

СОДЕРЖАНИЕ

Том 56, номер 4, 2022 г.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Статистическая термодинамика и кинетика поликонденсации.
I. Ансамбли со случайно расположенными связями между мономерами

В. А. Бендерский, Е. И. Кац, И. П. Ким

255

ФОТОНИКА

Компьютерное моделирование транспорта электронного возбуждения
в плотноупакованных ансамблях коллоидных квантовых точек
селенида кадмия

А. В. Невидимов

269

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Влияние режимов облучения и пострадиационного хранения
на адгезию полиолефинов

*А. В. Блуденко, А. В. Пономарев, Е. М. Холодкова,
Д. Н. Хусяинова, А. В. Шапагин*

278

Ионная имплантация диазохинонноволачного фоторезиста

Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич, В. С. Просолович

284

Радиационно-инициированное дегалогенирование 1-фтор-2-метоксиэтана
в водном растворе

В. С. Кособуцкий, О. В. Тугай, Р. Л. Свердлов, С. Д. Бринкевич

293

ПЛАЗМОХИМИЯ

Контактные свойства пленок политетрафторэтилена, модифицированных
в нетермической плазме тлеющего разряда атмосферного давления в аргоне

Б. Б. Балданов

296

Прямое окисление бензола в фенол в реакторе с барьерным разрядом

А. Н. Очередько, С. В. Кудряшов, А. Ю. Рябов, А. В. Лещик

300

Влияние геометрии и материалов плазмохимического реактора
на превращение пропилена в присутствии воды

А. Ю. Рябов, С. В. Кудряшов, Т. В. Петренко

305

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПЛАЗМОХИМИИ

Влияние плазменной обработки на смачиваемость поверхности
семян пшеницы

Б. Б. Балданов, Ц. В. Ранжуров

310

УДК 544.77.051

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ. I. АНСАМБЛИ СО СЛУЧАЙНО РАСПОЛОЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ МЕЖДУ МОНОМЕРАМИ

© 2022 г. В. А. Бендерский^а, *, Е. И. Кац^б, И. П. Ким^а^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия^бИнститут Теоретической Физики им. Л.Д. Ландау РАН, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 04.03.2022 г.

Принята к публикации 05.03.2022 г.

Поликонденсация (ПК) представлена как процесс необратимого роста во времени t числа случайно расположенных связей $B(t)$ с одинаковой энергией E_0 в ансамбле из M мономеров при $t = 0$. Показано, что MB -ансамбли изоморфны классам группы перестановок, составленным из n -меров, являясь их неприводимыми представлениями с фиксированными M и BE_0 . Представление MB -ансамблей, как собственных состояний, позволяет найти число элементов в них $S_M(B) = \binom{M-1}{B}$ и их

ММР $nP_{MB}(n) = \binom{M-n-1}{M-B-2}$. Распределения включают растущую ($B \ll M/2$) и падающую ($M-B \ll M/2$) ветви детерминированных переходов $\Delta B = 1$, разделенных областью стохастичности, вызванной перемешиванием элементов различных классов.

Ключевые слова: термодинамический предел, микроканонический ансамбль, группа перестановок, изоморфизм, сети реакций, перемешивание

DOI: 10.31857/S0023119322040040

I. ВВЕДЕНИЕ

За 80 лет после пионерских работ Флори и Стокмайера [1–3], положивших начало теоретическому изучению полимеров, в этой области опубликовано огромное многообразие исследований, выполненных различными методами. Перечислим основные из них: 1) статистическая термодинамика [1, 2], 2) химическая кинетика, основанная как на детерминированных уравнениях Смолуховского (УС) для концентраций [3], так и стохастических уравнениях Фоккера–Планка и Ланжевена [4–8], 3) теория фракталов [9–13], 4) общая теория наноразмерных систем, в которых флуктуации одного порядка со средними [10–13], и 5) теории сетей, состоящих из перемешивающихся каналов реакций между объектами [13, 14], относящихся к общей теории разветвленных цепных процессов [15–17]. Внутри некоторых областей возникли самостоятельные направления, не связанные с первоначальным рассмотрением задачи о полимерах и скорее относящиеся к общей теории неупоря-

доченных конденсированных сред, в том числе наноструктур. Например, в направлении 1), благодаря компьютерным методам Монте-Карло, подробно изучены переходы золя в гель в конечных системах и условия образования “рыхлого” геля, предшествующего образованию плотного [18–23]. В направлении 2) появилась теория особых (ударно-волновых) решений УС, справедливых в постгелевой области (времен, больших гель-точки) [24–31]. Последовательное применение статистической термодинамики к полимеризующимся системам [32–36] показало, что собственными состояниями такой системы являются не индивидуальные полимеры, а их ансамбли с зависящими от степени превращения и времени молекулярно-массовым распределением. Применение теории протекания по фракталам [14, 16, 34] позволило найти соотношения самоподобия и установить справедливость универсальных размерных соотношений между концентрациями и временем в критической области золь-гель перехода.

Цели и методы этих исследований, как и их результаты, зачастую не сопоставляются друг с другом, хотя многие из исходных задач [1–3] остаются до сих пор не решенными [37, 38]. Среди них, в первую очередь, следует назвать практически важные задачи поиска полимерных материалов нового поколения с управляемой наноразмерной архитектурой [39–42]. Малоизученной остается справедливость гипотез Флори и их применимость к ансамблям с конечным числом мономеров [32–36].

Отличие открытых систем (с бесконечным начальным числом мономеров) от конечных состоит в том, что в последних масса сохраняется при всех t , тогда как в первых масса постоянна только в “догелевой” области $t \leq t_c$, а в конечный момент времени (в критической точке $t = t_c$) возникает особое решение, не зависящее от начальных условий и определяемое квазистационарным потоком (7). Это новое решение описывает рост массы геля, благодаря которому относительная масса золя уменьшается при $t > t_c$ [30, 31]. В конечных ансамблях начальная масса мономеров постепенно переходит в n -меры с растущей длиной и изменяющейся шириной распределения. Процесс заканчивается образованием M -мера, в который собираются все мономеры. Очевидно, что в открытых и достаточно больших конечных системах кинетика роста n -меров с промежуточной длиной приблизительно одинакова при $t \leq t_c$, различна в пост-гелевой области и вновь совпадает в термодинамическом пределе

$$t = \infty, \quad M = \infty, \quad (1)$$

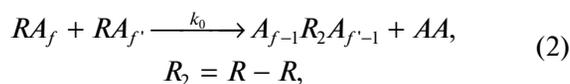
где образуется одно и то же конечное состояние. Если в открытых системах состав золя остается приблизительно таким же, как и в геле-точке, то в конечных системах распределение n -меров в пост-гелевой области продолжает изменяться, благодаря бимолекулярным реакциям между партнерами с увеличивающейся длиной цепи. Гипотезы Флори относятся к открытым ансамблям и не описывают распределение n -меров в обеих фазах конечных систем при $t > t_c$. Единственная характеристика геля, рассматриваемая в [1–3], – его относительная масса, которая ничего не говорит о распределении n -меров, хотя именно это распределение определяет локальную структуру полимеров. Это утверждение подтверждает не только образование рыхлых гелей, как промежуточных состояний между золем и плотным гелем, но и поликонденсация кремнийорганических мономеров, приводящая к образованию продуктов, содержащих кристаллоподобные наноразмерные фрагменты, встроенные в случайно разветвленные цепи [43–48]. Один из возможных механизмов обусловлен уменьшением константы скорости бимолекулярной реакции между n -мерами с ростом длины цепи [47, 48], что противоречит гипотезам Флори.

Цель настоящей статьи – последовательный анализ пост-гелевой области в конечных системах. В последующих разделах рассмотрены следующие вопросы. Второй раздел является кратким обзором гипотез Флори и их связи с кинетическими уравнениями в открытых ансамблях. В третьем разделе эти результаты сравниваются с решениями кинетических уравнений в конечных ансамблях. Раздел заканчивается рассмотрением конечных ансамблей в термодинамическом пределе. В четвертом разделе показано, что изоморфизм микроканонических ансамблей n -меров с классами групп перестановок позволяет найти простые аналитические зависимости молекулярно-массового распределения от числа мономеров и числа связей и рассмотрена промежуточная область между начальным ростом коротких цепей и переходом конечных систем к пределу (1), когда образуются n -меры с $n \approx M$. Выводы собраны в пятом разделе.

II. ГИПОТЕЗЫ ФЛОРИ: АНСАМБЛИ С БЕСКОНЕЧНЫМ ЧИСЛОМ МОНОМЕРОВ

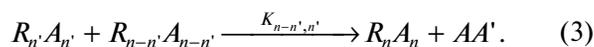
Общий метод расчета равновесной функции распределения полимеров по длине цепи основан на постулатах статистической термодинамики и гипотезах Флори–Стокмайера [1–3], упрощенно описывающих поликонденсацию (ПК), как процесс образования случайно расположенных химических связей между звеньями. Гипотезы состоят в следующем.

(I) Каждый мономер содержит одно звено цепи R и $f \geq 3$ одинаковых функциональных групп A . (II) Химическая связь между двумя звеньями образуется в результате бимолекулярной реакции между функциональными группами различных мономеров



где AA – не входящий в состав цепи низкомолекулярный продукт, R_2 -димер.

(III) Каждое звено способно образовать f -связей, так что при $f = 3, 4, \dots$ образуются линейный n -мер (из двух концевых и $(n - 2)$ внутренних звеньев с одной и двумя связями) и разветвленные цепи с двойными и тройными узлами соответственно. (IV) Полимер R_n из n -звеньев (n -мер) образуется в результате последовательности $(n - 1)$ бимолекулярной реакции, совокупность которых суммирует все возможные равновероятные пути образования n -мера



Согласно закону действующих масс, константа скорости роста цепи (3) $K_{n-n',n'}$ пропорциональна константе скорости “элементарной” реакции (2), k_0 , умноженной на произведение стехиометрических коэффициентов, равных числу функциональных групп в партнерах

$$K_{n-n',n'} = ((f-2)n'+2)((f-2)(n-n')+2)k_0. \quad (4)$$

В (4) учтено, что число активных функциональных групп в реагентах равно их полному числу fn' и $f(n-n'-1)$ за вычетом $2(n'-1)$ и $2(n-n'-1)$ групп, истраченных ранее на образование связей в них самих. Гипотеза (IV) предполагает, что элементарная константа k_0 и энергии образующихся связей $R-R'$, E_0 , не зависят от f и n .

Система кинетических уравнений Смолуховского для бесконечного ансамбля, удовлетворяющая гипотезам Флори

$$dP_n/dt = 1/2 \sum_{n'=1}^{n-n'} K(n', n-n') P_{n'} P_{n-n'} - \sum_{n'=1}^{\infty} K(n, n+n') P_n P_{n+n'}, \quad (5)$$

решена Стокмайером [3], где $P_n(t)$ — зависящие от времени концентрации n -меров. Уравнение (5) описывает ПК, как последовательный рост числа связей $B(t)$. При $f \geq 3$ константы скорости растут с ростом длины цепи, так что в конечный момент времени, называемый геле-точкой t_c , возникает разрыв производных в решениях УС, приводящий при $t > t_c$ к уменьшению массы золя (первого момента распределения $M_1(t)$).

В [31] УС (5) переписаны в форме уравнений непрерывности входящих и выходящих массовых потоков для всех n -меров

$$\frac{d(nP(n,t))}{dt} = J_{n-1}(t) - J_n(t), \quad (6)$$

$$J_n(t) = \sum_{n'=1}^n \sum_{n''=n-n'+1}^{\infty} n' K(n', n'') P(n', t) P(n'', t),$$

где входящий поток учитывает, что n -мер образуется из всех n' - и n'' -меров, если $n'+n''=n$, а уходящий обусловлен рекомбинацией n -мера со всеми n' -мерами ($n' \geq 1$) с образованием более длинной цепи ($n+n'$). Уменьшение массы золя рассматривается как поток в гель, т.е. в бесконечный N -мер.

Для конечных ансамблей решение системы уравнений (5) определяется двумя граничными условиями: начальной концентрацией мономеров, которая в дальнейшем предполагается заданной, и выходящим из ансамбля потоком. В зависимости от этого потока концентрации образую-

щихся полимеров могут быть равновесными и/или квазистационарными. Если выходящий поток равен нулю, решение кинетических уравнений определяет совокупность равновесных состояний \bar{P}_n , при которых все производные равны нулю в один и тот же момент времени $t = t^*$

$$dP_n/dt|_{t=t^*} = 0, \quad P_n(t^*) = \bar{P}_n = \Omega_n \bar{P}_1^n, \quad (7)$$

где Ω_n — сумма состояний, связанная со свободной энергией Гиббса ΔG_n для n -мера

$$\Omega_n = \exp(-\Delta G_n/k_B T), \quad (8)$$

причем в единственном начальном состоянии $P_1(0) = 1$, $\Omega_1 = 1$. В равновесных состояниях все n -меры находятся в условиях детального баланса потоков (6). Поскольку n -меры ($1 < n < M$) являются промежуточными состояниями параллельно-последовательных реакций, образующих сеть ПК, все эти состояния равновесны. Таким образом, конечные ансамбли в отсутствие входящих и выходящих потоков приходят к термодинамическому равновесию (1). Для конечных равновесных ансамблей масса мономеров сохраняется в течение всего процесса роста цепи. Если потоки не равны нулю, но для всех n -меров равны одному и тому же постоянному значению

$$J_n = J, \quad 1 \leq n \leq M, \quad P_n(J) = \tilde{P}_n, \quad (9)$$

образуется ансамбль квазистационарных состояний, когда концентрации зависят от J , как единственного параметра. Следует подчеркнуть, что понятие квазистационарных состояний одинаково применимо как к обратимым реакциям при наличии фрагментации, так и к необратимым реакциям в ее отсутствие, поскольку начальное число мономеров не сохраняется, уменьшаясь выходящим потоком $J \neq 0$.

Выходящий поток включает сумму потоков из всех равновесных состояний, когда продуктом являются n -меры с длиной цепи $n > M$. Максимальный поток равен сумме выходящих потоков из всех состояний $1 \leq n \leq M$

$$J_{\max} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{n'=1}^n K_{M-n+n',n'} P_{M-n+n'} P_{n'}. \quad (10)$$

Отметим, что определение квазистационарных состояний в теории ПК [31] отличается от традиционного для последовательности реакций в формальной химической кинетике, где условия (9) нет и производные (7) равны нулю в различные моменты времени, создавая при $J \neq 0$ волну последовательного превращения промежуточных состояний с различным распределением [47, 48]. Постоянство потока, не зависящее от времени и длины цепи, является дополнительной гипотезой Флори (V), которая определяет состав золя при

образовании геля и квазистационарные концентрации n -меров, меньшие равновесных

$$\tilde{P}_n = \bar{P}_n \left(1 - \frac{J_n}{J_{\max}} \right). \quad (11)$$

Принципиальное отличие открытых систем от конечных состоит в том, что в последних масса сохраняется при всех t , тогда как в первых масса постоянна только в “догелевой” области $t \leq t_c$, а в критической точке $t = t_c$ возникает особое решение, не зависящее от начальных условий и определяемое потоком (6). Это новое решение описывает рост массы геля, благодаря которому масса золя уменьшается при $t > t_c$. В конечных ансамблях начальная масса мономеров постепенно переходит в n -меры с растущей длиной и изменяющейся шириной распределения. Процесс заканчивается образованием M -мера, в который собираются все мономеры. Очевидно, что в открытых и достаточно больших конечных системах кинетика роста n -меров с промежуточной длиной цепи приблизительно одинакова при $t \leq t_c$, различна в постгелевой области и вновь совпадает в термодинамическом пределе (1), когда образуется одно и то же конечное состояние. Если в открытых системах состав золя остается приблизительно таким же, как и в геле-точке, то в конечных системах распределение n -меров в постгелевой области продолжает расширяться, благодаря бимолекулярным реакциям между партнерами с увеличивающейся длиной. Таким образом, гипотезы Флори относятся к открытым ансамблям и не описывают распределение n -меров в обеих фазах при $t > t_c$. Единственная характеристика – относительная масса золя и геля, – ничего не говорит о распределении n -меров, хотя именно это распределение определяет локальную структуру полимеров. Это утверждение подтверждает образование рыхлого геля, как промежуточного состояния между золем и плотным гелем. Один из возможных механизмов этого явления обусловлен уменьшением константы скорости элементарной бимолекулярной реакции k_0 с ростом длины цепи, обусловленный изменением вязкости среды с ростом степени превращения [10, 39, 40].

Обобщения модели RA_f рассматривают мономеры с несколькими сортами функциональных групп типа $A_{f1}RB_{f2}$ [24, 27, 28]. Согласно гипотезе (III), константу скорости поликонденсации для таких мономеров можно представить квадратным трехчленом

$$K_{mn} = A + B(n + n') + Cnn', \quad (12)$$

и найти распределения при различных значениях параметров. При $A = 1, B = C = 0; A = 0, B = 1/2, C = 0$ и $A = B = 0, C = 1$ константа скорости (3) по-

стоянна, пропорциональна числу функциональных групп в партнерах и их произведению соответственно. Как показывает анализ кинетических уравнений [29–31], этими тремя случаями исчерпываются режимы цепных процессов поликонденсации от линейных цепей с монотонным ростом их длины во времени до нелинейных (взрывных) процессов, скорость которых неограниченно возрастает в конечный момент времени, вызывая фазовый переход из золя в гель.

III. КОНЕЧНЫЕ АНСАМБЛИ

При конечном числе мономеров M , между которыми случайно расположены B связей, образуется замкнутый ансамбль, состоящий из n -меров с длиной цепи от 1 до $N = M - B$, число которых изменяется от 1 (все мономеры объединены в один “гигантский” кластер) до M , когда ансамбль состоит из мономеров и связи отсутствуют. В [32–36] те же самые ансамбли обозначаются (MN) , мы предпочитаем характеризовать их числом мономеров и числом связей, как в теории протекания.

Уравнение для сумм состояний Ω_n следует из того, что оно, во-первых, равно концентрации n -мера P_n , умноженной на удвоенное число связей в n -мере, и, во-вторых, числу всех пар n' - и $(n - n')$ -меров, из которых его можно образовать. Равенство числа n -меров, полученных двумя способами, приводит к уравнению

$$2(n-1)P_n = \sum_{n'=1}^{n-1} \binom{n}{n'} K_{n-n',n'} P_{n-n'} P_{n'}, \quad (13)$$

$$\binom{n}{n'} = \frac{n!}{n'!(n-n')!}.$$

Суммируя в (13) P_n и nP_n , находим два уравнения в неотрицательных целых числах для нулевого и первого моментов функции распределения

$$M_0 = \sum_{n=1}^N P_n = N, \quad M_1 = \sum_{n=1}^N nP_n = M. \quad (14)$$

Первое из уравнений (14) определяет число n -меров ($n = 1, \dots, N$) в MB -ансамбле, а второе – число мономеров в их составе. Разность этих уравнений пропорциональна суммарному числу связей i , согласно гипотезе (IV), равна полной энергии всех связей в MN -ансамбле

$$\sum_{n'=1}^N E_0(n'-1)P_{n'} = BE_0. \quad (15)$$

Таким образом, (13)–(15) определяют совокупность двухпараметрических MB -ансамблей с постоянным числом n -меров и постоянной энергией связи. Подчеркнем, что MB -ансамбль является не индивидуальным n -мером с фиксированной дли-

ной цепи, а микроканоническим ансамблем, состоящим из n -меров с длиной цепи от 1 до N , в котором сумма состояний (8) определяется двумя уравнениями (14), а канонический ансамбль разделяется на микроканонические с фиксированными (собственными) значениями энергии.

Заменяв факториалы в (13) их асимптотиками по формуле Стирлинга ($v_n! \approx \sqrt{2\pi v_n} (v_n/e)^{v_n}$), введем множители Лагранжа

$$\beta = \frac{\partial}{\partial M} (\ln \Omega_{MN})_N, \quad \gamma = \frac{\partial}{\partial N} (\ln \Omega_{MN})_M, \quad (16)$$

максимальные значения которых

$$F_{MN}(\{v_n\}) = \ln(\Omega) - \gamma M - \beta M, \\ \left. \frac{\partial F_{MN}}{\partial v_n} \right|_{v_n=v_n^*} \approx \ln(P_n^*/n!) - \gamma - \beta N = 0, \quad (17)$$

определяют наиболее вероятные населенности состояний MB -ансамблей [13, 14, 32–35, 52]

$$v_n^* = \frac{P_n^*}{n!} \exp(-\gamma - \beta n). \quad (18)$$

Как непосредственно следует из (14) и (17), статистическая сумма для MB -ансамбля и ее производные пропорциональны моментам

$$Z_{MN} = \sum_{n=1}^N \frac{v_n}{n!} e^{-\beta n} = e^\gamma M, \\ \frac{\partial Z_{MN}^q}{\partial \beta^q} = (-1)^q \sum_{n=1}^N n^q \frac{v_n}{n!} e^{-\beta n} = (-1)^q e^\gamma \sum_{n=1}^N n^q v_n^*. \quad (19)$$

Распределение (19) было впервые получено в [1, 2] из термодинамических соображений (13) и в [3] из кинетических уравнений. Поскольку любая конечная группа порядка M изоморфна подгруппе группы перестановок того же порядка π_M [49], MB -ансамбли изоморфны классам циклических перестановок в N -циклах, связанных с нумерацией мономеров, между которыми образуются связи в элементах π_M . Поскольку перестановки мономеров внутри цикла создает один и тот же элемент, число элементов в классе связано с его циклической структурой. Если на перестановку группы π_N , содержащую циклы из $(1^{v_1} 2^{v_2} \dots m^{v_m})$ элементов, действуют все $N!$ перестановок, эта операция оставляет на месте все скобки, разделяющие циклы. Очевидно, что $v_1! v_2! \dots v_m!$ перестановок будут совпадать. Аналогичное совпадение получится для всех циклов с длиной от 1 до M , так что число элементов в классе равно

$$G(v_1, v_2, \dots, v_N; M) = \mathbf{v}! \left(\prod_{k=1}^N k^{v_k} \right)^{-1}, \quad (20)$$

где \mathbf{v} – полиномиальный вектор, составляющие которого равны числу элементов в цикле и, следовательно, числу n -меров в классе (18)

$$\mathbf{v}_N = N! \left(\prod_{n=1}^N v_n! \right)^{-1}. \quad (21)$$

Чтобы найти статистическую сумму канонического M -ансамбля, необходимо: (1) найти число конфигураций входящих в состав микроканонических MB -ансамблей и (2) найти молекулярно-массовые распределения n -меров в них. Поскольку микроканонический MB -ансамбль состоит из v_n n -меров (с длиной цепи n , образованной $(n-1)$ -связью), составляющие вектора (21), v_n удовлетворяют двум уравнениям (14), и канонический M -ансамбль состоит из такого же числа классов, что группа перестановок π_M .

$$S_M = \sum_{N=1}^M S_{MN} = S_{\pi_M}. \quad (22)$$

В MB -ансамбль, объединяющий все конфигурации с заданным числом связей, входит несколько классов группы перестановок

$$\Omega_n = \Omega(\{v_n\}, M, N) = \\ = \frac{M!}{v_1! v_2! \dots v_N!} \left(\frac{P_1}{1!} \right)^{v_1} \left(\frac{P_2}{2!} \right)^{v_2} \dots \left(\frac{P_N}{N!} \right)^{v_N}. \quad (23)$$

Комбинаторные тождества для биномиальных коэффициентов [50, 51]

$$\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} x^k (1-x)^k = 1, \\ \sum_{k=0}^n \frac{k}{n} \binom{n}{k} x^k (1-x)^k = x \\ \sum_{k=0}^n \frac{k^2}{n^2} \binom{n}{k} x^k (1-x)^k = (1-1/n)x^2 + x/n, \\ \sum_{k=0}^n \binom{k-x}{n-x} \binom{n}{k} x^k (1-x)^k = x(1-x)/n, \quad (24)$$

позволяют найти решение уравнений (14), подставляя в два первых тождества $x = 1/2$.

Непосредственное сравнение классов группы перестановок π_M с конфигурациями MB -ансамблей показывает, что их число совпадает при $M = 4-10$. Изоморфизм при всех M доказывается по индукции. Предполагая, что группы π_{MB} изоморфны составляющим MB -ансамблей, из тех же тождеств (24) следует, что изоморфизм сохраняется и при $M+1$. Поскольку для неотрицательных целых значений n , $\Gamma(n) = (n-1)!$, факториалы в биномиальных коэффициентах, как функции дискретной переменной n , можно заменить гам-

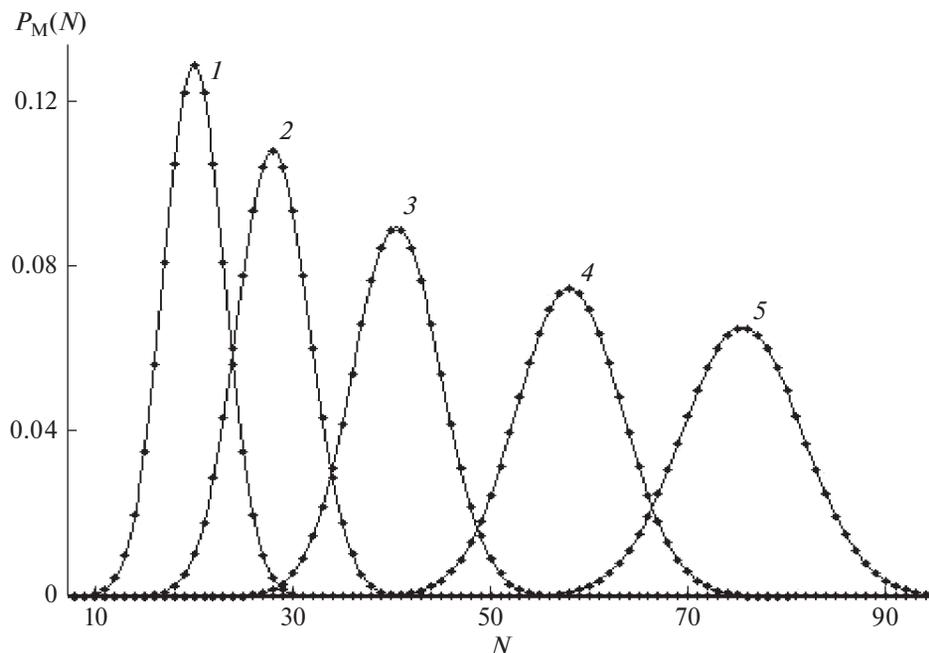


Рис. 1. Нормированное распределение по числу n -меров в микроканонических MB -ансамблях $N = M - B$ из числа мономеров $M = 39, 55, 80, 115, 150$ (кривые 1–5 соответственно).

ма-функциями непрерывной переменной X , такой, что в точках $X = N$ справедливо равенство

$$P_M(X) = \frac{\Gamma(M)}{\Gamma(N)\Gamma(M-N+1)}, \quad (25)$$

(25) имеет единственный максимум в интервале $[1, M]$

$$X_m = (M+1)/2, \quad \max P_M = P_M(X_m), \quad (26)$$

и является четной функцией отклонений от максимума

$$P_M(X_m(1-y)) = P_M(X_m(1+y)), \quad y = X/X_m, \quad (27)$$

что позволяет аппроксимировать ее гауссианом в приближении Стирлинга

$$P_M(X) \approx \sigma\sqrt{2\pi} \exp\left(-\frac{(X-X_m)^2}{\sigma^2}\right), \quad X_m \gg 1. \quad (28)$$

Нормированные распределения микроканонических MB -ансамблей

$$Q_M(B) = \frac{P_M(B)}{\sum_{B=0}^{M-1} P_M(B)}, \quad (29)$$

приведены на рис. 1. Параметры гауссиана (28) найдены из условия наилучшей аппроксимации в интервале $[0, M]$. Их зависимость от M представлена на рис. 2.

Классы в составе ансамблей $M = [3, 10]$ приведены в табл. 1. При $M = 3$ образуются три ансам-

бля $B = 0, 1$ и 2 , состоящие из трех мономеров (3_1), мономера и димера (1_11_2) и одного тримера (1_3) соответственно. При $M = 4$ возникают четыре ансамбля $B = 0, 1, 2$ и 3 состава $4_1, (1_11_3; 2_2), 2_11_2, 1_4$, причем ансамбль ($M = 4, B = 2$) включает два класса перестановок – мономер–тример и два димера. При дальнейшем росте числа мономеров число классов в MB -ансамблях растет $\sim (B/2)^2$, что следует из (24). Как показано на рис. 1, максимум распределения (26) смещается с ростом порядка группы перестановок пропорционально $\sim (M/2)$. Рост числа классов в составе MB -ансамбля происходит вплоть до максимума (28). Последующее уменьшение числа классов при $B > M/2$ обусловлено уменьшением числа партнеров в конечном ансамбле. Таким образом, зависимость числа классов от M состоит из трех областей: начального роста, области с максимальным числом классов в окрестности максимума гауссиана (28) и спада, когда число элементов в классах $M - B \ll M/2$. Максимуму (28) соответствует не только наибольшее число классов, но и число элементов в них, что иллюстрируют кинетические деревья, показанные на рис. 3. Корень дерева соответствует одной тождественной перестановке M_1 . С ростом B число классов в строке растет пропорционально B . Стрелками показаны переходы между классами перестановок, входящие в переход $(M, B) \rightarrow (M, B+1)$. Число переходов $\Delta B = 1$, вызывающих рост цепи, увеличивает

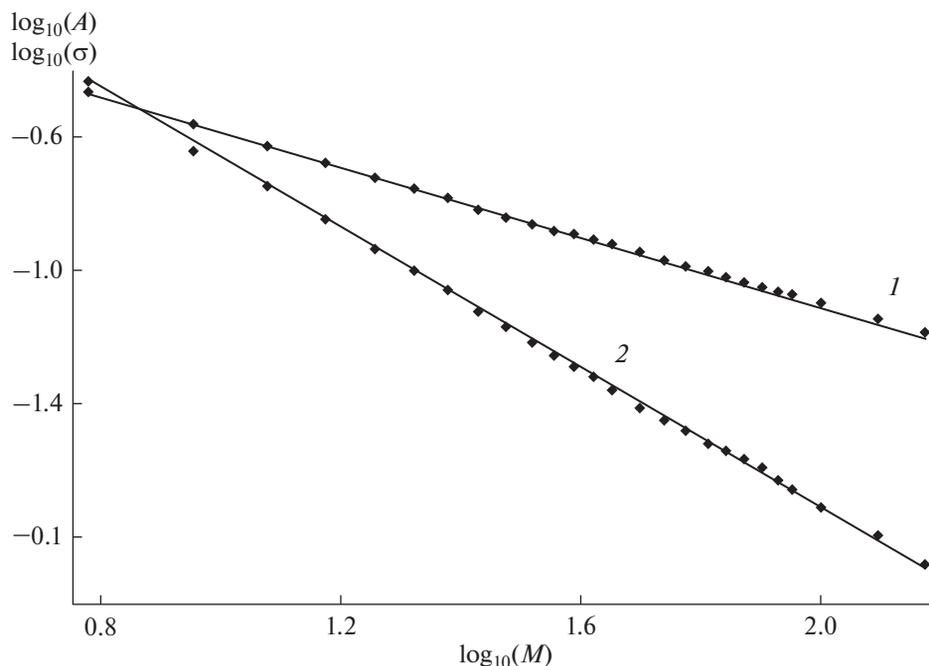


Рис. 2. Параметры гауссианов X_M и σ , показанных на рис. 1, как функции числа мономеров в канонических M -ансамблях. Кривая 1 – средние значения длины цепи, кривая 2 – дисперсия распределения.

