2018. V. 4. eaau3275.
2. Файрушин И.И., Сайфутдинов А.И., Софроницкий А.О. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 2. С. 164.
3. Сайфутдинов А.И., Файрушин И.И., Кашанов Н.Ф. // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 104. № 3. С. 178.
4. Shemakhin A.Yu., Zheltukhin V.S. // Advances in Materials Science and Engineering. 2019. V. 2019. 7120217.
5. Shemakhin A.Y., Zheltukhin V.S., Khubatkhuzin A.A. // Journal of Physics: Conference Series. 2016. V. 774. P. 012167.
6. Shemakhin A.Y., Zheltukhin V.S. // Journal of Physics: Conference Series. 2017. V. 927. P. 012055.
7. Galimzyanov B.N., Yarullin D.T., Mokshin A.V. // Acta Materialia. 2019. V. 169. P. 184.
8. Fairushin I.I., Saifutdinov A.I., Sofronitskiy A.O., Timerkaev B.A., Dautov G.Yu. // J. Physics: Conference Series. 2019. V. 1328. P. 012088.
9. Brault P. // Front. Phys. 2018. V. 6. 59.
10. Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. № 1. P. 1.
11. Корнич Г.В., Бетц Г., Бажин А.И. // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. № 1. С. 30.
12. Orozco-Montes V., Caillard A., Brault P., Chamorro-Coral W., Bigarre J., Sauldubois A., Andreazza P., Cuynet S., Baranton S., Coutanceau C. // J. Phys. Chem. C. 2021. 125, 5, 3169–3179.
13. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 7983.
14. Hwang S.-F., Li Y.-H., Hong Z.-H. // Computational Materials Science. 2012. V. 56. P. 85.
15. Физика тонких пленок. Под ред. Хасса Г. и Туна Р.Э., Т. 3. М. 1968.

УДК 537.525

ДУГОВОЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ В АРГОНЕ

© 2021 г. Б. А. Тимеркаев^{а, *}, Б. Р. Шакиров^а, А. А. Калеева^а, А. И. Сайфутдинов^{а, **}

^аКазанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева–КАИ, г. Казань, Россия

*E-mail: btimerkaev@gmail.com

**E-mail: as.uav@bk.ru

Поступила в редакцию 26.03.2021 г.

После доработки 28.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

В работе представлены результаты по синтезу нанокристаллов германия в электродуговом разряде. В процессе синтеза поверхность германиевого анода нагревалась до состояния поверхностного кипения. Пары атомов германия осаждались на поверхности медной подложки. Полученный образец был проанализирован на электронном микроскопе. Осажденный материал сформирован в виде кристаллических наночастиц (нанокристаллов) размерами от 20 до 200 нм.

Ключевые слова: плазмохимия, германий, нанокристаллы германия, электрическая дуга, электродуговая плазма, плазмохимический синтез

DOI: 10.31857/S0023119321050107

ВВЕДЕНИЕ

Плазменные технологии находят широкое применение в синтезе наноструктур [1–7]. В зарубежной литературе введен новый термин “плазменная нанохимия или наноплазма” (plasma nanoscience) [5, 8, 9]. Хотя фронт исследований последней в настоящее время значительно расширился, но формировалась она именно как междисциплинарная область, находящаяся на стыке физики плазмы и газового разряда, нанотехнологий и нанохимии, физики поверхности, материаловедения и структурной химии, посвященная различным аспектам плазменного синтеза наноструктур с необходимыми на практике геометрическими, механическими и физико-химическими свойствами.

Плазменный синтез имеет высокий потенциал, по сравнению с традиционными (CVD, метод высокой температуры и высокого давления, жидкофазными и др.) методами получения наночастиц, поскольку он обеспечивает высокую пропускную способность, короткое время роста наноструктуры, оптимизированные свойства материала и низкую стоимость (особенно при переходе к синтезу при атмосферном давлении). Эти замечательные особенности плазменного синтеза во многом обусловлены возможностью поддерживать производство наноструктур с более высоким выходом как в объеме плазмы, так и на ее границах (стенки, ограничивающие плазменный объем; границы открытого разряда: “плазма–газ”) [4]. Более того, получение наноструктур с помощью неравновесной плазмы, в которой частицы плаз-

мы, включая ионы, электроны, возбужденные и нейтральные частицы, а также радикалы, находятся при разных температурах, является особенно привлекательным, поскольку обеспечивается синтез широкого спектра наноматериалов, как с высокими, так и низкими температурами плавления [3–11] при низких и высоких давлениях.

На сегодняшний день в задачах плазменного синтеза применяются различные типы газовых разрядов [12–18]. При этом дуговая плазма при высоких давлениях является привлекательной с точки зрения простоты и низкой стоимости конструктивного оформления плазменных установок и возможности получения нанокристаллов из различных элементов. С помощью электродуговой плазмы уже были синтезированы нано- и микро-алмазы, кристаллы кремния и др. [13, 17, 18].

В последние годы наблюдается значительный интерес к синтезу нанокристаллов германия, как к экологически безопасной альтернативе кремниевым полупроводниковым нанокристаллам. Нанокристаллы германия могут использоваться в фотоприемниках больших площадей, которые обеспечивают им высокую производительность [19], в системах памяти, увеличивая срок службы и срок хранения до 10^4 циклов [20], в качестве анодного материала в литий-ионных батареях благодаря хорошей электрической проводимости, быстрой диффузии ионов лития и большой теоретической удельной емкости [21], а также в квантовых технологиях [22].

На сегодняшний день возможности применения наноструктур германия, их физико-химические свойства, а также методы их синтеза изучены не в полной мере. Поэтому целью представленной работы является разработка сравнительно быстрого и надежного метода получения германиевых нанокристаллов в плазме аргона высокого давления, генерируемой слаботочным дуговым разрядом.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Для зарождения и роста наноструктур, отличающихся от макроскопических тел, необходимы особые условия. При этом для каждого типа наноструктур (наночастиц, нанокристаллов, нанотрубок) эти условия должны быть специально подобраны: в частности, это касается температуры тяжелой компоненты плазмы, давления буферного газа, концентрации паров, наличие зародышей и прекурсоров и т.д. Обычно оптимальное давление газа определяют экспериментальным путем, а необходимую концентрацию паров регулируют путем повышения или понижения уровня теплоподвода. Для прогнозирования распределения температурных полей в плазмохимическом реакторе и создания условий необходимых для синтеза нанокристаллов германия были проведены предварительные численные эксперименты в рамках единой с точки зрения описания газоразрядного промежутка и электродов модели [23–26]. Было показано, что для дугового разряда нагрев электродов происходит преимущественно за счет потока тепла из разрядной зоны, а также благодаря бомбардировке электродов заряженными частицами [23–25]. При достижении (и превышении) температуры анода значения, соответствующего фазовому переходу (для германия $T = 1210$ K), происходит плавление и испарение атомов германия. Испарившиеся атомы образуют облако вблизи поверхности анода, которое наблюдалось в экспериментах. При этом наличие резких градиентов температуры, а также силы Архимеда, приводит к движению атомов германия вверх вдоль анода. Важным фактором для синтеза нанокристаллов оказывается наличие пространственных областей, в которых температурные поля оказываются ниже значений, соответствующих температуре кристаллизации германия. Только в этом случае подлетающие к боковой поверхности анода и к подложке атомы могут занять места в структуре, определенного для них затравкой.

Экспериментальные исследования были проведены в вакуумной камере цилиндрической формы диаметром 400 мм с круглыми двухслойными дверями. На стенках вакуумной камеры имеются токовводы, которые изготовлены из материала, имеющий малый коэффициент термического расши-

рения. Токовводы обеспечивают подачу высокого напряжения на электроды. Для визуального контроля, дверцы камеры снабжены смотровыми окнами. На боковых стенках камеры размещены патрубки для напуска и откачки газов. Кроме того, вакуумная камера снабжена резьбовыми регуляторами положения электродов, которые могут перемещать либо нижний, либо верхний электрод вдоль вертикальной плоскости.

В экспериментах в качестве катода использовали молибден, а в качестве анода — кристаллический германий с заостренным концом. Система электродов была установлена вертикально, при этом германиевый анод находился сверху.

Вакуумная камера предварительно откачивалась, а затем в нее напускался аргон до давлений 400–500 Торр. Для инициирования дугового разряда на первом этапе с помощью регулятора межэлектродного расстояния на короткое время электроды замыкались между собой и размыкались. Такая процедура проделывалась несколько раз подряд. После того, как германий нагревался до необходимой температуры, зажигалась стабильная электрическая дуга. При этом межэлектродное расстояние устанавливалось в интервале от 2 до 5 мм. С целью обеспечения возможности длительной работы и предотвращения капельной формы переноса германия электрододуговой источник питания подключали к электродам через блок балластных сопротивлений, который позволял регулировать ток с шагом в 5 А. При межэлектродных расстояниях до 2 мм практически осуществлялся микродуговой разряд с током до 15 А, при больших расстояниях (до 5 мм) для поддержания дуги потребовались токи до 30 А.

В результате проведения серии экспериментов были получены образцы германиевых наноструктур. Отметим, что их рост наблюдался на боковой поверхности анода и на закрепленной вблизи анода подложке.

РЕЗУЛЬТАТЫ

После проведения серии экспериментов, синтезированные образцы на подложке, закрепленной вблизи боковой поверхности анода, были исследованы с помощью электронного микроскопа. На рис. 1, 2 представлены электронно-микроскопические снимки наночастиц германия в системе электродов молибден–германий в графитовой оправе. На рис. 1 присутствуют как отдельные наночастицы, так и агломераты.

