

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 40, номер 11, 2021

---

---

## Кинетика и механизм химических реакций, катализ

**Кольцов Н.И.**

Нелинейные кинетические законы сохранения в нелинейных химических реакциях 3

**Петров Л.В., Соляников В.М.**

Окисление молекулярным кислородом тройной системы эпюксид циклогексена – хлорид меди(II) – ионол 9

---

## Горение, взрыв и ударные волны

**Салганский Е.А., Цветков М.В., Зайченко А.Ю.,  
Подлесный Д.Н., Седов И.В.**

Термодинамическая оценка режимов некаталитической конверсии природного газа с получением синтез-газа 14

**Забелинский И.Е., Козлов П.В., Акимов Ю.В., Быкова Н.Г.,  
Герасимов Г.Я., Туник Ю.В., Левашов В.Ю.**

Детонационное инициирование сильных ударных волн для исследования радиационных характеристик высокотемпературных газов 22

---

## Физические методы исследования химических реакций

**Лукин В.Г., Хвостенко О.Г., Хатымова Л.З.,  
Туймедов Г.М., Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н.**

Индукцированный заряд и диссоциация отрицательных ионов на проводящей поверхности 29

---

## Химическая физика биологических процессов

**Ковалевский С.А., Лопатина О.А., Гущина Е.А., Исаева Е.И., Федакина И.Т.,  
Бакланова О.В., Мезенцева М.В., Балашов Е.М.,  
Ивашкевич Н.М., Кулак А.И., Далидчик Ф.И.**

Деструкция оболочек вирусов гриппа А гетерополикислотами Кеггина 40

**Терешкин Э.В., Лойко Н.Г., Терешкина К.Б., Крупянский Ю.Ф.**

Миграция 4-гексилрезорцина через клеточные мембраны *Escherichia coli* 48

**Вассерман Л.А., Юрина Л.В., Васильева А.Д., Розенфельд М.А.**

Влияние индуцированного гипохлоритом и пероксидом водорода окисления фибриногена на его термическую денатурацию 59

---

## Химическая физика наноматериалов

**Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И.**

Влияние состава и структуры металлоксидных наноструктурированных композитов на их проводящие и сенсорные свойства 65

**Борулева Е.А., Наговицын И.А., Чудинова Г.К., Лобанов А.В.**

Влияние ДНК на флуоресценцию композитных пленок ZnO,  
содержащих наноразмерные алмазы

78

---

Кулагина Татьяна Павловна 04.10.1947–16.09.2021

87

---

Правила для авторов

88

---

---

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

УДК 541.124/128

**НЕЛИНЕЙНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ  
В НЕЛИНЕЙНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ**

© 2021 г. Н. И. Кольцов\*

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

\*E-mail: fvh@inbox.ru

Поступила в редакцию 20.11.2020;  
после доработки 16.02.2021;  
принята в печать 22.03.2021

Разработан метод установления новых нелинейных кинетических законов сохранения в химических реакциях, протекающих в открытом изотермическом безградиентном реакторе по нелинейным механизмам, содержащим стадии превращения исходных веществ и не включающим стадии их образования. Эти законы есть разновидность мультиэкспериментных автономных кинетических инвариантов, которые можно получить на основе данных одного нестационарного эксперимента и использовать для решения обратной задачи конкретных нелинейных реакций.

*Ключевые слова:* нелинейные реакции, открытый безградиентный реактор, нелинейные кинетические законы сохранения.

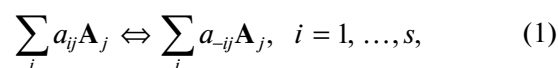
DOI: 10.31857/S0207401X21110042

**ВВЕДЕНИЕ**

Кинетические законы сохранения (КЗС) представляют собой наиболее сложные (не очевидные) комбинации нестационарных значений концентраций реагентов и кинетических параметров реакции, сохраняющие постоянные значения в течение всей реакции. Линейные КЗС (ЛКЗС) несложно обнаружить и точное их число для линейных и нелинейных реакций в закрытых системах известно [1–3]. Нелинейные КЗС (НКЗС) удалось обнаружить только для линейных и некоторых редко встречающихся классов нелинейных реакций и точное их число не известно даже для закрытых систем [4–7]. Однако для широкого класса нелинейных механизмов реакций НКЗС в настоящее время не обнаружены. Ниже приведен метод установления НКЗС в химических реакциях, протекающих в открытом изотермическом безградиентном реакторе по нелинейным механизмам, содержащим стадии превращения исходных веществ и не включающим стадии их образования. Рассмотрены примеры использования метода для установления НКЗС и их применения для идентификации механизмов конкретных реакций. Метод основан на мультиэкспериментном подходе, активно развиваемом в последнее время в зарубежной [8–12] и отечественной [13–19] научной литературе.

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

Пусть химическая реакция протекает через нелинейные стадии вида



где  $a_{ij}$ ,  $a_{-ij}$  – стехиометрические коэффициенты реагентов  $A_j$ ,  $j = 1, \dots, n$  в левых и правых частях стадии  $i$ . Динамика такой реакции в открытом изотермическом безградиентном реакторе в рамках закона действующих масс описывается системой нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ):

$$A'_j = \sum_i (a_{-ij} - a_{ij}) \left( k_i \prod_j A_j^{a_{ij}} - k_{-i} \prod_j A_j^{a_{-ij}} \right) + q_0 A_{0j} - q A_j, \quad j = 1, \dots, n, \quad (2)$$

где  $A_j$  – концентрации реагентов  $A_j$ , мольн. доли;  $A_{0j}$  – начальные условия (н.у.);  $k_i$ ,  $k_{-i}$  – константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях,  $1/c$ ;  $q_0$  и  $q \neq q_0$  – начальная и текущая скорости реакционного потока.

Пусть хотя бы в одной из стадий (1) есть реагент  $A_k$ , который не взаимодействует с другими реагентами (назовем его свободным или *free*-реагентом). Это означает, что он участвует только в стадиях вида  $A_k \rightarrow A_m$ ,  $2A_k \rightarrow A_m$ ,  $2A_k \rightarrow A_m + A_p + \dots$ , но не участвует в стадиях вида  $A_k + A_m \rightarrow \dots$ . Условие существования таких реагентов в механизме реакции можно записать в виде

$$a_{i^*k} \neq 0, \quad a_{i^*k}a_{i^*j} = 0, \quad k_{-i^*} = 0, \quad (3)$$

где  $i^* = i_1, i_2, \dots$  – номера стадий, в которых участвует *free*-реагент. Скорость образования каждого *free*-реагента зависит только от его концентрации  $A_k$  и кинетических параметров (констант скоростей стадий и скорости потока)

$$A'_k = \sum_{i^*} (a_{-i^*k} - a_{i^*k})k_{i^*} \prod_{jk} A_k^{ai^*k} + q_0 A_{0k} - q A_k \equiv f_k(A_k, A_{0k}, q, q_0, k_{i^*}), \quad (4)$$