ся не только за счет всех переходов между n и n' , входящих в состав одного класса, но и за счет роста числа элементов в классах.

IV. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В MV -АНСАМБЛЯХ

Два первых тождества (24) определяют не зависящее от B общее число мономеров в n -мерах и число классов в MV -ансамбле

$$\sum_{v=1}^M \binom{M-1}{v} = 2^{M-1}, \quad \sum_{v=1}^M v \binom{M}{v} = N 2^{M-2}. \quad (30)$$

Первое тождество следует из определения суммы $\mathbf{v} = (v_1, \dots, v_n, \dots, v_N)$, а второе определяет составляющие полиномиального коэффициента (20)

$$v_{MN}(n) = N \binom{M-n-1}{N-2}, \quad (31)$$

(31) показывает, что число элементов в MV -ансамбле (табл. 2), можно найти, не вычисляя число классов. При малом числе связей число классов в каждом из ансамблей не зависит от M . При $B=0$ и 1 ансамбль состоит из одного класса M_1 и $(M-2)_1 1_2$, включающего только мономеры, и мономеры и один димер. Ансамбль $(M2)$ содержит два класса $(M-3)_1 1_3$ и $(M-2)_1 2_2$. При $M=3$, $B=2$ ансамбль состоит из одного класса $1_1 1_2$, а

при $M \geq 4$, $B=2$ – из двух классов $(M-3)_1 1_3$ и $(M-4)_1 2_2$. При $B=3$ ансамбли (43) и (53) включают один и два класса, а при $M \geq 6$ $(M3)$ состоит из трех классов (рис. 3). При $B \rightarrow M$ число классов уменьшается. Ансамбль $M(M-1)$ содержит только один класс 1_M . В ансамбле $M(M-2)$ число классов $[M/2]$, где $[x]$ – целая часть x . В области $M-B \ll M/2$ число классов растет вплоть до максимума (26). Таблица 3 иллюстрирует, как формируется состав микроканонических ансамблей из классов группы перестановок. При $N=2$ классы в ансамбле $(M, M-2)$, содержат по одному n -меру из $\{1_1(M-2)_1; 1_2(M-3)_1; 1_3(M-4)_1, \dots\}$ с полиномиальными коэффициентами (21), равными 2. При $N=3$ в ансамбль входят классы $2_1(M-2)_1 : 1_1 1_2(M-3)_1 : 1_1 1_3(M-4)_1 : \dots, 2_1(M-2)_1 : 2_2(M-4)_1, \dots$; для которых полиномиальные коэффициенты равны 6, 3, 6, 6, 6, 6, 6, 6 и 3, 6 соответственно. Как показано в двух правых столбцах табл. 3, число элементов в ансамбле равно суммам коэффициентов (30). Число элементов в ансамблях $(8B)$, приведенное в табл. 4, показывает, как его изменение связано с числом классов и числом элементов в них.

Зависящие от времени концентрации n -меров разделяются на три группы с различной кинетикой (рис. 4). Концентрации коротких n -меров (верхняя панель) максимальны в моменты времени, увеличивающиеся с ростом n , чему соответ-

Таблица 1. Классы групп перестановок π_M в составе MN -ансамблей в обозначении (3)*

M	N									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1_3	$1_1 2_1$	3_1							
4	1_4	$1_1 1_3$ 2_2	$2_1 1_2$	4_1						
5	1_5	$1_1 1_4$ $1_2 1_3$	$2_1 1_3$ $1_1 2_2$	$3_1 1_2$	5_1					
6	1_6	$1_1 1_5$ $1_2 1_4$ 2_3	$2_1 1_4$ $1_1 1_2 1_3$ 3_2	$3_1 1_3$ $2_1 2_2$	$4_1 1_2$	6_1				
7	1_7	$1_1 1_6$ $1_2 1_5$ $1_3 1_4$	$2_1 1_5$ $1_1 1_2 1_4$ $1_1 2_3$ $2_2 1_3$	$3_1 1_4$ $2_1 1_2 1_3$ $1_1 3_2$	$4_1 1_3$ $3_1 2_2$	$5_1 1_2$	7_1			
8	1_8	$1_1 1_7$ $1_2 1_6$ $1_3 1_5$ 2_4	$2_1 1_6$ $1_1 1_2 1_5$ $1_1 1_3 1_4$ $1_2 2_3$	$3_1 1_5$ $2_1 2_3$ $1_1 2_2 1_3$ $2_1 1_2 1_4$ 4_2	$4_1 1_4$ $3_1 1_2 1_3$ $2_1 3_2$	$5_1 1_3$ $4_1 2_2$	$6_1 1_2$	8_1		
9	1_9	$1_1 1_8$ $1_2 1_7$ $1_3 1_6$ $1_4 1_5$	$2_1 1_7$ $1_1 1_2 1_6$ $1_1 1_3 1_5$ $1_1 2_4$ $1_2 1_3 1_4$ $2_2 1_5$ 3_3	$3_1 1_6$ $2_1 1_2 1_5$ $2_1 1_3 1_4$ $1_1 1_2 2_3$ $1_1 2_2 1_4$ $1_1 4_2$ $3_2 1_3$	$4_1 1_5$ $3_1 1_2 1_4$ $3_1 2_3$ $2_1 2_2 1_3$	$5_1 1_4$ $4_1 1_2 1_3$ $3_1 3_2$	$6_1 1_3$ $5_1 2_2$	$7_1 1_2$	9_1	
10	1_{10}	$1_1 1_9$ $1_2 1_8$ $1_3 1_7$ $1_4 1_6$ 2_5	$2_1 1_8$ $1_1 1_2 1_7$ $1_1 1_3 1_6$ $1_1 1_4 1_5$ $2_2 1_6$ $1_2 2_4$ $1_2 1_3 1_5$ $2_3 1_4$	$3_1 1_7$ $2_1 1_2 1_6$ $2_1 1_3 1_5$ $2_1 2_4$ $1_1 2_2 1_5$ $1_1 3_3$ $2_2 2_3$ $3_2 1_4$	$4_1 1_6$ $3_1 1_2 1_5$ $3_1 1_3 1_4$ $2_1 2_2 1_4$ $1_1 3_2 1_3$ 5_2 $2_1 1_2 2_3$	$4_1 1_5$ $4_1 1_2 1_4$ $4_1 2_3$ $3_1 2_2 1_3$ $2_1 4_2$	$6_1 1_4$ $5_1 1_3 1_3$ $4_1 3_2$	$7_1 1_3$ $6_1 2_2$	$8_1 1_2$	10_1

* Строчное число указывает число n -меров, подстрочный индекс – длину цепи n . $N = M - B$.

ствует рост цепи с последовательным образованием квази-стационарных состояний. В широкой промежуточной области (средняя панель) концентрации становятся почти на порядок меньше, и их максимумы расположены в сравнительно узкой области времен. Кинетика этих состояний качественно соответствует представлению [31] о квазистационарных состояниях с максимальной концентрацией в один и тот же момент времени. Когда образуются n -меры с длиной цепи, близ-

кой к M (нижняя панель), максимальные концентрации возрастают по мере роста длины цепи. С ростом M промежуточная область расширяется, что согласуется с гипотезой Флори (V) для $M = \infty$. Критическая точка t_c формируется из совокупности близко расположенных максимумов концентраций.

Рассмотренная картина образования MV -ансамблей из классов группы перестановок и пре-

Таблица 2. Число классов группы перестановок, входящих в состав MB -микроканонических ансамблей

M	B																	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	1																	
2	1	1																
3	1	1	1															
4	1	1	2	1														
5	1	1	2	2	1													
6	1	1	2	3	3	1												
7	1	1	2	3	4	3	1											
8	1	1	2	3	5	5	4	1										
9	1	1	2	3	5	6	7	4	1									
10	1	1	2	3	5	7	9	8	5	1								
11	1	1	2	3	5	7	10	11	10	5	1							
12	1		2	3	5	7	11	13	15	17	6	1						
13	1	1	2	3	5	7	10	15	16	18	14	6	1					
14	1	1	2	3	5	7	10	15	20	23	23	16	7	1				
15	1	1	2	3	5	7	10	15	21	24	27	26	19	7	1			
16	1	1	2	3	5	7	10	15	22	26	33	35	30	21	8	1		
17	1	1	2	3	5	7	10	15	22	27	33	34	35	30	24	8	1	
18	1	1	2	3	5	7	10	15	22	27	35	40	44	46	36	26	9	1

Высота барьера минимальна в седловой точке (переходном состоянии), через которую проходят разделяющие долины сепаратрисы [53], которая сама основана на стохастических представлениях. При достаточно высоком барьере в окрестности сепаратрисы образуется стохастический слой, в котором перемешиваются преодолевающие барьер траектории. Поверхность потенциальной энергии для сети реакций состоит из множества переходных состояний и их сепаратрис, каждая из которых окружена стохастическим слоем, так что динамику ПК определяет отношение ширины этих слоев к расстоянию между седловыми точками ближайших по энергии реакций. Спектральный критерий предполагает, что стохастичность возникает, если перекрываются слои соседних седловых точек [53]. Примеры перехода от регулярной динамики к хаосу в различных квантовых системах рассмотрены в [54]. В применении к сетям реакций критерий предсказывает возникновение хаоса в промежуточной области $B \sim M/2$, тогда как в областях $B \rightarrow 0$ и $B \rightarrow M - 1$ процесс ПК остается регулярным. Стохастичность проявляется в том, что перекрывающиеся слои сепаратрис, принадлежащих реакциям с участием n -меров различных классов, перемешиваются, создавая общие области хаоса с островами устойчивости в (MB) -

плоскости. Отметим, что в конечных ансамблях динамический хаос появляется всегда, когда число мономеров достигает критического значения. Эту картину динамического хаоса иллюстрирует рис. 5, на котором показана зависимость числа классов перестановок $\pi(M, B)$ в микроканонических ансамблях с изменяющимися M и B . Растущее с ростом B число классов не зависит от M (жирная кривая), достигает максимума в области перемешивания классов и затем уменьшается. Как и в задачах [54], перемешивание происходит в окрестности максимума, где расположены близкие по энергии состояния, принадлежащие различным неприводимым представлениям.

В заключение перечислим причины, когда хаос может возникать за счет отклонений от гипотез Флори. В органических полимерах энтальпии образования связей C—C изменяются в интервале 5–8 Ккал/моль в зависимости от их валентности и окружения, что приводит к значениям k_0 , отличающимся в пределах порядка. Другая причина — тримолекулярные реакции, скорости которых в концентрированных растворах сопоставимы с бимолекулярными [55]. Наконец, изменения свойств резервуара в процессе ПК (изменение вязкости, диэлектрической проницаемости и концентраций

Таблица 3. Распределение n -меров по конфигурациям MN -ансамблей, $M = 8$

N	$v \setminus n$	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1_8								1
2	$1_1 1_7$	2						2	
2	$1_2 1_6$		2				2		
2	$1_3 1_5$			2		2			
2	2_4				2				
3	$2_1 1_6$	6					3		
3	$1_1 1_2 1_5$	6	6			6			
3	$1_1 1_3 1_4$	6		6	6				
3	$1_2 2_3$		3	6					
3	$2_2 1_4$		4		3				
4	$3_1 1_5$	12				4			
4	$2_1 2_3$	12		12					
4	$1_1 2_2 1_3$	12	24	12					
4	$2_1 1_2 1_4$	24	12	12					
4	4_2		4						
5	$4_1 1_4$	20			5				
5	$3_1 1_2 1_3$	60	20	20					
5	$2_1 3_2$	20	30						
6	$5_1 1_3$	30		6					
6	$4_1 2_2$	60	30						
7	$6_1 1_2$	42	7						
8	8_1	8							

Таблица 4. Суммарное распределение n -меров в MN -ансамблях, $M = 8$

N	n								S_{MN}	NS_{MN}
	1	2	3	4	5	6	7	8		
1								1	1	1
2	2	2	2	2	2	2	2	2	7	14
3	18	15	12	9	6	3			21	63
4	60	40	24	12	4				35	140
5	100	50	20	5					35	165
6	90	30	6						21	126
7	42	7							7	49
8	8								1	8e

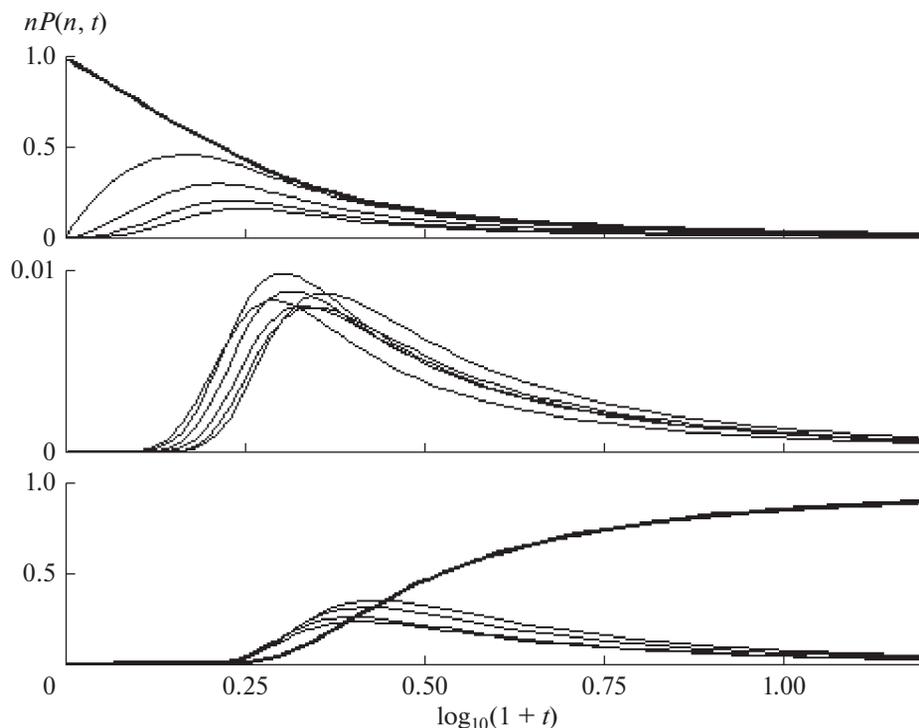


Рис. 4. Зависящие от времени молекулярно-массовые распределения мономеров в образующихся в процессе ПК n -мерах. $M = 32$. Верхняя панель: $n = 1$, жирная линия, $n = 2-5$, — кривые с уменьшающимися с ростом n амплитудами, умноженными на 5, 10, 15 и 20. Средняя панель: $n = 11, 13, 15, 18, 21, 24$. Нижняя панель: $n = 28, 29, 30, 31$, амплитуды, умножены на 20, 20, 15, 10, соответственно, $n = 32$, жирная линия.

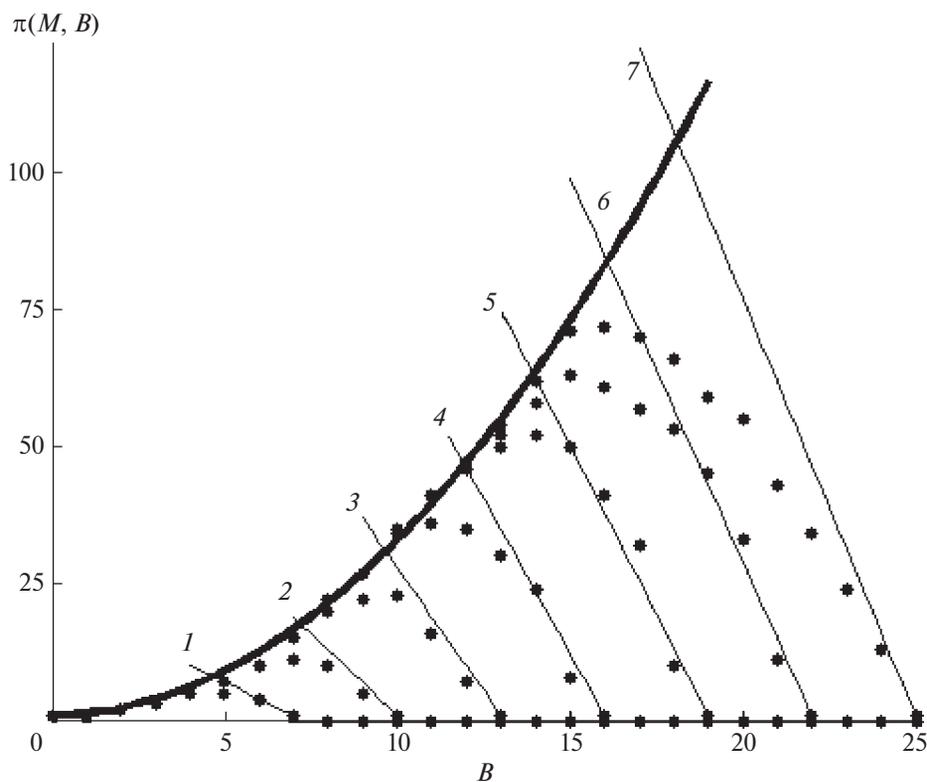


Рис. 5. Число классов группы перестановок $\pi(M, B)$ в составе MB -ансамблей с растущим числом мономеров $M = 8, 11, 14, 17, 20, 23, 26$ (кривые 1–6 соответственно). Точками показаны результаты численного расчета. Жирная линия — не зависящая от M зависимость $\pi(M, B)$ от числа связей B , относящаяся к термодинамическому пределу ($M = \infty$). Прямые 1–7 аппроксимируют область роста цепей в интервале $B [M/2, M - 1]$.

ионов) также может влиять на распределение n -меров и возникновение хаоса. Перечисленные задачи можно рассмотреть, пользуясь методом, рассмотренным в этой статье.

V. ВЫВОДЫ

1. Показано, что предложенное в [32–36, 51] представление процесса поликонденсации как необратимого роста во времени t числа случайно расположенных связей $B(t)$ с одинаковой энергией E_0 в ансамбле из M мономеров при $t = 0$, позволяет количественно описать рост длины полимерной цепи как в открытых, так и конечных ансамблях.

2. Показано, что MB -ансамбли изоморфны классам группы перестановок, составленным из n -меров, являются их неприводимыми представлениями с фиксированными M и BE_0 .

3. Представление MB -ансамблей, как собственных состояний, позволяет найти число элементов в них $S_M(B) = \binom{M-1}{B}$ и их молекулярно-массовое распределение $nP_{MB}(n) = \binom{M-n-1}{M-B-2}$.

4. Распределения включают растущую ($B \ll M/2$) и падающую ($M-B \ll M/2$) ветви детерминированных переходов $\Delta B = 1$, разделенных областью стохастичности, вызванной перемешиванием элементов различных классов в окрестности переходного состояния элементарных реакций роста цепи.

5. Стохастичность обусловлена перемешиванием траекторий реакций роста цепи, в которых реагентами являются n -меры, относящиеся к различным классам.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119070790003-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J.J. // Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. P. 3096.
2. Flory P.J. // Principles of Polymer Chemistry. 1979. Cornell Univ. Press. N.Y.
3. Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 45.
4. van Kampen N.G. // Adv. Chem. Phys. 1976. V. 34. P. 245.
5. Gillespie D.T. // Physica A. 1992. V. 188. P. 404.
6. Gillespie D.T. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 207.
7. Gillespie D.T. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2007. V. 58. P. 35.
8. Gillespie D.T. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 214107.
9. De Gennes P.G. // Scaling concept of polymer physics. 1979. Cornell Univ. Press. Ithaca, N.Y.
10. Zwanzig R. // Non-equilibrium Statistical Mechanics. 2001. Oxford Univ. Press. Oxford.
11. Stauffer D., Aharony A. // Introduction to percolation theory. 2003. Taylor-Francis. London.
12. Duerr H.P., Dietz K. // Mathem. Biosci. 2000. V. 165. P. 135.
13. Krapinsky P.L., Redner S., Ben-Naim E. // A Kinetic View of Statistical Physics. 2010. Cambridge Univ. Press. Cambridge.
14. Cohen R., Halvin S. // Complex Networks: Structure, Robustness and Functions. 2010. Cambridge Univ. Press. Cambridge.
15. Harris T.E. // The theory of branching processes. 1963. Springer. Berlin.
16. Chorin A.J., Hald O.H. // Stochastic Tools in Mathematics and Science. 2009. Springer. N.Y.
17. Lyons R., Peres Y. // Probability on Trees and Networks. 2016. Cambridge Univ. Press. N.Y.
18. Lifshitz I.M., Grosberg A.Y., Khochlov A.R. // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. P. 683
19. Marcus A. // Technometrics 1968. V.10. P. 133.
20. Lushnikov A.A. // J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 65. P. 276.
21. Buffet E., Pule J.V. // J. Stat. Phys. 1990. V. 58. P. 1042.
22. Lushnikov A.A. // Phys.Rev. Lett. 2004. V. 93. № 198302.
23. Lushnikov A.A. // J. Phys. A. 2005 V. 38. L. 35.
24. Ziff R.M. // J. Stat. Phys. 1980. V. 23. P. 241.
25. Ziff R.M., Stell G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 3492.
26. Ziff R.M., Hendricks E.M., Ernst M.B. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 593.
27. Spouge J.L. // J. Phys. A. 1985. V.18. P. 3063.
28. van Roessel H.J., Shirvani M. // Physica D. 2006. V. 222. P. 29.
29. Aldous D.J. // Bernoulli 1999. V. 5. P. 3.
30. Leyfraz F. // Phys. Rep. 2003. V. 383. P. 95.
31. Wattis J.A.D. // Physica D. 2006. V. 222. P. 1.
32. Matsoukas T. // Phys. Rev. E. 2014. V. 90. N. 022113.
33. Matsoukas T. // Scientific Reports 2015. V.5. N. 8855
34. Matsoukas T. // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. N. 052105.
35. Matsoukas T. // Generalized Statistical Thermodynamics of Probability Distribution and Stochastic Processes. 2019. Springer. Berlin.
36. Matsoukas T. // Entropy. 2019. V. 21. № 890.
37. Grosberg A.Y., Khochlov A.R. // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 196. P. 189.
38. Everaers R., Grosberg A.Y., Rubinstein M., Rosa A. // Soft Mat. 2017. V. 13. P. 1223.
39. Wang W., Zheng Y., Roberts E., Duxbury C.J., Ding L., Irvine D.J., Howdle S.M. // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 7184.
40. Matyjaszewski K. // Science. 2011. V. 333. P. 1104.
41. Lu J., Vanden-Eijnden E. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. N. 044109.
42. Chiuchiu D., Ferrare J., Pigolotti S. // Phys. Rev. E. 2019. V. 100. № 062502.
43. Sanchez J., McCormick A.V. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 167. P. 289.

44. *Ng L.V., Thompson P., Sanchez J., Macosko C.W., McCormick A.V.* // *Macromolecules* 1995. V. 28. P. 6471.
45. *Brunet F.J.* // *Non-Crystal.Solids*. 1998. V. 231. P. 58.
46. *Ким И.П., Черняк А.В., Бендерский В.А.* // *Химия высоких энергий*. 2021. Т. 55. С. 128. (Kim I.P., Chernyak A.V., Benderskii V.A. *High Energy Chem.* 2021. V. 55. P. 123.)
47. *Ким И.П., Коткин А.С., Бендерский В.А.* // *Химия высоких энергий*. 2021. Т. 55. С. 171. (Kim I.P., Kotkin A.S., Benderskii V.A. *High Energy Chem.* 2021. V. 55. P. 169.)
48. *Бендерский В.А., Кац Е.И., Ким И.П., Коткин А.С.* // *Химия высоких энергий*. 2021. Т. 55. С. 255. (*Benderskii V.A., Kats E.I., Kim I.P., Kotkin A.S.* *High Energy Chem.* 2021. V. 55. P. 255.)
49. *Stewart W.J.* // *Probability, Markov Chains, Queues and Simulation*. 2009. Princeton Univ. Press. Princeton.
50. *Abramovich M., Stegun I.A.* // *Handbook of Mathematical Functions*. 1964. Nation. Bureau Standards. Washington.
51. *Riordan J.* // *Combinatorial Identities*. 1979. Krieger R. Huntington, N.Y.
52. *Matsoukas T.* // *Phys. Rev. E*. 2015. V. 91. № 052105.
53. *Zaslavskii G.M.* // *Chaos in Dynamical Systems*. 1985. Harwood. N.Y.
54. *Benderskii V.A., Kats E.I.* // *ЖЭТФ*. 2021. V. 133. P. 411.
55. *Jiang Y., Gang H.* // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. P. 4659; V. 40. P. 661.

УДК 544.774.4:535.37

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТА ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ АНСАМБЛЯХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

© 2022 г. А. В. Невидимов^{a, b, *}^aФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия^bМосковский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

*E-mail: 1k5d@mail.ru

Поступила в редакцию 20.03.2022 г.

После доработки 21.03.2022 г.

Принята к публикации 21.03.2022 г.

Выполнено крупномасштабное компьютерное моделирование процесса транспорта электронного возбуждения в плотноупакованных нанокластерах коллоидных квантовых точек селенида кадмия различной размерности – одномерных, двумерных и трехмерных. Построены и проанализированы количественные зависимости эффективности транспорта от набора параметров, характеризующих квантовые точки. Показано, что наибольшее влияние оказывают нелюминесцирующие квантовые точки, а также толщина лигандной оболочки.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, транспорт электронного возбуждения, подвижность, коэффициент диффузии, ферстеровский резонансный перенос энергии, компьютерное моделирование, селенид кадмия

DOI: 10.31857/S0023119322040118

Коллоидные квантовые точки (ККТ) представляют собой новый класс люминофоров, обладающих рядом уникальных свойств: высокими коэффициентами поглощения, фото- и термостабильностью, узкой полосой люминесценции, положением которой можно управлять простым изменением размера ККТ [1–3]. Они находят широкое применение в солнечных батареях, фотодетекторах и светоизлучающих диодах, где ККТ используются в виде многослойных тонких пленок, в которых они образуют плотноупакованную квазирегулярную структуру [4, 5]. В англоязычной литературе такие системы называют нанокристаллами ККТ (nanocrystal solids).

В плотноупакованных ансамблях ККТ возможен безызлучательный ферстеровский перенос энергии (FRET) электронного возбуждения от поглотившей свет квантовой точки к другим ККТ [6–8]. В результате FRET энергия поглощенного кванта света может быть передана на значительное расстояние в пределах плотноупакованного слоя ККТ. Процесс передачи энергии электронного возбуждения играет значимую роль в солнечных батареях, в светособирающих антеннах и других устройствах. При этом ключевую роль в работе таких устройств играет расстояние, на которое способно убежать возбуждение.

Для эффективного использования эффекта транспорта электронного возбуждения (FRET) в плотноупакованных ансамблях ККТ требуется его детальное изучение и выявление наиболее существенных факторов, определяющих его эффективность. Конкурирующим с FRET процессом является гибель электронного возбуждения либо в результате попадания на ловушку, либо в результате излучения кванта света. Помимо гибели или излучения необходимо учитывать расстояние между ККТ, наличие лигандной стабилизирующей оболочки, которая возникает во время синтеза и от которой невозможно избавиться, но можно заменить на более тонкую, квантовый выход самих люминесцирующих квантовых точек, плотность упаковки ККТ в слое, неоднородность по размерам, средний размер ККТ. Также существенное влияние может оказывать размерность слоя. Это не только формальные одномерные ($1n$), двумерные ($2n$) и трехмерные ($3n$) структуры, но и более тонко настраиваемые образования. Толщину и ширину таких слоев тоже можно варьировать, делая размерность таких слоев условно дробной. Наличие огромного количества варьируемых параметров на эффективность транспорта энергии электронного возбуждения делает практически

единственным способом изучения такой системы компьютерное моделирование.

В предыдущих работах [7, 8] была успешно применена программа для компьютерного моделирования процессов FRET в нанокластерах ККТ селенида кадмия, а также в гибридных структурах нанокластер–органический люминофор. В тех работах вычисления были основаны на численном решении кинетической задачи, в которой в каждый момент времени рассматривается вся совокупность квантовых точек, а возбуждение перераспределяется в соответствии с матрицей коэффициентов, определяемых радиусами Фёрстера для каждой пары “донор”–“акцептор”. Размер нанокластера ККТ ограничивался объемом оперативной памяти в компьютере, необходимом для хранения матрицы $N \times N$ элементов. Для персонального компьютера с 32 ГБ ОЗУ допустимый размер кластера $N < 3 \times 10^4$ ККТ, что для трехмерного нанокластера соответствует радиусу, равному приблизительно 20 ККТ. Если изучать процессы транспорта электронного возбуждения, то возбуждение будет быстро достигать границы таких нанокластеров. Чтобы элиминировать граничные эффекты, необходимо рассматривать кластеры, содержащие хотя бы 100 ККТ в линейном измерении, или порядка 10^6 ККТ для $3n$ -мерного случая.