Размеры нанокристаллов германия зависят как от материала катода, так и от давления в камере. При увеличении давления размеры нанокристаллов уменьшаются. Размеры полученных нанокристаллов при давлении 500 Торр около 50 нм. Снимки электронного микроскопа не позволяют

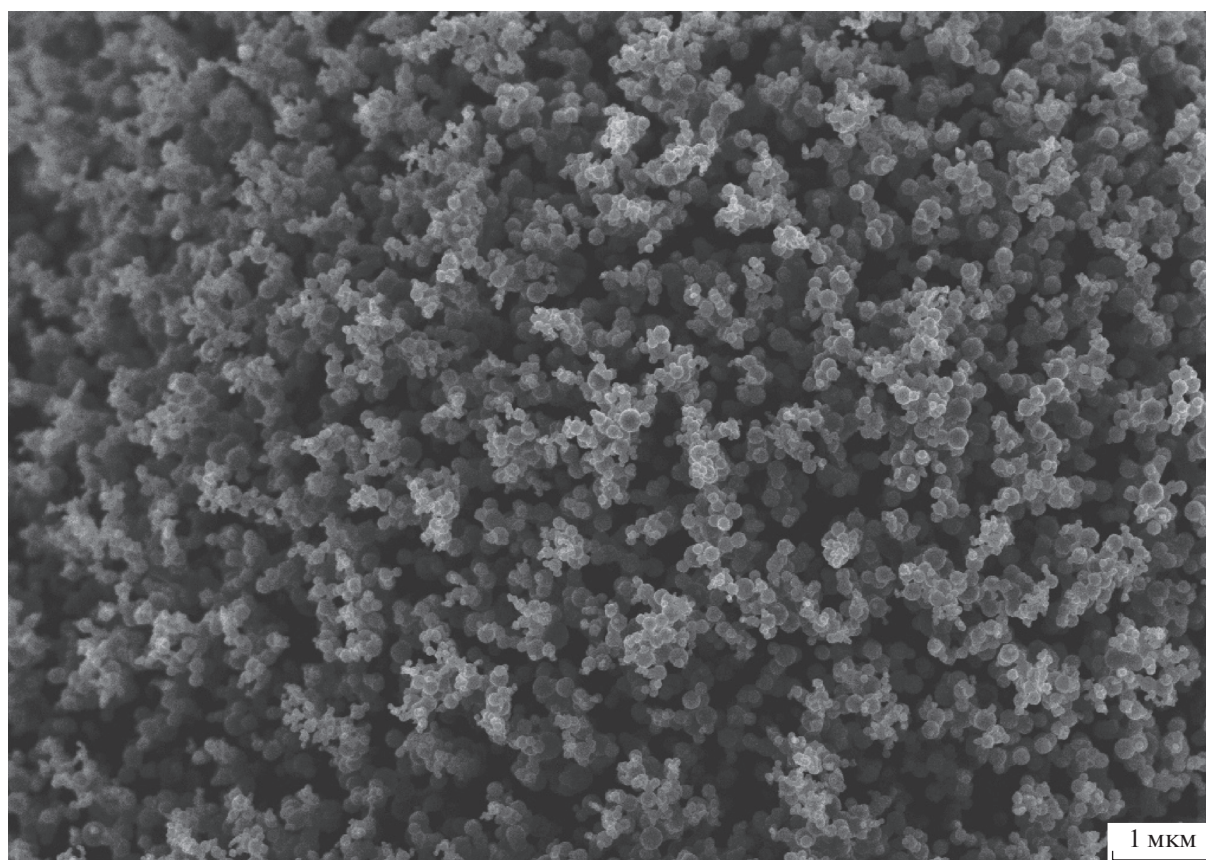


Рис. 1. Германиевые наноструктуры, синтезированные в плазме дугового разряда. Увеличение 25000 раз.

точно определить диаметры самых мелких частиц. Однако на снимке видно, что кроме нанокристаллов германия в экспериментах не образуются других структур. Весь образец состоит из скопления шаровидных наночастиц Ge.

На рис. 3, 4 представлены электронно-микроскопические снимки наноструктур германия, синтезированные в системе графитовый катод—германиевый анод при давлении 400 Тор. Образовавшиеся структуры имеют некоторые отличия от представленных на рис. 1, 2, а именно, грани образовавшихся наноструктур становятся четче. Уже можно определить диапазон размеров нанокристаллов от 50 до 200 нм. Каждая частица полностью сформирована в виде шарика. В то же время каждая наночастица связана со всеми остальными и они создают скопление. Это говорит о сильной связи между образовавшимися нанокристаллами.

На некоторых участках снимков, представленных на рис. 3, 4 наблюдается выстраивание в линию нанокристаллов германия. Кроме того, наблюдаются и грани нанокристалликов, расположенных в нижней части рис. 3, 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе плазмохимическим методом осуществлен синтез нанокристаллов германия. На первом этапе в рамках предварительных численных экспериментов были спрогнозированы условия, необходимые для синтеза нанокристаллов германия, на основе которых в реакторе был инициирован слаботорочный дуговой разряд с германиевым анодом, расположенным над молибденовым катодом. Были определены условия поверхностного испарения германиевого анода и потенциальные области роста нанокристаллов германия. На втором этапе был осуществлен плазмохимический синтез нанокристаллов германия в аргонной среде при давлениях 400—500 Торр в диапазоне токов 15—30 А.

В результате инициирования дугового разряда с поверхности анода наблюдалось интенсивное испарение атомов германия, которые в результате тепловых потоков за счет сильных градиентов температуры и архимедовой силы поднимались вверх вдоль анода и осаждались на медной подложке, расположенной вблизи анода. Полученный осадок был проанализирован на электронном микроскопе. Было показано, что осажденный материал представляет собой кристаллические нанопарикки (нанокристаллы) германия размерами от 20 до

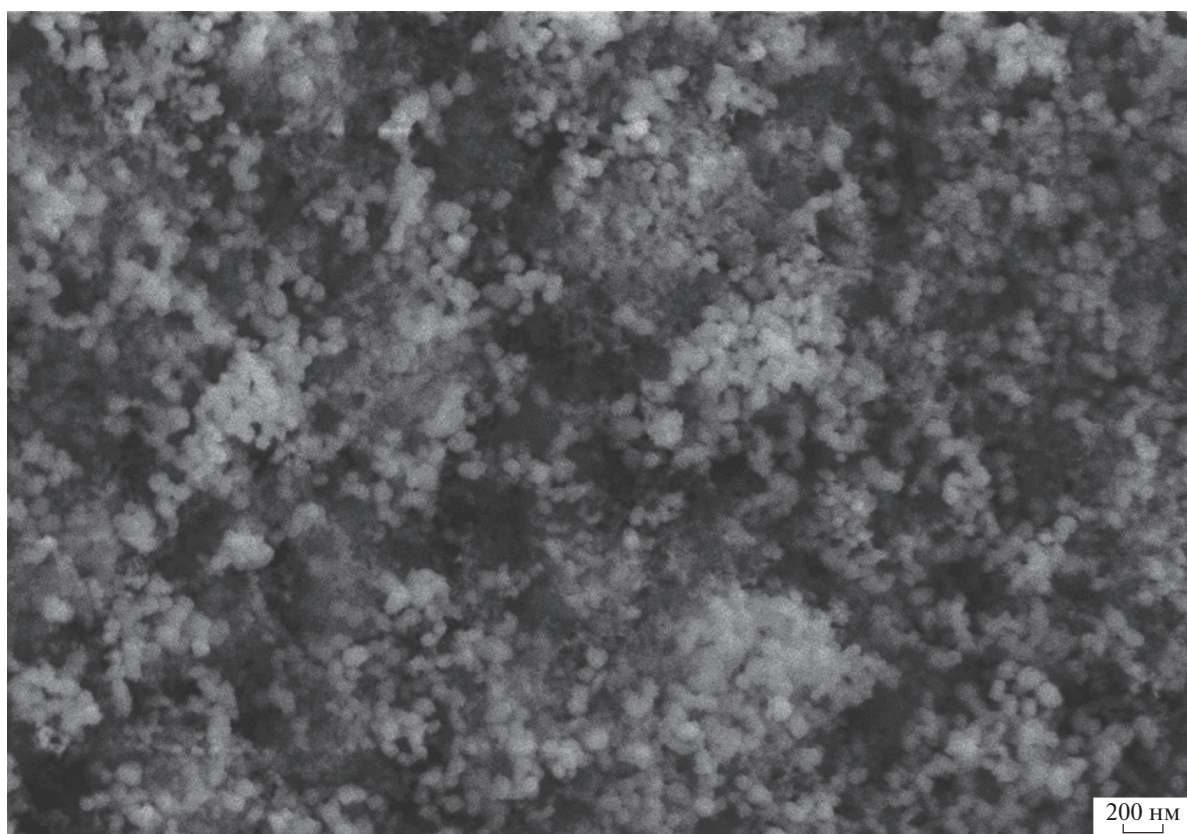


Рис. 2. Германиевые наноструктуры, синтезированные в плазме дугового разряда. Увеличение 50000 раз.