где  $f_k$  – различные полиномы невысокой степени (т.к. молекулярность реакций, как правило, не превышает трех), вид которых определяется стехиометрией стадий (1). Уравнения (4) являются линейными, квадратичными или кубическими неоднородными ОДУ, которые не зависят друг от друга и интегрируются точно (уравнения Рикатти, Абеля и других) [20]. Запишем их решения в общем виде:

$$A_k(t) = \int f_k(A_k, q, k_{i^*}) dt \equiv F_k(t, q, k_{i^*}) + C_k, \quad (5)$$

$$k \in [1, \dots, n],$$

где  $t$  – время, с;  $C_k = C_k(q, k_{i^*}, A_{0k})$  – константы интегрирования. Сложим уравнения (2) и получим линейное относительно алгебраической суммы концентраций реагентов ОДУ:

$$\sum_j \alpha_j A'_j = q_0 - q \sum_j \alpha_j A_j, \quad (6)$$

где  $\alpha_j$  – константы, зависящие только от стехиометрических коэффициентов реагентов, причем  $\sum_j \alpha_j A_{0j} = 1$  (константа нормирования). Уравнение (6) линейно относительно суммы  $\sum_j \alpha_j A_j$ , так как константы  $\alpha_j$  входят как одинаковые множители в обе части равенства (6). Заменим этим уравнением одно из уравнений (2) для реагента с индексом  $j \neq k$  и получим систему ОДУ, эквивалентную исходной. Проинтегрируем (6) и найдем зависимость суммы значений концентраций реагентов от времени  $q \sum_j \alpha_j A_j = q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)$ , откуда следует

$$t = \ln \left\{ (q_0 - q) / \left[ q_0 - q \sum_j \alpha_j A_j \right] \right\} / q, \quad (7)$$

$$\sum_j \alpha_j A_{j\infty} \rightarrow q_0/q \text{ при } t \rightarrow \infty, \quad (8)$$

где  $A_{j\infty}$  – стационарная концентрация реагента  $A_j$ . Подставим (7) и (8) в каждое из решений (5) и исключим из них время

$$A_k = F_k \left( \ln \left\{ (q_0 - q) / \left[ q_0 - q \sum_j \alpha_j A_j \right] \right\} / q, q, k_{i^*} \right) + C_k; \quad k \in [1, \dots, n]. \quad (9)$$

Перепишем эти равенства в виде

$$K_k \equiv A_k - F_k \left( \ln \left\{ (q_0 - q) / \left[ q_0 - q \sum_j \alpha_j A_j \right] \right\} / q, q, k_{i^*} \right) = C_k; \quad k \in [1, \dots, n]. \quad (10)$$

Каждое из полученных соотношений автономно, так как не зависит от времени, а зависит только от концентраций реагентов, кинетических параметров реакции (включая скорость потока) и н.у. Следовательно, соотношения (10) представляют собой новый вид НКЗС, который может наблюдаться экспериментально в нелинейных (и тем более в линейных) реакциях с участием *free*-реагентов, скорость образования которых не зависит от других реагентов. Число таких НКЗС равно числу *free*-реагентов и не превышает  $n - 1$ .

Отметим, что для стадий с участием *free*-реагентов решается и обратная задача (ОЗ), причем однозначно, с максимальной точностью и без использования оптимизационных методов. Это следует из того, что в стационарных состояниях ОДУ (4) становятся линейными по константам скоростей стадий алгебраическими уравнениями

$$\sum_{i^*} (a_{i^*k} - a_{-i^*k})k_{i^*} = (q_0 A_{0k} - q A_{k\infty}) / \prod_{jk} A_{k\infty}^{ai^*k}, \quad (11)$$

решение которых записывается точно. Эти соотношения основаны на стационарных значениях концентраций реагентов, найденных экспериментально с неустранимой ошибкой (погрешностью измерений). Поэтому следует считать, что формулы (11) обеспечивают максимально возможную точность определения значений констант скоростей стадий. Под максимально возможной точностью понимается то, что системы линейных уравнений (кроме переопределенных) всегда решаются точно, а системы нелинейных уравнений, как правило, могут быть решены только приближенно, причем даже приближенных решений может и не быть.

Рассмотрим примеры установления НКЗС и применения их для решения обратной задачи конкретных нелинейных реакций.

**Пример 1.** Бимолекулярная реакция с участием двух реагентов:



в открытом изотермическом безградиентном реакторе описывается ОДУ вида (2):

$$A' = -2k_1A^2 + 2k_{-1}B^2 + q_0A_0 - qA, \quad (1.2)$$

$$B' = 2k_1A^2 - 2k_{-1}B^2 + q_0B_0 - qB, \quad (1.3)$$

где  $A$  и  $B$  – концентрации реагентов  $A_1$  и  $A_2$  соответственно. Для реакции (1.1) условие (3) существования *free*-реагента  $A_1$  выполняется при  $k_{-1} = 0$  ( $i^* = 1$ ), так как при этом скорость его образования (расходования) не зависит от концентрации реагента  $A_2$  и уравнение (1.2) принимает вид (4).

$$A = \langle -q + \text{th}\{Dt/2 + \ln[(q + D + 4A_0k_1)/(-q + D - 4A_0k_1)]/2\} D \rangle / 4k_1, \quad (1.6)$$

$$q(A + B) = q_0 + (q - q_0)\exp(-qt), \quad (1.7)$$

где  $D \equiv (8q_0A_0k_1 + q^2)^{1/2} \neq q + 4A_0k_1$ . Это неравенство проверяется возведением в квадрат его обеих частей, откуда следует  $q_0 \neq q + 2A_0k_1$ , что не может

$$K \equiv \text{th}\{Dt/2 + \ln[(q + D + 4A_0k_1)/(-q + D - 4A_0k_1)]/2\} D - 4k_1A = q, \quad (1.9)$$

где  $t = \ln\{(q_0 - q)/[q_0 - q(A + B)]\}/q$ ,  $D = (8q_0A_0k_1 + q^2)^{1/2}$ . Этот НКЗС не зависит от времени и может наблюдаться экспериментально, т.е. является

$$K \equiv \text{th}\left\{65^{1/2} \ln(A + B - 2)/2 + \ln\left[\frac{(65^{1/2} + 16)}{(65^{1/2} - 16)}\right]/2\right\} 65^{1/2} - 16A = 1. \quad (1.10)$$

При других н.у., например,  $q_0 = 1/2$ ,  $A_0 = 3/4$ ,  $B_0 = 1/4$  НКЗС (1.9) запишется

$$K \equiv \text{th}\left\{13^{1/2} \ln(A + B - 2)/2 + \ln\left[\frac{(13^{1/2} + 13)}{(13^{1/2} - 13)}\right]/2\right\} 13^{1/2} - 16A = 1. \quad (1.11)$$

Графические иллюстрации зависимостей  $A(t)$ ,  $B(t)$  и НКЗС (1.10) и (1.11) приведены на рис. 1.

Решим для реакции (1.1) ОЗ на основе стационарных данных. Проинтегрируем уравнения (1.2), (1.3) численно при любом заданном произвольно значении константы  $k_1$ , которое будем считать “истинным”, но неизвестным. Из рис. 1а видно, что, например при  $k_1 = 4$ , стационарная концентрация исходного реагента  $A_\infty \approx 0.45$  (ошибка  $\sim 5\%$ ). Точное значение, полученное при численных расчетах  $A_\infty \approx 0.4414$ , т.е. ошибка (относительная)  $\Delta \approx (0.45 - 0.44)/0.45 \approx 0.02$  (2%). Уравнение (11) для этой реакции запишется  $2k_1A^2 = q_0A_0 - qA_\infty$ , откуда при  $q_0 = 2$ ,  $q = 1$ ,  $A_0 = 1$  находим  $k_1 = (q_0A_0 - qA_\infty)/(2A_\infty^2) \approx 3.83$ . Отметим, что

Следовательно, если реакция (1.1) не обратима, то для нее можно найти НКЗС вида (10). Запишем для этой реакции соотношения (5) и (6):

$$A_0 + B_0 = 1. \quad (1.4)$$

$$A' + B' = q_0(A_0 + B_0) - q(A + B). \quad (1.5)$$

Заменим уравнение (1.3) эквивалентным уравнением (1.5) и получим новую систему из двух уравнений (1.2) и (1.5), эквивалентную исходной системе (1.2), (1.3). Первое уравнение этой системы при  $k_{-1} = 0$  является частным случаем уравнения Рикатти и интегрируется точно [20]. Проинтегрируем уравнения (1.2) и (1.5) и получим соответственно