В данной работе была создана новая компьютерная программа, использующая метод Монте-Карло для процесса транспорта электронного возбуждения. Отличие состоит в том, что возбуждение в каждый момент времени находится целиком на одной ККТ и за 1 шаг передается на одну из квантовых точек из ближайшего окружения, удаленных не дальше определенного расстояния. Объем оперативной памяти теперь зависит от размера задачи как N , а не N^2 . Память требуется в основном для хранения координат квантовых точек в кластере, а также для списка ближайших соседей для каждой ККТ.

Данная работа посвящена изучению переноса электронного возбуждения в идеальных условно бесконечных одномерных, двумерных и трехмерных структурах плотноупакованных ККТ с варьируемыми параметрами самих квантовых точек селенида кадмия. Размеры нанокластеров подобраны таким образом, чтобы граничные эффекты не сказывались на результатах расчетов или были минимальными. Набор варьируемых параметров индивидуальных ККТ перечислен выше. Использовали известную формулу Ферстера [9]

$$k_{ij} = \frac{\varphi_i}{\tau_i} \frac{1}{R_{ij}^6} \frac{9\kappa^2}{128\pi^5 n^4} \int_0^\infty f(v)\sigma(v)v^{-4} dv,$$

для вычисления константы скорости переноса от i частицы (донора) к j частице (акцептору). В

этой формуле φ_i – квантовый выход донора, τ_i – время жизни донора, R_{ij} – расстояние между донором и акцептором, κ – ориентационный фактор, квадрат которого при равномерном усреднении по всем направлениям равен $2/3$, n – показатель преломления среды, $f(v)$ – спектр флуоресценции донора, нормированный таким образом, чтобы интеграл под ним равнялся 1, $\sigma(v)$ – спектр сечения поглощения акцептора, v – обратная длина волны излучения. Зная константы скоростей переноса от ККТ A_i , на которой в данный момент расположено электронное возбуждение, на квантовые точки из ее ближайшего окружения B_1 – B_n , а также зная константу скорости гибели на этой ККТ

$$k_i = \frac{1}{\tau_i},$$

решаем кинетическую задачу:

$$\begin{cases} A_i \xrightarrow{k_{i1}} B_1 \\ A_i \xrightarrow{k_{i2}} B_2 \\ \dots \\ A_i \xrightarrow{k_{in}} B_n \\ A_i \xrightarrow{k_i} \text{гибель} \end{cases}.$$

С вероятностью p_{ij} , равной

$$p_{ij} = \frac{k_{ij}}{\sum_j k_{ij} + k_i},$$

электронное возбуждение попадает на одну из частиц из ближайшего окружения с номером j , а с вероятностью p_i , где

$$p_i = \frac{k_i}{\sum_{j \neq i} k_{ij} + k_i},$$

происходит гибель. Если перенос произошел на частицу j , то этому процессу приписывается время, равное

$$t = \frac{1}{k_{ij}}.$$

В результате моделирования должна получиться зависимость среднего квадрата смещения электронного возбуждения от времени: $\xi^2(t)$. Будучи усредненной по большому числу траекторий, полученная зависимость должна определить коэффициент диффузии электронного возбуждения и расстояние, на которое способно убежать возбуждение за свое время жизни.

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

Созданная последовательная программа позволяет эффективно проводить вычисления с привлечением 1 CPU и 2–3 ГБ оперативной памяти на задачу за приемлемое время – не более 2 часов. Наличие на используемом ПК 8 ядер CPU и 32 ГБ ОЗУ позволяет одновременно выполнять до 8 независимых расчетов. Размеры кластера ККТ составляли $N = 10^3$, 10^5 и 10^6 частиц в $1n$ -, $2n$ - и $3n$ -мерном случае соответственно. Количество траекторий, по которым происходило усреднение, составляло 10^7 для одномерного кластера и 10^5 для двумерного и трехмерного. В трехмерном случае наблюдались незначительные краевые эффекты, тем не менее, позволяющие уверенно определить коэффициент диффузии по начальному наклону зависимости квадрата смещения электронного возбуждения от времени. Для сравнения в одном случае был использован нанокластер, содержащий 2×10^6 ККТ. В этом случае краевые эффекты исчезли, однако время вычислений увеличилось в 2.5 раза. Поскольку начальный наклон прямой не изменился, в дальнейших расчетах использовали кластер с 10^6 ККТ.

На первом этапе работы программы происходит генерация плотного кластера нужной размерности по простому принципу упаковки: каждая следующая ККТ должна касаться n уже имеющихся в кластере квантовых точек, где n есть размерность. Поскольку в двумерном и трехмерном случае возможных мест, удовлетворяющих этому критерию, много (их число растет пропорционально N^{n-1}), рассматриваются не все возможные места, а только случайным образом выбранные 20 мест. Среди них выбирается наиболее близкая к центру кластера вакансия. Это приводит к увеличению на несколько порядков скорости работы программы и в то же время позволяет сформировать плотноупакованный сферический кластер.

В начальный момент времени электронное возбуждение располагается на ККТ в центре сформированного нанокластера. Решая кинетическую задачу, происходит определение следующей частицы, на которой окажется возбуждение. И так далее. В какой-то момент возбуждение погибает.

Необходимые для проведения вычислений спектры флуоресценции и сечения поглощения заимствованы из работы [8] и обработаны согласно методике, описанной в работе [9] (рис. 1). Численное моделирование проводили для нескольких модельных случаев. Во всех случаях N

было фиксировано для своей размерности. Варьировали ширину распределения ККТ по размерам $\sigma = 0$ –10%, толщину защитной лигандной оболочки $l = 0$ –1 нм, диаметр ККТ $d = 2.5$ –4.5 нм, квантовый выход доноров $\phi = 0.5$ –1, долю люминесцирующих частиц $\phi = 0.98$ –1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исучаемые в данной работе коэффициент диффузии электронного возбуждения и расстояние, на которое способно убежать возбуждение за свое время жизни в строгом смысле зависят одновременно от всех перечисленных выше параметров. Однако исследовать эти зависимости сразу от всей совокупности параметров не представляется возможным. Для этого потребовалось бы выполнить гигантское количество вычислений и представить результаты в виде поверхности в многомерном пространстве. Поэтому изучали зависимости отдельно от каждого параметра при фиксировании всех остальных параметров. Такой подход должен позволить определить степень влияния каждого из параметров.

Роль распределения по размерам ККТ

Квантовые точки всегда распределены по размерам. В предположении гауссовой формы распределения, его ширина обычно составляет величину $\sigma = 5$ –10%. В этой серии расчетов σ варьировали от 0 до 10% при сохранении всех остальных параметров равными следующим значениям. Средний диаметр $d = 4$ нм, толщина оболочки $l = 0$ нм, все частицы люминесцируют ($\phi = 1$) с квантовым выходом $\phi = 1$. Как уже отмечалось, усредненная зависимость среднего квадрата смещения содержит две характеристики: начальный наклон кривой дает средний коэффициент диффузии электронного возбуждения, а высота плато позволяет судить о расстоянии, на которое это возбуждение способно убежать за свое время жизни. Для облегчения извлечения этой информации было проделано две группы идентичных расчетов. В первой группе время жизни формально было принято равным $+\infty$, что позволило легко определить наклон полученной зависимости. Во второй группе расчетов использовалось обычное время жизни, что позволило определить расстояние, на которое убегает электронное возбуждение, прежде чем погибнуть. Результаты этих расчетов для $3n$ -мерного нанокластера представлены на рис. 2.

Из рисунка следует, что движение электронного возбуждения с хорошей точностью подчиня-

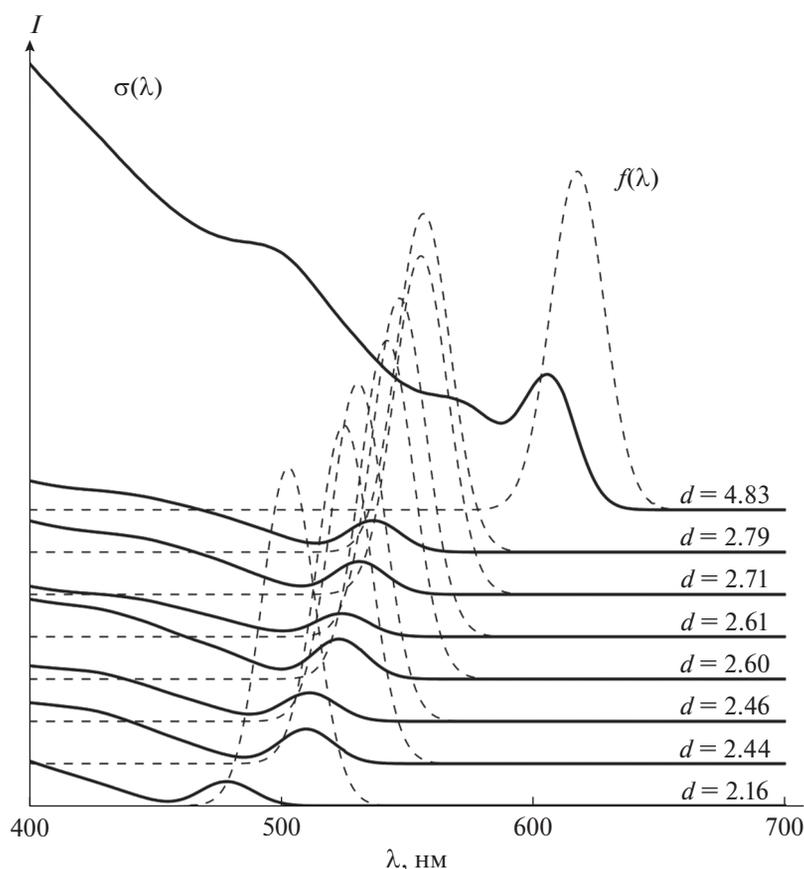


Рис. 1. Обработанные экспериментальные спектры сечения поглощения (сплошные линии) и люминесценции (пунктирные линии) ККТ CdSe для квантовых точек разных диаметров, используемые в работе.

ется закону случайного блуждания, поскольку наблюдается линейная зависимость квадрата среднего смещения от времени. Небольшое загибание графиков обусловлено граничными эффектами, которые исчезают при увеличении размера нанокластера. Средний коэффициент диффузии, определенный как угол наклона полученной прямой, существенно зависит от ширины распределения по размерам квантовых точек и уменьшается более чем в 2 раза при увеличении дисперсии от 0 до 10%. Схожим образом ведет себя и максимальное расстояние, на которое способно убежать электронное возбуждение за свое время жизни. Количественно оценить роль дисперсии можно на рис. 3, на котором показана зависимость коэффициента диффузии и расстояния от σ и размерности системы.

Из этого рисунка следует, что максимальное расстояние свободного пробега в $3n$ -мерном нанокластере составляет около 100–120 нм, что соответствует 25–30 квантовым точкам. Для двумерного нанокластера это расстояние равно приблизительно 20 ККТ, а для одномерного 10–15 ККТ. Нали-

чие дисперсии по размерам уменьшает эти показатели в 1.5–2 раза.

Роль лигандной оболочки

Обычно в процессе синтеза коллоидные квантовые точки покрывают слоем лигандов, которые представляют собой молекулы с длинным алкильным хвостом, содержащем 10–16 атомов углерода. Толщина такой оболочки приблизительно равна 1 нм, иногда немного больше. Поэтому для изучения влияния оболочки была проведена серия расчетов, аналогичная предыдущей, где варьировали степень дисперсности квантовых точек по размерам. Результаты показаны на рис. 4, из которого видно критическое влияние наличия защитной оболочки. Средний коэффициент диффузии уменьшается в 4–5 раз, а максимальный пробег сокращается в 2–3 раза.

Поскольку длина лиганда, как выяснилось, оказывает сильное влияние, этот эффект был изучен более детально. Для этого длину лиганда варьировали от 0 до 1 нм с шагом 0.2 нм (рис. 5).

Как видно из рис. 5, резкое падение эффективности транспорта электронного возбуждения про-

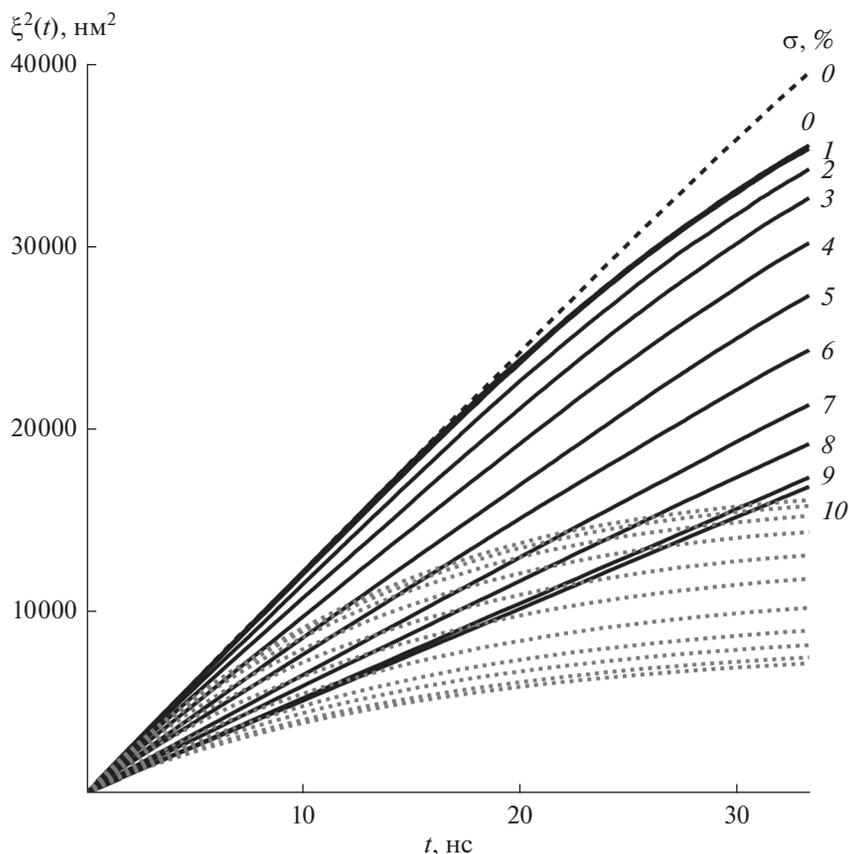


Рис. 2. Квадрат среднего смещения электронного возбуждения ξ^2 в зависимости от дисперсности (σ) для 3*n*-мерного нанокластера. Время жизни электронного возбуждения $\tau_i = +\infty$ (сплошные линии) и $\tau_i = 20$ нс (точечные линии). Пунктирная линия соответствует размеру нанокластера $N = 2 \times 10^6$ ККТ, $\sigma = 0\%$ и $\tau_i = +\infty$, остальные линии для $N = 10^6$ ККТ.

исходит, начиная с самой маленькой длины лиганда 0.2 нм. Это согласуется с формулой Фёрстера, в которой расстояние между центрами квантовых точек входит в знаменателе в 6 степени.

Роль квантового выхода и доли люминесцирующих ККТ

Люминесценция квантовых точек обычно происходит с вероятностью меньшей 100%. Причин у этого может быть две. Во-первых, средний квантовый выход (ϕ) каждой ККТ может отличаться от 1. Этот коэффициент входит в формулу Фёрстера и влияет на константы скоростей передачи электронного возбуждения. Константы скоростей уменьшаются пропорционально ϕ , что приводит к закономерному ослаблению эффективности транспорта (рис. 6). При падении квантового выхода вдвое, во столько же раз уменьшается коэффициент диффузии. Максимальное смещение имеет корневую зависимость от квантового выхода.

Для увеличения квантового выхода можно использовать более сильные стабилизирующие лиганды, например, октадецилфосфоновую кислоту [10, 11].

Во-вторых, некоторые квантовые точки могут совсем не люминесцировать. При попадании на такую квантовую точку, электронное возбуждение погибает, и процесс транспорта прекращается. Результаты моделирования этого эффекта представлены на рис. 7 для двумерного и трехмерного случая. В одномерном нанокластере электронное возбуждение передается от одной ККТ к соседней, поэтому наличие даже одной нелюминесцирующей частицы в такой цепочке должно приводить к полному прекращению транспорта. Поэтому для одномерного случая упаковки моделирование не проводили.

Из рисунка видна критическая роль нелюминесцирующих квантовых точек, даже наличие 0.1% которых уменьшает эффективность транспорта на 20–30%. При этом для трехмерных нано-

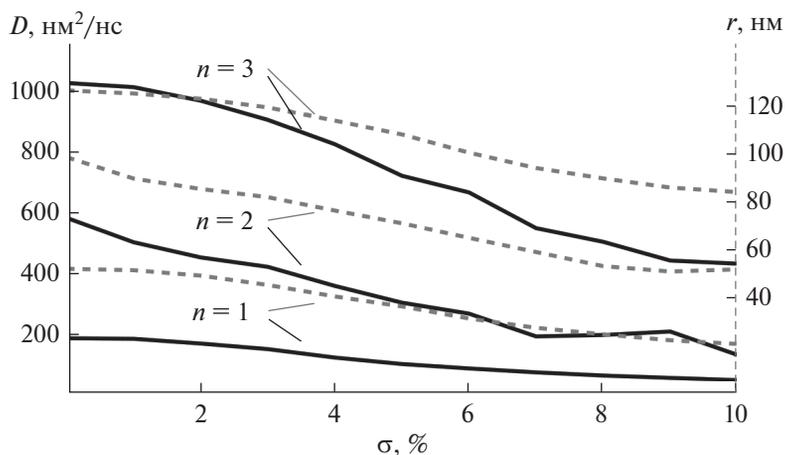


Рис. 3. Средний коэффициент диффузии (D) и максимальный пробег (r) электронного возбуждения в зависимости от σ и размерности нанокластера (n).

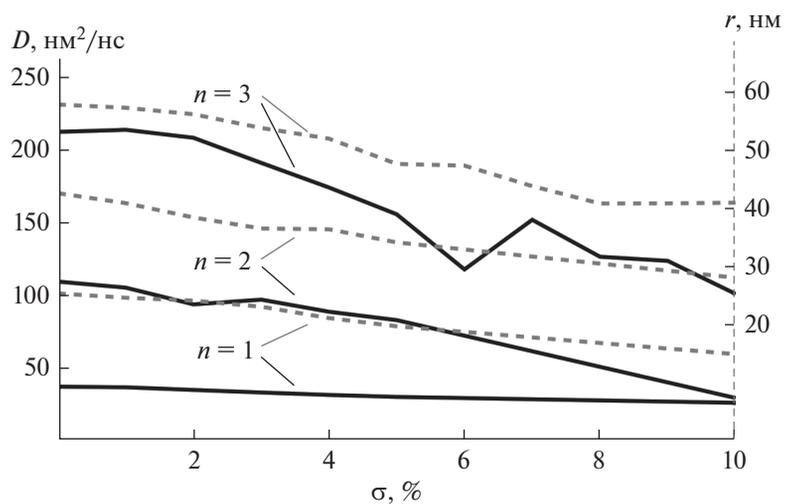


Рис. 4. Средний коэффициент диффузии (D) и максимальный пробег (r) электронного возбуждения в зависимости от σ и размерности нанокластера (n). Толщина лигандной оболочки равна 1 нм.

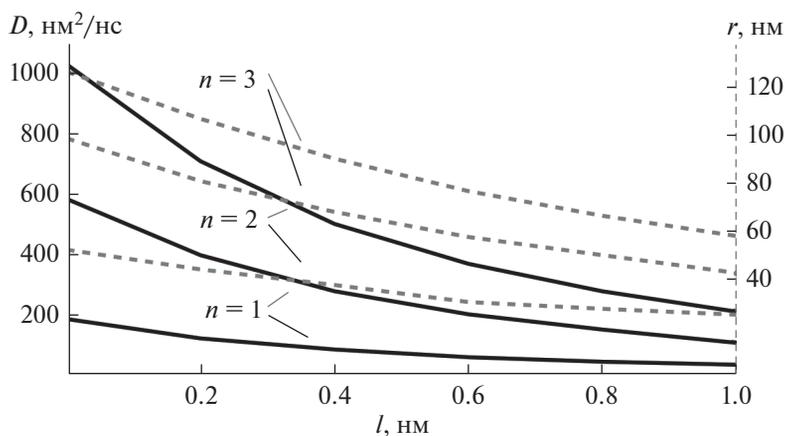


Рис. 5. Средний коэффициент диффузии (D) и максимальный пробег (r) электронного возбуждения в зависимости от толщины лигандной оболочки (l) и размерности нанокластера (n).

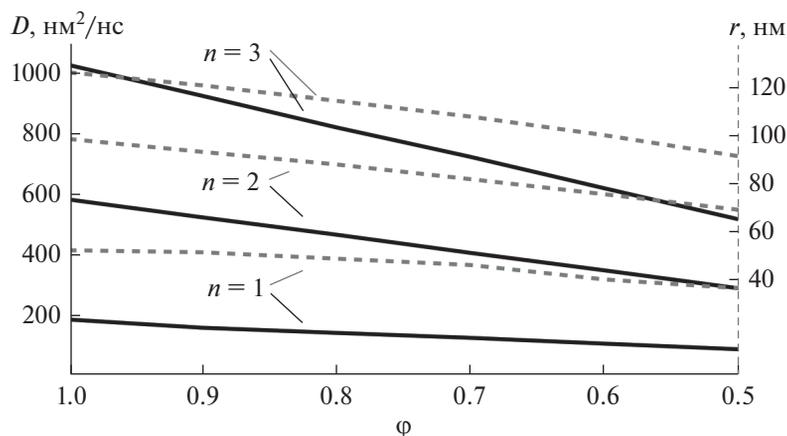


Рис. 6. Средний коэффициент диффузии (D) и максимальный пробег (r) электронного возбуждения в зависимости от среднего квантового выхода ККТ (ϕ) и размерности нанокластера (n).

кластеров эффект сильнее, чем для $2n$ -мерных. Это объясняется тем, что при одинаковой доле нелюминесцирующих квантовых точек в случае трехмерной упаковки нелюминесцирующая ККТ оказывается ближе и вероятность передачи электронного возбуждения на нее выше. Несомненно, что наличие нелюминесцирующих квантовых точек оказывает намного большее влияние, чем все остальные эффекты.

Роль среднего диаметра ККТ

Средний размер квантовых точек также может влиять на эффективность транспорта электронного возбуждения. В соответствии с формулой Фёрстера, константы скоростей переноса зависят от эффективного сечения поглощения ККТ, которое напрямую связано с их размером, а также зависят от среднего расстояния между ККТ. Оба этих параметра увеличиваются с ростом размера квантовых точек, что затрудняет возможность предугадать суммарный эффект. Для изучения зависимости эффективности транспорта электронного возбуждения от среднего размера квантовых точек диаметр варьировали от 2.5 до 4.5 нм с шагом 0.5 нм (рис. 8).

Установлено, что если коэффициент диффузии измерять в единицах абсолютной длины (нм²/нс), то получается слабая зависимость от размера ККТ. Средний квадрат смещения электронного возбуждения за единицу времени немного увеличивается с ростом размера квантовых точек. Однако из рис. 8 видно, что для нанокластера, составленного из маленьких квантовых точек, выход на плато происходит значительно раньше, чем для ККТ большего диаметра. Это означает, что электронное возбуждение успевает раньше добежать до грани-

цы нанокластера, то есть для маленьких частиц выше скорость прыжков, чем для больших квантовых точек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассчитаны количественные характеристики зависимости эффективности транспорта электронного возбуждения в нанокластерах коллоидных квантовых точек селенида кадмия от размерности нанокластера, от среднего размера квантовых точек, от ширины распределения квантовых точек по размерам, от толщины защитной лигандной оболочки, от среднего квантового выхода ККТ и доли люминесцирующих частиц. Показано, что последний из перечисленных параметров оказывает самое существенное влияние на транспорт электронного возбуждения. Уже при доле около 1% нелюминесцирующих квантовых точек транспорт практически прекращается. Вторым по важности параметром является толщина лигандной оболочки, зависимость от которого гиперболическая. Остальные три параметра (средний размер ККТ, ширина распределения по размерам и квантовый выход) оказывают приблизительно линейное влияние на эффективность транспорта. Полученные результаты могут помочь экспериментаторам сделать вывод, над совершенствованием каких характеристик квантовых точек стоит больше работать.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ № 21-73-20245, а также по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7.

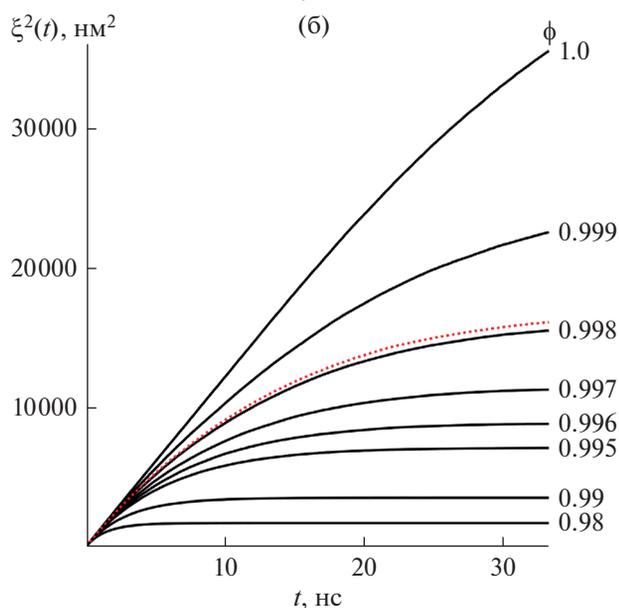
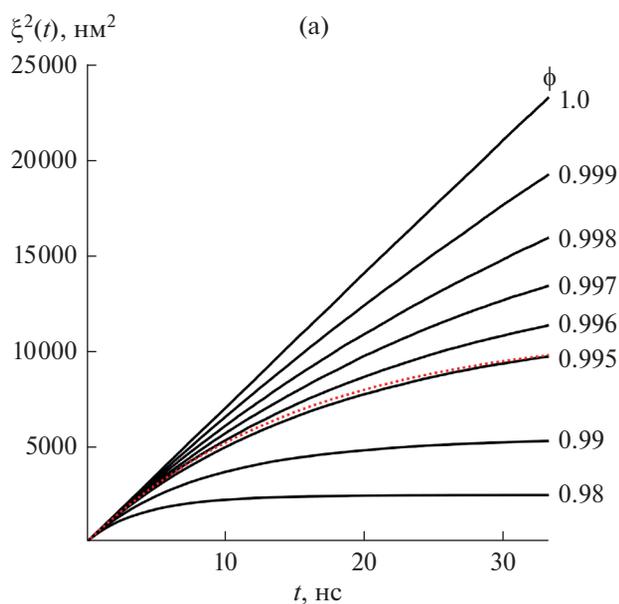


Рис. 7. Квадрат среднего смещения электронного возбуждения в зависимости от размерности ($n = 2$ (а), $n = 3$ (б)) и от доли люминесцирующих ККТ (ϕ). Время жизни электронного возбуждения $\tau_i = +\infty$ (сплошные линии) и $\tau_i = 20$ нс (точечная линия).

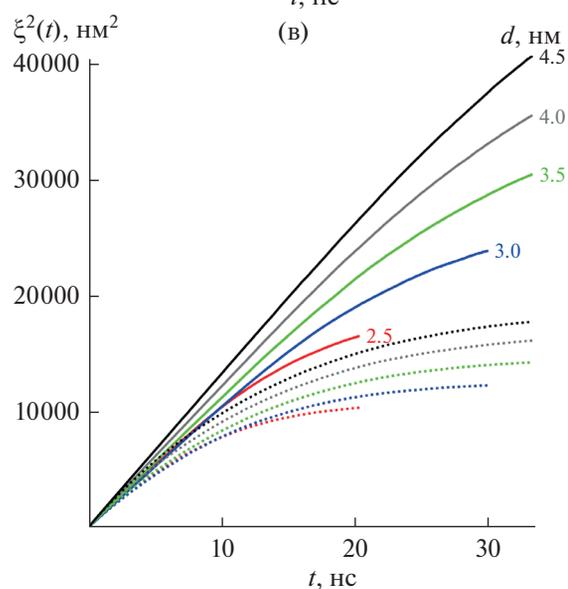
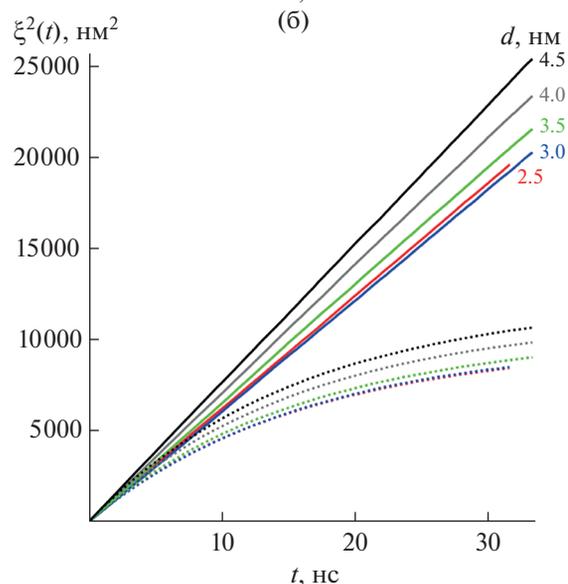
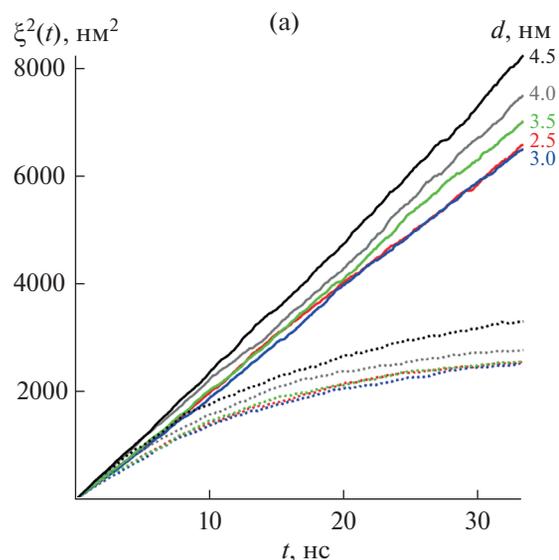


Рис. 8. Квадрат среднего смещения электронного возбуждения в зависимости от размерности ($n = 1$ (а), $n = 2$ (б), $n = 3$ (в)) и от среднего диаметра ККТ (d). Время жизни электронного возбуждения $\tau_i = +\infty$ (сплошные линии) и $\tau_i = 20$ нс (точечные линии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li Z., Allen J., Allen M. et al.* // *Materials*. 2020. V. 13. № 6. P. 1400.
2. *Tovstun S.A., Martyanova E.G., Brichkin S.B., Spirin M.G., Gak V.Yu., Kozlov A.V., Razumov V.F.* // *J. of Luminescence*. № 1. 151 (2018).
3. *Gomes R., Hassinen A., Szczygiel A., Zhao Q., Van- tomme A., Martins J.C., Hens Z.* // *Phys. Chem. Let.* 2011. V. 2. P. 145.
4. *Бричкин С.Б., Спири́н М.Г., Гак В.Ю.* // *Коллоидный журнал*. 2014. Т. 76. № 1. С. 8.
5. *Разумов В.Ф.* // *Химия высоких энергий*. 2014. Т. 48. № 6. С. 419.
6. *Kagan C.R., Murray C.B., Bawendi M.G.* // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. № 12. P. 8633.
7. *Невидимов А.В., Кременец В.А., Спири́н М.Г., Нико- ленко Л.М., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.* // *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. № 2. С. 116.
8. *Невидимов А.В., Разумов В.Ф.* // *Химия высоких энергий*. 2020. Т. 54. № 1. С. 34.
9. *Товстун С.А., Разумов В.Ф.* // *Химия высоких энер- гий*. 2016. Т. 50. № 4. С. 294.
10. *Гак В.Ю., Товстун С.А., Спири́н М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.* // *Химия высоких энергий*. 2017. Т. 51. № 2. С. 126.
11. *Невидимов А.В., Разумов В.Ф.* // *Коллоидный жур- нал*. 2018. Т. 80. № 1. С. 78.