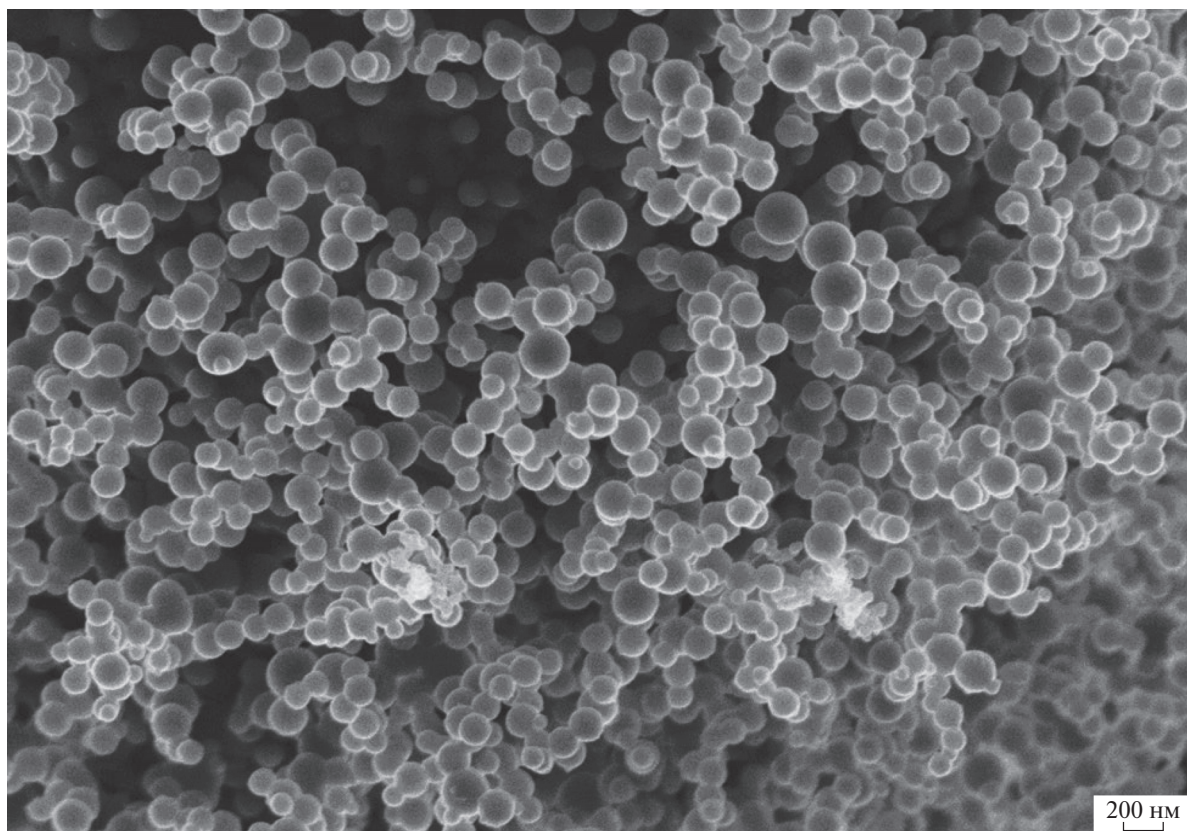


Рис. 3. Германиевые нанокристаллы при увеличении 50000 раз. Размеры нанокристаллов колеблются от 60 до 200 нм.

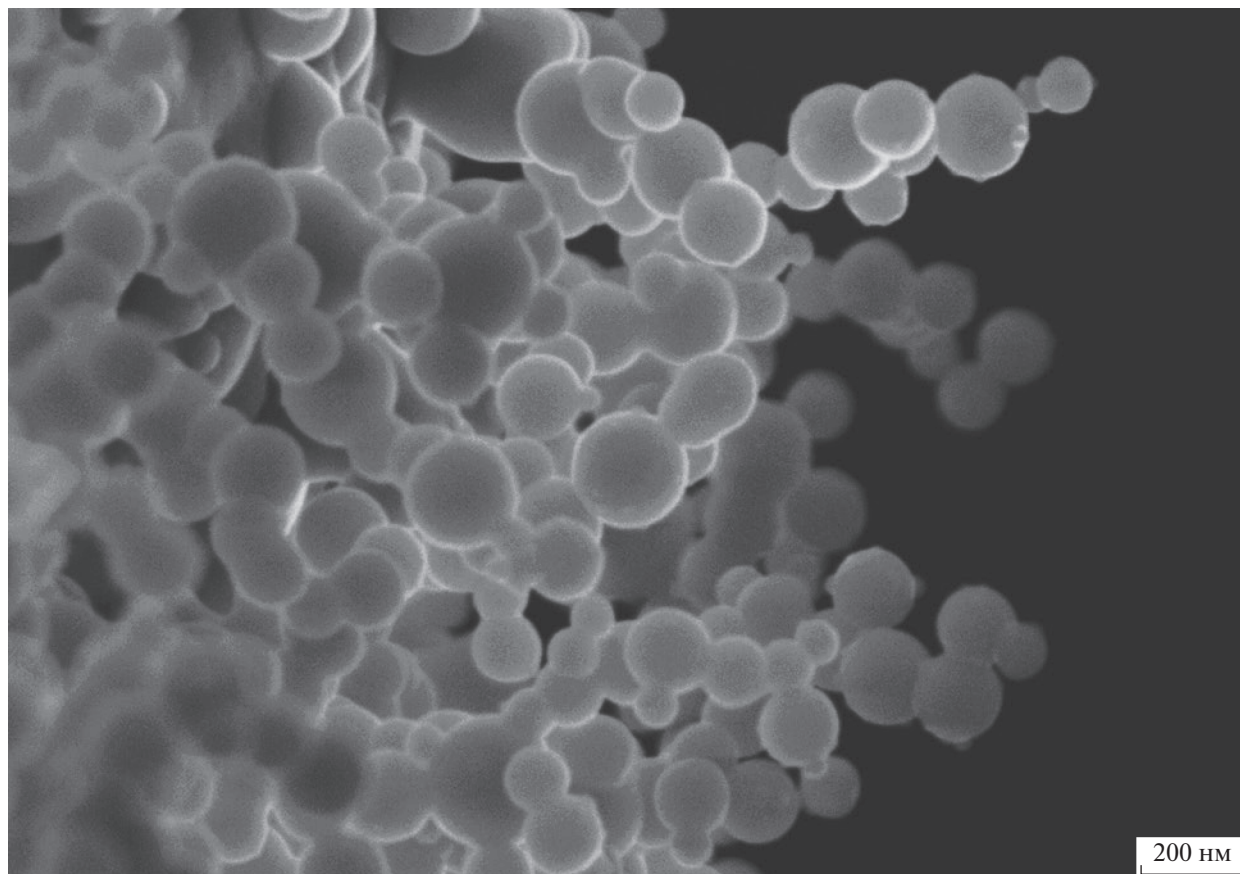


Рис. 4. Германиевые нанокристаллы при увеличении 125000 раз. Размеры нанокристаллов колеблются от 50 до 120 нм.

200 нм. Представленный в статье способ по дуговому синтезу нанокристаллов германия является относительно простым в плане конструирования плазмохимических реакторов, легко воспроизводимым и позволяет достаточно быстро получить нанокристаллы германия.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и РТ в рамках научного проекта № 18-43-160005 p_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Journet C., Maser W.K., Bernier P., Loiseau A., Lamy M. de la Chapelle, Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J.E. // *Nature*. 1997. V. 388. P. 756.
2. Berkowitz A.E., Walter J.L. // *J. Mater. Res.* 1987. V. 2. P. 277.
3. Meyyappan M. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. № 174002.
4. Sankaran M., ed. "Plasma Processing of Nanomaterials" // CRC Press Taylor & Francis Group. 2011. P. 432.
5. Ostrikov K. "Plasma Nanoscience: Basic Concepts and Applications of Deterministic Nanofabrication" // Wiley-VCH Verlag. 2008. P. 563.
6. Journet C., Picher M., Jourdain V. // *Nanotechnology*. 2012. V. 23. № 142001.
7. Shigeta M., Murphy A.B. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. № 174025.
8. Ostrikov K., Cvelbar U., Murphy A.B. // *J. Physics D: Applied Physics*. 2011. V. 44. P. 7.
9. Ostrikov K., Neyts E.C., Meyyappan M. // *Advances in Physics*. 2013. V. 62. № 2. P. 113–224.
10. Samukawa S., Hori M., Rauf S., Tachibana K., Bruggeman P., Kroesen G., Whitehead J.C., Murphy A.B., Gutso A.F., Starikovskaia S. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012. V. 45. № 253001.
11. Adamovich I. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. № 323001.
12. Kumar A., Lin P.A., Xue A., Hao B., Yap Y. Kh., Sankaran R.M. // *Nature Communications*. 2013. V. 4. № 2618.
13. Timerkaev B.A., Kaleeva A.A., Timerkaeva D.B., Saifutdinov A.I. // *High Energy Chemistry*. 2019. V. 53. № 5. P. 390–395.
14. Chen H.N., Seong L.Y., Teck Y.T., Huan C.C., Seong S.Y. // *Sci Rep*. 2016. V. 6. P. 33966.

15. *Vekselman V., Raitses Y., Shneider M.N.* // Physical review E. 2019. V. 99. № 6. № 063205.
16. *Lebedev Y.A., Averin K.A., Borisov R.S. et al.* // High Energy Chem. 2018. V. 52. P. 324–329.
17. *Timerkaev B.A., Kaleeva A.A., Timerkaeva D.B., Saifutdinov A.I.* // Russian J. Physical Chemistry A. 2020. V. 94. № 3. P. 613–617.
18. *Timerkaev B.A., Shakirov B.R., Timerkaeva D.B.* // High Energy Chemistry. 2019. V. 53. № 2. P. 162.
19. *Lu X., Korgel B.A., Johnston K.P.* // Nanotechnology. 2005. V. 16. P. 389.
20. *Lee J.-H., Lee E.-K., Kang S.-G., Jung S.-H. et al.* // Applied Surface Science. 2018. V. 440. P. 553.
21. *Dag Öm., Kuperman A., Ozin G.A.* // Advanced Materials. 1994. V. 6. № 2. P. 147.
22. *Hendrickx N.W., Lawrie, W.I.L., Russ M. et al.* // Nature. 2021. V. 591. P. 580–585.
23. *Saifutdinov A.I., Fairushin I.I., Kashapov N.F.* // JETP Letters. 2016. V. 104. P. 180.
24. *Saifutdinov A.I., Timerkaev B.A., Saifutdinova A.A.* // JETP Letters. 2020. V. 112. № 7. P. 405–412.
25. *Saifutdinov A.I.* // J. Applied Physics. 2021. V. 129. № 093302.
26. *Saifutdinov A.I., Timerkaev B.A., Ibragimov A.R.* // Technical Physics Letters. 2018. 44.2. P. 164–166.