выполняться как равенство в общем случае. Выразим из (1.7) с учетом (1.4) время

$$t = \ln\{(q_0 - q)/[q_0 - q(A + B)]\}/q. \quad (1.8)$$

Подставим (1.8) в (1.6) и получим точный НКЗС общего вида (10):

физически реализуемым. Например, при  $k_1 = 4$ ,  $q_0 = 2$ ,  $q = 1$ ,  $A_0 = 1$ ,  $B_0 = 0$  НКЗС (1.9) принимает вид

продукт этой реакции также можно считать *free*-реагентом (второго уровня), так как скорость его образования зависит только от его концентрации и концентрации другого (свободного) реагента. Это позволяет решить ОЗ и на основе стационарной концентрации реагента  $B_\infty \approx 1.55$  (см. рис. 1а). Так, из уравнения (1.3) в стационарном состоянии следует  $2k_1A^2 + q_0B_0 - qB_\infty = 0$ , откуда при  $B_0 = 0$  получим  $k_1 \approx 3.83$ . Как видно, результаты решения ОЗ близки к истинному значению  $k_1 = 4$  с погрешностью  $(4 - 3.83)/4 = 0.0425$  (4.25%), что сравнимо с типичными ошибками измерений порядка 5–10%.

**Пример 2.** Реакция  $A_1 = A_3$ , протекающая через три стадии:

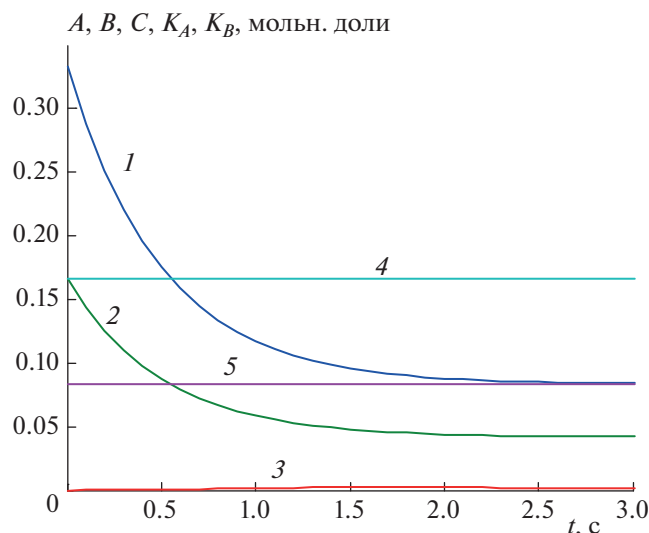
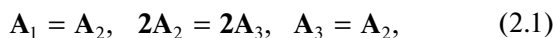


Рис. 1. Зависимости: 1 –  $A(t)$ , 2 –  $B(t)$  и 3 –  $K(t)$  для реакции (1.1) при  $k_1 = 4$  и н.у.  $q_0 = 2$ ,  $q = 1$ ,  $A_0 = 1$ ,  $B_0 = 0$  (а);  $q_0 = 1/2$ ,  $A_0 = 3/4$ ,  $B_0 = 1/4$  (б).



в открытом изотермическом безградиентном реакторе описывается ОДУ:

$$A' = -k_1 A + k_{-1} B^2 + q_0 A_0 - qA, \quad (2.2)$$

$$B' = k_1 A - k_{-1} B^2 - 2k_2 B^2 + 2k_{-2} C^2 + k_3 C - k_{-3} B + q_0 B_0 - qB, \quad (2.3)$$

$$C' = 2k_2 B^2 - 2k_{-2} C^2 - k_3 C + k_{-3} B + q_0 C_0 - qC, \quad (2.4)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  – концентрации реагентов  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  соответственно. Для схемы (2.1) условие существования *free*-реагента  $A_1$  (3) запишется  $k_{-1} = 0$  ( $i^* = 1$ ), так как при этом скорость его образования (расходования) не зависит от концентраций других реагентов и уравнение (2.2) принимает вид (4). Следовательно, если реакция (2.1) необратима, то для нее с помощью соотношений (4)–(9) можно найти НКЗС вида (10). В этом случае соотношения (5) и (6) принимают соответственно вид

$$A_0 + B_0 + C_0 = 1, \quad (2.5)$$

$$A' + B' + C' = q_0 - q(A + B + C). \quad (2.6)$$

Заменим уравнение (2.3) эквивалентным уравнением (2.6). Проинтегрируем уравнения (2.2) и (2.6) и с учетом (2.5) получим

$$(k_1 + q)A = q_0 A_0 + (q - q_0 + k_1)A_0 \exp[-(k_1 + q)t], \quad (2.7)$$

$$q(A + B + C) = q_0 + (q - q_0) \exp(-qt). \quad (2.8)$$

Из (2.8) следует

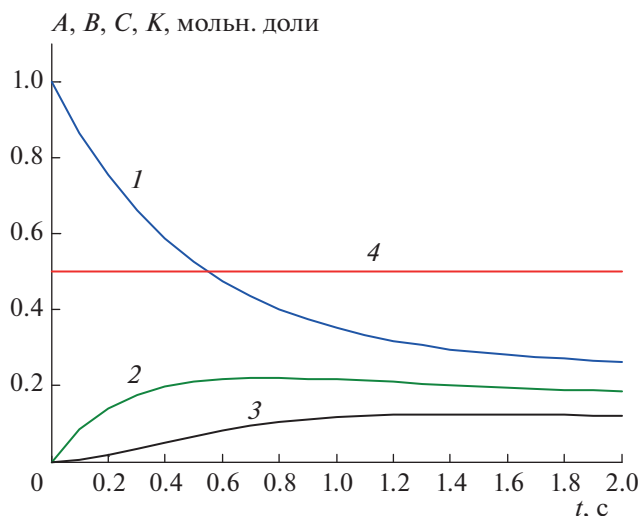


Рис. 2. Зависимости: 1 –  $A(t)$ , 2 –  $B(t)$ , 3 –  $C(t)$  и 4 –  $K(t)$  для реакции (2.1) при  $k_1 = 1$ ,  $q_0 = 1/2$ ,  $q = 1$ ,  $A_0 = 1$ ,  $B_0 = 0$ ,  $C_0 = 0$ .

$$\exp[-(k_1 + q)t] = [\exp(-qt)]^{(k_1 + q)/q} = \{[q(A + B + C) - q_0]/(q - q_0)\}^{(k_1 + q)/q}. \quad (2.9)$$

Подставим (2.9) в (2.7) и найдем точный НКЗС общего вида (10):

$$K \equiv (k_1 + q)A - (q - q_0 + k_1)A_0 \times \{[q(A + B + C) - q_0]/(q - q_0)\}^{(k_1 + q)/q} = q_0 A_0. \quad (2.10)$$