УДК 544.54

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОБЛУЧЕНИЯ И ПОСТРАДИАЦИОННОГО ХРАНЕНИЯ НА АДГЕЗИЮ ПОЛИОЛЕФИНОВ

© 2022 г. А. В. Блуденко^а, А. В. Пономарев^{а, *}, Е. М. Холодкова^а,
Д. Н. Хусяинова^а, А. В. Шапагин^а

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

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

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 03.03.2022 г.

Принята к публикации 04.03.2022 г.

С использованием адгезионных испытаний исследовано радиолитическое поверхностное окисление полиэтилена и полипропилена на воздухе и в трехфазных дисперсных системах, включающих воду или водный раствор муравьиной кислоты. Анализировалось окисление в центре и на периферии дисперсии толщиной 1.5 г/см² при энергии электронов 3 МэВ. Показано, что адгезионные характеристики меняются в процессе хранения облученного пластика. В случае полиэтилена, более высокая стабильность окисленного слоя достигается при облучении в воде, содержащей муравьиную кислоту. В случае полипропилена, присутствие воды в воздушном потоке, а также пострadiaционный нагрев пленки, облученной в потоке воздуха без воды, увеличивают наблюдаемую адгезию.

Ключевые слова: радиолиз, полиэтилен, полипропилен, поверхностное окисление, адгезия

DOI: 10.31857/S0023119322040131

ВВЕДЕНИЕ

Основную массу бытовых пластиковых отходов составляют упаковочные пленки. Из-за многообразия типов, визуальной неразличимости и переплетения друг с другом, смеси пленок представляют очень неудобный объект для разделения и сортировки. Поэтому одним из ключевых направлений повторного использования неразделимых пластиковых смесей является их включение в композиционные материалы, в частности в дорожные и строительные материалы на основе цемента или битума [1–3]. Однако пластики, особенно полиолефины, доминирующие в составе неразделимых пленочных смесей, обладают довольно плохой совместимостью с дорожными и строительными связующими. Улучшение совместимости может достигаться, в частности, в результате радиолитического окисления поверхности пластика. Радиолиз при доступе кислорода создает полярные группы, обеспечивающие повышение адгезионных свойств пластиков [3–5].

Тонкий порошок является более предпочтительным для инкорпорирования в битум и цемент, поскольку внесение мелких частиц благоприятствует более равномерному распределению пластика в модифицируемой матрице. Однако порошок неудобен для электронно-лучевой обработки в потоке воздуха или кислорода из-за пыления,

электростатического эффекта и, иногда, воспламенения или плавления [4, 6]. Облучение порошка, диспергированного в водо-воздушной смеси, является, с одной стороны, более безопасным и, с другой стороны, более управляемым. Вместе с тем, турбулентность дисперсии приводит к непрерывному изменению положения каждой частицы и, соответственно, к неодинаковому контакту с воздухом и неодинаковому поглощению энергии электронного пучка. Следовательно, представляется важным исследовать окислительные эффекты на краю и в глубине дисперсии.

В настоящей работе за радиолитическим окислением поверхности следили по изменению адгезии. Поскольку мелкий порошок неудобен для измерения адгезии, окисление частиц на краю или внутри дисперсии моделировали с помощью тонких пластиковых пленок. Соответственно, окисление частиц в центре дисперсии моделировалось пленкой, расположенной между поглощающими фильтрами, имитирующими фронтальную и тыльную часть дисперсии. В свою очередь, окисление на краю дисперсии моделировалось пленкой, расположенной перед поглощающим фильтром. Сравнивали радиолитическое окисление полиолефинов на воздухе и в смеси воздуха с водой или водным раствором муравьиной кисло-

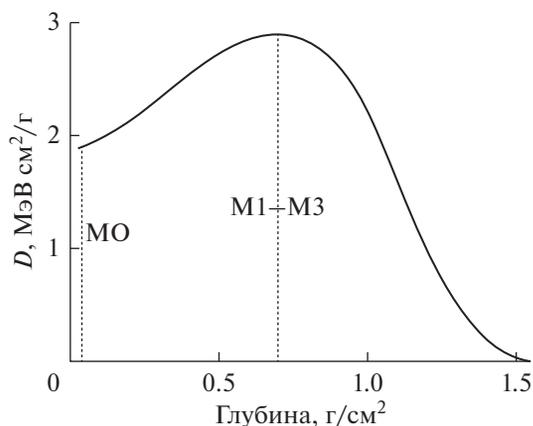


Рис. 1. Распределение глубинных доз D в воде для 3 МэВ электронного пучка и положение образца в режимах облучения М0–М3.

ты в зависимости от положения пластиковой пленки. Также исследовали стабильность окислительного эффекта в зависимости от температуры и времени пострадиационного хранения образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и облучение

Исследовались пленки толщиной 0.1 мм, получаемые горячим прессованием из гранул полиэтилена низкой плотности (марка 15803-020, от Нафтан, Республика Беларусь) и изотактического полипропилена (от Aldrich, USA). Перед облучением пленки прополаскивались в абсолютном этаноле и затем высушивались в потоке воздуха при комнатной температуре. Для приготовления водных растворов использовалась дистиллированная вода и муравьиная кислота (от Реахим).

Облучение проводили при 20°C, используя линейный электронный ускоритель LINS-03-350 (от RadiaBeam Systems, USA) с горизонтальным несканируемым пучком при 3 МэВ энергии пучка, 4 мкс длительности импульса и 50 Гц частоте повторения импульсов. Импульсная доза на удалении 26 см от пучкового окна ускорителя (в воздушном зазоре) составляла 2.7 ± 0.1 Гр/импульс (675 кГр/с). Средняя мощность дозы с учетом задержки между импульсами составляла 135 Гр/с. Поглощенная доза составляла 25 кГр. Для дозиметрии использовали пленочные дозиметры СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000). Распределение глубина-доза (рис. 1) измерялось с помощью пачки дозиметрических пленок, чередуемых полиэтиленовыми пленками.

Измерение поверхностной энергии и адгезии

Адгезионные исследования образцов проводили на разрывной машине Zwick/Roell Z010 (Германия). Адгезионограммы получали при отслаивании исследуемых объектов от тестовой адгезионной поверхности: клейкие ленты Dielectric Polymers INC (полная поверхностная энергия $\gamma^T = 22.79$ мДж/м², полярная составляющая $\gamma^P = 0.24$ мДж/м²) и Elich Krause ($\gamma^T = 17.22$, $\gamma^P = 0.49$ мДж/м²). Скорость и угол отслаивания составляли 10 мм/мин и 90° соответственно.

Регулировка положения мишени

Сравнивались четыре режима облучения, различия между которыми демонстрируются рис. 1, представляющим зависимость “глубина–доза” для 3 МэВ пучка электронов в водо-эквивалентной среде при условии, что толщина облучаемого образца больше или равна пробегу налетающих электронов. Кривая “глубина–доза” имеет максимум, обусловленный обратным рассеянием электронов [4]. Режим М0 предусматривал облучение пленки на воздухе на расстоянии 26 см (≈ 0.032 г/см²) от пучкового окна ускорителя в отсутствие обратного рассеяния налетающих электронов. В режимах М1–М3 образец размещался между энерго-поглощающими фильтрами (для обеспечения обратного рассеяния электронов) на расстоянии 0.7 г/см² от пучкового окна ускорителя (в максимуме кривой “глубина–доза”). В качестве фильтров использовались слои стекла (0.22 г/см²) и воды. Суммарная толщина поглощающих слоев (фильтров) и образца составляла не менее 1.5 г/см². Поверхность исследуемой пленки непосредственно контактировала с 7 мм слоем воздуха (режим М1), воды (М2) или водного раствора муравьиной кислоты (М3). В всех режимах облучения осуществлялась непрерывная подача воздуха (барботаж) со скоростью 6 дм³/с. В режимах М2 и М3 толщина барботируемой дисперсии составляла 0.14 г/см². Очевидно, что поглощающие фильтры обеспечивают не только наибольшую локальную дозу на поверхности пластиковой пленки, но и в водо-воздушном слое, контактирующем с пластиком.

Пострадиационное хранение образцов

Для оценки стабильности окислительного эффекта сравнивали четыре варианта хранения облученных образцов перед адгезионными испытаниями. В варианте Р0 и Р1 пленку наносили на адгезив сразу после облучения. В варианте Р2 пленку предварительно выдерживали 4 часа на воздухе при 70°C. В варианте Р3 пленка выдерживалась 24 ч на воздухе при 20°C. В варианте Р4 пленка выдерживалась на воздухе 24 ч при 20°C и

затем 4 ч при 70°C. Пленки, облученные в присутствии воды, перед контактом с адгезивом высушивались 15 мин при комнатной температуре в интенсивном воздушном потоке, создаваемом вентилятором. Пленки, облученные в подкисленной воде, перед сушкой трижды промывали в дистиллированной воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление полиэтилена

На рис. 2 показано влияние облучения и пострадиационной обработки на адгезию полиэтилена в сравнении с исходной (необлученной) пленкой и образцом, экспонированным в режиме M0. Очевидно, наибольшая адгезия в режимах M1–M3 наблюдается сразу после облучения (постобработка P1). При этом присутствие воды или кислоты в воздухе во время облучения (M2, M3) практически не сказывается на адгезионных показателях облученной пленки. Однако окислительный эффект оказывается нестабильным – в режимах M1 и M2 адгезия уменьшается как при комнатной температуре хранения (P3), так и при пострадиационном нагреве (P2 и P4).

Наблюдаемое уменьшение адгезии во время хранения может быть обусловлено, главным образом, двумя конкурирующими пострадиационными процессами. Первый процесс состоит в распаде перекисей с образованием неполярных или малополярных продуктов. Второй процесс состоит в термостимулируемой миграции полярных групп с поверхности пленки в объем. При комнатной температуре (P3) адгезия пленки, облученной в режимах M1–M3, сохраняется более высокой, чем после термического воздействия (P2 и P4). При режиме облучения M2 влияние постобработки примерно такое же, как в режиме M1. Однако постобработка P3, где нагрев не применялся, сохраняет адгезию более высокой, что свидетельствует о большей стабильности окислительного эффекта, продуцируемого в присутствии воды в режиме M2. Вместе с тем, пострадиационная обработка P4 в режиме M2 оказывает более сильный негативный эффект, чем в режиме M1.

В режиме облучения M3, адгезия выше, чем в режиме M0, и сохраняется довольно высокой при постобработках P2 и P3. Это указывает на более высокую стабильность окислительного эффекта в присутствии муравьиной кислоты в водо-воздушной смеси, омывающей пленку. Более того, постобработка P3 сохраняет адгезию почти такой же высокой, как P1 в режимах M1–M3. Однако, за время нагрева при постобработке P4, адгезия становится меньше.

Очевидно, начальный этап окисления состоит в образовании перекисных радикалов ROO· и гидроперекисей ROOH вследствие присоеди-

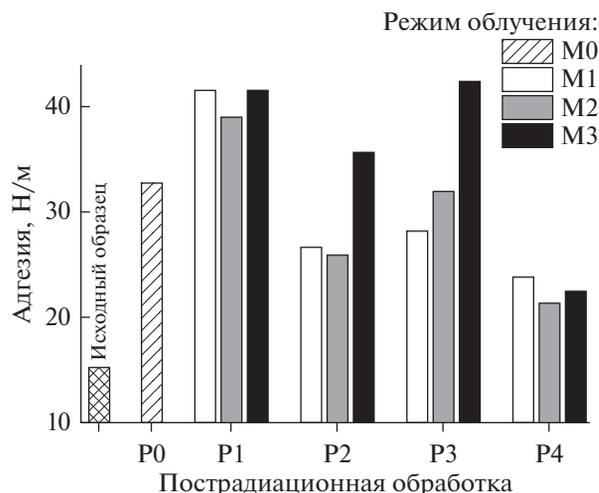


Рис. 2. Адгезия полиэтилена в зависимости от режима облучения и пострадиационной обработки.

ния кислорода к алкильным радикалам. Далее перекисные интермедиаты преобразуются в более стабильные соединения (рис. 3). Конечными продуктами окисления полиэтилена являются карбонильные (кетоны и альдегиды) и карбоксильные соединения. Образование спиртов незначительно, по-видимому, из-за конкуренции с реакциями образования других продуктов [4]. Нагрев при постобработках P2 и P4 в режимах M1 и M2, приводит к наименьшей адгезии. Такой эффект может быть обусловлен образованием неполярных или малополярных соединений, например, диалкилперекисей, или распадом перекисных соединений с отщеплением воды или кислорода. К тому же, рост температуры облегчает миграцию полярных групп или макрорадикалов с поверхности вглубь пленки, что в случае полиэтилена способствует наблюдаемому термостимулируемому снижению адгезии. Окисление является цепным процессом, обрыв которого обусловлен рекомбинацией радикалов. Энергия активации рекомбинации алкильных макрорадикалов, как правило, несколько меньше энергии активации того же процесса для перекисных макрорадикалов. Поэтому суммарное влияние температуры зависит от относительного вклада каждого из указанных процессов.

Участие муравьиной кислоты приводит к гидрофилизации поверхности пластика за счет более громоздких групп, например, карбоксильных, миграция которых с поверхности пленки вглубь затруднена. Однако длительная выдержка пленки на воздухе приводит к перераспределению кислородсодержащих групп, результатом которого является уменьшение термической стабильности окисленной поверхности.

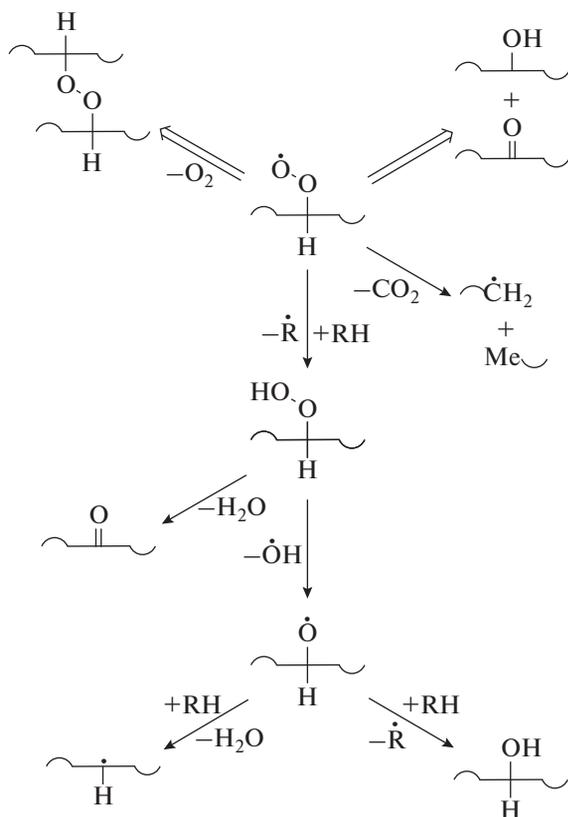


Рис. 3. Пути деградации перекисных радикалов в полиэтилене.

Окисление полипропилена

Облучение полипропилена при 25 кГр увеличивает адгезию вдвое (рис. 4). Это меньше чем в полиэтилене, где наблюдалось почти трехкратное увеличение адгезии. По сравнению с полиэтиленом, боковые метильные группы затрудняют мобильность макромолекул и макрорадикалов полипропилена, что, в частности, выражается в существенно большем времени жизни полипропиленовых макрорадикалов [4].

При всех вариантах постобработки, режимы облучения М1–М3 обеспечивают более высокую адгезию полипропилена, чем режим М0. В режиме М1, когда образцы облучались в потоке воздуха, наиболее высокая адгезия наблюдается в случае пострадиационного нагрева (Р2). Длительная выдержка на воздухе (Р3) и последующий нагрев (Р4) несколько уменьшают адгезию, но она остается выше, чем и в режиме М0 и в режиме М1 с постобработкой Р1. Вероятно, пострадиационная выдержка несколько снижает количество полярных групп, что может быть связано как с медленной диффузией окисленных групп с поверхности в объем, так и с конверсией перекисных групп в малополярные или неполярные группы.

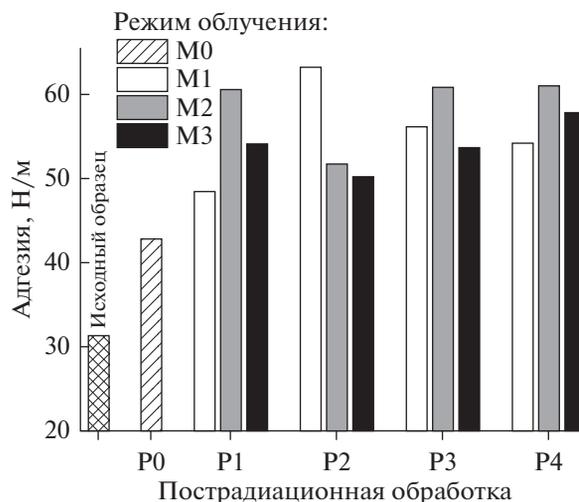


Рис. 4. Адгезия полипропилена в зависимости от режима облучения и пострадиационной обработки.

Адгезия пленок, облученных в режиме М2, довольно мало зависит от условий хранения. Варианты постобработки Р1, Р3 и Р4 обеспечивают практически одинаковую адгезию. Однако нагрев (Р2) вызывает небольшое снижение адгезии (до 10%). В частности, стабильность пострадиационной адгезии в режиме М2 может быть связана с образованием более стабильных перекисных соединений или с их более высокой концентрацией. Режим М3 также приводит к сравнительно стабильной адгезии, мало зависящей от пострадиационной обработки. Причем адгезия образцов, облученных в присутствии воды (режим М2) и муравьиной кислоты (режим М3), не ниже, чем при постобработке Р1 в режиме М1 (облучение в потоке воздуха). Некоторое понижение адгезии, происходящее в режиме М3 по сравнению с режимом М2, может быть связано со снижением роли ОН радикалов из-за их захвата ионами и молекулами муравьиной кислоты [7].

Радиолитическое окисление полипропилена на воздухе также состоит в образовании нестабильных перекисных соединений, причем возможно внутримолекулярное распространение цепного окисления [8], порождающее короткие гидропероксидные последовательности (рис. 5). Такой процесс способен поддерживать более высокое содержание поверхностных полярных групп и вносить отличие в окисление полипропилена по сравнению с полиэтиленом.

Влияние воды и муравьиной кислоты на окисление

Радиолиз воды и водных растворов муравьиной кислоты подробно изучен [4, 9, 10], но ранее не рассматривался в приложении к окислению пластиков в трехфазных системах. Очевидно, главный

вклад в косвенное образование алкильных макро-радикалов на поверхности пластиковой пленки, контактирующей с водой, играют OH -радикалы. Они инертны по отношению к кислороду, тогда как большинство гидратированных электронов и H -радикалов быстро исчезают в диффузионно-контролируемых реакциях с кислородом. В частности, радикал HO_2 , возникающий при взаимодействии H с кислородом, также способен к более медленному H -отщеплению, или к рекомбинации с алкильными радикалами [4]. Последний процесс может порождать дополнительные перекиси. Однако, некоторые H -радикалы, возникающие из воды непосредственно у поверхности пластика, также могут участвовать в реакциях H -отщепления. По сравнению с OH , радикал H является менее реакционноспособным в H -отщеплении от насыщенных соединений. Вместе с тем, и H - и OH -радикалы способны присоединяться к двойным связям, накапливающимся в полиолефине в процессе облучения. Константы скорости присоединения OH к двойным связям лишь незначительно превосходят константы скорости аналогичных реакций H -радикалов [4].

Муравьиная кислота и ее диссоциированная форма, формиат ион, являются эффективными акцепторами радикальных продуктов радиолитического разложения воды [7, 9–11]. Соответствующие радиолитические превращения сопровождаются образованием короткоживущих гидроксикарбонил $\cdot\text{C}(\text{O})\text{OH}$, формилокси $\cdot\text{OS}(\text{O})\text{H}$ и формил $\cdot\text{CHO}$ радикалов [11–13], которые также могли бы участвовать в образовании полярных групп на поверхности пластика посредством рекомбинации с алкильными макро-радикалами. Таким образом, муравьиная кислота, с одной стороны, может понижать вклад радикальных продуктов радиолитического разложения воды в процесс окисления [14, 15], а с другой стороны, может изменять ассортимент кислородсодержащих групп на поверхности пластиковой пленки. Низкая радиационная стойкость муравьиной кислоты и формиата делает их весьма удобными и безопасными добавками в радиационной технологии. Их радиолитические превращения завершаются полным преобразованием в CO_2 и H_2O , что обеспечивает минимальную загрязненность воды, используемой при трехфазном окислении пластика.

Несомненно, при облучении электронами средних энергий, концентрация первичных алкильных радикалов внутри пластиковой частицы размером 50–100 мкм (или пленки) выше, чем на ее поверхности. Однако задача повышения совместимости пластика с битумом и цементом сводится к достижению максимальной концентрации алкильных радикалов и, соответственно, перекисных соединений, именно на поверхности. Радиолитическое разложение воды или водного раствора на поверхности пластики-

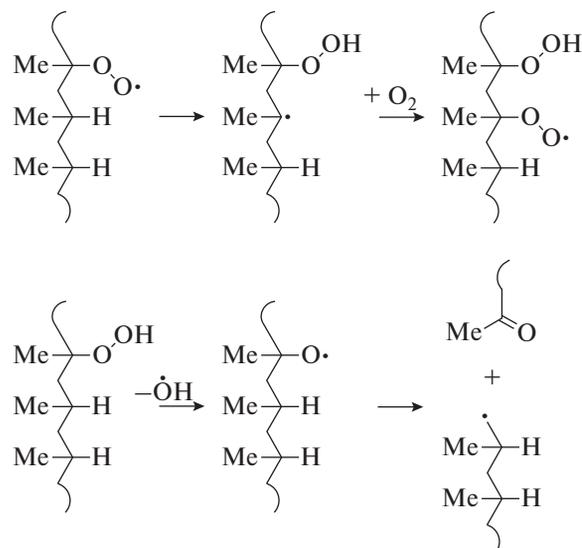


Рис. 5. Внутримолекулярные превращения перекисных макро-радикалов в полипропилене.

вой частицы дает такую возможность — радикалы H -, OH -, HO_2 - и другие отрывают водород от поверхностных макромолекул с образованием алкильных макро-радикалов именно на поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, эффективное радиолитическое окисление порошкообразного пластика может быть осуществлено при его диспергировании в водо-воздушной смеси. Образование алкильных макро-радикалов в результате прямого действия излучения на пластик дополняется соучастием мобильных радикалов водного происхождения в повышении концентрации макро-радикалов на поверхности контакта. Это поддерживает высокую вероятность образования поверхностных полярных групп при взаимодействии макро-радикалов с кислородом воздуха в трехфазной системе. Адгезионные испытания показали, что присутствие воды в воздушном потоке, контактирующем с пластиком в процессе облучения, не ухудшает эффективность поверхностного окисления и стабильность адгезионных характеристик пластика.

Однако адгезионные характеристики меняются в процессе хранения облученного пластика. В случае полиэтилена, пострадиационный нагрев или длительная выдержка при комнатной температуре, уменьшает адгезию пленки, облученной в потоке воздуха или в водо-воздушной смеси. Более высокая стабильность окисленного слоя достигается при облучении в воде, содержащей муравьиную кислоту. В случае полипропилена, присутствие воды или водного раствора в воздушном потоке, а также пострадиационный нагрев плен-

ки, облученной в потоке воздуха без воды, увеличивают наблюдаемую адгезию.

Облучение толстого слоя пластикового порошка высокоэнергетическими электронами в водовоздушной смеси позволяет обеспечивать более высокую производительность и более высокую степень поверхностного радиолитического окисления, чем при тонкослойном облучении. К тому же, присутствие воды позволяет повысить безопасность и регулируемость электронно-лучевого окисления. На практике, радиационно-химическое окисление пластикового порошка целесообразно осуществлять непосредственно перед добавлением его к битуму или цементу во избежание снижения адгезии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке МАГАТЭ (Research Contract No: 24429) с использованием оборудования УНУ КРХИ ИФХЭ РАН (тема АААА-А18-118011190130-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ragaert K., Delva L., Van Geem K.* // Waste Manag. 2017. V. 69. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>
2. *Singh N., Hui D., Singh R., Ahuja I.P.S., Feo L., Fraternali F.* // Compos. Part B Eng. 2017. V. 115. P. 409. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.013>
3. *Ponomarev A.V.* // High Energy Chem. 2020. V. 54. P. 194. <https://doi.org/10.1134/S0018143920030121>
4. *Woods R., Pikaev A.* Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing. Wiley, NY. 1994.
5. *Schaefer C.E., Kupwade-Patil K., Ortega M., Soriano C., Büyüköztürk O., White A.E., Short M.P.* // Waste Manag. 2018. V. 71. P. 426. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.033>
6. *Khusyainova D.N., Shapagin A.V., Ponomarev A.V.* // Radiat. Phys. Chem. 2022. V. 192. P. 109918. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109918>
7. *Ponomarev A.V., Bludenko A.V., Makarov I.E.* // Mendeleev Commun. 2002. V. 12. P. 92. <https://doi.org/10.1070/MC2002v012n03ABEH001583>
8. Handbook of plastics recycling. F La Mantia (ed). Rapra Technology, Shrewsbury UK, 2002.
9. *Ponomarev A.V., Ershov B.G.* // Environ. Sci. Technol. 2020. V. 54. P. 5331. (<https://doi.org/>) <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00545>
10. *Kim J.C., Kim D.H., Kim D.K., Kim Y., Makarov I.E., Pikaev A.K., Ponomarev A.V., Seo Y.T., Han B.* // High Energy Chem. 1999. V. 33. P. 359.
11. *Horne G.P., Zalupski P.R., Daubaras D.L., Rae C., Mezyk S.P., Mincher B.J.* // Water Res. 2020. V. 186. P. 116314. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116314>
12. *Elm J., Jørgensen S., Bilde M., Mikkelsen K.V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 9636. <https://doi.org/10.1039/c3cp50192b>
13. *Iuga C., Alvarez-Idaboy J.R., Vivier-Bunge A.* // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 5138. <https://doi.org/10.1021/jp201517p>
14. *Rosado-Reyes C.M., Francisco J.S.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 4419. <https://doi.org/10.1021/jp0567974>
15. *Petty J.T., Harrison J.A., Moore C.B.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 11194. <https://doi.org/10.1021/j100145a013>

УДК 621.382

ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА

© 2022 г. Д. И. Бринкевич^{а, *}, С. Д. Бринкевич^{а, b, **}, В. С. Просолович^а^аБелорусский государственный университет, Минск, 220030 Беларусь^бООО МИГ Сколково Ядерная медицина, ул. Большая Академическая, д. 4, Москва, 127299 Россия

*E-mail: brinkevich@bsu.by

**E-mail: s.brinkevich@medinvest-group.ru

Поступила в редакцию 31.01.2022 г.

После доработки 03.03.2022 г.

Принята к публикации 04.03.2022 г.

Методами ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения, индентирования и измерения спектров отражения исследованы процессы модификации структурных и оптических свойств пленок диазохинонноволачных фоторезистов марок ФП9120 и S1813 на пластинах монокристаллического кремния за областью пробега ионов при имплантации легкими V^+ , P^+ и тяжелыми ионами Sb^+ . Показано, что при имплантации легких ионов V^+ и P^+ доминирующими являются процессы с участием фоточувствительной компоненты ФР – нафтохинондиазида, которые приводят к образованию кетена и последующим реакциям с его участием. При имплантации тяжелых ионов Sb^+ радиационно-индуцированные реакции за слоем внедрения протекают преимущественно с участием макромолекул основного компонента ФР – фенолформальдегидной смолы. Установленные различия обусловлены преобладающим влиянием электронного механизма торможения для легких ионов и ядерного механизма торможения для тяжелых ионов.