УДК 541.64+621.384.5

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

© 2021 г. А. В. Зиновьев^а, М. С. Пискарев^{а, *}, Е. А. Скрылева^б, Б. Р. Сенатулин^б, А. К. Гатин^с,
А. Б. Гильман^{а, **}, Д. А. Сырцова^д, В. В. Тепляков^д, А. А. Кузнецов^а

^аИнститут Синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук,
ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия

^бНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский просп., Москва, 119049 Россия

^сФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^дИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com

**E-mail: plasma@ispm.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.

После доработки 02.05.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Исследован процесс модифицирования поливинилтриметилсилана под воздействием разряда постоянного тока при пониженном давлении. Пленки полимера помещали на аноде и катоде, в качестве рабочего газа использовали фильтрованный атмосферный воздух. Установлено, что под действием разряда поверхность образцов приобретала свойство гидрофильности. Химический состав исходной и модифицированных пленок был исследован методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии, а морфология — методом атомно-силовой микроскопии. Было показано, что воздействие плазмы приводит к образованию на поверхности слоя, по химическому составу близкому к оксиду кремния и увеличению шероховатости поверхности поливинилтриметилсилана.

Ключевые слова: поливинилтриметилсилан, разряд постоянного тока, обработка на аноде и катоде, гидрофильность, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, образование оксида кремния, шероховатость поверхности

DOI: 10.31857/S0023119321050132

Поливинилтриметилсилан (ПВТМС) широко применяется для получения асимметричных полимерных мембран, которые могут быть использованы в процессах переработки, мембранной дистилляции, газоразделения и т.п. [1–4]. Недостатком газоразделительных ПВТМС мембран при высокой их производительности является уровень селективности ряда газов, в частности, селективности по паре O_2/N_2 , недостаточный для эффективного применения мембран на основе этого полимера в современных процессах газоразделения. В связи с этим возникает необходимость улучшения разделительных характеристик ПВТМС, в том числе, путем модификации входной поверхности мембраны. В настоящее время наиболее эффективным, технологичным и экологически чистым методом модифицирования полимеров, в том числе полимерных мембран, с целью изменения их поверхностных свойств яв-

ляется воздействие низкотемпературной плазмы [3–7].

В работе [8] изучали возможность повышения селективности путем формирования на поверхности пленки ПВТМС тонкого слоя полимера методом плазмохимической полимеризации смеси $C_2F_6 + CH_4$ в низкотемпературной плазме ВЧ-разряда (40.56 МГц) или путем фторирования с использованием плазмы SF_6 . Однако заметного эффекта получено не было.

В работе [4] нами было показано, что модифицированный поверхностный слой, обеспечивающий существенное улучшение переработочных характеристик мембран ПВТМС, может быть сформирован при воздействии на мембрану низкотемпературной плазмы разряда промышленной частоты (рабочий газ—воздух).

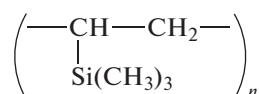
В работе [9] было установлено, что воздействие низкотемпературной плазмы разряда по-

стоянного тока (рабочий газ—воздух) на поверхность пленок ПВТМС заметно улучшает их газоселективные свойства (отношение проницаемость/селективность разделения O_2/N_2 превышает границу диаграммы Робсона).

Воздействие разряда постоянного тока для модифицирования ПВТМС ранее не исследовали. В этой связи значительный интерес представляет изучение этого процесса и исследование изменений, происходящих в составе и морфологии поверхности данного полимера.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объект исследования ПВТМС — стеклообразный полимер ($T_{ст} = 155^\circ$), имеющий большой внутренний свободный объем и отличающийся высокой газопроницаемостью. Структурная формула полимера приведена ниже.



В работе использовали гомогенные пленки ПВТМС, которые получали поливом 5% раствора полимера в толуоле на целлофановую подложку с последующим вакуумированием до достижения постоянного веса. Образцы пленок толщиной 60–80 мкм хранили в эксикаторе.

Модифицирование пленок ПВТМС проводили в разряде постоянного тока при пониженном давлении на установке и с использованием методики, которые подробно описаны нами в работе [10]. Образцы размером $5 \times 5 \text{ см}^2$ помещали на аноде или катоде, в качестве рабочего газа использовали фильтрованный атмосферный воздух, давление в системе составляло $\sim 20 \text{ Па}$, ток разряда 50 мА, время обработки варьировали от 10 до 60 с. Воздействию разряда подвергали одну сторону образца, не соприкасавшуюся с подложкой при его получении.

Контактные свойства поверхности характеризовали величинами краевых углов смачивания (θ), измеренных с помощью прибора Easy Drop DSA100 (KRUS, Германия) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 по двум рабочим жидкостям — деионизованной воде (θ_w) и глицерину ($\theta_{гл}$) (погрешность $\pm 1^\circ$). Измерения проводили как непосредственно после модифицирования пленок, так и после их хранения до 40 сут на воздухе при комнатных условиях. Величину работы адгезии (W_a), полной поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов рассчитывали по методике [11] на основании полученных экспериментально величин θ .

Исследование химического состава поверхности исходного и модифицированного в плазме образцов

ПВТМС проводили методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры РФЭС регистрировали с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI5500VersaProbeII с монохроматическим излучением $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ эВ}$) мощностью 50 Вт, нейтрализация зарядов — двойная (с помощью электронной и ионной пушки), диаметр области анализа — 200 мкм. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности, а энергии связи спектров $C1s$, $Si2p$ и $O1s$ — по спектрам высокого разрешения, снятым при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ/23.5 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/0.2 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса—Лоренца, калибровку шкалы энергии связи (E), проводили по $Au4f$ — 83.96 эВ и $Cu2p3$ — 932.63 эВ. Шкалу энергий связи корректировали по E пика спектра $C1s$ ПВТМС — 284.4 эВ и $Si2p$ — 100.5 эВ [12], погрешность определения энергий связи составляла $\pm 0.2 \text{ эВ}$.

Морфологию поверхности образцов пленок изучали с использованием атомно-силового микроскопа “Solver HV” (НТ-МДТ, Россия) в атмосфере воздуха при нормальных условиях с использованием стандартных кантилеверов марки НА-NC (НТ-МДТ, Россия) с радиусом закругления острия иглы 10 нм. Измерения проводили в полуконтактном режиме с построением топографии и фазового контраста поверхности. Величины средней (R_a) и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) определяли с использованием программного обеспечения NOVA версии 1.1.0.1851 (НТ-МДТ, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная пленка ПВТМС имеет гидрофобную поверхность и характеризуется значениями краевых углов смачивания по воде $\theta_w = 100^\circ$ и по глицерину $\theta_{гл} = 84^\circ$. На рис. 1 представлена зависимость величины θ_w от времени обработки пленки (t) в разряде постоянного тока на аноде (1) и катоде (2) при давлении $\sim 20 \text{ Па}$ и токе разряда 50 мА. Видно, что воздействие плазмы в течение 10 с приводит к гидрофилизации поверхности, а минимальное значение $\theta_w = 8^\circ$ достигается при времени обработки 30 с и при дальнейшем увеличении времени не изменяется. Полученные результаты коррелируют с данными работы [13], в которой изначально гидрофобные пленки, полученные полимеризацией винилтриметилсилана в плазме ВЧ-разряда ($\theta_w = 90\text{--}96^\circ$) и затем дополнительно обработанные в ВЧ-разряде в атмосфере кислорода становились гидрофильными ($\theta_w \leq 10^\circ$).

При хранении модифицированных образцов на воздухе при комнатной температуре величина

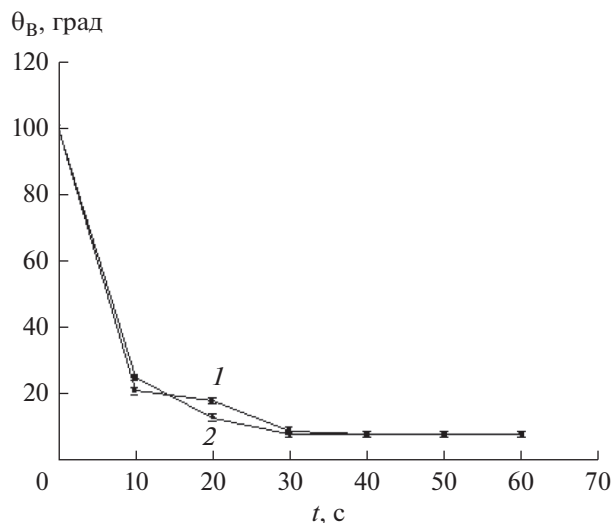


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания по воде (θ_v) для пленки ПВТМС от времени обработки (t) в разряде постоянного тока на аноде (1) и катоде (2).