Варьируя параметры этого выражения, получим серию частных НКЗС. Например, при  $k_1 = 1$ ,  $q_0 = 1/2$ ,  $q = 1$  для н.у.  $A_0 = 1$ ,  $B_0 = 0$ ,  $C_0 = 0$  найдем

$$K \equiv 2A - 3[2(A + B + C) - 1]^2/2 = 1/2. \quad (2.11)$$

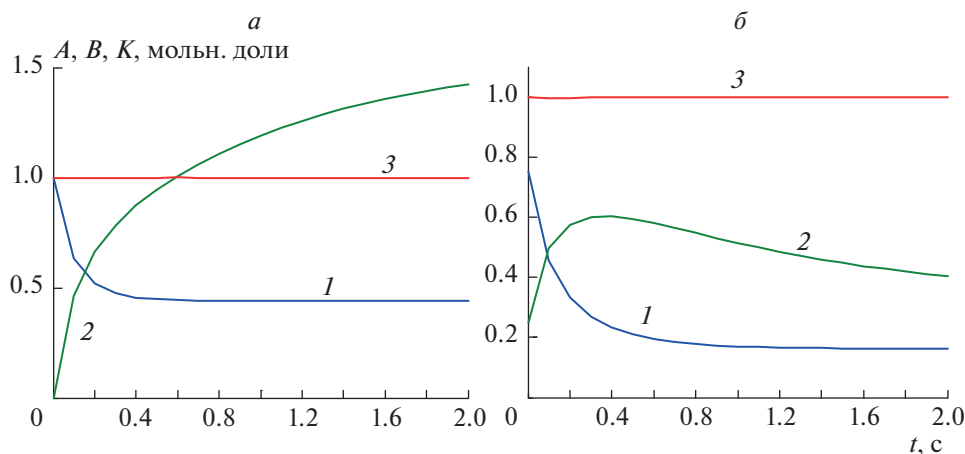
Графическая иллюстрация зависимостей  $A(t)$ ,  $B(t)$ ,  $C(t)$  и НКЗС (2.11) приведена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что стационарная концентрация исходного реагента  $A_\infty \approx 0.25$  (ошибка –  $\sim 5\%$ ). Точное значение, полученное при численных расчетах  $A_\infty \approx 0.2411$ , т.е. ошибка (относительная)  $\Delta \approx (0.25 - 0.24)/0.25 \approx 0.04$  (4%). Уравнение (11) запишется  $k_1 A = q_0 A_0 - qA_\infty$ , откуда при  $q_0 = 1/2$ ,  $q = 1$ ,  $A_0 = 1$  находим  $k_1 = (q_0 A_0 - qA_\infty)/A_\infty \approx 1$ , что полностью совпадает с точным значением  $k_1$ . Отметим, что в этой реакции другие реагенты не являются свободными и константы скоростей остальных стадий с помощью НКЗС (2.11) не определяются.

**Пример 3.** Реакция  $H_2 + (1/2)O_2 = H_2O$ , протекающая по механизму



в открытом изотермическом безградиентном реакторе с участием пяти реагентов описывается ОДУ



**Рис. 3.** Зависимости: 1 –  $A(t)$ , 2 –  $B(t)$ , 3 –  $C(t)$ , 4 –  $K_A(t)$ , 5 –  $K_B(t)$  для реакции (3.1) при  $k_1 = k_2 = 1$ ,  $q_0 = 1/2$ ,  $q = 1$ ,  $A_0 = 1/3$ ,  $B_0 = 1/6$ ,  $C_0 = D_0 = E_0 = 0$ .

$$A' = -k_1 A + k_{-1} D^2 + q_0 A_0 - qA, \quad (3.2)$$

$$B' = -k_2 B + k_{-2} E^2 + q_0 B_0 - qB, \quad (3.3)$$

$$C' = k_3 D^2 E - k_{-3} C + q_0 C_0 - qC, \quad (3.4)$$

$$D' = 2k_1 A - 2k_{-1} D^2 - 2k_3 D^2 E + 2k_{-3} C + q_0 D_0 - qD, \quad (3.5)$$

$$E' = 2k_2 B - 2k_{-2} E^2 - k_3 D^2 E + k_{-3} C + q_0 E_0 - qE, \quad (3.6)$$

где  $A = [\text{H}_2]$ ,  $B = [\text{O}_2]$ ,  $C = [\text{H}_2\text{O}]$ ,  $D = [\text{H}^*]$ ,  $E = [\text{O}^*]$  – концентрации реагентов. В механизме (3.1) каждое из исходных веществ может быть *free*-реагентом. При выполнении условий (3) только для стадии  $i^* = 1$  таким реагентом становится  $\text{H}_2$ . При выполнении условий (3) только для стадии  $i^* = 2$  таким реагентом становится  $\text{O}_2$ . При выполнении условий (3) для обеих этих стадий  $i^* = \{1, 2\}$  *free*-реагентами являются оба исходных вещества и при  $k_{-1} = k_{-2} = 0$  можно найти два НКЗС вида (10). Запишем соотношения (5) и (6), например, для последнего случая

$$2A_0 + 2B_0 + 3C_0 + D_0 + E_0 = 1. \quad (3.7)$$

$$2A' + 2B' + 3C' + D' + E' = q_0 - q(2A + 2B + 3C + D + E), \quad (3.8)$$

где  $F \equiv 2A + 2B + 3C + D + E$ . Заменим уравнение (3.5) эквивалентным уравнением (3.8). Проинтегрируем уравнения (3.2), (3.3) и (3.8) и получим соответственно

$$(k_1 + q)A = q_0 A_0 + (q - q_0 + k_1)A_0 \exp[-(k_1 + q)t], \quad (3.9)$$

$$(k_2 + q)B = q_0 B_0 + (q - q_0 + k_2)B_0 \exp[-(k_2 + q)t], \quad (3.10)$$

$$qF = q_0 + (q - q_0) \exp(-qt). \quad (3.11)$$

Из (3.11) следует

$$\exp[-(k_1 + q)t] = [\exp(-qt)]^{(k_1 + q)/q} = (qF - q_0)/(q - q_0)^{(k_1 + q)/q}. \quad (3.12)$$

Подставим (3.12) в (3.9), (3.10) и найдем два точных НКЗС общего вида

$$K_A \equiv (k_1 + q)A - (q - q_0 + k_1)A_0 \times [(qF - q_0)/(q - q_0)]^{(k_1 + q)/q} = q_0 A_0. \quad (3.13)$$

$$K_B \equiv (k_2 + q)B - (q - q_0 + k_2)B_0 \times [(qF - q_0)/(q - q_0)]^{(k_2 + q)/q} = q_0 B_0. \quad (3.14)$$

Например, при  $k_1 = k_2 = 1$ ,  $q_0 = 1/2$ ,  $q = 1$ ,  $A_0 = 1/3$ ,  $B_0 = 1/6$ ,  $C_0 = D_0 = E_0 = 0$  получим

$$K_A \equiv 2A - (3/2)(1/3) \times [(2A + 2B + 3C + D + E - 1/2)/(1/2)]^2 = 1/6. \quad (3.15)$$

$$K_B \equiv 2B - (3/2)(1/6) \times [(2A + 2B + 3C + D + E - 1/2)/(1/2)]^2 = 1/12. \quad (3.16)$$

Графические иллюстрации НКЗС (3.15) и (3.16) приведены на рис. 3.

Решим ОЗ, измеряя стационарные концентрации двух *free*-реагентов  $A_\infty \approx 0.08$ ,  $B_\infty \approx 0.04$ , см. рис. 3. Уравнения (11) (их здесь два) соответственно запишутся  $k_1 A_\infty = q_0 A_0 - q A_\infty$ ,  $k_2 B_\infty = q_0 B_0 - q B_\infty$ . Отсюда при  $q_0 = 1/2$ ,  $q = 1$ ,  $A_0 = 1/3$  находим  $k_1 \approx 1.08$ ,  $k_2 \approx 1.08$ , что близко к точным значениям  $k_1 = k_2 = 1$  с погрешностью  $(1.08 - 1)/1 = 0.08$  (8%).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод определения новых точных нелинейных кинетических законов сохранения (НКЗС), которые зависят от кинетических параметров и начальных условий проведения нелинейных реакций, протекающих в открытом изотермическом безградиентном реакторе. Механизмы таких реакций включают стадии превращения исходных веществ и не содержат стадий их образования, что характерно для большинства химических реакций. Динамика таких реакций описывается полиномиальными дифференциальными уравнениями, которые допускают точные решения и позволяют найти точные НКЗС. Полученные НКЗС расширяют представления о взаимосвязи механизмов с нестационарными характеристиками химических реакций и дополняют известные линейные стехиометрические и кинетические законы сохранения.