Ключевые слова: диазохинонноволачный фоторезист, кремний, имплантация, V^+ , P^+ , Sb^+

DOI: 10.31857/S0023119322040052

ВВЕДЕНИЕ

Литография – один из основных технологических процессов микро- и наноэлектроники [1], многократно повторяющийся на различных стадиях производства приборов микро- и оптоэлектроники. Так, при формировании элементной базы по БИКМОП технологии применяется до 22 операций фотолитографии [2]. Именно технические параметры литографии в значительной степени определяют эффективность производства и качество производства изделий электроники. В качестве защитного светочувствительного материала (фоторезиста (ФР)) в литографических процессах при изготовлении полупроводниковых приборов, интегральных схем, металлизированных шаблонов, шкал, сеток, печатных плат широко применяются композиты из фенолформальдегидных смол и нафтохинондиазида [1].

В настоящее время наблюдается возрастание роли ионной имплантации (ИИ) в производственных процессах современной электроники [3]. Повышение степени интеграции предъявляет высокие требования к блоку операций, обеспечивающих маскирование ионного пучка, что обу-

славливает повышенный интерес к процессам модификации свойств фоторезистивной пленки на пластинах монокристаллического кремния при ИИ. При облучении полимерных материалов ускоренными ионами происходит перестройка их структуры. Колебания большинства молекулярных групп полимеров лежат в средней ИК-области, поэтому исследование спектров поглощения в этом диапазоне дает ценную информацию о модификации структуры фоторезистов при ИИ.

Модификация структуры диазохинонноволачного (ДХН) резиста марки AZ-1350 J в области пробега R_p ионов с различной массой и, следовательно, с разным типом торможения, рассмотрена в публикации [4]. Однако в указанной работе пробег заряженных частиц сопоставим или превышает толщину пленки. В то время как при используемых в микроэлектронике энергиях пробег ионов существенно меньше толщины фоторезистивной пленки, обычно составляющей 1.0–2.5 мкм. Так при имплантации ионов V^+ с энергией 100 кэВ проектируемый пробег ионов R_p составляет ~ 0.4 мкм, а для ионов Sb^+ с энергией 60 кэВ – $R_p = 0.06$ мкм [2, 5]. С другой стороны, известно [5–7], что при

ИИ трансформация структуры полимерных материалов может наблюдаться далеко за областью пробега ионов – на расстоянии 1–5 мкм и более. При толщине фоторезистивных пленок, использующихся в современных литографических процессах (менее 3 мкм), это может приводить к модификации физико-механических свойств по всей толщине пленки и, что более важно, изменять адгезию ФР к кремниевой пластине [8]. Однако механизм трансформации под действием ионной имплантации структуры ДХН-резистов за областью пробега ионов и, соответственно, изменения физико-механических и адгезионных свойств фоторезистивных пленок на Si, к настоящему времени окончательно не установлен. Отметим, что эффект дальнего действия – изменение структуры и свойств пленок на глубинах, значительно превышающих область пробега имплантированных ионов, – наблюдался ранее различными авторами в твердых телах и полимерах [2, 5–9].

Ранее в работе [10] установлено, что основной вклад в ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) пленок ФР на кремнии в области волновых чисел 400–4000 см⁻¹ вносит слой фоторезиста за областью пробега ионов, что позволяет методом НПВО получать объективную информацию о модификации структуры ФР в данной области.

Целью настоящей работы являлось исследование особенностей модификации структурных и оптических свойств пленок ДХН-резистов марок ФП9120 и S1813 на пластинах монокристаллического кремния за областью пробега ионов при имплантации легкими и тяжелыми ионами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки позитивного фоторезиста марок ФП9120 и S1813 толщиной 1.0–5.0 мкм наносились методом центрифугирования на поверхность пластин монокристаллического кремния с ориентацией (100) и (111) [11]. Перед формированием пленки ФР кремниевые пластины подвергали стандартному циклу обработки поверхности в органических и неорганических растворителях с целью очистки от различного вида поверхностных загрязнений. После нанесения фоторезиста на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50–55 мин при температуре 88°C.

Имплантация ионами В⁺, Р⁺ и Sb⁺ (энергия 30–100 кэВ) в интервале доз 5 × 10¹⁴–6 × 10¹⁷ см⁻² в режиме постоянного ионного тока (плотность ионного тока $j = 4$ мкА/см²) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже

10⁻⁵ Па на имплантаторе “Везувий-6”. Используемые режимы ионной имплантации широко применяются при производстве интегральных микросхем.

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) структур фоторезист–кремний в диапазоне $\nu = 400$ –4000 см⁻¹ регистрировались при комнатной температуре ИК-Фурье спектрофотометром *ALPHA (Bruker Optik GmbH)*. Разрешение составляло 2 см⁻¹, количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

Исследование прочностных свойств проводилось при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 методом микроиндентирования. Нагрузка на индентор в виде четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием в оправе типа НПМ и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$ варьировалась в пределах 1–100 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений с использованием методов математической статистики. Для количественной оценки адгезионных свойств определяли удельную энергию отслаивания пленок (G), широко используемую для исследования различных полимерных пленок на стеклянных подложках [8] и рассчитываемую по формуле (1):

$$G = \frac{0.627H^2h(1-\nu^2)}{E(1+\nu+2(1-\nu)Hl^2/P)^2}, \quad (1)$$

где h – толщина пленки; ν – коэффициент Пуассона (использовалось значение 0.3), E – модуль Юнга (для исследовавшейся пленки 8 ГПа); P – нагрузка на индентор, l – длина трещины расслоения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при помещении в 3М водный раствор КОН необлученная пленка фоторезиста набухает и без внешних воздействий отслаивается, причем полное отслаивание пленки происходит в течение 30–50 с. Имплантированная дозами 5 × 10¹⁴–6 × 10¹⁷ см⁻² для всех видов ионов фоторезистивная пленка значительно более устойчива к воздействию щелочного раствора, причем растворяется она неоднородно. На поверхности структуры через несколько минут пребывания в растворе 3М КОН появляются светлые линии, обу-

словленные локальным растворением пленки фоторезиста до кремниевой подложки. Их количество и размеры (длина и ширина) увеличиваются со временем. По краям этих линий наблюдается небольшое отслаивание пленки от кремния. Процесс травления длится до 90 мин и заканчивается образованием на поверхности кремниевой подложки сетки, которая отслаивается от Si и распадается на отдельные углеродные “нити”, едва видимые невооруженным глазом и не растворимые в 3М КОН [2].

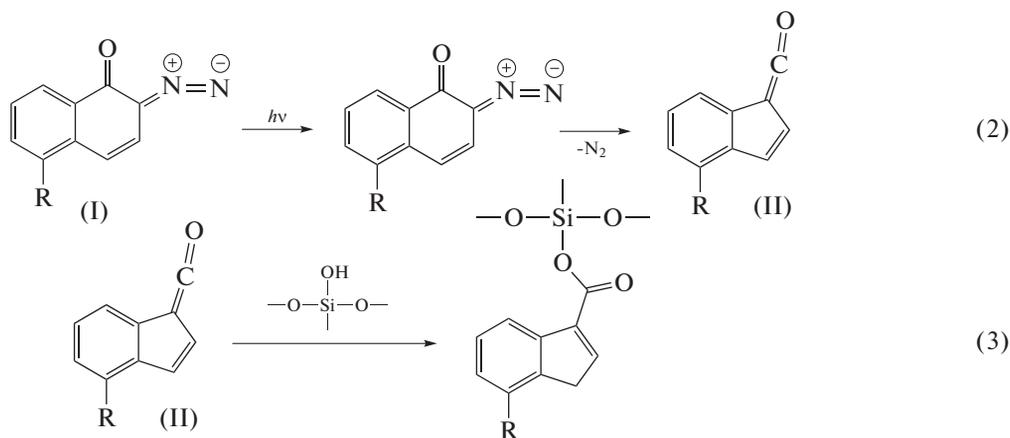
Такое поведение пленок обусловлено тем, что при указанных выше дозах пленка ФР карбонизируется в области пробега ионов и этот слой становится нерастворимым в водном растворе 3М КОН. ФР за областью пробега ионов сохраняет свойства фенолформальдегидной смолы и растворяется в 3М КОН, хотя скорость его травления значительно ниже, чем исходных пленок ФР. Снижение скорости травления свидетельствует о структурных и конформационных изменениях ФР за слоем внедрения ионов. Проникновение травителя к слою ФР за областью пробега ионов и, соответственно, его растворение идет по микротрещинам в имплантированном слое, формирующемся в процессе облучения. С увеличением длительности травления трещины увеличиваются как по ширине, так и в длину, формируя кружевные сетки, которые распространяются по поверхности и превращают остатки ФР в островки, уменьшающиеся со временем в размерах. Остатки имплантированного слоя формируют нерастворимые в 3М КОН углеродные волокна (“нити”). Такое поведение наблюдалось при имплантации различными видами ионов обоих марок диазохинон-новолачных фоторезистов ФП9120 и S1813.

При исследовании спектров нарушенного полного внутреннего отражения пленок ФР на кремнии было показано [10, 12], что в процессе имплантации как легкими (V^+ и P^+), так и тяжелыми (Sb^+) ионами происходит интенсивная трансформация спектра НПВО, выражающаяся в перераспределении интенсивности полос плоскостных деформационных колебаний O—H связей и пульсационных колебаний углеродного скелета ароматических колец. Заметного разрушения или повреждения ароматических колец при ИИ за областью пробега ионов не наблюдается, однако изменяется состав их заместителей, что приводит к перераспределению интенсивности валентных колебаний. Наблюдалось также увеличение интенсивности и смещение в низкоэнергетичную полосу колебаний C=O связей, обусловленное удалением водорода в процессе имплантации, которое приводит к возникновению систем сопряженных связей

$>C=O$ и $>C=C<$, например, хиноидных структур в пленке ФР и, соответственно, к изменению спектроскопических характеристик указанных связей. В процессе ИИ наблюдается слабое смещение в низкоэнергетичную область максимумов валентных колебаний C—H-связей и перераспределение интенсивностей между максимумами, обусловленными концевой метильной и метиленовой группами в пользу последней. Это свидетельствует о радиационном сшивании молекул новолачной смолы с участием радикалов, локализованных на концевых метильных группах. Такие реакции подробно рассмотрены в работе [10, 13]. У полосы $1430–1455\text{ см}^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями ароматического кольца, связанными с CH_2 -мостиком, в процессе имплантации наблюдается перераспределение интенсивности между максимумами 1451 и 1433 см^{-1} , обусловленное образованием водородных связей по CH_2 -мостику. Образование сшивков приводит к росту микротвердости пленки, наблюдавшемуся в работах [2, 14]. Интенсивность рассмотренных выше радиационно-индуцированных процессов зависит от условий имплантации — массы и энергии иона, плотности ионного тока и т.д.

В спектрах НПВО после имплантации легкими ионами V^+ и P^+ появляется интенсивная полоса с двумя максимумами при 2151 и 2115 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями двойных кумулятивных связей $C=C=O$ [10]. Появление этих полос обусловлено образованием кетена(II) в результате радиационно-индуцированной перегруппировки Вольфа по реакции (2). Идентичный процесс происходит и при УФ-облучении фоторезиста, однако он заканчивается образованием инденкарбоновой кислоты вследствие быстрого присоединения воды. В условиях высокого вакуума при ионной имплантации и, как следствие, удаления воды из пленки [2] у кетена(II) значительно менее реакционноспособное окружение. Это в купе со стабилизацией в полимерной матрице позволяет регистрировать соединение(II) в имплантированном ФР по характерным максимумам колебаний двойных кумулятивных связей $C=C=O$.

Кроме того, после имплантации легких ионов наблюдалось усиление адгезии ФР к кремнию, обусловленное взаимодействием кетена с гидроксильными группами поверхностного слоя кремниевой пластины по реакции (3) [15].



Импантация тяжелыми ионами Sb^+ приводит к более сильной, чем в случае легких ионов, радиационно-индуцированной модификации ФР за слоем внедрения. Наблюдалось интенсивное образование сшивок макромолекул обоих компонентов ФР, приводящее к сильному росту (почти на порядок) микротвердости фоторезистивной пленки [2]. Одновременно снижалась адгезия полимера к кремнию. Так, при флюенсах $> 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ удельная энергия отслаивания полимерной пленки G снижалась на порядок до значений $0.1\text{--}0.2 \text{ Дж/м}^2$ и индентор практически не испытывал сопротивления при прохождении границы раздела фоторезист/Si. При этом нарушение адгезии приводило к появлению в спектре НПВО полосы 610 см^{-1} , связанной с решеточным поглощением Si [12].

Существенные различия спектров НПВО при имплантации легкими и тяжелыми ионами на-

блюдаются в области $2000\text{--}2400 \text{ см}^{-1}$, характерной для колебаний двойных куммулятивных связей [16]. Так, после имплантации Sb^+ в спектре НПВО пленок ФР появляется полоса при 2331 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (рис. 1), которая отсутствует при имплантации легкими ионами. Интенсивность указанной полосы растет пропорционально увеличению дозы имплантации [12]. Обратная ситуация с полосой в диапазоне $2151\text{--}2115 \text{ см}^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями двойных куммулятивных связей $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ в кетене. Она наблюдается при внедрении легких ионов бора и фосфора [10] и отсутствует в образцах, имплантированных тяжелыми ионами Sb^+ [12].

Импантация приводила также к уменьшению оптической длины $2nd$ (n – показатель преломления; d – толщина пленки) имплантированных

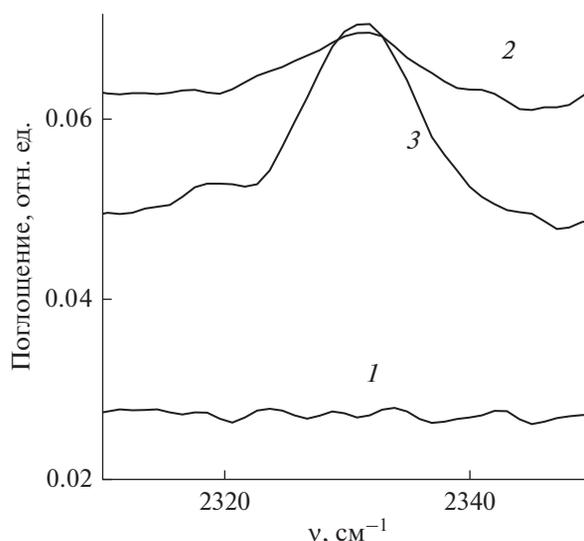


Рис. 1. Спектры НПВО исходной (1) и имплантированных Sb^+ дозами $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2) и $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (3) пленок ФР9120 в области двойных куммулятивных связей.

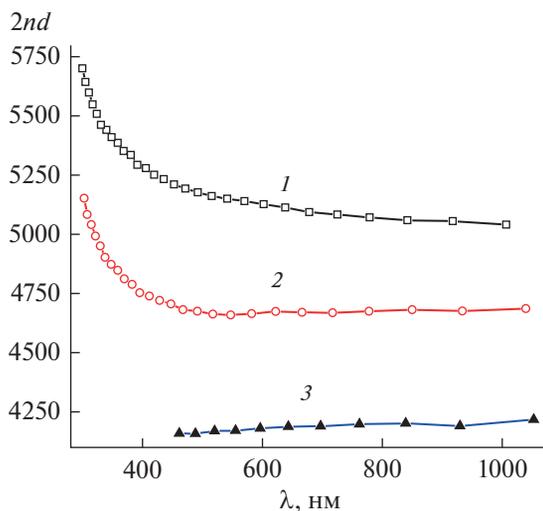


Рис. 2. Спектральные зависимости оптической длины исходного фоторезиста (1) и имплантированного V^+ (2) и Sb^+ (3) дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

пленок фоторезиста (рис. 2). Здесь n — показатель преломления; d — толщина пленки. Поскольку в работе [11] было показано, что толщина пленки в процессе имплантации дозой Φ до $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ не изменяется, это свидетельствует об уменьшении показателя преломления n фоторезиста, обусловленном радиационным сшиванием молекул новолачной смолы и выделением газа (преимущественно водорода и его соединений). Снижение n становилось существеннее при увеличении флюенса. Для $\Phi = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при имплантации фосфора оно составляло от $\sim 4.5\%$ (при $\lambda = 1050 \text{ нм}$) до 3.3% (при $\lambda = 500 \text{ нм}$) [11]. Отметим, что при имплантации ионами Sb^+ снижение показателя преломления n фоторезиста составляло 16.2% (при $\lambda = 1050 \text{ нм}$) для $\Phi = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и было ~ 4 раза сильнее, чем в случае внедрения V^+ и P^+ .

Показатель преломления n полимера связан с молярной массой M , плотностью вещества ρ и молекулярной рефракцией R_M следующим выражением [11, 17]:

$$n^2 = \frac{M + 2R_M\rho}{M - R_M\rho}. \quad (4)$$

Молекулярная рефракция R_M является аддитивной величиной и складывается из рефракций R_i отдельных атомов и инкрементов для типов химических связей (двойная, тройная).

Из формулы (4) следует, что обусловленное радиационно-индуцированным сшиванием увеличение молярной массы полимера M приводит к уменьшению показателя преломления. Образующиеся при ионной имплантации фенолформальдегидных смол радикалы имеют различное строение и реакционную способность, но вследствие реакций с макромолекулами достаточно быстро в

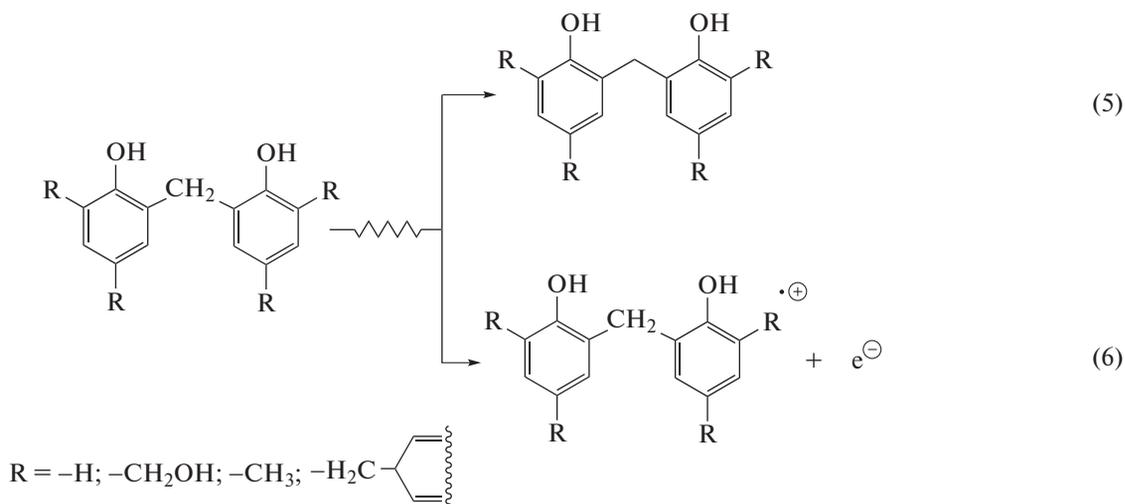
объеме полимера остаются наиболее термодинамически стабильные радикалы фенольного и метиленового типа [17, 18]. Разнообразные реакции рекомбинации радикалов фенольного и метиленового типа приводят к образованию новых C—C и C—O химических связей и, как следствие, увеличению средней молекулярной массы макромолекул фенолформальдегидной смолы. Сшивание макромолекул фенолформальдегидных смол под действием излучения приводит, как сказано выше, к увеличению их средней молекулярной массы M , что вероятно и является причиной наблюдаемого снижения показателя преломления. Кроме того, при имплантации имеет место газовыделение (преимущественно водорода и его соединений), что обуславливает снижение плотности вещества ρ . Газовыделение приводит также к снижению молекулярной рефракции R_M вследствие уменьшения вклада рефракций R_i атомов водорода. В соответствии с выражением (2) снижение величин ρ и R_M должно приводить к уменьшению значения n . Указанные обстоятельства и обуславливают уменьшение показателя преломления n фоторезиста, которое наиболее выражено при имплантации тяжелых ионов сурьмы.

Таким образом, из приведенных экспериментальных данных видно, что в фоторезистивных пленках радиационно-индуцированные процессы за слоем внедрения существенно отличаются при имплантации легких и тяжелых ионов. Как отмечалось выше, при имплантации легких ионов V^+ и P^+ доминирующими являются процессы с участием нестабильной фоточувствительной компоненты ФР — нафтохинондиазида, которые приводят к образованию кетена и последующим реакциям с его участием. С другой стороны, при импланта-

ции тяжелых ионов Sb^{+} радиационно-индуцированные реакции за слоем внедрения происходят преимущественно с участием макромолекул основного компонента ФР – фенолформальдегидной смолы.

Наблюдавшиеся экспериментально различия в модификации запреобластной области резистивных пленок при имплантации легкими и тяжелыми ионами могут быть объяснены со следующих позиций. Существуют два основных механизма торможения ионов – электронное, которое преобладает в случае легких ионов, и ядерное торможение (в случае тяжелых ионов) [19].

При имплантации легких ионов V^{+} и P^{+} преобладает электронный механизм торможения ионов (для V^{+} на него приходится более 85% потерь энергии, для P^{+} – около 60% потерь энергии). При электронном торможении основная доля потерь энергии ионов (около 80–90%) приходится на процессы возбуждения (5) и ионизации (6) макромолекул фенолформальдегидной смолы [10]. Последующие ион-молекулярные реакции катион-радикалов, а также распад возбужденных частиц являются источником образованию различных радикалов фенолформальдегидной смолы [10, 17].



Энергия возбуждения может передаваться по цепочкам макромолекул и в результате бимолекулярных соударений. Если энергия возбуждения не превышает величину энтальпии гомолитической диссоциации самой слабой связи в фенолформальдегидной смоле, то эта избыточная энергия будет мигрировать на большие расстояния в полимерном компаунде. В этих условиях такое низкоэнергетичное возбуждение может достаточно специфично передаваться на *орто*-нафтохинондиазид, привитый к фенолформальдегидной смоле ковалентной связью, поскольку это вещество способно поглощать УФ-излучение с энергией 2.8–4.0 эВ с последующим деазотированием (перестройка Вульфа) и образованием кетена [10]. Важно заметить, что вне зависимости от источника происхождения избыточной энергии (УФ-облучение, или ионная имплантация) фоточувствительный компонент резиста должен подвергаться разложению с образованием кетена, что и наблюдалось нами экспериментально при имплантации легких ионов бора и фосфора.

При ядерном механизме торможения (для тяжелых ионов Sb^{+} доля ядерного торможения составляет около 80% [19]) происходят неупругие столкновения с ядрами мишени с образованием ядер отдачи (С, Н, О), которые способны вызвать деструкцию полимера за областью пробега имплантированных ионов на расстояниях до 2–3 R_p [20]. Основным компонентом фоторезистивной пленки (до 70% ее массы) является фенолформальдегидная смола. Поэтому радиационной деструкции будет подвергаться именно полимерный компонент пленки преимущественно в приповерхностной области (в области торможения ионов). На больших глубинах (>5 R_p) радиационно-индуцированные процессы могут протекать вследствие эмиссии вторичных электронов из приповерхностного слоя при ионной имплантации, а также из-за переноса энергии возбуждения по макромолекулам полимера.

Наблюдаемые при ионной имплантации сурьмы изменения механических и адгезионных свойств фоторезиста на кремниевой подложке обусловлены следующей комбинацией радиационно-химиче-

ских процессов. Очень высокая плотность ионизации вдоль трека Sb^+ из-за преобладающего ядерного механизма торможения ионов будет приводить к разогреву, выраженной деструкции полимерного компаунда с образованием низкомолекулярных соединений и эмиссией газообразных веществ, о чем, в частности, свидетельствует обнаруженная нами полоса CO_2 при 2331 см^{-1} . Причем выходу CO_2 из объема пленки может препятствовать карбонизированная ионной имплантацией сильно сшитый приповерхностный слой фоторезиста.

Ранее с использованием методов АСМ мы наблюдали сильное изменение морфологии поверхности фоторезиста в условиях ионной имплантации, проявляющееся в образовании “вулканического” рельефа поверхности, и, следовательно, формировании напряжений в приповерхностном слое. Причем наиболее эффективно эти процессы протекали при имплантации Sb^+ [21]. Так, при дозе Sb^+ свыше $5 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$ наблюдались сильная деструкция полимера, вынос вещества из приповерхностного слоя фоторезиста и выход на поверхность углеродно-металлических нанокластеров. Важно, что при имплантации легких ионов в идентичной дозе таких процессов не наблюдалось.

В областях между треками, где в процессе ионной имплантации будет образовываться высокая концентрация радикалов, активно будут протекать бирадикальные реакции, и, в первую очередь, более характерные для фенолформальдегидной смолы процессы рекомбинации радикалов с образованием сшивок между макромолекулярными цепочками. Значительно большая плотность ионизации фоторезиста в приповерхностном слое при имплантации Sb^+ по сравнению с легкими ионами B^+ и P^+ будет приводить к тому, что для тяжелых ионов меньшая доля энергии ионизирующего излучения будет передаваться в объем полимерной пленки. Такая комбинация радиационных повреждений фоторезиста преимущественно в приповерхностном слое при имплантации сурьмы будет приводить с одной стороны к наблюдаемому увеличению микротвердости, а с другой – к снижению адгезии к кремниевой пластине вследствие накопления напряжений в объеме пленки и на границе раздела фаз.

Следует также учитывать наличие в пленке упругих напряжений, возникающих вследствие испарения растворителя при сушке. В процессе ИИ в зависимости от массы (размеров) иона эти напряжения могут как компенсироваться, так и увеличиваться, приводя к накоплению деформации. В работе [4] показано, что в случае преобладания электронного механизма торможения (ионы He^+) в области пробега в пленке диазохинонноволачного фоторезиста преобладают процессы сшивки и сохраняются химические харак-

теристики исходного материала даже при дозе $\Phi = 1 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$. Таким образом, ожидать формирования каких-то упругих напряжений на границе внедренный слой/фоторезист не приходится. Когда доминирует ядерный механизм торможения (облучение He^+ и I^+), в области пробега ионов наблюдается карбонизация, и при $\Phi > 1 \times 10^{14}\text{ см}^{-2}$ фоторезист превращается в слой аморфного углерода. Вероятно, под карбонизированным слоем в полимерном компаунде могут накапливаться низкомолекулярные соединения, в том числе и существующие в газообразном состоянии при нормальных условиях. В результате этих процессов на границе раздела внедренный слой/фоторезист будут возникать упругие напряжения, которые могут модифицировать структуру фоторезистивной пленки за слоем внедрения, что и наблюдалось в работе [2].

Необходимо также учитывать, что атом Sb (ковалентный радиус 1.41 \AA) существенно больше атомов углерода (0.77 \AA) и бора (0.89 \AA). В имплантированном слое толщиной $\sim 100\text{ нм}$ при дозе $1 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$ содержание атомов импланта достигает $(3-8) \times 10^{21}\text{ см}^{-3}$. Причем чем тяжелее атом, тем уже будет профиль распределения и выше концентрация атомов импланта при одной и той же дозе. Например, при имплантации бора профиль распределения импланта шире в 5 раз по сравнению с сурьмой и аналогичным образом будет отличаться и концентрация ионов в имплантированном слое. Поскольку в области термализации ионов концентрация имплантируемых частиц может быть сравнима с концентрацией атомов мишени имеет место формирование слоя металлополимерного композита. Имплантация «тяжелого» иона Sb^+ будет вызывать более сильные напряжения на границе раздела внедренный слой/фоторезист, что в итоге может сказываться и на адгезионных взаимодействиях пленки в кремниевой подложке.