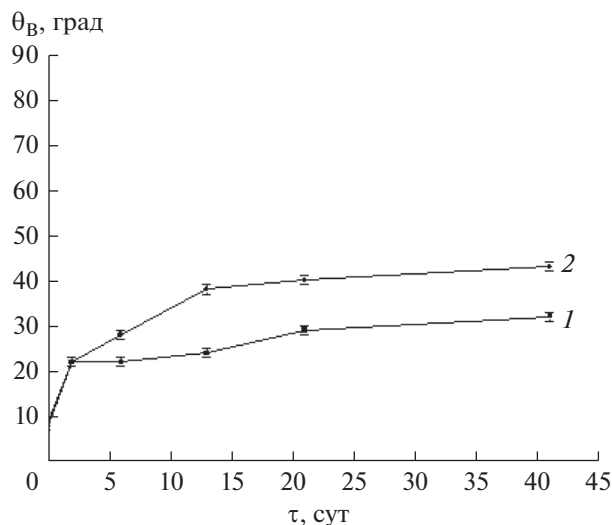


Рис. 2. Зависимость краевого угла смачивания по воде (θ_v) от времени хранения модифицированного образца ПВТМС на воздухе при комнатных условиях (τ) после обработки в разряде постоянного тока на аноде (1) и катоде (2).

θ_v незначительно увеличивается в течение первых 3 сут, но эффект модифицирования сохраняется на высоком уровне, даже спустя 40 сут после обработки независимо от времени обработки пленки остаются гидрофильными ($\leq 60^\circ$). В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость величины θ_v от времени хранения для образца ПВТМС, модифицированного при $I = 50$ мА, $p = 20$ Па и $t = 30$ с.

В Табл. 1 представлены поверхностные характеристики пленок ПВТМС, модифицированных в плазме при времени обработки 30 с. Приведены данные по величинам θ_v , $\theta_{гл}$, работе адгезии (W_a), полной поверхностной энергии (γ), ее полярному (γ^p) и дисперсионному (γ^d) компонентам. Видно, что обработка в плазме приводит к существенной гидрофилизации поверхности, увеличению полной поверхностной энергии пленок в 4–5 раз и

многократному (в 45–50 раз) росту ее полярного компонента. При хранении модифицированных образцов на воздухе поверхностная энергия несколько уменьшается за счет уменьшения полярного компонента, но остается на уровне, в несколько раз превышающем исходный.

Нами было показано, что изменения поверхностных свойств полимеров, модифицированных в разряде постоянного тока, связаны с изменением химического состава и морфологии поверхности [14, 15]. Для изучения химического состава поверхности пленок ПВТМС был использован метод РФЭС. На рис. 3 показаны обзорные спектры пленок ПВТМС до и после обработки в плазме на аноде и катоде, в Табл. 2 приведены концентрации элементов, рассчитанные по этим

Таблица 1. Поверхностные свойства пленок ПВТМС, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде ($I = 50$ мА, $p = 20$ Па, $t = 30$ с) и после хранения на воздухе при комнатных условиях

Образец	Хранение, сут.	θ , град.		W_a , мДж/м ²		γ , мДж/м ²		
		θ_v	$\theta_{гл}$	W_v	$W_{гл}$	γ	γ^p	γ^d
Исходный	—	100	84	60.2	70.0	25.2	1.0	24.2
Обработка на аноде	—	8	7	144.9	126.3	72.6	56.2	16.4
	7	22	20	140.3	123.0	67.9	51.6	16.3
	40	32	28	134.5	119.4	62.2	45.0	17.2
Обработка на катоде	—	8	8	144.9	126.2	72.6	56.4	16.2
	7	28	25	137.1	120.9	64.6	48.0	16.6
	40	43	37	126.0	114.0	54.3	36.3	18.3

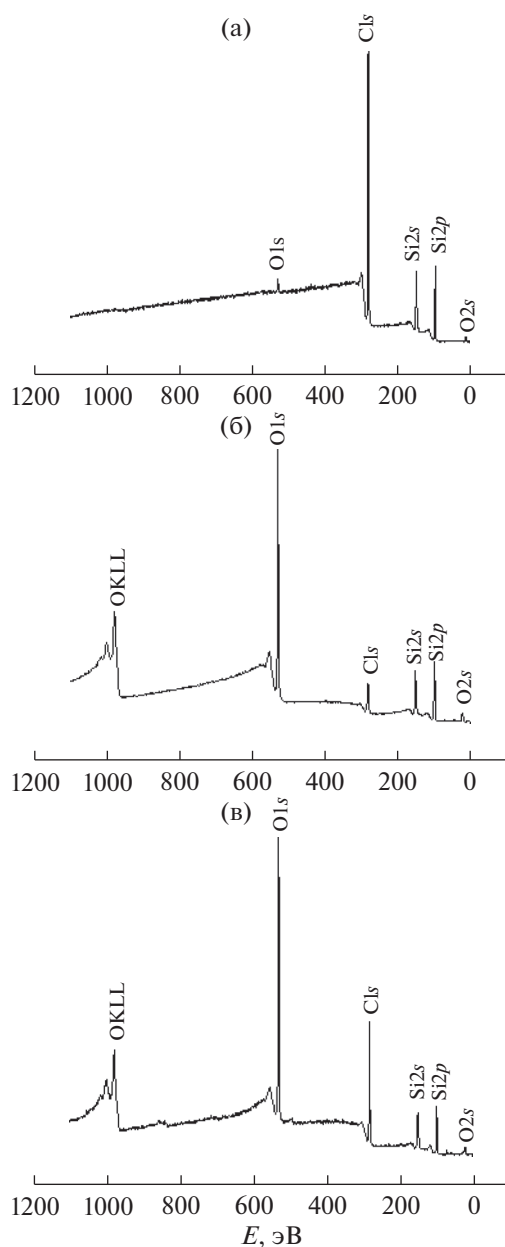


Рис. 3. Обзорные спектры пленок ПВТМС до (а) и после обработки в разряде постоянного тока в течение 30 с на аноде (б) и катоде (в).

спектрам. Видно, что химический состав исходной поверхности соответствует формуле ПВТМС с малой атомной концентрацией кислорода, однако после модифицирования происходят кардинальные изменения. Прежде всего, наблюдается появление высоких атомных концентраций кислорода, равных (при обработке на катоде) или превышающих (при обработке на аноде) концентрацию углерода, при этом отношение концентраций углерода и кремния (C/Si) снижается в 2 раза при обработке на катоде и более чем в 3 раза при обработке на аноде. Понимание природы

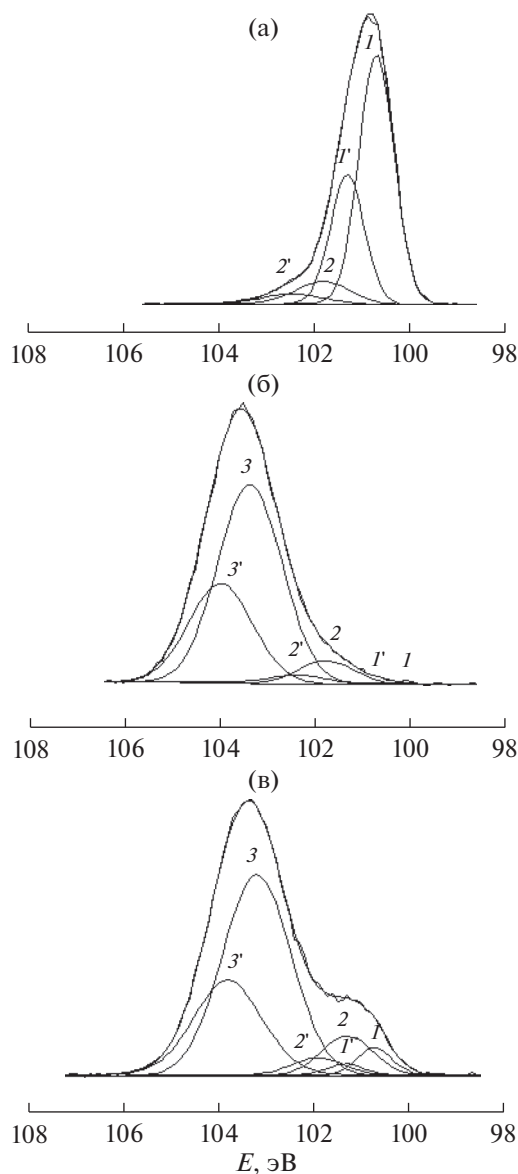


Рис. 4. Спектры $\text{Si}2p$ пленок ПВТМС до (а) и после обработки в плазме в течение 30 с на аноде (б) и катоде (в). Пики 1, 2 и 3 – $\text{Si}2p_{3/2}$; пики 1', 2' и 3' – $\text{Si}2p_{1/2}$.

этих изменений дает анализ спектров высокого разрешения кремния $\text{Si}2p$ (рис. 4).

В исходном ПВТМС спектр $\text{Si}2p$ представлен дублетом $2p_{3/2}-2p_{1/2}$ (1–1' на рис. 4а), энергия связи которого ($E = 100.5$ эВ) соответствует координации атомов кремния тремя группами CH_3 и одной группой CH_2 в структурной формуле полимера [12]. Доля мало интенсивного дублета 2–2' ($E = 101.8$ эВ) от связи Si–O не превышает 10%, что соответствует найденной концентрации кислорода (1.8 ат. %).

В образцах после модифицирования максимум спектра $\text{Si}2p$ сместился в область более высоких энергий. Энергия связи основного дуб-

Таблица 2. Атомные концентрации элементов на поверхности пленок ПВТМС до и после обработки в плазме на аноде и катоде ($I = 50$ мА, $p = 20$ Па, $t = 30$ с)

Образец	Концентрации, ат %				C/Si	O/Si	O/C
	C	O	Si	N			
Исходный	83.0	1.7	15.3	—	5.4	0.1	0.02
Обработан на аноде	30.4	49.3	19.9	0.4	1.5	2.5	1.6
Обработан на катоде	42.8	40.5	16.4	0.3	2.6	2.5	1.0

лета $3-3'$ составляет 103.5 эВ, что соответствует тетрагональной координации атомов кремния атомами кислорода. В образце, обработанном на катоде (рис. 4в), можно различить мало интенсивные дублеты $1-1'$ от ПВТМС (~6%) и $2-2'$ (~12%), характерные для частично окисленного кремния. В образце, модифицированном на аноде (рис. 4б), доля этих дублетов значительно меньше: дублет $1-1'$ практически не различим ($\leq 1\%$), а доля дублета $2-2'$ менее 5%.