Автор выражает благодарность В.Х. Федотову за обсуждение работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корзунин М.Д. Линейные законы сохранения в химической кинетике // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 7. С. 1845.
2. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986.
3. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3219.
4. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975.
5. Prelle M.J., Singer M.F. // Proc. 1981 ACM Symposium of Symbolic and Algebraic Computation. Snowbird, Utah (USA), 1981. P. 30.
6. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3069.
7. Кольцов Н.И. Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чувашского ун-та, 2007.
8. Yablonsky G. S. // Theor. Found. of Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 608.
9. Branco P.D., Yablonsky G.S., Marin G.B., Constaes D. // Chem. Eng. Sci. 2017. V. 158. P. 370.
10. Peng B., Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. // Ibid. 2018. V. 191. P. 262.
11. Branco P.D., Yablonsky G.S., Marin G.B., Constaes D. // Ibid. V. 184. P. 25.
12. Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constaes D. // Ibid. 2019. V. 196. P. 384.
13. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 23.
14. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 756; <https://doi.org/10.1134/S0453881119060042>
15. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 48; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030048>
16. Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 482.
17. Кольцов Н.И. // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 5. С. 592.
18. Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 23; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2009006X>
19. Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 783.
20. Степанов В.В. Курс дифференциальных уравнений. М.: URSS, 2016.



КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 542.3.08; 542.943; 544.433.3; 544.476

ОКИСЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ  
ЭПОКСИД ЦИКЛОГЕКСЕНА – ХЛОРИД МЕДИ(II) – ИОНОЛ

© 2021 г. Л. В. Петров<sup>1\*</sup>, В. М. Соляников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: plv@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 04.02.2021;  
после доработки 19.02.2021;  
принята в печать 22.02.2021

Впервые изучено окисление тройной системы эпоксид – хлорид Cu(II) – ароматический спирт, содержащей эпоксидное производное алициклического ряда. Концентрационная зависимость скорости поглощения кислорода тройной системой ЦЭ – CuCl<sub>2</sub> – ИОЛ, где ЦЭ – эпоксид циклогексена, ИОЛ – ионол, выражается как  $V = k [\text{ЦЭ}]^0 [\text{CuCl}_2]^{0.6} [\text{ИОЛ}]^{0.7}$  при  $[\text{ЦЭ}] \gg [\text{ИОЛ}] > [\text{CuCl}_2]$  в растворе метанола. Аррениусовская зависимость эффективной константы скорости окисления в интервале температур 313–328 К имеет вид  $k = 8.0 \cdot 10^6 \exp(-54.0/RT)$ . Предложен механизм реакции, в основе которого лежит катализированный хлоридом меди перенос электрона от ОН-связи замещенного фенола на С–О-связь эпоксида с образованием оксикалькильного радикала. Выход свободных радикалов, оцененный по величине отношения скорости поглощения кислорода к скорости расхода эпоксида, составляет около 50%.

**Ключевые слова:** окисление, молекулярный кислород, эпоксид циклогексена, ионол, катализ, медь хлорная, свободные радикалы.

DOI: 10.31857/S0207401X21110078

## ВВЕДЕНИЕ

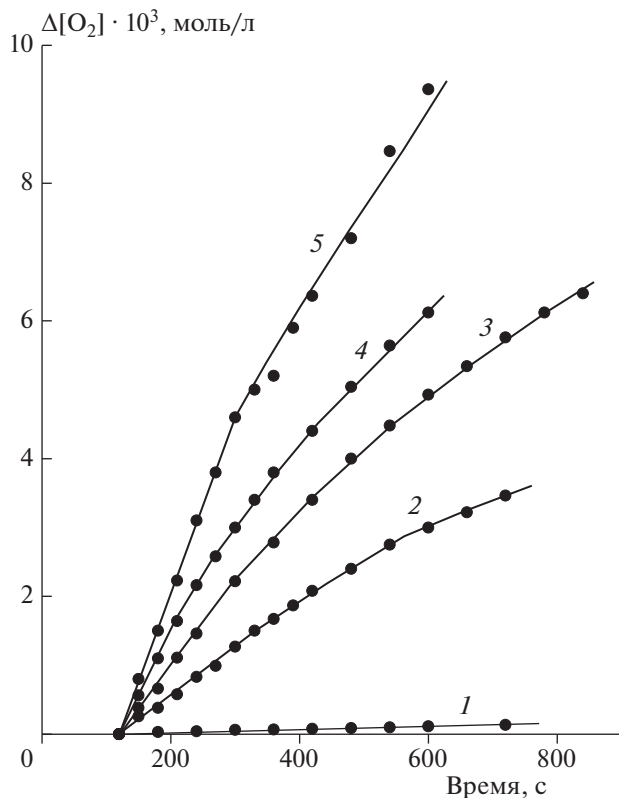
Катализированные кислотами превращения эпоксидов в подавляющем большинстве являются реакциями гетеролитическими [1]. Недавно показано, что расходование эпоксида стирола (ЭС) под действием сильных кислот в спиртовом растворе происходит двумя путями. Основной маршрут – гетеролитический [2]. Параллельно ему идет реакция с разрывом связей ЭС С–С и С–О с появлением фрагмента эпоксида, содержащего ненасыщенный атом углерода со свободной парой электронов. Эти активные промежуточные частицы: карбены, фенилметилены, способны реагировать с кислородом [3] и с гидропероксидами [4]. Поглощение O<sub>2</sub> тройными медьсодержащими системами, включающими ЭС, по-видимому, связано с образованием в качестве промежуточных частиц свободных радикалов. Парадоксальным выглядит то обстоятельство, что необходимыми компонентами этих легкоокисляющихся систем являются ароматические спирты: гидрохинон [5], α-нафтол [6], 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ионол) [7], известные акцепторы свободных радикалов и широко используемые ингибиторы радикального окисления углеводородов кислородом. Существенный элемент новизны в постановке данной работы состоит в том, что во всех предыдущих исследованиях по изучению ра-

дикальной составляющей процессов катализированного превращения использовали эпоксид стирола в качестве неперменного компонента двойных (с кислотой) и тройных (с металлом) систем. В работе изучали окисление тройной системы (ТрС) эпоксид циклогексена – хлорид меди(II) – ионол (ЦЭ–Cu(II)–ИОЛ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метанол и ионол, использованные в работе, предварительно очищали: метанол ректифицировали, ионол перекристаллизовывали из этанола. Дигидрат хлорида меди(II) марки “Ч” и эпоксид циклогексена производства компании Sigma-Aldrich (USA) с содержанием основного продукта 98% использовали без какой-либо предварительной подготовки.

Опыты по окислению тройной системы ЦЭ–CuCl<sub>2</sub>–ИОЛ проводили в кварцевых реакторах на манометрической установке при постоянном давлении кислорода. Время опыта отсчитывали с момента погружения реактора в термостатируемую жидкость. Опытным путем проверяли независимость скоростей окисления от частоты встряхивания реактора, т.е. от интенсивности перемешивания рабочего раствора.