К снижению адгезии может приводить также накопление электрического заряда вблизи границы раздела фотозист/кремний при воздействии ионизирующего излучения. Это приводит к возникновению электрического поля с напряженностью до $5 \times 10^7\text{ В/см}$, которое может модифицировать структуру полимера вблизи границы раздела фаз [22, 23]. При достижении критической величины заряда может происходить электрический пробой полимерной пленки, сопровождающийся ее сильным разогревом и модификацией структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в фоторезистивных диазохинонноволачных пленках на пластинах монокристаллического кремния радиационно-индуциро-

ванные процессы за слоем внедрения существенно отличаются при имплантации легких и тяжелых ионов. Это обусловлено действием двух различных механизмов торможения быстрых ионов. Показано, что при имплантации легких ионов B^+ и P^+ , когда преобладает электронный механизм торможения, производящий возбуждение и ионизацию электронной подсистемы молекул, доминирующими являются процессы с участием нестабильной фоточувствительной компоненты ФР – нафтохинондиазида, которые приводят к образованию кетена и последующим реакциям с его участием. При имплантации тяжелых ионов Sb^+ , когда преобладает ядерный механизм торможения быстрых ионов, при котором налетающий ион, сталкиваясь с атомами мишени, постепенно передает им свою кинетическую энергию, радиационно-индуцированные реакции за слоем внедрения протекают преимущественно с участием макромолекул основного компонента ФР – фенолформальдегидной смолы. На глубинах больше величины проецированного пробега ионов радиационно-индуцированные процессы могут протекать также вследствие эмиссии вторичных электронов из нарушенного при ионной имплантации приповерхностного слоя и вследствие переноса энергии возбуждения по макромолекулам полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moro U.* Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч.2. М.: Мир, 1990. 632 с. (Morgau W.M. Semiconductor lithography. Principles, practices and materials. N.Y., London: Plenum Press).
2. *Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Оджаев В.Б., Просолович В.С.* // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 3. С. 193. (*Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Vabishchevich N.V., Odzhaev V.B., Prosolovich V.S.* // Russian Microelectronics. 2014. V. 43. № 3. P. 194–200.)
3. *Larson L.A., Williams J.M., Current M.I.* // Reviews of Accelerator Science and Technology. 2011. V. 4. № 1. P. 11.
4. *Garcia I.T.S., Zawislak F.C., Samios D.* // Applied Surface Science. 2004. V. 228. P. 63.
5. *Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б., Валеев В.Ф., Нухдин В.И., Хайбуллин Р.И.* // Поверхность. Рентген-, синхротрон- и нейтрон. исслед. 2017. № 8. С. 25. (*Brinkevich D.I., Kharchenko A.A., Brinkevich S.D., Lukashevich M.G., Odzhaev V.B., Valeev V.F., Nuzhdin V.I., Khaibullin R.I.* // J. of Surface Investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques 2017. V. 11. № 4. P. 801–806.)
6. *Kondyurin A., Bilek M.* Ion beam treatment of polymers: application aspects from medicine to space. Elsevier. 2015. 256 p.
7. *Харченко А.А., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б.* // Поверхность. Рентген-, синхротрон- и нейтрон. исслед. 2015. № 1. С. 94. (*Kharchenko A.A., Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Lukashevich M.G., Odzhaev V.B.* // J. of Surface Investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques 2015. V. 9. № 1. P. 87–91.)
8. *Вабищевич С.А., Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 54. (*Vabishchevich S.A., Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S.* // High energy chemistry. 2020. V. 54. № 1. P. 46–50.)
9. *Brinkevich D.I., Odzhaev V.B., Prosolovich V.S., Yankovski Yu.N.* // VACUUM. Surface engineering & vacuum technology. 2005. V. 78. № 2 (357). P. 251.
10. *Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 377. (*Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D.I., Sverdlov R.L., Prosolovich V.S., Pyatlitski A.N.* // Journal of Applied Spectroscopy. 2020. V. 87. № 4. P. 647–651.)
11. *Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Просолович В.С., Оджаев В.Б., Бринкевич С.Д., Янковский Ю.Н.* // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 3. С. 235. (*Brinkevich D.I., Kharchenko A.A., Prosolovich V.S., Odzhaev V.B., Brinkevich S.D., Yankovski Yu.N.* // Russian Microelectronics. 2019. V. 48. № 3. P. 197–201.)
12. *Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* // Микроэлектроника. 2021 Т. 50. № 1. С. 36. (*Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S.* // Russian Microelectronics. 2021. V. 50. № 1 P. 33–38.)
13. *Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Ластовский С.Б., Петлицкий А.Н.* // Журнал прикладной спектроскопии. 2020. Т. 87. № 6. С. 941. (*Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S., Lastovskii S.B., Pyatlitski A.N.* // Journal of Applied Spectroscopy. 2021. V. 87. № 6 P. 1072–1078.)
14. *Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Янковский Ю.Н., Бринкевич С.Д.* // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика. 2016. № 12. С. 30.
15. *Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D.I., Sverdlov R.L., Prosolovich V.S., Pyatlitski A.N.* // Journal of Applied Spectroscopy. 2020. V. 87. № 4. P. 647.
16. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М: МГУ. 2012.
17. *Харченко А.А., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Бринкевич С.Д., Оджаев В.Б., Янковский Ю.Н.* // Поверхность. Рентген-, синхротрон- и нейтрон. исслед. 2020. № 6. С. 14. (*Kharchenko A.A., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S., Brinkevich S.D., Odzhaev V.B., Yankovski Yu.N.* // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2020. V. 14. № 3. P.558–561.)
18. *Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Олешкевич А.Н., Просолович В.С., Оджаев В.Б.* // Химия высоких

- энергий. 2020. Т. 54. № 2. С. 126. (*Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Oleshkevich A.N., Prosolovich V.S., Odzhaev V.B.* // High energy chemistry. 2020. V. 54. № 2. P. 115–122.)
19. *Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В.* Ионная имплантация полимеров // Мн.: Белгосуниверситет. 1998. 197 с.
20. *Комаров Ф.Ф., Леонтьев А.В., Коньшин И.В.* // Вакуумная техника и технология. 1994. Т. 4. № 3. С. 45.
21. *Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г., Просолович В.С., Оджаев В.Б., Янковский Ю.Н.* // Микроэлектроника. 2015. Т. 44. № 6. С. 448. (*Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Lukasevich M.G., Prosolovich V.S., Odzhaev V.B., Yankovski Yu.N.* // Russian Microelectronics. 2015. V. 44, № 6. P. 399–403.)
22. *Вабищевич С.А., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 6. С. 461. (*Vabishchevich S.A., Brinkevich S.D., Vabishchevich N.V., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S.* // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 6. P. 495–501.)
23. *Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Логинов Б.А., Беспалов В.А.* // Журнал технической физики. 2009. Т. 79. № 5. С. 116. (*Kornilov V.M., Lachinov A.N., Loginov B.A., Bespalov V.A.* Tech. Phys., 2009, V. 79. № 5. P. 719.)

УДК 541.15. 515+547.412.113

РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННОЕ ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ 1-ФТОР-2-МЕТОКСИЭТАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2022 г. В. С. Кособуцкий^а, *, О. В. Тугай^а, Р. Л. Свердлов^а, С. Д. Бринкевич^а^а Белорусский государственный университет, просп. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

*E-mail: kasabutski@bsu.by

Поступила в редакцию 23.02.2022 г.

После доработки 04.03.2022 г.

Принята к публикации 05.03.2022 г.

Изучен γ -радиолиз 0.001 М растворов фторметоксиэтана в инертной атмосфере и в присутствии кислорода. Наблюдали снижение выхода фторид-ионов с 1.79 до 0.54 молекула/100 эВ при переходе от инертной к кислородной атмосфере. Показано, что ионы фтора в атмосфере аргона образуются из радикалов $F-\dot{C}HCH_2OCH_3$ и $FCH_2-\dot{C}HOCH_3$ путем замещения фторид-ионов молекулами воды.

Ключевые слова: фторорганические соединения, механизмы дегалогенирования, нуклеофильное замещение в радикалах

DOI: 10.31857/S0023119322040106

Радиолиз фторорганических соединений в водных растворах слабо изучен, несмотря на то, что радиационно-индуцированные процессы с участием этой группы веществ имеют важное прикладное значение. Так, электронное облучение полифторированных соединений (например, перфтороктановой кислоты) в растворах и в сложных дисперсных системах (почве) рассматривается в качестве промышленной технологии переработки этих стойких органических загрязнителей [1]. Фторорганические соединения широко используются в качестве различных лекарственных препаратов. Эти соединения в живом организме подвергаются биотрансформации. Процесс биотрансформации протекает через образование промежуточных радикальных частиц, от свойств и строения которых зависит их лечебное и побочное (токсическое) действие. Кроме того в медицинской практике используется радиофармпрепарат (РФП) содержащий радиоактивный фтор – 2-[¹⁸F]фтор-2-дезоксид-D-глюкоза ([¹⁸F]ФДГ). [¹⁸F]ФДГ является наиболее массовым РФП для диагностики онкологических, кардиологических и неврологических заболеваний методом позитронно-эмиссионной томографии [2]. Из-за наличия радиоактивного фтора препарат подвергается автордиолизу, который приводит к разрушению молекулы [¹⁸F]ФДГ и ограничению срока годности готовой лекарственной формы [3].

В данной работе исследуется процесс дегалогенирования 1-фтор-2-метоксиэтана с целью установления общих закономерностей механизмов

дегалогенирования фторорганических соединений в водной среде.

Радиолизу подвергали 0.001 М растворы 1-фтор-2-метоксиэтана (ФМЭ) в бидистиллированной воде. Использованный в работе ФМЭ был синтезирован и очищен по методике [4]. Чистоту ФМЭ контролировали методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детектором, которая составила не ниже 97%. Перед облучением проводили насыщение растворов аргоном и кислородом как описано в [5]. Облучение проводили в запаянных ампулах γ -излучением ⁶⁰Со. Мощность поглощенной дозы по ферросульфатному дозиметру составляла 0.11 Гр/с. Для акцептирования радикалов $\cdot OH$ в раствор добавляли *трет*-бутанол фирмы Sigma-Aldrich в концентрации 0.1 моль/л. Фторид-ионы на фоне фторорганических соединений в водных растворах определяли по адаптированной реагентно-хроматографической методике, как описано в [6]. Метанол анализировали методом ГЖХ с пламенно-ионизационным детектором. Формальдегид и ацетальдегид анализировали в форме аддуктов с ДНФГ (гидразонов) с помощью метода ВЭЖХ, как описано в [6]. Радиационно-химические выходы продуктов радиолиза рассчитывали по зависимостям их концентрации от поглощенной дозы. Полученные результаты приведены в табл. 1.

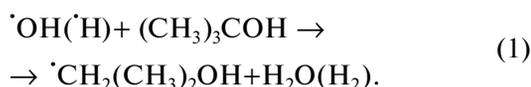
Под действием γ -излучения в воде образуются радикальные частицы радиолиза воды: $\cdot OH$, e_{aq} ,

Таблица 1. Радиационно-химические выходы фторид-ионов (G_{F^-}), метанола (G_{MeOH}), ацетальдегида (G_{AA}) и формальдегида ($G_{ФА}$) в зависимости от состава раствора

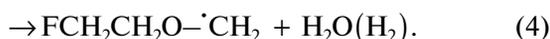
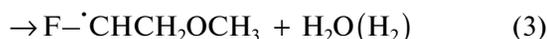
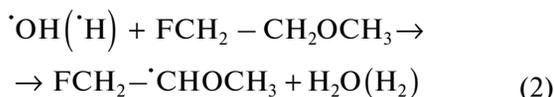
Состав раствора	G , молекула/100 эВ			
	G_{F^-}	G_{MeOH}	G_{AA}	$G_{ФА}$
ФМЭ – Ar	1.79 ± 0.21	0.53 ± 0.03	0.12 ± 0.02	1.25 ± 0.31
ФМЭ – O ₂	0.54 ± 0.25	0.66 ± 0.10	0.08 ± 0.01	1.20 ± 0.07
ФМЭ–Ar–t-BuOH	0.10 ± 0.01	н/д*	н/д	н/д

* н/д – Не детектировался.

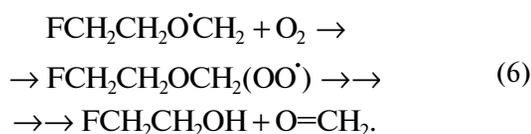
$\cdot H$ с радиационно-химическими выходами 2.8, 2.8, 0.55 молекула/100 эВ соответственно [7], которые далее реагируют с растворенными веществами и приводят к образованию фторид-ионов и других продуктов радиолитического распада. Резкое (в ~18 раз) снижение выходов фторид-ионов в растворах с добавлением 0.1 моль/л *трет*-бутанола указывает на то, что гидратированные электроны не реагируют с ФМЭ с образованием ионов фтора, в отличие от других галогенсодержащих соединений. Так как концентрация *трет*-бутанола в 100 раз превышает концентрацию ФМЭ, то радикалы $\cdot OH$ и $\cdot H$ реагируют с *трет*-бутанолом (реакция (1)):



С другой стороны это указывает на образование фторид-ионов за счет реакций ФМЭ с $\cdot OH$ и $\cdot H$. В отсутствие *трет*-бутанола радикалы $\cdot OH$ и $\cdot H$, реагируя с ФМЭ, приводят к образованию трех типов радикалов (реакции (2)–(4)):

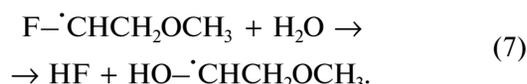


Радикалы $FCH_2CH_2O-\cdot CH_2$ не способны приводить к образованию ионов фтора. В инертной атмосфере они претерпевают β -расщепление с образованием формальдегида (реакция (5)), а в присутствии кислорода окисляются с образованием формальдегида (схема (6)).

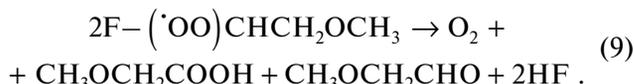
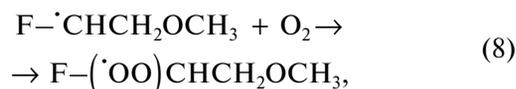


Поэтому выходы формальдегида в атмосфере аргона и кислорода практически одинаковы.

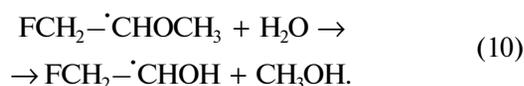
Радикалы $F-\cdot CHCH_2OCH_3$ в инертной атмосфере могут вступать в реакцию нуклеофильного замещения с молекулами воды, что приводит к образованию фторид-ионов (реакция (7)):



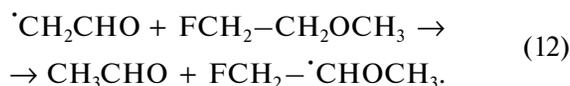
Подобная реакция для радикалов из дихлорэтана описана в [8]. В [9] показано, что реакции нуклеофильного замещения в радикалах протекают в $\sim 10^9$ раз эффективнее, чем в соответствующих молекулах. В присутствии кислорода эти радикалы будут окисляться с образованием ионов фтора по реакциям (8), (9):



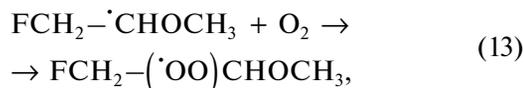
Присутствие метанола среди продуктов радиолитического распада ФМЭ указывает на участие радикала $FCH_2-\cdot CH_2OCH_3$ в его образовании, которое можно отразить следующей реакцией (10):



Возможность гидролиза радикалов $FCH_2-\cdot CH_2OCH_3$, а также радикалов простых эфиров показана в [10, 11]. Образовавшийся в реакции (10) радикал $FCH_2-\cdot CHOH$, как и другие радикалы типа $XCH_2-\cdot CHOH$ (где $X = Hal, OH, NH_2, CH_3COO$ и др.) будет элиминировать HF и приводить к образованию ацетальдегида по реакциям (11), (12) [12], который присутствует среди продуктов радиолитического распада:



В присутствии кислорода радикал $\text{FCH}_2-\dot{\text{C}}\text{HOCH}_3$ окисляется по реакциям (13)–(15):



В результате протекания реакций (13)–(15) в присутствии кислорода выход фторид-ионов должен снижаться, а выход метанола не изменяется, что и наблюдается экспериментально.

Таким образом, дегалогенирование ФМЭ в инертной атмосфере идет с участием радикалов $\text{F}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{OCH}_3$ и $\text{FCH}_2-\dot{\text{C}}\text{HOCH}_3$. Гидролиз α -фторалкильного радикала ($\text{F}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{OCH}_3$) приводит к образованию фторид-иона непосредственно. α -Оксирадикал ($\text{FCH}_2-\dot{\text{C}}\text{HOCH}_3$) подвергается гидролизу с образованием метанола и радикала $\text{FCH}_2-\dot{\text{C}}\text{HOH}$, который затем элиминирует молекулу HF . В присутствии кислорода интенсивность дегалогенирования снижается в ~4 раза. Образование фторид-ионов в этих условиях идет путем окисления α -фторалкильных радикалов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь

по заданию ГПНИ “Энергетические и ядерные процессы и технологии” (№ г.р. НИР 20211538 от 24.05.2021 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trojanowicz M., Bartosiewicz I., Bojanowska-Czajka A., Kulisa K., Szreder T., Bobrowski K., Nichiporc H., Garcia-Reyes J.F., Nałęcz-Jaweckie G., Męczyńska-Wielgoz S., Kisała J. // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 357 P. 698.
2. Бринкевич С.Д., Суконко О.Г., Чиж Г.В., Полойко Ю.Ф. // Медико-биологические проблемы жизнедеятельности. 2014. № 11. С. 151.
3. Бринкевич С.Д., Тугай О.В., Невзоров Д.И. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 4. С. 294.
4. Pattison F.L.M. // Can. J. Chem. 1956. V. 34. P. 757.
5. Бринкевич С.Д., Шадыро О.И. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 4. С. 347.
6. Бринкевич С.Д., Тугай О.В., Сладкова А.А., Шадыро О.И. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 6. С. 323.
7. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолитиз газов и жидкостей. М: Наука, 1986. 440 с.
8. Кособуцкий В.С., Петряев Е.П. // Журнал органической химии. 1993. Т. 29. № 3. С. 470.
9. Кособуцкий В.С., Петряев Е.П. // Журнал органической химии. 1993. Т. 29. № 2. С.235.
10. Кособуцкий В.С., Свердлов Р.Л., Бринкевич С.Д. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 2. С. 166.
11. Кособуцкий В.С. // Журнал общей химии. 2017. Т. 87. Вып. 7. С. 1088.
12. Кособуцкий В.С. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 5. С. 323.

УДК 533.924:544.72

КОНТАКТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В НЕТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ В АРГОНЕ

© 2022 г. Б. Б. Балданов*

Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 6670031 Россия

**E-mail: baibat@mail.ru*

Поступила в редакцию 17.02.2022 г.

После доработки 04.03.2022 г.

Принята к публикации 05.03.2022 г.

Показано, что плазменная обработка поверхности пленки политетрафторэтилена в нетермической плазме тлеющего разряда атмосферного давления позволяет получить низкие значения краевого угла смачивания, добиться высокой однородности свойств обработанной поверхности, существенно увеличить работу адгезии. Воздействие нетермической плазмы тлеющего разряда атмосферного давления приводит к формированию на поверхности пленки политетрафторэтилена стабильного во времени электретоного состояния.

Ключевые слова: тлеющий разряд, политетрафторэтилен, контактный угол, электрет, аргон

DOI: 10.31857/S0023119322040027

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование в современных технологиях материалов из политетрафторэтилена (ПТФЭ) связано с его уникальными свойствами, такими как высокая термическая и химическая устойчивость. В настоящее время для расширения области применения ПТФЭ, предлагаются различные методы модификации поверхности с использованием химических технологий, различных типов электрического разряда, плазмы низкого давления и УФ-облучения, которые позволяют улучшить контактные свойства пленок ПТФЭ для широкого спектра применения в электронике, биомедицинской, сельскохозяйственной и авиационной промышленности [1–4].

Плазменная модификация представляет собой наиболее эффективный способ улучшения смачиваемости поверхности ПТФЭ [3–10] за счет изменения поверхностных химических свойств и/или шероховатости поверхности [10–20]. Возможность использования плазмы обусловлена содержанием в ней различных типов активных частиц, таких как ионы, радикалы и электроны иницирующие эффекты травления и активации, приводящие к улучшению смачиваемости поверхности [20, 21]. Изменение гидрофобной поверхности ПТФЭ на гидрофильную или супергидрофобную является ключевым показателем его возможного использования.

Одной из актуальных и нерешенных является проблема “старения” поверхности обработанной в плазме, т.е. потеря со временем приданного поверхности свойства гидрофильности [22]. В [23, 24] показано, что обработка полимеров в инертных газах приводит к образованию большого числа сшивок в поверхностном слое, что существенно увеличивает время старения модифицированной поверхности. Под воздействием тлеющего НЧ-разряда и разряда постоянного тока обнаружена корреляция между величиной краевого угла смачивания и образованием долгоживущего электретоного состояния для полимеров различной химической природы [25, 26].

Целью данной работы является экспериментальное исследование воздействия нетермической плазмы тлеющего разряда атмосферного давления на поверхностные свойства пленки ПТФЭ в атмосфере аргона.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тлеющий разряд атмосферного давления (ТРАД) создается в специальной электродной конструкции с штыревыми катодами *1* и плоским металлическим анодом *4* (рис. 1) [27].

Плоский анод представляет собой металлическую пластину площадью 672 см². Параллельно аноду установлено катодное плато *1*. На площади 420 см² катодной платы закреплены штыревые

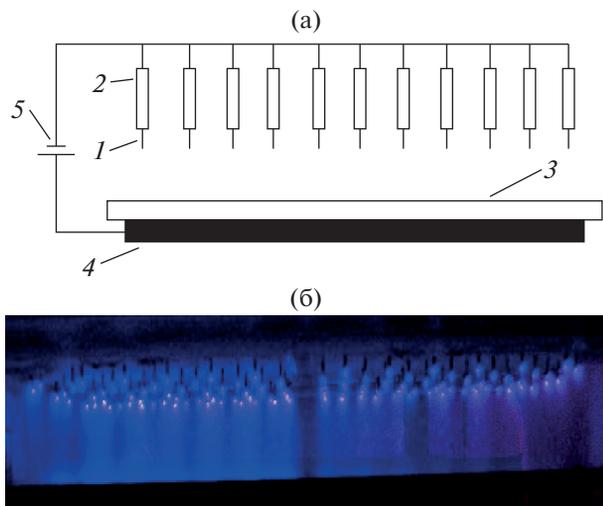


Рис. 1. Источник объемной нетермической неравновесной плазмы на основе ТРАД. (а) Схема экспериментальной установки: 1 – многоострый катод; 2 – балластное сопротивление; 3 – полимерная пленка ПТФЭ; 4 – плоский металлический анод; 5 – источник питания; (б) фотография свечения тлеющего разряда атмосферного давления.

катоды и нагружены на балластные сопротивления. Плотность катодных штырей на катодной плате – один на площадь 1 см². Штыревые катоды 1 ориентированы перпендикулярно плоскости анода 4. Диаметр штырей 1.5 мм. Радиус закругления остриев торцевых срезов штыревых катодов составлял 50 мкм. Для стабильного зажигания и устойчивого горения тлеющего разряда каждый штыревой катод нагружался регулируемым в диапазоне 1–9 МОм балластным сопротивлением 2. Устойчивость разряда относительно перехода разряда в искровой пробой разрядного промежутка достигается слабой прокачкой аргона через разрядный промежуток. Аргон продувался перпендикулярно катодным штырям и направлению электрического тока пробиваемого промежутка. Расход нагнетаемого аргона 5×10^{-5} кг/с.

В качестве объекта исследования использовалась пленка политетрафторэтилена (ПТФЭ) толщиной 60 мкм (ГОСТ 24222-80). Расстояние h от генератора плазмы до поверхности полимерной пленки составляло 20 мм.

Изменение свойств поверхности характеризовали значениями краевых углов смачивания θ , которые определяли по методу лежащей капли с помощью микроскопа по воде (бидистилляту). Величины углов смачивания определялись с помощью программного пакета DropSnake – LB-ADSA [28]. Измерение потенциала поверхности электретов V_3 проводили методом вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид ТРАД в аргоне в конфигурации электродов многоострый катод–плоский анод представлен на рис. 1б. ТРАД реализуется в виде однородных самостоятельных разрядов, заполняющих большую часть разрядной области и перекрывающих все межэлектродное расстояние. Поперечное сечение плазмы разряда наблюдается в виде расширяющихся цилиндрических каналов, вершины которых располагались в области острий, а основание около плоского анода (рис. 1б). Вольт-амперная характеристика ТРАД в геометрии многоострый катод–плоский анод является возрастающей, свидетельствующая о стабильности и устойчивости разряда.

В результате воздействия нетермической плазмы ТРАД на поверхность ПТФЭ, контактный угол смачивания исходной пленки $\theta = 102^\circ$ (по воде) значительно снижается до значения $\theta = 63^\circ$. Улучшение смачиваемости поверхности ПТФЭ после плазменной обработки показано на рис. 2.

Работа адгезии W_a ($W_a = 58$ мДж/м² – исходная пленка), рассчитанная согласно уравнению Дюпре–Юнга, на основе данных величины кра-



Рис. 2. Фотография капли (вода) на исходной поверхности пленки ПТФЭ (а) и на поверхности пленки модифицированной в плазме ТРАД (б). Толщина пленки $d = 60$ мкм.

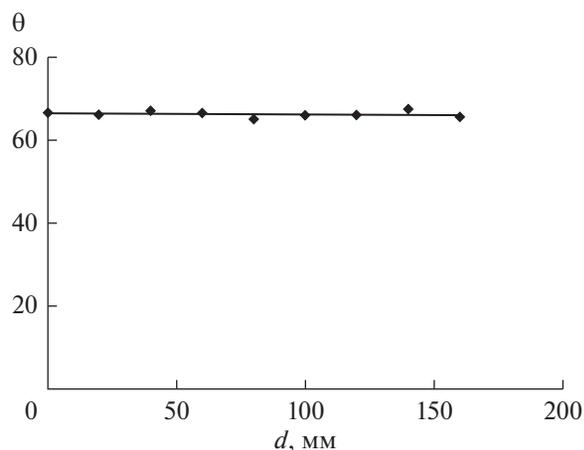


Рис. 3. Распределение контактного угла по поверхности пленки ПТФЭ. Ширина пленки $d = 17$ см; время экспозиции $t = 60$ с.

евого угла смачивания θ , увеличивается до $W_a = 106$ мДж/м². Как видно, воздействие нетермической плазмы ТРАД приводит к существенному возрастанию работы адгезии W_a , свидетельствующее о значительном улучшении контактных свойств поверхности пленок ПТФЭ.

Необходимо отметить, что в пределах площади пленки ПТФЭ подвергнутой воздействию плазмы ТРАД наблюдается высокая однородность свойств обработанной поверхности пленки (рис. 3).

Как известно, что качество модифицированной поверхности полимерных пленок характеризуется как величиной контактного угла θ , измеренной как непосредственно после плазменного воздействия на поверхность, так и способностью пленки сохранять низкие значения контактного угла в течение длительного времени хранения пленок [26, 29].

Установлена корреляция изменения контактных свойств поверхности θ и изменения плотности поверхностного заряда σ от времени их хранения t .

Как следует из экспериментальных данных, обработка поверхности ПТФЭ в нетермической плазме ТРАД приводит к формированию стабильного электретенного состояния (рис. 4).

На рис. 5 представлена зависимость краевого угла смачивания от времени хранения после плазменной обработки в термической плазме ТРАД. При хранении пленок величина поверхностного заряда σ уменьшается, а величина краевого угла смачивания θ увеличивается, основные изменения поверхностного заряда σ и краевого угла смачивания θ происходят в течение первых 3-х и 4-х суток. При дальнейшем увеличении времени кривые выходят на плато и достигнутые через 7 суток значения плотности поверхностного заряда σ и

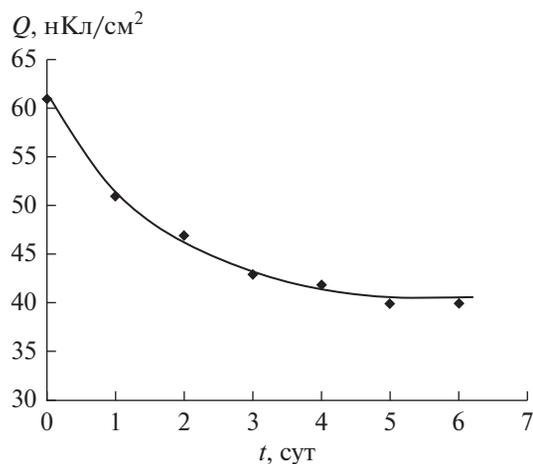


Рис. 4. Зависимость плотности поверхностного заряда Q от времени хранения t . Плотность тока $j = 1.4$ мкА/см², время экспозиции $t = 60$ с.

краевого угла смачивания θ не изменяются в течение нескольких месяцев.

Полученные результаты свидетельствуют, что плазменная обработка поверхности пленки ПТФЭ, с помощью объемной нетермической плазмы ТРАД, позволят получить низкие значения краевого угла смачивания, добиться высокой однородности свойств обработанной поверхности, существенно увеличить работу адгезии W_a , что свидетельствует о значительном улучшении контактных свойств поверхности. Воздействие нетермической плазмы ТРАД приводит к формированию на поверхности пленки ПТФЭ стабильного во времени электретенного состояния.

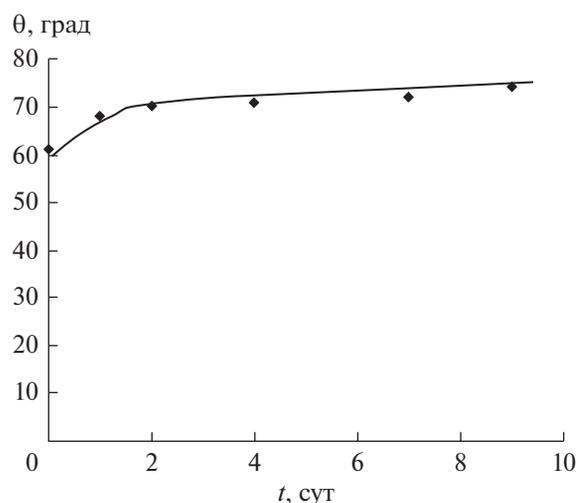


Рис. 5. Зависимость краевого угла смачивания пленок ПТФЭ от времени хранения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sabbatovskii K.G., Dutschk V., Nitschke M., et al.* // Colloid Journal. 2004. V. 66. P. 239.
2. *Cho C.-C., Wallace R.M., Files-Sesler L.A.* // J. Electron. Mater. 1994. V. 23. P. 827.
3. *Takahashi T., Hirano Y., Takasawa Y., et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2011. V. 80. P. 253.
4. *Salapare III H.S., Blantocas G.Q., Noguera V.R. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 255. P. 2951.
5. *Morra M., Occhiello E., Garbassi F.* // Langmuir. 1989. P. 5872.
6. *Salapare III H.S., Blantocas G.Q., Noguera V.R. et al.* // Contact Angle Wettability and Adhesion, in: K.L. Mittal (Ed.), V. 6, VSP/Brill, Leiden, 2009, pp. 207–216.
7. *Salapare III H.S., Blantocas G.Q., Rivera W.L. et al.* // Plasma Fusion Res., 2011. V. 62. P. 406043.
8. *Пискарев М.С., Гильман А.Б., Шмакова Н.А. и др.* // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 2. С. 169.
9. *Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В.* // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 1. С. 64.
10. *Yan Y.Y., Gao N., Bartholott W.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2011. V. 169. P. 80.
11. *Lafuma A., Quéré D.* // Nat. Mater. 2003. V. 2. P. 457.
12. *Darmanin T., Guittard F., Amigoni S., et al.* // Soft Matter. 2011. V. 7. P. 1053.
13. *Bellanger H., Darmanin T., Guittard F.* // Langmuir. 2012. V. 28. P. 186.
14. *Sheen Y.C., Huang Y.C., Liao C.S. et al.* // J. Polym. Sci. 2008. V. 46. P. 1984.
15. *Sarkar D.K., Saleema N.* // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 204. P. 2483.
16. *Zhang X., Shi F., Niu J. et al.* // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 621.
17. *Amigoni S., Taffin de Givenchy E., Dufay M. et al.* // Langmuir. 2009. V. 25. P. 11073.
18. *Ryan M.E., Badyal J.P.S.* // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 1377.
19. *Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Баженков С.Л. и др.* // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 2. С. 169.
20. *Celia E., Taffin de Givenchy E., Amigoni S., et al.* // Soft Matter. 2011. V. 7. P. 10057.
21. *Inagaki N., Narushima K., Lim S.K. et al.* // Nucl. Instrum. Methods. 2003. V. 208. P. 277.
22. *Chen I.-J., Lindner E.* // Langmuir., 2007. V. 23. P. 3118.
23. *Clark D. T. Dilks A.* // J. of Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed., 1978. V. 16. P. 911.
24. *Shahidzadeh-Ahmadi N., Arefi-Khonsari F., Amouroux J.* // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. P. 229.
25. *Гольдштейн Д.В., Гильман А.Б., Потапов В.К.* // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 3. С. 188.
26. *Драчев А.И., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.* // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 5. С. 342.
27. *Семенов А.П., Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2020. № 2. С. 149.
28. *Rasband W.S.* // ImageJ. U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA. 1997–2014. <http://imagej.nih.gov/ij/>.
29. *Акишев Ю.С., Грушин М.Е., Монич А.Е. и др.* // Химия высоких энергий., 2003. Т. 37. № 5. С. 330.