В спектре C1s исходного образца ПВТМС (рис. 5а) представлен один пик, энергия связи которого $E = 284.4$ эВ соответствует химической связи групп CH_3 и CH_2 с атомом кремния в структурной формуле полимера [12]. В модифицированных образцах (рис. 5 б, в) спектр C1s уширен и хорошо различимы пики от функциональных групп $\text{C}-\text{OH}$ — пик 2 ($E = 286.3$ эВ) и COOH — пик 3 ($E = 288.9$ эВ). Доля пиков 2 и 3 составляет от 15 до 20%, что приводит к увеличению общей концентрации кислорода и увеличению отношения O/Si. Практически полное превращение связей Si—C в связи Si—O и существенное уменьшение содержания атомов углерода в результате модификации позволяет предположить, что атомы углерода триметилсилильного фрагмента, по-видимому, были удалены за счет деструкции в плазме в составе летучих продуктов, тогда как атомы углерода основной цепи, в основном, остались в модифицированном слое; часть из них прореагировала с образованием кислородсодержащих функциональных групп.

Таким образом, можно полагать что в результате воздействия плазмы поверхностный слой ПВТМС — это композиционный материал, содержащий дисперсные частицы SiO_2 , распределенные в модифицированной полимерной фазе, в составе которой представлено значительное количество кислородсодержащих групп CH_2-OH , $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}(\text{O})\text{OH}$.

Наиболее существенные различия между образцами, обработанными на аноде и катоде, заключаются в величине отношения O/C, которое составляет 1.6 на аноде и 1.0 на катоде (табл. 2) и в количестве полностью окисленного кремния,

определенного по спектрам $\text{Si}2p$ — 95% на аноде и 80% на катоде. Полученные данные свидетельствуют, что эффективность окисления при модифицировании полимера в разряде постоянного тока при обработке на аноде существенно выше, чем при обработке на катоде.

Методом АСМ были проведены исследования изменения морфологии поверхности пленок ПВТМС, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде. Полученные данные представлены на рис. 6 и в Табл. 3 (пленки обработаны на аноде и катоде при $p = 20$ пА, $I = 50$ мА, $t = 30$ с). Видно, что воздействие плазмы приводит к заметному увеличению шероховатости поверхности полимера, а значения R_a и R_{ms} в существенно большей степени возрастают после обработки пленок на катоде.

Ранее нами было показано, что модифицирование пленок полиэтилентерефталата и полипиромеллитимида в разряде постоянного тока приводит к существенной гидрофилизации поверхности изначально гидрофобных полимеров [15, 16]. Воздействие плазмы (рабочий газ—воздух) вызывает значительное увеличение на поверхности полимеров концентрации кислородсодержащих групп и заметные изменения морфологии — увеличение шероховатости поверхности. Следует отметить, что для указанных полимеров увеличение R_a и R_{ms} в большей степени наблюдалось при обработке пленок на катоде, аналогичные данные были получены нами и при модифицировании

Таблица 3. Величины средней (R_a) и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) исходной и модифицированной в разряде постоянного тока на аноде и катоде пленок ПВТМС ($I = 50$ мА, $p = 20$ Па, $t = 30$ с)

Образец	Время обработки, с	R_a , нм	R_{ms} , нм
Исходный		0.18	0.23
Обработан на аноде	30	0.8	1.44
Обработан на катоде	30	2.1	2.7

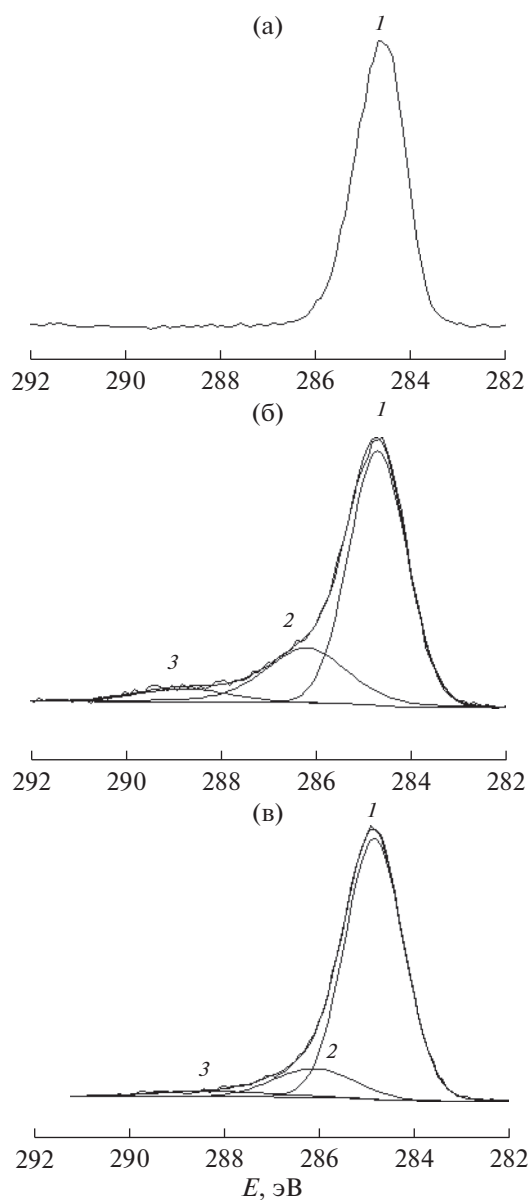


Рис. 5. Спектры $C1s$ пленок ПВТМС до (а) и после обработки в плазме в течение 30 с на аноде (б) и катоде (в).

пленок ПВТМС. Этот факт может быть связан, по-видимому, с различной природой и эффективностью действия активных частиц — электронов и ионов, воздействующих на полимеры на аноде и катоде. Вероятно, воздействие электронов вызывает в большей степени образование кислородсодержащих групп на поверхности пленок, тогда как воздействие ионов за счет процессов травления приводит к большим изменениям морфологии.

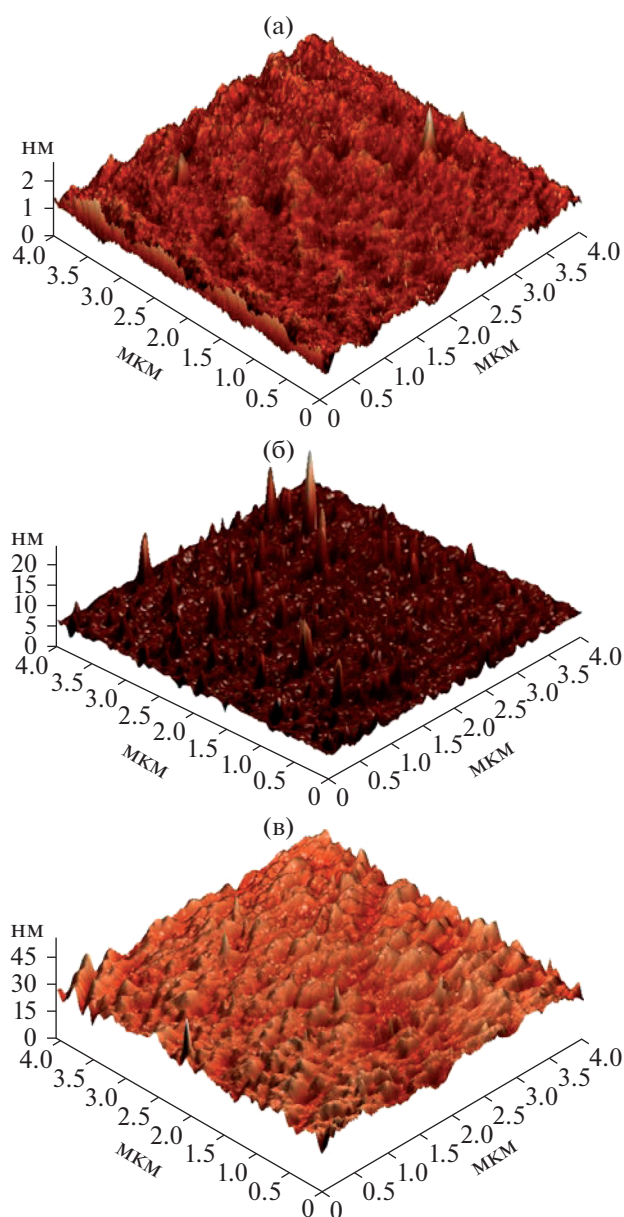


Рис. 6. 3D изображения поверхности исходной (а) и обработанных в плазме в течение 30 с на аноде (б) и катоде (в) пленок ПВТМС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя полученные результаты, можно заключить, что модифицирование пленок ПВТМС под воздействием разряда постоянного тока на аноде и катоде приводит к значительной гидрофиллизации поверхности, сохраняющейся в течение длительного времени. Полученный эффект связан с существенными изменениями химического состава и морфологии поверхности пленок, исследованными с помощью методов РФЭС и АСМ. Следует отметить, что химический состав поверхностного слоя пленки, модифицированной на