**Рис. 1.** Кинетические кривые поглощения кислорода растворами тройной системы ЦЭ—CuCl<sub>2</sub>—ИОЛ в метаноле при 323 К, [ЦЭ] = 0.29 моль/л, [CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O] = 2.5 · 10<sup>-3</sup> моль/л и следующих концентрациях ИОЛ: 1 — 0, 2 — 3.3 · 10<sup>-3</sup>, 3 — 6.9 · 10<sup>-3</sup>, 4 — 9.9 · 10<sup>-3</sup>, 5 — 0.0205 моль/л.

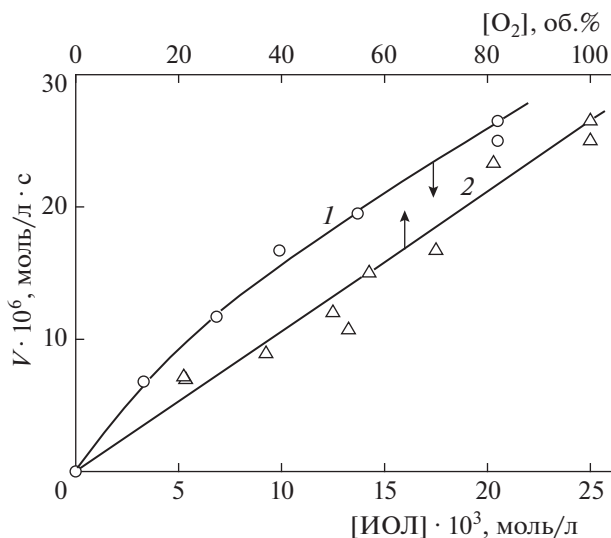
Скорости расходования ЦЭ и ИОЛ находили по данным опытов в стеклянной барботажной ячейке. Отобранные в ходе опытов пробы анализировали на содержание ЦЭ и ИОЛ методом газожидкостной хроматографии. Анализ проводили с использованием стальной колонки (1200 × 3 мм), заполненной носителем Chromaton N-AW, с 15% неподвижной фазы Carbowax-6000. Температура колонки при анализе ЦЭ — 85 °С, анализ ИОЛ проводили при 156 °С, температура испарителя в обоих случаях составляла 170 °С.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

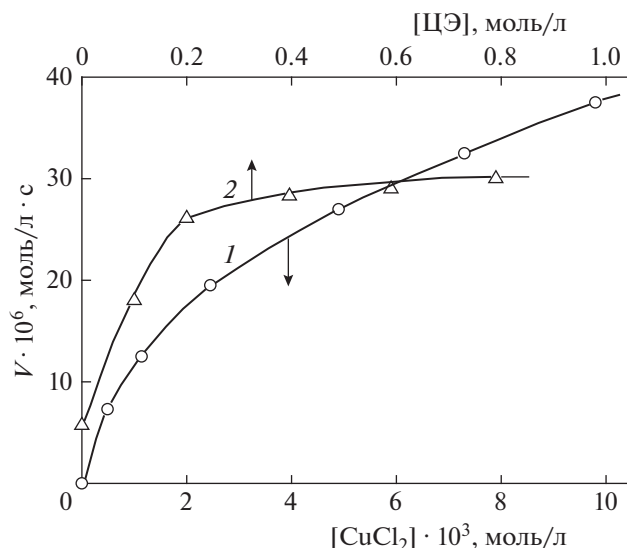
Примеры кинетических кривых окисления приведены на рис. 1: поглощение кислорода начинается на 3-й минуте, в течение 2 мин реакционная смесь прогревается до температуры опыта. Скорости окисления определяли как тангенсы углов наклона начальных участков кинетических кривых поглощения кислорода. Как следует из данных серии опытов, проведенных с различными концентрациями ионола (кривые 1–5 рис. 1), при наибольшей из них (кривая 5) число катали-

ческих оборотов медного катализатора в брутто-процессе окисления (отношение  $[O_2]_{\text{полг}}/[CuCl_2]$ ) равно четырем. В отсутствие ИОЛ, по своей природе ингибитора окисления углеводородов, окисление не идет (кривая 1 рис. 1), т.е. двойная система ЦЭ—CuCl<sub>2</sub> кислород не поглощает. Доказательством окисляемости именно тройной системы является также сам вид концентрационных зависимостей скорости окисления  $V$  от [ИОЛ] (кривая 1 рис. 2), а также от [CuCl<sub>2</sub>] и [ЦЭ] (кривые 1 и 2 рис. 3). Кривые зависимости  $V$  от концентраций соли меди и ионола идут строго из нуля координат, т.е. пары ИОЛ—ЦЭ и CuCl<sub>2</sub>—ЦЭ кислород не поглощают. Поглощение кислорода двойной системой CuCl<sub>2</sub>—ИОЛ заметно по небольшому отсечению на оси ординат (зависимость 2 рис. 3), вклад его уменьшается с увеличением [ЦЭ]. В целом, вид кривых зависимостей  $V$  от [ЦЭ], [CuCl<sub>2</sub>] и [ИОЛ] свидетельствует о сложности механизма окисления тройной системы. Частные порядки реакции по ионолу и соли меди, рассчитанные по данным кривых 1 рис. 2 и 3, равны 0.7 и 0.6 соответственно. Выражение скорости через концентрации реагентов системы имеет вид  $V = k [ЦЭ]^0 [CuCl_2]^{0.6} [ИОЛ]^{0.7}$  при  $[ЦЭ] \gg [ИОЛ] > [CuCl_2]$ , 323 К. В опытах по окислению TrC при температурах 313.5, 317.5, 323 и 328 К при [ЦЭ] = 0.29, [CuCl<sub>2</sub>] = 2.5 · 10<sup>-3</sup>, [ИОЛ] = 0.02 моль/л получены следующие величины скорости поглощения кислорода: 14 · 10<sup>-6</sup>, 18 · 10<sup>-6</sup>, 25 · 10<sup>-6</sup> и 32.5 · 10<sup>-6</sup> моль/л · с соответственно. Этой температурной зависимости соответствует величина брутто-энергии активации (54 ± 4) кДж/моль, аррениусовская зависимость эффективной константы скорости окисления при 313–328 К имеет вид  $k = 8.0 \cdot 10^6 \exp(-54.0/RT)$ .

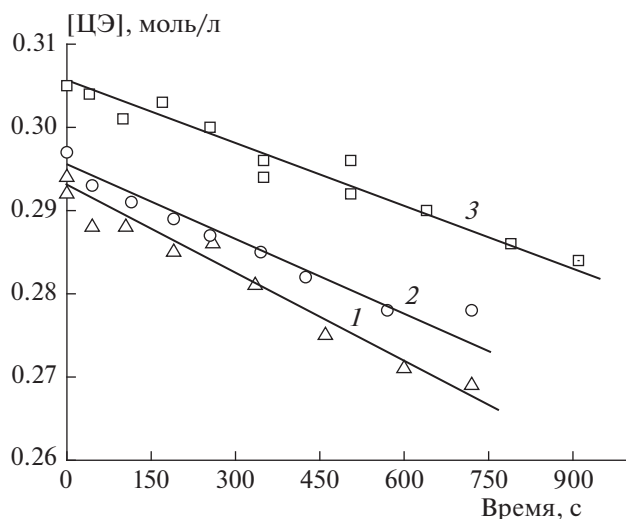
Важная информация о реакции получена из опытов в барботажной ячейке. Из отношения величин скоростей поглощения O<sub>2</sub> и расходования ЦЭ определен выход свободных радикалов в расчете на израсходованный эпоксид. Данные этих опытов приведены на рис. 4, 5. Средняя скорость расходования ЦЭ по данным, полученным из кривых 1, 2 рис. 4 (барботаж кислорода), равна  $V_{ЦЭ} = 2.8 \cdot 10^{-5}$  моль/л · с. Расходование ИОЛ в этих условиях идет с начальной скоростью  $V_{ИОЛ} = 1.96 \cdot 10^{-5}$  моль/л · с по усредненным данным (штриховая линия) кривых 1, 2 рис. 5. Скорость расходования эпоксида в ~1.5 раза больше скорости расходования ИОЛ. В этих условиях  $V_{O_2} = 1.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л · с (манометрические измерения) отношение  $V_{O_2}/V_{ЦЭ} \approx 0.53$ , выход радикалов равен ≈53% в расчете на израсходованный эпоксид. Это высокий показатель, который сопоставим, например, с выходом в объем радикалов из азобисобутиронитрила — известного радикального инициатора.