УДК 544.556.1

ПРЯМОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА В ФЕНОЛ В РЕАКТОРЕ С БАРЬЕРНЫМ РАЗРЯДОМ

© 2022 г. А. Н. Очередыко^а, С. В. Кудряшов^а, А. Ю. Рябов^а, А. В. Лещик^а^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 4, Томск-55, 634055 Россия

*E-mail: andrew@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 11.03.2022 г.

После доработки 11.03.2022 г.

Принята к публикации 13.03.2022 г.

Показана принципиальная возможность прямого окисления бензола в фенол кислородом и воздухом в барьерном разряде в условиях эффективного удаления продуктов реакции из зоны его действия. Установлено, что контроль температуры реактора в процессе окисления бензола в плазме барьерного разряда целесообразен для управления как величиной конверсии бензола, так и составом продуктов реакции. Предложен возможный механизм процесса.

Ключевые слова: барьерный разряд, фенол, прямое окисление бензола

DOI: 10.31857/S002311932204012X

ВВЕДЕНИЕ

Фенол является одним из крупнотоннажных продуктов органического синтеза, в настоящее время ~95% мирового объема фенола производят по кумольному методу [1]. К преимуществу этого метода относят то, что наряду с фенолом образуется ацетон. Однако высокие экономические затраты на проведение процесса заставляют исследователей искать новые пути получения фенола. Перспективным направлением считается прямое окисление бензола в фенол. Наряду с каталитическими способами, активно разрабатываются плазмохимические методы [2, 3].

В работе [2] показана принципиальная возможность получения фенола из бензола с использованием барьерного разряда (БР). Однако исследователи отмечают, что окисление бензола всегда сопровождается образованием отложений на поверхности электродов реактора, что существенно снижает селективность процесса и делает энергозатраты на получение фенола неоправданно высокими. Это способствовало тому, что основной фокус исследований сместился на разработку процессов очистки промышленных газов от примеси бензола [4]. Причиной низкой селективности плазмохимических процессов, в первую очередь, является отсутствие эффективного канала вывода продуктов реакции из зоны действия разряда, а также недостаточность данных по кинетике и механизмам превращений органических соединений в электрических разрядах.

Авторами предложен способ увеличения селективности плазмохимических реакций с участием органических соединений в БР, заключающийся в подавлении процесса их полимеризации на поверхности электродов реактора [5, 6]. БР возбуждается между электродами, покрытыми стекающей по ним пленкой из жидкого углеводорода (УВ) или воды. Образующиеся под действием БР продукты реакции растворяются в пленке и эффективно удаляются из разрядной зоны реактора, не подвергаясь дальнейшим превращениям.

В данной работе представлены результаты экспериментов по прямому окислению бензола в фенол кислородом и воздухом в БР. Использование воздуха в качестве окислителя представляло интерес как с практической точки зрения, поскольку он дешевле кислорода, так и для выявления особенностей механизма окисления бензола.

Эксперименты проведены на установке, которая подробно описана в работах [5, 6]. Анализ состава продуктов реакции проводился с использованием хроматографа HP 6890 и хромато-масс-спектрометра Termo Scientific DFS.

Качественный анализ продуктов реакции с высокой молекулярной массой и твердых продуктов выполнен на ЯМР-Фурье спектрометре Bruker AVANCE AV300, ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700.

Поверхность и размеры твердых образцов исследованы с применением сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D, вес измерен

Таблица 1. Состав смеси продуктов окисления бензола воздухом и кислородом

Продукты	Содержание, мас. %	
	кислород	воздух
Фенол	74.4	77.3
Двухатомные фенолы	9.1	3.4
из них пирокатехин	2.3	0.9
гидрохинон	6.8	2.5
Другие	16.5	19.3

с помощью лабораторных электронных весов Sartorius RC 210P.

Конверсия бензола (X , мас.%) рассчитана по формуле:

$$X = \frac{M_{\text{прод}}}{M} \times 100 \%, \quad (1)$$

где $M_{\text{прод}}$ – масса продуктов реакции, мг;
 M – масса исходного углеводорода, мг.

Содержание продуктов реакции в послереакционной смеси (S , мас. %) определено по выражению:

$$S = \frac{M_i}{M_{\text{прод}}} \times 100 \%, \quad (2)$$

где M_i – масса i -го продукта реакции, мг;
 $M_{\text{прод}}$ – масса продуктов реакции, мг.

Энергетические затраты на превращение исходного углеводорода (P , кВтч/кг) рассчитаны по формуле:

$$P = \frac{Wt}{M_{\text{прод}}}, \quad (3)$$

где W – активная мощность разряда, Вт;
 t – продолжительность эксперимента, с.

Методики регистрации электрических параметров разряда и расчета активной мощности подробно описаны в работах [5, 6].

Во всех экспериментах объемный расход бензола составлял 0.26 см³/мин, кислорода (воздуха) – 60 см³/мин, время контакта парогазовой смеси с разрядной зоной реактора – 10.5 с. Температура стенок реактора – 20°C, давление – атмосферное. Амплитуда высоковольтных импульсов напряжения не превышала 10 кВ, частота их повторения равнялась 400 Гц, активная мощность БР достигала 1.8 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление бензола в БР как кислородом, так и воздухом сопровождается образованием фенолов

различного строения. Состав смеси продуктов окисления бензола представлен в табл. 1.

Основным продуктом окисления является фенол (до 77.3 мас. %). В незначительном количестве обнаружены двухатомные фенолы (преимущественно гидрохинон). Также обнаружены пирокатехин, *o*-гидроксибифенил, бифенил и другие соединения. Конверсия бензола за один проход парогазовой смеси через реактор составила в кислороде – 0.7 мас. %, воздухе – 0.4 мас. %, что соответствует энергозатратам на его превращение ~20 и 30.4 кВтч/кг.

Окисление бензола воздухом сопровождается образованием осадка (в случае кислорода осадок не обнаружен), количество которого не превышает 13 мас. % относительно продуктов, собираемых в виде раствора в бензоле. На рис. 1 приведены изображения осадка, полученные на электронном микроскопе. Осадок представляет собой агрегаты из сферических частиц диаметром 1–5 мкм.

Образцы осадка также были исследованы методами ИК-, ЯМР ¹H и ¹³C-спектроскопии. Было установлено, что осадок имеет сложное строение, а в его молекулярной структуре содержатся фенольные и карбонильные группы.

Несмотря на меньшее содержание кислорода в воздухе и снижение конверсии бензола при его окислении воздухом в БР (см. табл. 1) содержание фенола в составе продуктов окисления бензола незначительно возрастает. Этот факт невозможно объяснить только с точки зрения более низкой концентрации кислорода в воздухе, поскольку из данных о плазмохимическом синтезе озона из воздуха известно и о влиянии на процесс содержащегося в воздухе азота [7].

В связи с этим для более детального исследования процесса окисления бензола в БР в экспериментах по окислению бензола смесями кислорода и азота было изучено влияние азота на конверсию бензола, состав продуктов его окисления и другие параметры эксперимента. Результаты представлены на рис. 2 и 3.

Из рис. 2 следует, что с ростом содержания азота в смеси с кислородом конверсия бензола снижается, при этом энергозатраты на его превращение закономерно растут. Конверсия бензола находится в диапазоне 0.3–0.7 мас. %, энергозатраты не превышают 40 кВтч/кг.

Наличие азота в смеси с кислородом не приводит к образованию новых продуктов окисления (рис. 3), основными продуктами окисления бензола смесями азота и кислорода остаются фенол и двухатомные фенолы пирокатехин и гидрохинон. Их содержание в смеси продуктов окисления практически не зависит от состава окисляющей смеси и в среднем составляет 85 мас. % в сумме.

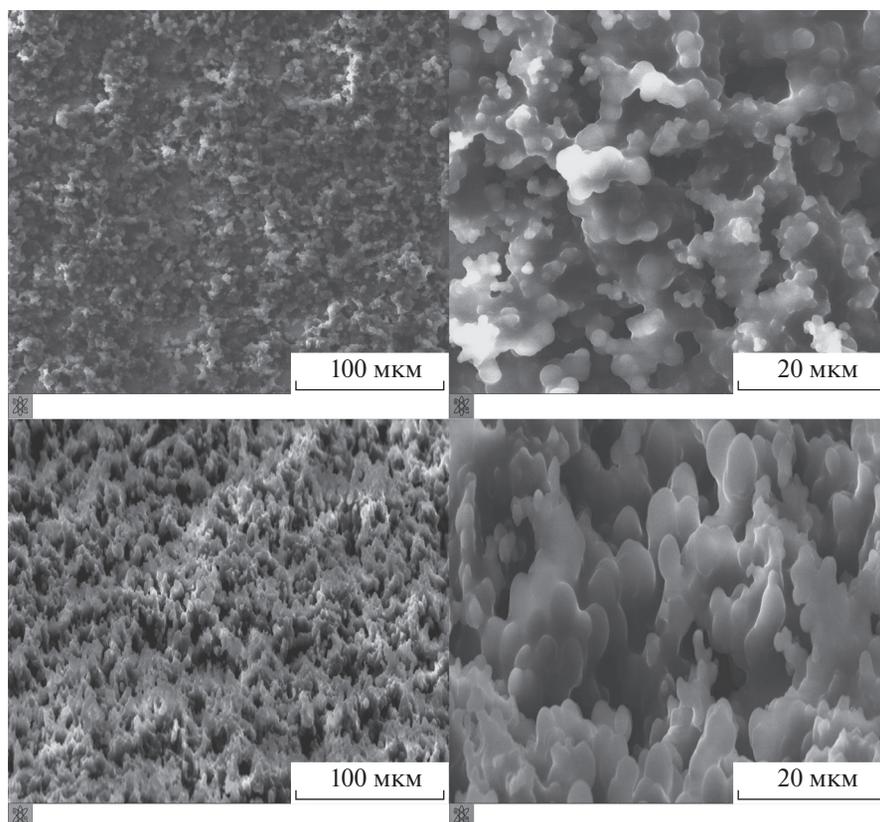


Рис. 1. Осадок, образовавшийся при окислении бензола воздухом (электронный микроскоп).

Полученные результаты исследования процесса окисления бензола в плазме БР позволяют предположить вероятный механизм образования фенола.

Из данных о реакциях в низкотемпературной плазме известно, что на начальной стадии плаз-

мохимических процессов электроны разряда, взаимодействуя с молекулами исходной смеси, инициируют образование активных частиц (радикалы, возбужденные молекулы) [4, 7], которые затем участвуют в дальнейших химических

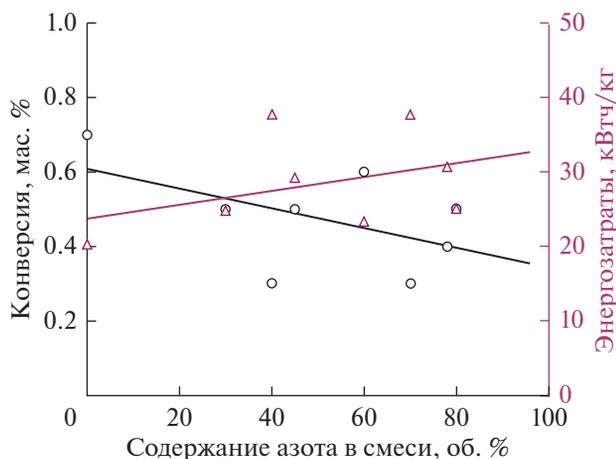


Рис. 2. Зависимость конверсии бензола и энергозатрат на его окисление в БР от содержания азота в смеси с кислородом.

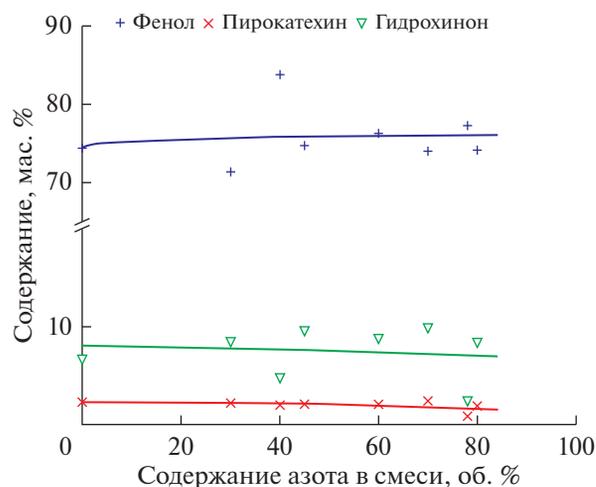


Рис. 3. Зависимость содержания фенола, пирокатехина и гидрохинона в смеси продуктов окисления бензола в БР от содержания азота в смеси с кислородом.

превращениях с образованием стабильных продуктов.

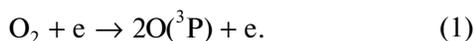
Анализ потерь энергии электронов БР при столкновении с молекулами исходной парогазовой смеси позволяет оценить состав частиц, образовавшихся на стадии разрядного инициирования реакции, и дальнейшее направление ее протекания.

В табл. 2 представлен баланс потерь энергии электронов в парогазовой смеси кислород–бензол.

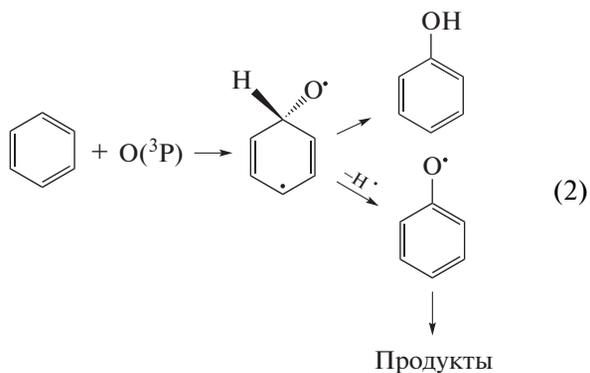
Расчеты выполнены с использованием программы Volsig+ [8], сечения рассеяния электронов молекулами исходной смеси взяты из [9–11]. Приведенная напряженность электрического поля (E/n) составила 110 Тд.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, основные потери энергии электронов БР приходятся на возбуждение колебательных и электронных состояний кислорода – 69.8% и бензола – 19.2%. Незначительные потери энергии электронов БР на ионизацию позволяют пренебречь участием ионов при рассмотрении механизма окисления бензола в БР. Таким образом, основным каналом образования частиц на стадии разрядного инициирования реакции будет диссоциация молекул кислорода и бензола из электронно-возбужденных состояний.

Под действием БР молекулы кислорода диссоциируют преимущественно с образованием атомарного кислорода в основном состоянии $O(^3P)$ [3]:



Присоединение образовавшегося атомарного кислорода к углеродному атому двойной связи молекулы бензола приводит к образованию аддукта, который затем перегруппировывается в фенол либо в фенокси радикал [12–14]:



Как следует из данных работы [3], нельзя исключать образование фенола и по радикально-цепному механизму:

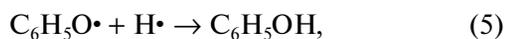
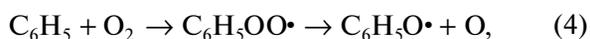
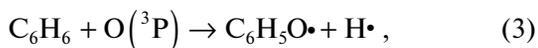
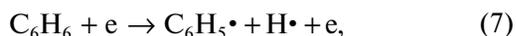


Таблица 2. Потери энергии электронов БР на возбуждение различных состояний молекул в смеси паров бензола с кислородом

Потери, %	O ₂	C ₆ H ₆
Колебательные состояния	7.3	19.2
Электронные состояния	69.8	
Ионизация	0.3	1.1

Кроме того, согласно данным работы [12], молекула бензола из электронно-возбужденного состояния может диссоциировать с преимущественным образованием фенильного радикала и атомарного водорода:



который при взаимодействии с кислородом также может давать фенол по реакциям (3)–(5) или другие обнаруженные продукты [12–14].

Образование осадка при окислении бензола воздухом, вероятно, можно связать с дополнительным каналом превращения аддукта атомарного кислорода и бензола, приводящим к его деструкции. При этом, исходя из ранее сделанного авторами предположения о механизме окисления пропилена [5], где показано, что возбужденные молекулы азота влияют на содержание продуктов его окисления, в том числе на направление изомеризации аддукта пропилена и атомарного кислорода, можно предположить, что реакция возбужденных молекул азота с аддуктом атомарного кислорода и бензола и есть тот дополнительный канал его превращений, который приводит к образованию отличных от фенола продуктов и осадка.

В целом, эффект образования осадка при окислении бензола воздухом представляет интерес для выяснения особенностей механизма окисления ароматических углеводородов и получения новых данных о процессах самоорганизации в БР, но негативно влияет на возможные практические применения в будущем. Таким образом, для прямого получения фенола из бензола в БР предпочтительнее использование кислорода, чем воздуха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность прямого окисления бензола в фенол кислородом и воздухом в БР в условиях эффективного удаления продуктов реакции из зоны его действия. В условиях эксперимента при использовании воздуха основным продуктом является фенол (77.3 мас. %), в незначительном количестве образуются двухатомные фенолы, преимущественно гидрохинон. Окисление бензола воздухом сопровождается образованием незначительного количества осадка. Осадок представляет собой агрегаты из сферических ча-

стиц диаметром 1–5 мкм, содержит фенольные и карбонильные группы и обладает сложной структурой. Предложен возможный механизм прямого окисления бензола в БР, согласно которому образование фенола происходит преимущественно в результате присоединения атомарного кислорода, образовавшегося под действием электронов БР, к двойной связи бензола. В рамках предложенного механизма обосновано возможное влияние молекул азота на процесс образования осадка при окислении бензола.

Полученные экспериментальные данные показывают принципиальную возможность разработки новых экологически чистых методов получения фенола из бензола с использованием низкотемпературной неравновесной плазмы электрических разрядов, например БР.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект FWRN-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schmidt R.J.* // Appl. Catal. A–Gen. 2005. V. 280. № 1. P. 89.
2. *Ascenzi D., Franceschi P., Guella G., et al.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 25. P. 7841.
3. *Dey G.R., Sharma A., Pushpa K.K., et al.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 178. № 1–3. P. 693.
4. *Franceschi P., Guella G., Scarduelli G., et al.* // Plasma Process. Polym. 2007. V. 4. № 5. P. 548.
5. *Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., et al.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V. 31. P. 649.
6. *Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
7. *Kogelschatz U.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2003. V. 23. № 1. P. 1.
8. *Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C.* // Plasma Sources Sci. T. 2005. V. 14. № 4. P. 722.
9. Viehland database. Электронный ресурс. Режим доступа: URL: <http://www.lxcat.net>.
10. *Sanches I.P., Sugohara R.T., Rosani L. et al.* // J. Phys. B–At. Mol. Opt. 2008. V. 41. № 18. P. 185202.
11. *Bettega M., Winstead C., McKoy V.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 20. P. 8806.
12. *Cvetanovic R.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. P. 261.
13. *Taatjes C.A., Osborn D.L., Selby T.M. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 9. P. 3355.
14. *Nguyen T.L., Peeters J., Vereecken L.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 19. P. 3836.

УДК 544.556.1

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ И МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА НА ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

© 2022 г. А. Ю. Рябов^а, *, С. В. Кудряшов^а, Т. В. Петренко^а^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 4, Томск-55, 634055 Россия

*E-mail: andrey@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 11.03.2022 г.

После доработки 11.03.2022 г.

Принята к публикации 12.03.2022 г.

Изучено влияние геометрии и материалов плазмохимического реактора на окисление пропилена в присутствии воды. Рассмотрены одно- и двухбарьерные разрядные ячейки с коаксиальным и планарным расположением электродов, диэлектрические барьеры выполнены из стекла марки “пирекс” или стеклотекстолита. Показано, что геометрия и материал электродов реактора не оказывают существенное влияние на состав и содержание продуктов реакции. Основными продуктами окисления пропилена являются соединения с общей формулой C_3H_xO , углеводородные газы C_1-C_4 , метанол и ацетальдегид. В водном растворе идентифицированы перекись водорода, нитрат ионы, наблюдается изменение рН раствора с 7 до 3. Для реактора с одним диэлектрическим барьером установлен незначительный унос металлов в водный раствор с поверхности электродов.

Ключевые слова: пропилен, барьерный разряд, геометрия реактора, стекло, стеклотекстолит, вода, перекись водорода

DOI: 10.31857/S0023119322040143

ВВЕДЕНИЕ

Характеристики электрического разряда во многом зависят от параметров разрядной ячейки, в которой он реализован. Геометрия плазмохимического реактора и материалы, из которых изготовлены электроды влияют на образование активных частиц плазмы и превращение органических веществ в ней [1–3].

Ранее показано [4], что окисление пропилена воздухом под действием барьерного разряда (БР) в присутствии воды приводит к образованию окиси пропилена, соответствующих гидроксильных и карбонильных соединений. Применение воды в качестве среды покрывающей стенки плазмохимического реактора предотвращает процессы полимеризации и глубокого окисления исходного углеводорода и продуктов его превращения, а сам способ окисления пропилена представляет практический интерес, поскольку не требует применения катализаторов, высокой температуры, растворителей и протекает при атмосферном давлении.

Для решения задачи о масштабировании процесса необходимо получить информацию о влиянии геометрии и материалов плазмохимического реактора на протекание реакции окисления пропилена.

В настоящей статье представлены результаты окисления пропилена в присутствии воды под действием БР в различных вариантах исполнения плазмохимического реактора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Исследование проведено на примере окисления смеси пропилена с воздухом в присутствии воды. На экспериментальной установке, представленной в работе [4], с использованием разных вариантов плазмохимического реактора.

Вариант № 1 реактора является двухбарьерной коаксиальной конструкцией, диэлектрический барьер – стекло толщиной 1.5 мм. Величина межэлектродного зазора в разрядной зоне составляет 1 мм, ее длина 10 см, объем равен 8.2 см³;

Вариант № 2 – реактор коаксиальной конструкции с одним диэлектрическим барьером, стеклом толщиной 2 мм. Второй электрод выполнен из нержавеющей стали. Зазор между диэлектриком и металлическим электродом равен 1 мм, длина разрядной зоны 10 см, объем – 7 см³.

Вариант № 3 представлен однобарьерной конструкцией планарного типа, диэлектрическим барьером является стеклотекстолит, металлическим электродом – дюраль алюминий. Толщина барьера 1 мм, зазор между стеклотекстолитом и металличе-

Таблица 1. Основные вольт-кулоновские характеристики разряда и параметры плазмохимических реакторов

Наименование	Вариант № 1	Вариант № 2	Вариант № 3	Вариант № 4
Объем разрядной зоны, см ³	8.2	7.0	4.8	9.6
Газовый промежуток, мм	1	1	1	2
Напряжение горения (U_i), В	1796	2330	2395	3115
Приведенная напряженность электрического поля, Td	71.8	93.2	93.9	124.6
Заряд в импульсе (q), Кл	1.44×10^{-6}	2.25×10^{-6}	1.95×10^{-6}	1.65×10^{-6}
Активная мощность, Вт	1.1	2.1	2.0	2.6

ским электродом составляет 1 мм, длина разрядной зоны 16 см, при объеме 4.8 см³.

Вариант № 4 является вариантом № 3 с величиной зазора газового промежутка 2 мм, и объемом разрядной зоны 9.6 см³.

Объемный расход газовой смеси составлял 60 см³/мин, воды – 0.4 см³/мин. Состав исходной смеси равен [C₃H₆] = 9%, [H₂O] = 2%, [Воздух] = 89%. Анализ газообразных и жидких продуктов реакции выполнен с помощью газового хроматографа (НР 6890, США), оборудованного детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором.

Для определения концентрации H₂O₂ в продуктах реакции использовали методику [5] с применением спектрофотометрического метода.

Методика определения нитрат ионов основывалась на работе [6] с использованием спектрофотометра, а также с применением метода капиллярного электрофореза на приборе Капель 105М, Россия.

Анализ микроэлементов металлов в водном растворе выполнен методом атомно-эмиссионного спектроскопии (iCAP-6500, США).

Во всех экспериментах использовался один и тоже генератор высоковольтных импульсов напряжения с частотой их повторения 400 Гц. Расчет электрических параметров БР по вольт-кулоновским характеристикам (ВКХ) разряда осуществляли графическим способом [7].

Активную мощность разряда (W) рассчитывали по уравнению:

$$W = fU_i q, \quad (1)$$

где f – частота повторения импульсов напряжения (Гц), U_i – напряжение горения разряда (В), q – величина переносимого заряда за один импульс (Кл).

Напряжение горения разряда (U_i) определяли по выражению:

$$U_i = C_b U_{\min} \div C_b + (C_b C_g \div (C_b - C_g)), \quad (2)$$

где C_b и C_g – емкости диэлектрического барьера и разрядного промежутка соответственно (Ф), U_{\min} – минимальное внешнее напряжение, при котором

наблюдаются микрозаряды в разрядном промежутке (В).

Энергозатраты (P , кВт · ч/кг) на окисление пропилена рассчитывали по формуле:

$$P = (Wt) \div M_{\text{прод.}}, \quad (3)$$

где W – активная мощность разряда (Вт), t – продолжительность эксперимента (ч), $M_{\text{прод.}}$ – масса превращенного пропилена (кг).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 изображена ВКХ разряда для разных вариантов плазмохимических реакторов, а в табл. 1 представлены их основные параметры. Видно, что вариант №1 (реактор с двухбарьерной системой) имеет самое низкое значение напряжения горения разряда ($U_i = 1796$ В) и перенесенного заряда в отдельном импульсе ($q = 1.44 \times 10^{-6}$ Кл), при большем внешнем напряжении высоковольтных импульсов (~11000 В).

Для всех реакторов с одним диэлектрическим барьером ВКХ разряда имеет повышенные значения напряжения горения разряда и перенесенного заряда, при меньшем внешнем напряжении высоковольтных импульсов (~8000 В). Для них наблюдается практически двухкратное увеличение активной мощности разряда.

Варианты реакторов № 3 и № 4 отличаются величиной газового зазора между электродом и диэлектриком, что приводит к повышению приведенной напряженности поля в разрядном промежутке с ~94 до 125 Td, но увеличение перенесенного заряда не происходит.

Изменение активной мощности разряда оказывает заметное влияние на конверсию пропилена и энергозатраты на его превращение (табл. 2). Использование реакторов с одним диэлектрическим барьером выгоднее по энергозатратам в сравнении с реактором с двумя барьерами, и приводит к большей конверсии пропилена.

Для реакторов с вариантами исполнения № 2 и № 3 конверсия пропилена и образование перекиси водорода отличаются при сравнимой активной мощности разряда и напряженности электриче-

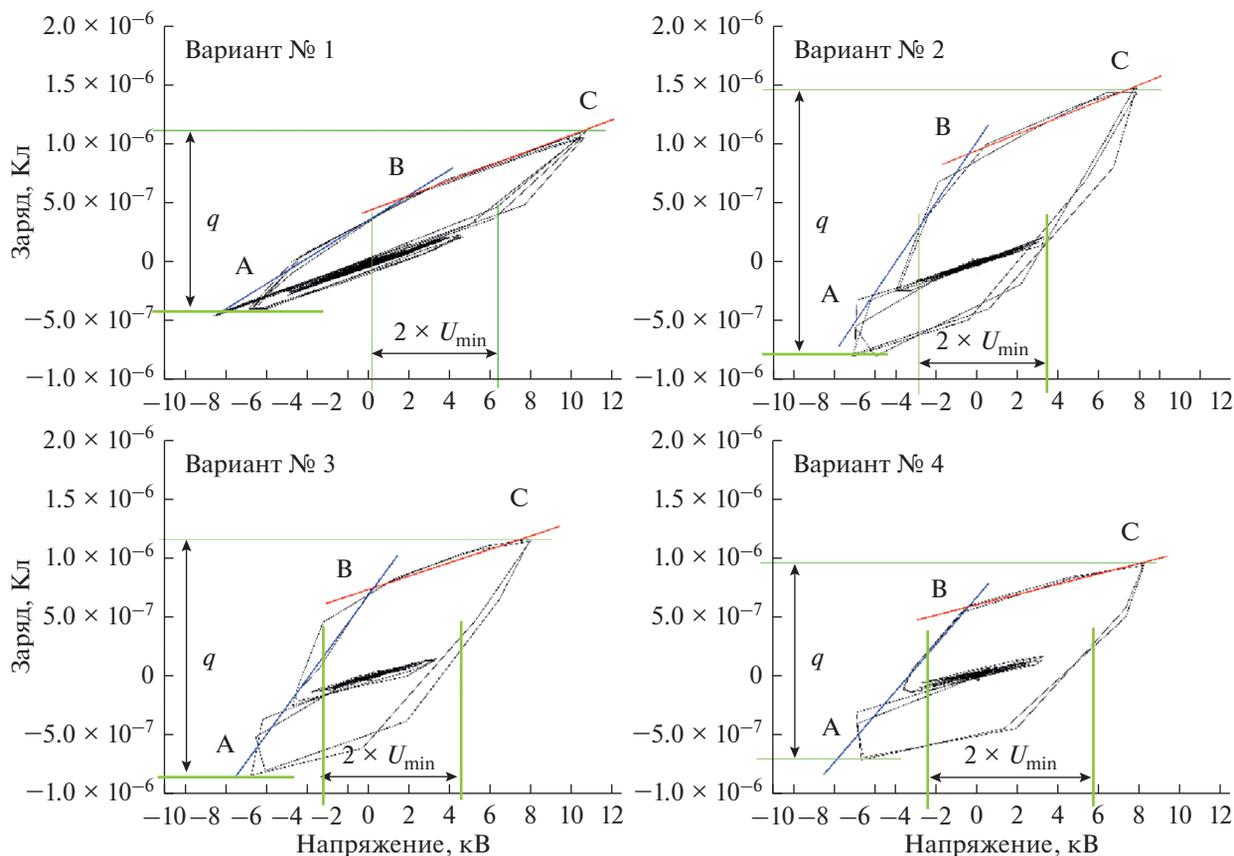


Рис. 1. Вольт-кулоновская характеристика БР в смеси пропилен-воздух-вода для различных вариантов плазмохимических реакторов. U_{\min} – минимальное внешнее напряжение, при котором наблюдаются микроразряды в разрядном промежутке, q – величина переносимого заряда за один импульс, линии АВ и ВС – соответствуют емкости диэлектрического барьера и разрядного промежутка.