аноде, соответствует, в основном, тетрагональной координации атомов кремния атомами кислорода, т.е., по-видимому, близок к SiO_2 , а увеличение шероховатости выражено в меньшей степени. Для пленки, модифицированной на катоде, изменение химического состава наблюдалось в меньшей степени, тогда как увеличение шероховатости было более заметным. Такое различие при практически одинаковой степени гидрофиллизации поверхности полимера указывает на разный вклад электронов и ионов, генерированных в плазме, в механизм процесса модифицирования.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № 0086-2019-0007 и РФФИ (грант № 20-08-00655). Исследования методом РФЭС проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Материаловедение и металлургия” НИТУ МИСиС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-Containing Polymers* / Yampolskii Y., Finkelshtein E. Eds. John Wiley & Sons Ltd. 2017. 420 p.
2. *Nanostructured Polymer Membranes* / Visakh P.M., Nazarenko O. Eds. Scri-vener Publishing LLC. 2016. V. 2. Ch. 3. P. 89.
3. Volkov A.V., Tsarkov S.E., Gilman A.B., Khotimsky V.S., Roldughin V.I., Volkov V.V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2015. V. 222. P. 716.
4. Elkina I.B., Gilman A.B., Ugrozov V.V., Volkov V.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 8856.
5. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы*, Вводный том IV / Под ред. Фортова В.Е., 2000. М: Наука. С. 393.
6. *Modification of Polymer Properties* / C.F. Jasso-Gastinel, J.M. Kenny Eds., 2017. William Andrew. 232p.
7. *Plasma Science and Technology – Progress in Physical States and Chemical Reactions* / Ed. by Mieno T. 2016. InTech, 574 p.
8. Ямпольский Ю.П., Белов Н.А., Алентьев А.Ю. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 4. С. 387.
9. Сырцова Д.А., Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Кузнецов А.А., Тепляков В.В. // Известия Академии наук. Сер. Химич. 2020. Т. 69. № 4. С. 819.
10. Demina T., Zaytseva-Zotova D., Yablokov M., Gilman A., Akopova T., Markvicheva E., Zelenetskii A. // Surf. Coat. Techn. 2012. V. 207. P. 508.
11. Wu S. Polymer Interfaces and Adhesion. N.Y.: Marcel Dekker. 1982. P. 152.
12. Toth A., Bertoti I., Marletta G., Ferenczy G.G., Mohai M. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 1996. V. 116 B. P. 299.
13. Wei Y-S., Liu W-Y., Wu H-M., Chen K-S., Cech V. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 189. P. 183.
14. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Гайдар А.И., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 1. С. 74.
15. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Гатин А.К., Гайдар А.И., Куркин Т.С., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 1. С. 64.
16. Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Кечекьян А.С., Караханян М.А., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 4. С. 310.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ПЛАЗМОХИМИЯ

УДК 541.645:537

ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ В УЗКОЙ ПОЛОСТИ
В РАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ ОКТАФТОРЦИКЛОБУТАНА

© 2021 г. Е. М. Толстомятов^а, П. Н. Гракович^а, Л. Ф. Иванов^а,
В. А. Шелестова^а, *, В. А. Стратанович^а

^аГосударственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем
имени В.А. Белого НАН Беларуси», ул. Кирова 32а, Гомель, 246050 Беларусь

*E-mail: sheles_v@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2021 г.

После доработки 05.05.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

DOI: 10.31857/S0023119321050119

Одной из важных задач технологии обработки поверхностей плазменными методами является модифицирование объектов сложной формы, содержащих скрытые от прямого доступа модификатора участки поверхности. Известно использование газообразных фторорганических соединений для плазмохимической обработки волокнистых углеродных наполнителей с целью улучшения адгезионного взаимодействия со связующим [1]. Однако механизм и результаты воздействия плазмы фторсодержащих газов на поверхность волокнистых углеродных материалов, которые представляют собой пористые электропроводящие системы, изучен недостаточно. Одной из актуальных задач является повышение эффективности обработки внутренних поверхностей волокнисто-пористых материалов.

Теоретические основы обработки труднодоступных поверхностей применительно к синтезу на них тонкослойных покрытий из газовой фазы первоначально разрабатывались в [2–5]. Теоретические выводы получили подтверждения в экспериментах с синтезом поли-*n*-ксилилена [2, 3, 6–9].

Целью настоящей работы является выяснение основных зависимостей формирования полимерных покрытий на труднодоступных для газообразных сред поверхностях в узкой полости при осаждении из тлеющего разряда в среде октафторциклобутана (C₄F₈-цикл., ОФЦБ).

Эксперименты по изучению воздействия на полуоткрытые поверхности плазмы ОФЦБ, в том числе, с малыми добавками атмосферных газов, проводились в цилиндрической камере с плоскопараллельными электродами.

Изучалась неоднородность толщины покрытия, синтезируемого из продуктов плазмолиза ОФЦБ на поверхностях датчиков, помещенных в

узкую полость в условиях отсутствия прямого воздействия плазмы. Активируемые в плазме продукты могли поступать в полость только с одной стороны. Размеры полости, образованной двумя полированными пластинами, закрепленными параллельно с зазором в 3 мм, составляли 125 × 84 мм. Одна из боковых сторон полости открыта наружу, а три других заглушены и загерметизированы для исключения неконтролируемого проникновения компонентов плазмы. Внутри полости были размещены кварцевые резонаторы с открытым дисковым кристаллом диаметром 8 мм, служащие датчиками осаждения покрытия или травления. Датчики помещались двумя рядами вдоль обоих бортиков (боковых стенок полости): вблизи открытой стороны, в середине зазора и вблизи заглушенного конца на расстояниях 12, 56 и 106 мм от открытой стороны зазора. Схема макета полости с установленными датчиками приведена на рис. 1.

Измерения резонансной частоты резонаторов производилось частотомером ЧЗ-34 с использованием транзисторного генератора, в котором резонаторы служили частотно-задающими элементами. Измерения частоты производились после выдержки на воздухе при фиксированной температуре (как правило, 20°C). Расчетным параметром являлось изменение частоты датчика в результате плазменной обработки.

Описанная модельная сборка узкой полости помещалась в пространство между двумя плоскими электродами диаметром 210 мм на соединенный с корпусом вакуумной установки электрод. Второй (потенциальный) электрод устанавливался на расстоянии около 180 мм от заземленного электрода. Разряд создавался источником импульсного напряжения с частотой следования импульсов 40...60 кГц или высокочастотным ге-

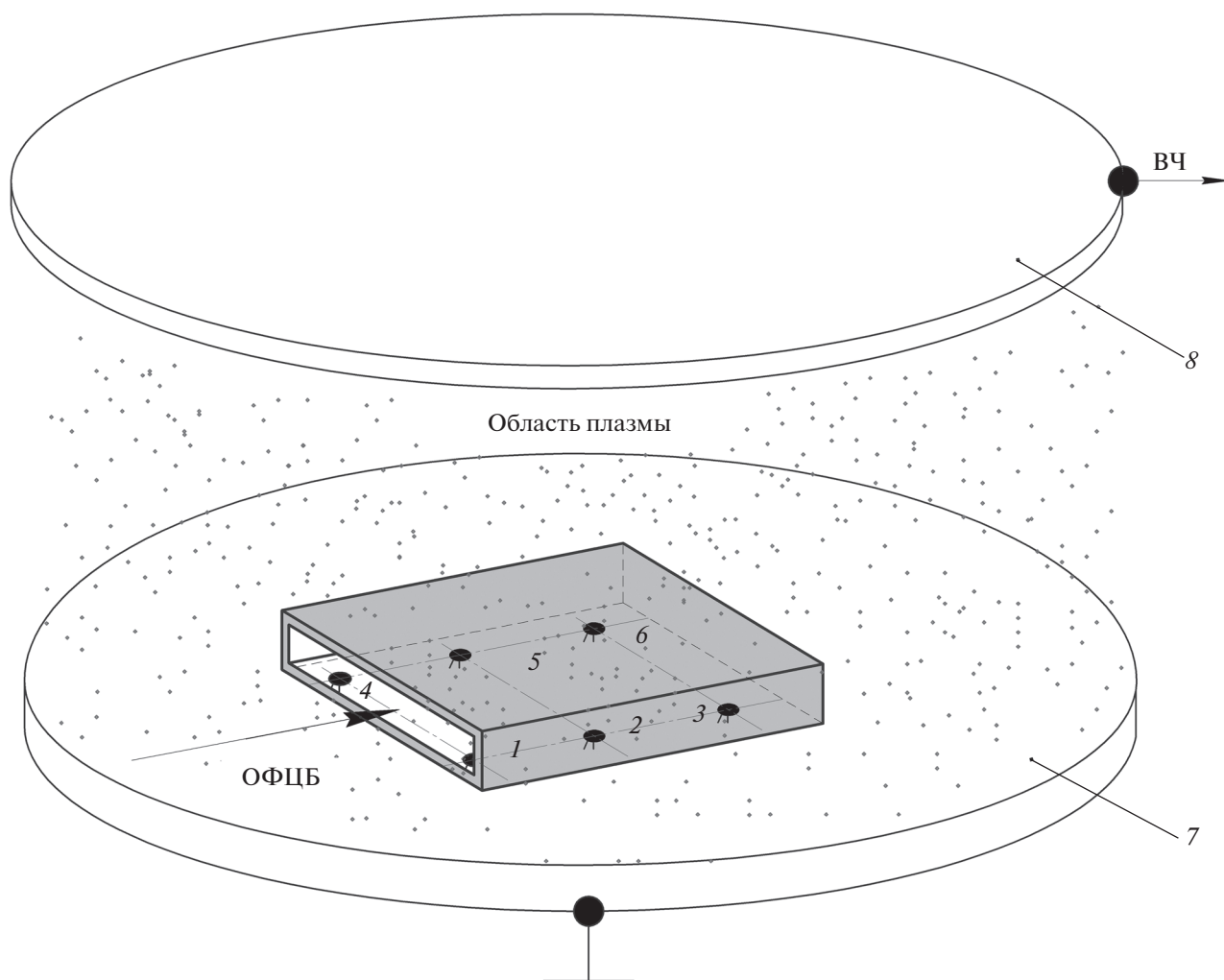


Рис. 1. Схема макета узкой полости в электродном пространстве: 1–6 – датчики, 7–8 – электроды.