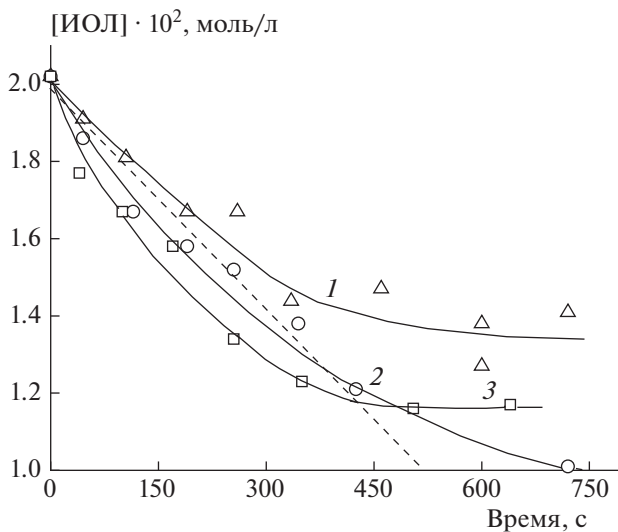
**Рис. 2.** Зависимость скорости окисления тройной системы ЦЭ—CuCl<sub>2</sub>—ИОЛ в растворителе метаноле при 323 К, [ЦЭ] = 0.29 моль/л, [CuCl<sub>2</sub>] = 2.5 · 10<sup>-3</sup> моль/л от [ИОЛ] (1) и от объемного содержания кислорода в газе-окислителе — смеси O<sub>2</sub> с Ar при [ИОЛ] = 0.0205 моль/л (2).



**Рис. 3.** Зависимости скорости окисления тройной системы ЦЭ—CuCl<sub>2</sub>—ИОЛ от [CuCl<sub>2</sub>] при [ЦЭ] = 0.29 моль/л и [ИОЛ] = 1.37 · 10<sup>-2</sup> моль/л (1) и от [ЦЭ] при [CuCl<sub>2</sub>] = 4.9 · 10<sup>-3</sup> моль/л (1) и [ИОЛ] = 1.37 · 10<sup>-2</sup> моль/л (2) (растворитель — метанол, 323 К).



**Рис. 4.** Кинетические кривые расходования эпоксида циклогексена при [ЦЭ] ~ 0.3 моль/л, [ИОЛ] = 0.02 моль/л, [CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O] = 2.5 · 10<sup>-3</sup> моль/л в растворе метанола при 313 К: 1, 2 — барботажа O<sub>2</sub>, 3 — барботажа Ar.



**Рис. 5.** Кинетические кривые расходования ионола при [ЦЭ] ~ 0.3 моль/л, [ИОЛ] = 0.02 моль/л, [CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O] = 2.5 · 10<sup>-3</sup> моль/л в метаноле при 313 К: 1, 2 — барботажа O<sub>2</sub>, 3 — барботажа Ar.

Ниже обобщены результаты и обозначены проблемы изучения медьсодержащих ТрС в общем и тройной системы ЦЭ—CuCl<sub>2</sub>—ИОЛ в частности (см. табл. 1). Сходство четырех систем, представленных в табл. 1, прежде всего в том, что это синергистические системы. Скорость окисления  $V_{ТрС} \gg \Sigma V_{ДС}$ , где  $\Sigma V_{ДС}$  — сумма скоростей окисления входящих в систему пар эпоксид — CuCl<sub>2</sub>,

эпоксид — ароматический спирт, CuCl<sub>2</sub> — ароматический спирт. Низкие величины энергий активации свойственны окислению тройных систем. Для сравнения: окислению двойной системы ЭС — п-толуолсульфооксида отвечает величина  $E_a > 80$  кДж/моль [2]. Судя по сообщению [7] и по данным представленной работы, способность образовывать в присутствии CuCl<sub>2</sub> легкоокисляемые

Таблица 1. Кинетические характеристики реакций окисления тройных систем эпоксид – CuCl<sub>2</sub> – ароматический спирт молекулярным кислородом

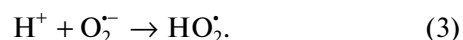
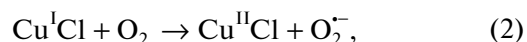
Тройная система, среда	$k$	$V/k$	Порядок по O <sub>2</sub>	Ссылки
ЭС–CuCl <sub>2</sub> –αНФ, CH <sub>3</sub> ОН	$2.5 \cdot 10^6 \exp(-44/RT)$	$[\text{ЭС}]^1[\text{Cu}]^1[\alpha\text{-НФ}]^{0.7}$	1	[6]
ЭС–CuCl <sub>2</sub> –ИОЛ, CH <sub>3</sub> ОН	$4.8 \cdot 10^6 \exp(-50.2/RT)$	$[\text{ЭС}]^{0.4}[\text{Cu}]^{0.5}[\text{ИОЛ}]^1$	1	[7]
ЦЭ–CuCl <sub>2</sub> –ИОЛ, CH <sub>3</sub> ОН	$8.0 \cdot 10^6 \exp(-54/RT)$	$[\text{ЦЭ}]^0[\text{Cu}]^{0.6}[\text{ИОЛ}]^{0.7}$	1	Настоящая работа
ЭС–CuCl <sub>2</sub> –ГХ, Bu'ОН–H <sub>2</sub> O (4 : 1)	$92.5 \exp(-22/RT)$	$[\text{ЭС}]^0[\text{Cu}]^1[\text{ГХ}]^0$	~1	[5]

Примечания: ЭС – эпексид стирола, ЦЭ – эпексид циклогексена, α-НФ – α-нафтол, ГХ – гидрохинон.

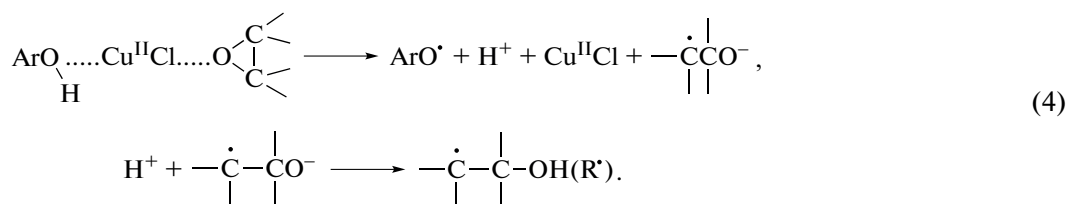
системы свойственна ряду эпексидов и ароматических спиртов. Соответственно, сама тематика изучения такого рода окисления при надлежащем интересе может оказаться большой по объему и трудозатратам.