ского поля (табл. 1). По-видимому, это связано с разницей в величине удельной мощности разряда, равной 0.3 и 0.42 Вт см⁻³ соответственно. Видно, что для реактора с вариантом № 3 удельная мощность разряда больше, что приводит к росту конверсии пропилена и содержания перекиси водорода в водном растворе.

Увеличение газового промежутка разрядной зоны в реакторе с 1 до 2 мм (варианты № 3 и № 4

соответственно) не приводят к повышению конверсии пропилена и дополнительному образованию перекиси водорода. Для реактора с вариантом № 4 более высокое значение напряженности электрического поля не приводит к увеличению величины перенесенного заряда (табл. 1), соответственно не повышается конверсия пропилена.

Как показано ранее [4], окисление пропилена в БР в присутствии воды приводит к образованию

Таблица 2. Конверсия, энергозатраты и содержание продуктов окисления пропилена в зависимости от типа реактора

Наименование	Вариант № 1	Вариант № 2	Вариант № 3	Вариант № 4
Углеводороды C ₁ –C ₄	34.7	36.0	33.8	33.5
Продукты C ₃ H _x O	53.3	46.6	49.6	49.8
Другие	12.0	17.4	16.6	16.7
Конверсия C ₃ H ₆ , %	6.4	17.8	20.3	20.1
Энергозатраты, кВт · ч/кг	22.7	15.9	14.2	15.9
H ₂ O ₂ , моль/л	0.05	0.09	0.14	0.13

Таблица 3. Содержание металлов и нитрат ионов в водном растворе при превращении воды в воздухе и аргоне в зависимости от типа реактора

Реактор	Al, ppm	Cu, ppm	Mg, ppm	Mn, ppm	(NO ₃ ⁻), ммоль/л	pH раствора
Вариант № 1 (H ₂ O + Воздух)	—	—	—	—	0.6	2.9
Вариант № 1 (H ₂ O + Ar)	—	—	—	—	—	5
Вариант № 3 (H ₂ O + Воздух)	0.0247	0.0024	0.0011	0.0056	0.2	3.0
Вариант № 3 (H ₂ O + Ar)	0.0018	0.0009	0.0003	0.0003	—	5.2

продуктов с общей формулой C₃H_xO, углеводородных газов и других веществ. Продукты с общей формулой C₃H_xO включают в себя соединения — окись пропилена, пропаналь, ацетон, аллиловый спирт, акролеин, изопропанол, пропанол. Углеводороды C₁–C₄ представлены предельными и непредельными газами. Соединения, обозначенные в табл. 2 как “другие” представлены метанолом, ацетальдегидом, уксусной и пропионовой кислотами.

Из табл. 2 видно, что в зависимости от геометрии и конструкции плазмохимического реактора содержание веществ изменяется не значительно, для однобарьерной системы наблюдается меньшее количество продуктов C₃H_xO и “других” веществ, преимущественно метанола и ацетальдегида. Содержание соединений в продуктах группы C₃H_xO практически неизменно и сравнимо с ранее полученными результатами в схожих условиях [4, 8].

Кроме кислородсодержащих соединений в водном растворе наблюдается образование перекиси водорода, количество которой изменяется в зависимости от варианта реактора (табл. 2). Для реакторов с однобарьерной системой электродов ее количество в несколько раз больше по сравнению с 1-м вариантом с двухбарьерной системой.

Образование перекиси водорода в электрических разрядах отмечается многими авторами [9]. Наиболее вероятным направлением ее появления является превращение гидроксильных и перекисных радикалов, образовавшихся под действием БР.

Окисление пропилена воздухом в присутствии воды изменяет pH раствора на выходе из реактора с 7 до ~ 3. Высокая кислотность водного раствора характерна для всех вариантов плазмохимических реакторов при окислении пропилена воздухом. Появление кислоты в водном растворе возможно в результате растворения оксидов азота в воде, их образование отмечается при воздействии активных частиц плазмы БР на воздухе [3, 10, 11].

С целью исследования протекания химической коррозии на поверхности металлического электрода реактора измерено содержание металлов и нитрат ионов в водном растворе при превращении воды в воздухе и аргоне.

Результаты представлены в табл. 3, видно, что для двухбарьерного реактора (вариант № 1) величина pH водного раствора для аргона и воздуха отличается существенно, при этом металлы в водном растворе не наблюдаются. Для однобарьерного реактора (вариант № 3) наблюдается унос металлов с поверхности электрода, однако для экспериментов с аргоном концентрация металлов в водном растворе почти на порядок меньше, чем в случае использования воздуха.

Количество металлов в водном растворе практически пропорционален составу сплава, из которого изготовлен электрод реактора (вариант № 3, дюраль алюминий марки D-16), и не оказывают заметное влияние на электрические параметры разряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение геометрии и конструкции плазмохимического реактора, а также материала электродов не оказывает заметного влияния на состав и содержание продуктов окисления пропилена в присутствии воды, и не является препятствием для дальнейшего масштабирования процесса окисления пропилена в БР.

При использовании реактора с двумя диэлектрическими барьерами наблюдается более низкая активная мощность разряда в сравнении с реактором, имеющий один барьер. Использование в качестве барьера стекла “пирекс” или стеклотекстолита не влияет на электрические характеристики барьерного разряда.

Под действием БР в водном растворе образуется перекись водорода. Использование воздуха в качестве окислителя пропилена сопровождается

образованием нитрат ионов в воде, что приводит к снижению рН раствора с 7 до ~ 3.

Для реактора с одним диэлектрическим барьером наблюдается незначительный унос металлов с поверхности электродов, не оказывающий заметного влияния на параметры разряда.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект FWRN-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zeghioud H., Nguyen-Tri P., Khezami L. et al.* // J. Water Process Eng. 2020. V. 38. P. 101664.
2. *Mouele E.S.M. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 105758.
3. *Li S., et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 388. P. 124275.
4. *Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V.31. P.649–661.
5. *Рябов А.Ю., Кудряшов С.В., Очередько А.Н.* // Химия высоких энергий. 2021. Т. 22. № 3. С. 237.
6. *Sunil K., Narayana B.* // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2008. V. 81. № 4. P. 422.
7. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1971. 376 с.
8. *Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G.S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
9. *Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V. 31. P. 649.
10. *Locke B.R., Shih K.Y.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. V. 20. P. 034006.
11. *Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В.* Физическая химия барьерного разряда. М.: МГУ, 1989. 174 с.
12. *Ryu S., Park H.* / Journal of Electrostatics. 2009. V. 67. P. 723.

УДК 537.523.9:532.64.08

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ СЕМЯН ПШЕНИЦЫ

© 2022 г. Б. Б. Балданов^а, *, Ц. В. Ранжуров^а^аИнститут физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670031 Россия

*E-mail: baibat@mail.ru

Поступила в редакцию 16.03.2022 г.

После доработки 16.03.2022 г.

Принята к публикации 18.03.2022 г.

Показано, что в результате воздействия нетермической плазмы тлеющего разряда атмосферного давления на поверхность семян, поверхность становится гидрофильной и характеризуется снижением контактного угла смачивания, возрастанием поверхностной энергии и увеличением шероховатости поверхности. Установлено, что изменение морфологии и шероховатости поверхности семян в результате плазменного воздействия связано с возникновением на поверхности семян регулярной мелкоячеистой сетчатой структуры с различным размером ячеек и с довольно резко очерченными границами.

Ключевые слова: нетермическая плазма, тлеющий разряд атмосферного давления, плазменная модификация, семена пшеницы

DOI: 10.31857/S0023119322040039

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время низкотемпературная неравновесная плазма эффективно используется в сельском хозяйстве в качестве альтернативы традиционной предпосевной обработке семян [1–3]. Использование плазменных технологий имеет целый ряд преимуществ по сравнению с традиционными технологиями, такие как равномерность обработки, сохранение целостности семян, отсутствие необходимости использования химических препаратов [1–5].

Для стимуляции прорастания семян и роста растений используются различные типы источников нетермической неравновесной плазмы, которые создаются на основе коронного разряда [6], ВЧ-разряда низкого давления [1, 5, 7, 8], микроволнового разряда [9–11] и других источников плазмы [6, 12, 13].

В [1–3, 8, 10] показано влияние плазменной предпосевной обработки на скорость прорастания семян, а также на дальнейший рост и развитие растений. При этом наблюдается значительное увеличение скорости прорастания семян, обработанных в плазме по сравнению с контрольной группой (необработанные семена) [1, 6, 11]. Например, при воздействии высокочастотной плазмы аргона в течение 130 мин наблюдается увеличение всхожести семян *Carthamus tinctorium* на 50% [1]. В [11] в результате обработки семян *Chenopodium album* микроволновым разрядом наблюдалось трехкрат-

ное увеличение всхожести семян. В ряде исследований показано, что плазменная обработка семян представляет собой эффективный способ стерилизации, способный инактивировать широкий спектр микроорганизмов на поверхности семян, а также на хранящихся пищевых субстратах [4, 9, 14, 15].

Одним из возможных объяснений механизма улучшения прорастания и роста семян растений за счет воздействия плазмы является то, что плазменная обработка вызывает структурные изменения на поверхности семян [1, 5, 16]. В [5] отмечалось, что химические реакции на поверхности семян, инициированные плазменным воздействием, оказывают сильное влияние на прорастание семян. В [17, 18] показано, что плазменная обработка семян улучшает смачиваемость поверхности семян, что, в свою очередь, приводит к увеличению всхожести семян.

Целью данной работы является изучение воздействия нетермической неравновесной плазмы тлеющего разряда атмосферного давления на смачиваемость поверхности зерновых культур.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлена фотография источника объемной нетермической (холодной) плазмы на основе тлеющего разряда атмосферного давления (ТРАД) [19].

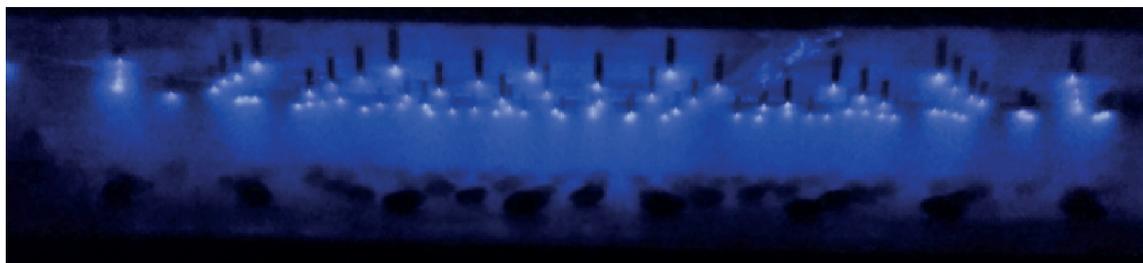


Рис 1. Плазменная обработка семян пшеницы в ГРАД. Межэлектродное расстояние $d = 2$ см.

Тлеющий разряд инициируется в электродной конструкции между плоским металлическим анодом и острыми катодами. Протяженность разрядного промежутка от вершины острий до плоскости анода составляет 2 см. Плоский анод представляет собой металлическую пластину площадью 672 см^2 . Острые катоды ориентированы нормально плоскости анода, объединены в четыре секции на площади 420 см^2 и нагружены на балластные сопротивления. Диаметр острых катодов 1.5 мм. Радиус закругления торцевых срезов катодов составлял 50 мкм. Для стабильного зажигания и устойчивого горения тлеющего разряда каждый острый катод нагружался регулируемым в диапазоне 1–9 МОм балластным сопротивлением [20]. Плазмообразующий газ аргон нагнетался перпендикулярно острым катодам и направлению электрического тока пробиваемого разрядного промежутка. Устойчивость разряда относительно перехода отрицательной короны в искровой пробой разрядного промежутка достигается слабой прокачкой аргона через разрядный промежуток. Скорость прокачки на входе в разрядный промежуток 0.45–2.24 м/с. Расход нагнетаемого аргона 5×10^{-5} кг/с. Разряд зажигался от регулируемого высоковольтного источника питания ВС-20-10 с выходным напряжением до 20 кВ.

Обработке подвергались семена яровой пшеницы сорта Бурятская остистая, селекции Бурятского НИИСХ. Были подготовлены две партии семян, каждая партия содержала 100 семян. Семена из одной партии были подвергнуты воздействию плазмы, в то время как семена из другой партии использовались как контроль. Семена равномерно распределялись по поверхности плоского анода, при этом семена не касались друг друга, и подвергались воздействию плазмы с различной экспозицией.

Изменение свойств поверхности характеризовали значениями краевых углов смачивания θ , которые определяли по методу лежащей капли с помощью микроскопа по воде (бидистилляту). Величины углов смачивания определялись с помощью программного пакета DropSnake – LB-ADSA [21]. Поверхностная энергия рассчитывалась с использованием уравнения Неймана [22]. Топография

поверхности семян исследовалась с помощью электронного микроскопа SEM TM-1000 с системой микроанализа Hitachi TM-1000.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для характеристики воздействия нетермической плазмы ГРАД на гидрофобность поверхности семян пшеницы использовались величины краевого угла смачивания θ , определенные по воде (рис. 2).

Исходная поверхность семени пшеницы характеризуется сравнительно высокими значениями угла смачивания $\theta = 107^\circ$ (по воде), и низкой поверхностной энергией γ (рис. 3). В результате воздействия нетермической плазмы ГРАД на семена, их поверхность становится гидрофильной, и характеризуется существенным снижением контактного угла смачивания θ (рис. 2), при этом значительно возрастает поверхностная энергия γ (рис. 3).

Топография поверхности семян до и после плазменной обработки в ГРАД представлена на рис. 4.

Поверхность семян пшеницы в контрольной группе (рис. 4а) представляет собой достаточно ровную и гладкую поверхность. После плазменной обработки на поверхности семян наблюдаются значительные изменения (рис. 4б). Как видно, воздействие плазмы на семена пшеницы приводит к увеличению шероховатости поверхности по сравнению с контрольной группой семян. Изменение морфологии и шероховатости поверхности семян в результате плазменного воздействия связано с возникновением на поверхности семян регулярной мелкоячеистой сетчатой структуры, с различным размером ячеек и с довольно резко очерченными границами. При увеличении длительности воздействия или мощности разряда эффекты травления на поверхности семени усиливаются (рис. 4в, 4г).

Аналогичные результаты получены в [1, 11, 16], где представлены экспериментальные доказательства травления поверхности оболочки семян, вызванного плазменной обработкой. Исследование толщины оболочки семян после плазменной

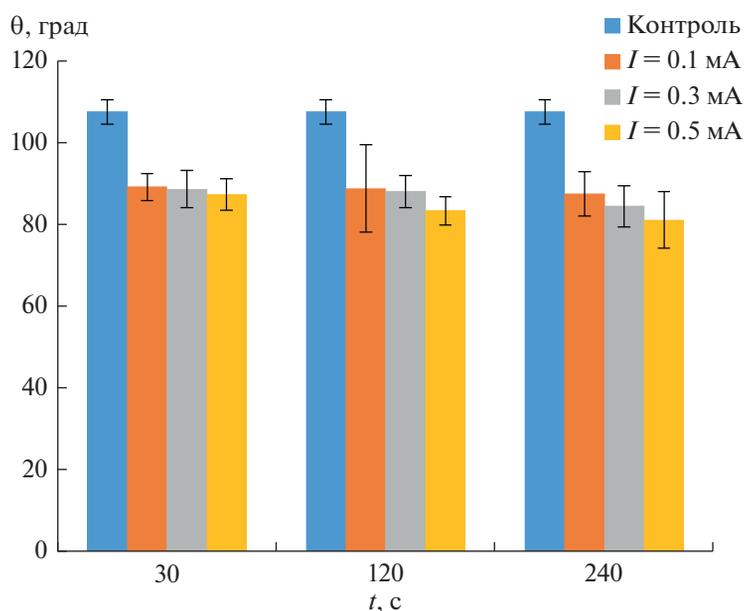


Рис. 2. Зависимость контактного угла от величины разрядного тока I . Время экспозиции $t = 60$ с.

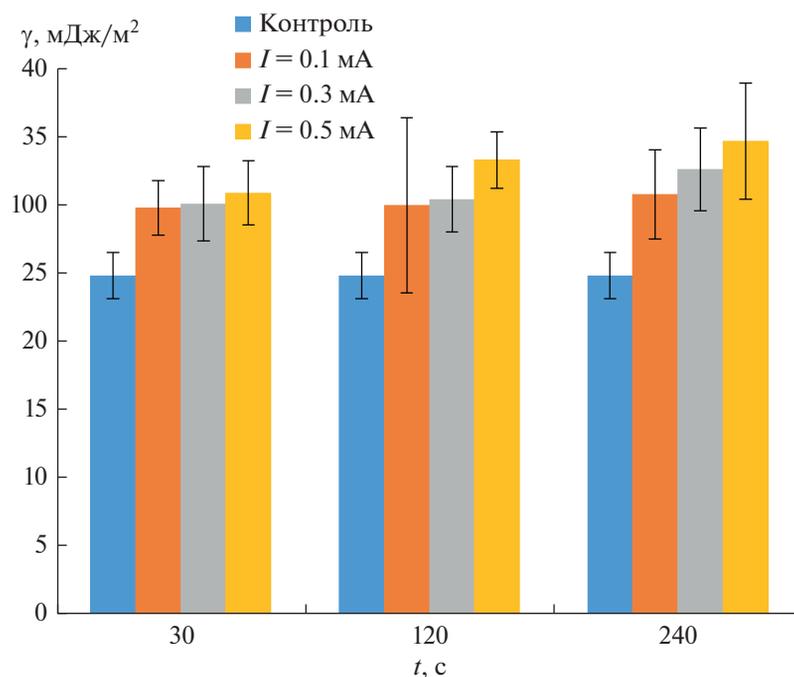


Рис. 3. Влияние плазменной обработки на свободную поверхностную энергию γ семян пшеницы. Время экспозиции $t = 60$ с.

обработки показало, что обработка эффективно удаляет очень тонкий липидный слой, который делает семена водоотталкивающими, и, вероятно, уменьшает длину (средний молекулярный вес) цепей биополимеров, составляющих оболочку семян, тем самым обеспечивая лучший транспорт воды через оболочку семян, улучшая прорастание [17].

Наличие шероховатости на поверхности семян после плазменной обработки приводит к возникновению так называемого “эффекта лепестка розы” [7] (рис. 5).

Видно, что сформированная капля прочно удерживается на вертикальной поверхности семени (рис. 5в), а также может быть подвешенной

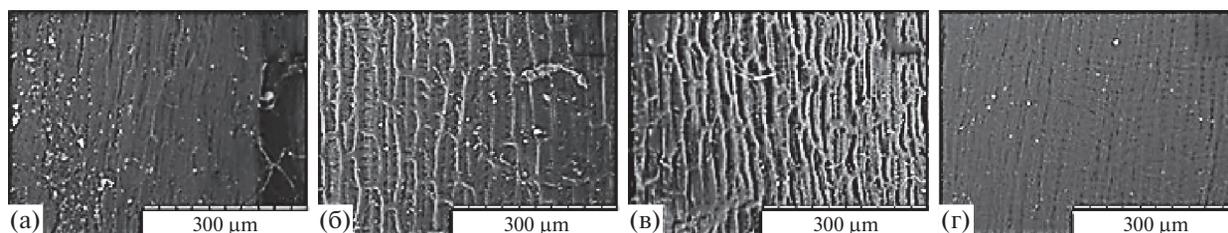


Рис. 4. Микрофотография поверхности семени пшеницы. Увеличение ($\times 300$). а – контроль (необработанная поверхность); после плазменной обработки в ТРАД: б – $I = 0.1$ мА; в – $I = 0.3$ мА; г – $I = 0.5$ мА; Время экспозиции $t = 30$ с.

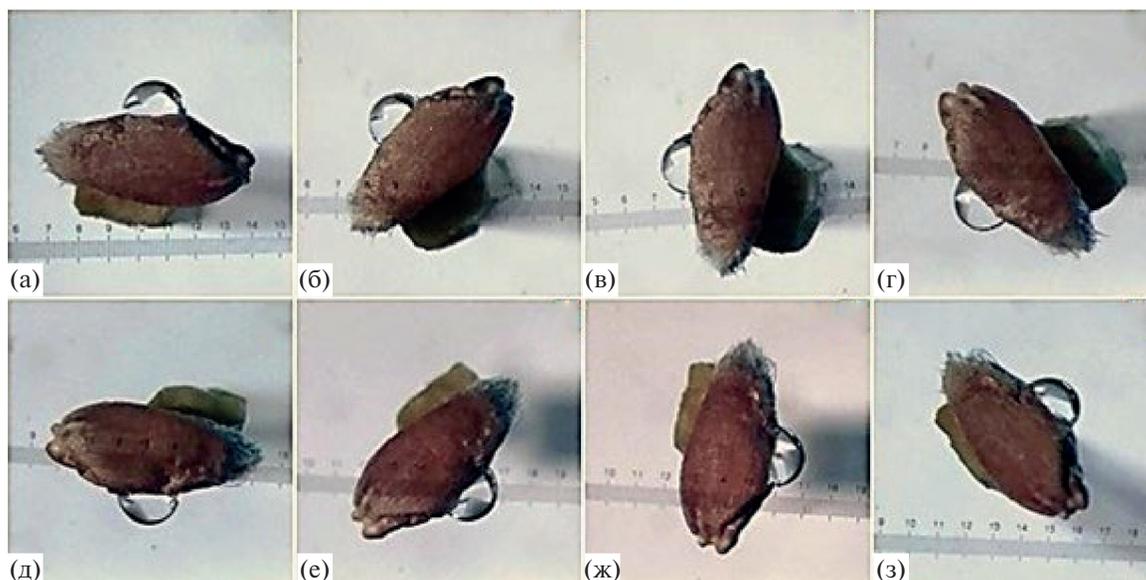


Рис. 5. “Эффект лепестка розы” на поверхности семени пшеницы.

к твердой поверхности снизу (рис. 5д), в этом случае говорится о супергидрофобности с “эффектом лепестка розы” (“rose petal”) [23–25]. Такая картина, при которой супергидрофобное состояние одновременно обладает и высокими адгезивными свойствами, является характерным для “эффекта лепестка розы”. При “эффекте лепестка розы” капли как бы “пришпилены” (pinning, sticking) к поверхности [23, 26].

Механизм, ответственный за влияние плазмы на скорость прорастания семян и рост растений, до сих пор остается дискуссионным. Это связано с тем, что семена являются чрезвычайно сложным биологическим объектом, и воздействие плазмы на семена может происходить несколькими путями [27]: путем изменения поверхностного слоя семян за счет реакций с участием электронов, ионов и активных радикалов, ультрафиолетовое излучение плазмы и др. [10]. С другой стороны, параметры плазменной обработки, такие как свойства плазмы, мощность, состав и давление рабочего газа, также оказывают значительное влияние на реакцию зародышей при воздействии

плазмы. Одним из важнейших факторов плазменной обработки является время обработки. Так, при кратковременном воздействии плазмы наблюдается незначительное влияние на прорастание и рост семян, в то же время значительное увеличение продолжительности воздействия отрицательно сказывается на семенах [7, 13, 18].

В ряде исследований отмечается, что плазменная обработка вызывает изменения на поверхности семян [7, 13, 28]. В [8, 16] наблюдались поверхностные изменения в результате плазменной обработки поверхности семян пшеницы. Микрофотографии, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, показывают, что после воздействия плазмы поверхность семян травится. Аналогичный эффект был обнаружен в [27] при плазменной обработке семян пшеницы. В [1] показана “рыхлая” структура поверхности семян после воздействия радиочастотной плазмы. Изменение поверхностных свойств семян после плазменной обработки может усилить транспорт кислорода и воды через семенную мембрану [1, 7, 27]. Было обнаружено [27], что увеличение количе-

ства воды в семенах пшеницы, фасоли и чечевицы происходило после воздействия плазмы (по сравнению с контрольными образцами).

ВЫВОДЫ

В данной работе изучено изменение поверхностных свойств семян пшеницы при воздействии нетермической плазмы тлеющего разряда атмосферного давления. В результате воздействия нетермической плазмы ТРАД на поверхность семян, поверхность становится гидрофильной, и характеризуется существенным снижением контактного угла смачивания θ . При этом значительно возрастает поверхностная энергия γ , увеличивается шероховатость поверхности по сравнению с контрольной группой семян. Изменение морфологии и шероховатости поверхности семян в результате плазменного воздействия связано с возникновением на поверхности семян регулярной мелкоячеистой сетчатой структуры с различным размером ячеек и с довольно резко очерченными границами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dhaval M., Lee S.Y., Park, S.U.* // Vacuum. 2006. V. 80. P. 499.
2. *Dobrin D., Magureanu M., Mandache N.B., et al.* // Innovative Food Science and Emerging Technologies. 2015. V. 29. P. 255.
3. *Zahoranova A., Henselova M., Hudecova D., et al.* // Plasma chemistry and plasma process. 2016. V. 36. P. 397.
4. *Selcuk M., Oksuz L., Basaran P.* // Bioresource Technology. 2008. V. 99. P. 5104.
5. *Volin J.C., Denes F.D., Young R.A., et al.* // Crop Science. 2000. V. 40. P. 1706.
6. *Lynikiene S., Pozeliene A., Rutkauskas G.* // International Agrophysics. 2006. V. 20. P. 195.
7. *Bormashenko E., Grynyov R., Bormashenko Y., et al.* // Scientific Reports. 2012. V. 2. P. 741.
8. *Kitazaki S., Koga K., Shiratani M., et al.* // Japanese Journal of Applied Physics. 2012. V. 51. 01AE01.
9. *Basaran P., Akhan U.* // Innovative Food Science and Emerging Technologies. 2010. V. 11. P. 113.
10. *Sera B., Spatenka P., Sery M., et al.* // IEEE Transactions on Plasma Science. 2010. V. 38. P. 2963.
11. *Sera B., Stranak V., Sery M., et al.* // Plasma Science and Technology. 2008. V. 10. P. 506.
12. *Zivkovic S., Puac N., Giba Z., et al.* // Seed Science and Technology. 2004. V. 32. P. 693.
13. *Henselova M., Slovakova L., Martinka M., et al.* // Biologia. 2012. V. 67. P. 490.
14. *Deng X., Shi J., Kong M.G.* // IEEE Transactions on Plasma Science. 2006. V. 34. P. 1310.
15. *Jung H., Kim D.B., Gweon B., et al.* // Applied Catalysis B. 2010. V. 93. P. 212.
16. *Baldanov B.B., Ranzhurov Ts.V., Sordonova M.N., et al.* // Plasma Physics Reports. 2020. V. 46. P. 110.
17. *Mitra A., Li Y.-F., Klampfl T.G., et al.* // Food bioprocess technology. 2013. V. 7. P. 645.
18. *Jiang J., He X., Li L., et al.* // Plasma Science and Technology. 2014. V. 16. P. 54.
19. *Baldanov B.B., Ranzhurov T.V.* // Technical physics. 2014. V. 59. P. 621.
20. *Akischev Y.S., Grushin M.E., Kochetov I.V., et al.* // Plasma Physics Reports. 2000. V. 26. P. 157.
21. *Stalder A.F., Melchior T., Müller M., et al.* // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2010. V. 364. № 1. P. 72.
22. *Deshmukh R.R., Shetty A.R.* // Journal of Applied Polymer Science. 2008. V. 107. P. 3707.
23. *Yan Y.Y., Gao N., Barthlott W.* // Adv. Colloid and Interface Sci. 2011. V. 169. P. 80.
24. *Myint M.T.Z., Hornyak G.L., Dutta J.* // J. Colloid Interface Sci. 2014. V. 415. P. 32.
25. *Guo Z., Liu W., Su. B.-L.* // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 353. P. 335.
26. *Quere D.* // Langmuir. 1998. V. 14. P. 2213.
27. *Filatova I., Azharonok V., Shik A., et al.* // Plasma for Bio-Decontamination, Medicine and Food Security NATO Science for Peace and Security, Ser. A: Chemistry and Biology. 2012. P. 469.
28. *Randeniya L.K., de Groot G.J.J.B.* // Plasma Processes and Polymers. 2015. V. 12. P. 608.