нератором 40.68 МГц. В качестве контрольных мониторов процесса использованы датчики, размещенные на поверхности описанной сборки так, что они находились в зоне разряда.

Полученные по результатам отдельных экспериментов распределения толщины покрытий на датчиках, расположенных на разных расстояниях от устья полости, были нормализованы к толщине на датчиках, ближайших к устью, и результаты

Таблица 1. Толщина покрытия на датчиках в узкой полости в зависимости от расстояния от устья зазора

Расстояние от устья зазора, мм	Толщина покрытия, у.е.	
	без экранирования	экранирование
12	100	100
56	15.67	3.32
106	30.98	1.34

усреднены. В результате получено следующее распределение (табл. 1).

Для анализа данных обратимся к теоретическому распределению толщины δ/δ_0 для активно-го прекурсора в режиме молекулярного течения газа в длинном зазоре, которое имеет вид

$$\frac{\delta}{\delta_0} = \begin{cases} \left[1 + \frac{n-1}{4\sqrt{n+1}} \sqrt{\frac{9\pi RT}{2\mu}} \sqrt{k P_0^{n-1} \frac{B}{S} x} \right]^{\frac{2n}{n-1}}, & n \neq 1 \\ \exp \left[-4 \sqrt{\frac{9\pi RT}{128\mu}} \sqrt{k \frac{B}{S} x} \right], & n = 1 \end{cases} \quad (1)$$

где n – порядок реакции полимеризации; k – константа скорости осаждения покрытия; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; μ – молекулярная масса активированного газа-прекурсора; S – площадь поперечного сечения зазора; B – периметр поперечного сечения зазора.

Очевидно, что даже в самом благоприятном случае формула (1) предсказывает значительно более крутое падение толщины покрытия по мере увеличения расстояния от устья. При этом следует учесть также, что центры ближайших к устью датчиков находятся не в точке $x = 0$, и реальная толщина покрытия в этой точке значительно больше, чем в точке $x = 12$ мм, взятой за базовую. Для распределения, показанного в Табл. 1 для неэкранированной полости, неоднородность толщины покрытия $\delta_{\min}/\delta_0$, (называемая в англоязычной литературе как “step coverage”) составляет 15.6% (с учетом отсутствующих данных по точке $x = 0$ несколько хуже). Однако и в этом случае неоднородность толщины в полости можно считать очень хорошей, не укладывающейся в теоретическое описание формулой (1). При этом следует учесть, что на плоской поверхности, открытой в сторону зоны плазмы на входе в устье зазора, толщина покрытия на датчиках в 15 раз превышает толщину на ближайших датчиках в зазоре. Однако еще более несоответствующим теории является увеличение толщины покрытия у заглушенного конца зазора по сравнению с той, которая зарегистрирована в его середине. По-видимому, реальные условия нашего эксперимента не вполне соответствуют условиям применения теории. Среди возможных причин — наличие не одного, а нескольких реакционно-способных веществ, а также возникновение собственного разряда в полости макетной сборки. Очевидно, что в условиях горения основного разряда снаружи сборки напряженности ВЧ поля в последовательно включенной с ним полости может оказаться недостаточной для поджига самостоятельного разряда, однако возможно инициирование такового путем инжекции зарядов (электронов или ионов) в полость из зоны основной плазмы. При этом для поддержания разряда напряженности может быть вполне достаточно. При этом стабильность поджига и горения такого разряда должна зависеть от размеров макетной сборки в сравнении с размерами основного разрядного пространства.

Для проверки этой гипотезы вся сборка узкой полости была обернута фольгой. Образованный ею экран обеспечивал отсутствие ВЧ поля в полости. Результаты эксперимента с экранированной полостью приведены в Табл. 1.

В этих условиях результаты эксперимента качественно вполне согласуются с теоретическими закономерностями. Коэффициент неоднородности толщины покрытия $\delta_{\min}/\delta_0$ оказался равным 3.3%. С учетом сделанных выше замечаний коэффициент неоднородности толщины в пределах всей полости, включая поверхность непосредственно в устье, будет значительно ниже полученных 3.3%, поскольку толщина покрытий, синтезированных на датчиках, размещенных на поверхно-

сти экрана, превышает максимальное значение в полости приблизительно в 11 раз.

Таким образом, можно считать установленным, что в затененных от непосредственного воздействия факторов разряда полостях с диэлектрическими стенками в условиях наших экспериментов возникает внутриполостной разряд. В этих условиях формирование покрытий на стенках полости происходит не только и не столько за счет проникающих через устье зазора активных компонентов основной плазменной зоны. Основным источником активных компонентов являются локальные участки плазмы внутриполостного разряда. Диссоциирующим прекурсором при этом являются молекулы ОФЦБ, парциальная концентрация которых в основной плазме очень велика. Так, по данным [10], степень диссоциации молекул ОФЦБ при давлении 65 Па и мощности разряда 150 Вт составляет около 0.2 и круто снижается с повышением давления и снижением мощности разряда. В условиях нашего эксперимента давление составляло около 25 Па, а мощность — не более 30 Вт, следовательно, в полости преобладал ОФЦБ. Коэффициент “прилипания” молекул ОФЦБ пренебрежимо мал, следовательно, его концентрация по глубине зазора в соответствии с формулой (1) практически не изменяется. Поэтому в условиях внутриполостного разряда локальная концентрация диссоциированных активных радикалов и, следовательно, полимеризованного покрытия, будет зависеть, в основном от локальной интенсивности самого разряда, а не от транспортных свойств вещества и сопротивления полости газовому потоку.

Эффект этого разряда определяется тем, что исходное вещество в неактивированном состоянии (в нашем случае ОФЦБ) имеет высокую концентрацию и низкий коэффициент “прилипания”, что обеспечивает ему невысокую степень изменения концентрации по глубине полости. Активация его внутриполостным разрядом генерирует полимеризационно-способные бирадикалы, которые формируют покрытия вблизи места возникновения.

В настоящее время неизвестно, как влияет толщина зазора на возможность зажигания разряда и его интенсивность, а также на какое количество собранных в каскад полостей способен распространяться внутриполостной разряд. То, что эти факторы должны оказывать влияние, указывают некоторые данные из проведенных экспериментов.

Технологические применения рассмотренного эффекта внутриполостного разряда просматриваются для обработки пористых и многослойных диэлектрических материалов в плазме импульсных и ВЧ разрядов. При этом вклад этого эффекта будет зависеть, соответственно, от параметров импульсов и частоты источника тока. Однако при обработке пористых сред с электропроводящими стен-

ками (в частности, углеволокнистых материалов) эти эффекты действовать не будут из-за экранирования электрических полей в порах и промежутках между волокнами.

Таким образом, в данной работе обнаружена аномальность распределения толщины покрытий, полимеризованных на стенках полости с односторонне-открытым входом, при горении импульсного или высокочастотного электрического разряда с плоскопараллельными электродами в октафторциклобутане. Установлено, что обнаруженный эффект обусловлен воздействием внутриволостного разряда, инициированного в полости с диэлектрическими стенками инжектированными из основного электрического разряда заряженными частицами плазмы, при этом внутриволостной разряд поддерживается электрическим ВЧ полем с емкостной связью с основным разрядом. Электрическое экранирование стенок полости исключает внутриволостной разряд и приводит к формированию покрытий на ее стенках только за счет проникновения активных компонентов внешней плазмы через открытое устье полости. При этом распределение толщины формируемого покрытия по расстоянию от устья подчиняется известной закономерности, описываемой приведенной выше формулой, и определяется параметрами процесса полимеризации и газодинамическим сопротивлением полости газовому потоку. При экранировании полости неоднородность толщины покрытия существенно возрастает.

Установленные закономерности применимы к технологическим процессам плазменной обработки пористых и волокнистых диэлектрических материалов и показывают возможность повышения однородности обработки их внутренних поверхностей. Для повышения эффективности обработки

внутренних поверхностей электропроводящих волоконисто-пористых материалов необходимо применять иные методы оптимизации.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках ГПНИ "Полимерные материалы и технологии", задание 6.67.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Н.П. Глазырину за содействие в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shelestova V.A., Grakovich P.N., Zhandarov S.F.* // Composite Interfaces. 2011. V. 18. P. 419.
2. *Broer D.J., Luijks W.* // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. P. 2415.
3. *Tolstopyatov E.M.* // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2002. V. 35. № 13. P. 1516.
4. *Tolstopyatov E.M., Yang S.H., Kim M.C.* // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2002. V. 35. № 21. P. 2723.
5. *Grytsenko K.P., Tolstopyatov E.M.* // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 180-181. P. 450.
6. *Chen H.-Y., Elkasabi Y., Lahann J.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 1. P. 374.
7. http://deepblue.lib.umich.edu/bitstream/2027.42/63659/1/elkasabi_1.pdf
8. *Flueckiger J., Bazargan V., Stoeber B., Cheung K.C.* // Sensors and Actuators B. 2011. V. 160. P. 864.
9. *Elkasabi Y., Ross A.M., Oh J., Hoepfner M.P., Fogler H.S., Lahann J., Krebsbach P.H.* // Chem. Vap. Deposition. 2014. V. 20. P. 23.
10. *Shu-Xia Zhao, Yu-Ru Zhang, Fei Gao, You-Nian Wang, Annemie Bogaerts* // J. App. Phys. 2015. V. 117. 243303.