Сложности изучения тройных систем наглядно представлены в третьем столбце табл. 1: наблюдается такое различие концентрационных выражений скорости, что сколько-то адекватный и универсальный подбор кинетической модели окисления практически невозможен. Поэтому целесообразна попытка, осторожно выражаясь, обозначить хотя бы приблизительно вероятную основную линию механизма начальной макро-стадии окисления, определить тип механизма окислительного превращения тройной системы ЦЭ–CuCl<sub>2</sub>–ИОЛ. Для выбора типа механизма окисления ТрС существенно то, что катализатором реакции является соль меди. Соединения меди не обладают способностью кислот Льюиса катализировать процессы гетеролиза, но катализируют реакции с переходом одного электрона, например радикальное разрушение гидропероксидов. Предположительно, окисление ТрС есть сложная реакция окисления ароматического спирта, сопряженная с образованием из эпексида свободного радикала, а не карбена, как в случае двойной системы ЭС–кислота [3]. Обратимся к данным рис. 3 (кривая 2). При [ЦЭ] = 0 двойная система Cu(II)–ИОЛ поглощает кислород с ма-

лой скоростью:  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л · с (см. отсечение на оси ординат отрезка кривой рис. 3). Детальный механизм окисления ИОЛ в метаноле с катализатором CuCl<sub>2</sub> неизвестен, но установлено, что химическое окисление фенолов до соответствующих радикалов включает не отрыв атома водорода, а перенос одного электрона с последующим отщеплением протона от образующегося катион-радикала [8]. Не вдаваясь в детали, запишем для двойной системы CuCl<sub>2</sub>–ИОЛ последовательность трех брутто-реакций с поглощением в итоге молекулы O<sub>2</sub>:



В полярном растворе метанола хлорид CuCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O присутствует в двух хлорсодержащих формах: в форме исходной соли и в форме монохлорида Cu<sup>II</sup>, образующегося при диссоциации CuCl<sub>2</sub> → Cu<sup>II</sup>Cl + Cl<sup>-</sup>. Выбор активной единицы Cu<sup>II</sup>Cl сделан на основе данных работы [7]: хлор-ион не-обходим как участник окисления тройной системы. Отсечение на оси ординат отрезка (кривая 2 рис. 3) предположительно есть следствие протекания реакций (1)–(3) в отсутствие ЦЭ. В основу гипотетического механизма окисления тройной системы ЦЭ–CuCl<sub>2</sub>–ИОЛ положено допущение того, что реакция (1) входит в него составной частью:

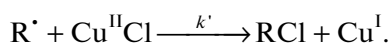


В соответствии с (4) в переходном комплексе синхронно перемещаются два электрона: один от связи O–H ароматического спирта к атому меди, другой – от атома меди на связь C–O эпексида. Воз-

можно, электрон от связи ArO–H прямо передается на связь C–O оксиранового цикла через электронную систему атома меди. Оксикальильный радикал R', предположительно, есть частица, от-

ветственная за поглощение  $O_2$  тройной системой. Поглощение кислорода в этой интерпретации есть хорошо известная реакция, одна из основных реакций механизма окисления углеводов:  $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$ . В оксидате тройной системы невозможно продолжение цепи окисления по реакции  $RO_2\cdot + RH$ . Пероксидный радикал гибнет или по реакции с акцептором ионолом, или реагирует с арилоксильным радикалом.

Выявленная для окисления ряда ТрС зависимость скорости от содержания кислорода в газе-окислителе (см. табл. 1) противоречит предложенному механизму: при радикальном (радикально-цепном) окислении скорость перестает возрастать с увеличением  $[O_2]$  уже при менее чем 10%-ном его содержании в газовой смеси. Такой тип кислородной зависимости (жаргонный термин – “запреливание”) есть следствие присоединения кислорода к алкильным радикалам с высокими константами скорости:  $k = 10^7-10^9$  л/моль · с [9]. Возможной причиной зависимости величины  $V_{ТрС}$  (табл. 1, рис. 2) от  $[O_2]$  может быть протекающая в оксидате реакция с участием радикала  $R\cdot$ . Скорость такой реакции должна быть соизмеримой со скоростью  $V = k [R\cdot][O_2]$ . Рассмотрение вариантов и поиск возможных реакций – конкурентов реакции  $R\cdot + O_2$  привел к следующему выводу: реакция монохлорида двухвалентной меди ( $Cu^{II}Cl$ ) с алкильными радикалами  $R\cdot$  вполне может конкурировать с реакцией  $R\cdot + O_2$ . В растворе ацетонитрила  $Cu^{II}Cl$  реагирует с алкильными радикалами, перенос лиганда – хлора происходит по реакции



с константой скорости  $k' = 1.1 \cdot 10^9$  л/моль · с [10]. Сопоставление значений двух скоростей при допущении, что в метаноле перенос  $Cl^-$  идет так же быстро, как в ацетонитриле, дает выражение

$$\begin{aligned} V/V' &= (k[R\cdot][O_2]) / (k'[R\cdot][Cu^{II}Cl]) \approx \\ &\approx [O_2] / [Cu^{II}Cl] \end{aligned}$$

из-за близости величин  $k$  и  $k'$ . Экспериментальные значения концентраций  $[CuCl_2 \cdot 2H_2O] \leq 10^{-2}$  моль/л (рис. 3), а концентрация  $O_2$  в растворе метанола

при его давлении 1 атм и температуре  $40^\circ C$  составляет  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л [11], т.е.  $V/V' \approx 1$ . Следовательно, изменение  $[O_2]$  может влиять на  $V_{O_2}$ , что и наблюдается на опыте. Объяснить иным образом зависимость  $V_{ТрС}$  от содержания кислорода в газовой смеси трудно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование в окисляющейся тройной системе новой эпоксидной компоненты, эпоксида циклогексена, доказывает, что окисление такого рода – не частный случай, а реакция, свойственная ряду ароматических спиртов и эпоксидов, способных реагировать с кислородом в тройной системе, включающей в качестве катализатора хлорид меди. Впервые представлена версия механизма окисления такого рода.

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119071890015-6).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parker R.E., Isaacs N.S.* // Chem. Revs. 1959. V. 59. № 4. P. 737.
2. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 2. С. 107.
3. *Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 10. С. 2452.
4. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 3. С. 225.
5. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 19.
6. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 10. С. 1869.
7. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 11.
8. *Походенко В.Д., Дегтярев Л.С., Кошечко В.Г., Куц В.С.* Проблемы химии свободных радикалов. Киев: Наук. думка, 1984. С. 110.
9. *Денисов Е.Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. С. 328.
10. *Jenkins C.L., Kochi J.K.* // J. Org. Chem. 1971. V. 36. № 21. P. 3103.
11. *Науменко Н.К.* Исследование растворимости кислорода в органических жидкостях. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1970.

## ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 661.961

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЖИМОВ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ПОЛУЧЕНИЕМ СИНТЕЗ-ГАЗА

© 2021 г. Е. А. Салганский<sup>1\*</sup>, М. В. Цветков<sup>1</sup>, А. Ю. Зайченко<sup>1</sup>,  
Д. Н. Подлесный<sup>1</sup>, И. В. Седов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: sea@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 29.01.2021;

после доработки 11.02.2021;

принята в печать 22.02.2021

На основе термодинамических расчетов проведена оценка режимов некаталитической конверсии природного газа с получением синтез-газа. Рассмотрены режимы конверсии: воздушная, паровоздушная, с повышенным содержанием кислорода, а также с повышенной начальной температурой смеси. Представлены результаты расчетов для смесей с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К, так как при более низких температурах в продуктах появляется непрореагировавший метан. Показано, что при использовании воздуха в качестве окислителя максимальное содержание водорода и монооксида углерода в газообразных продуктах может составить 28.2 и 13.2 об.%, соответственно, при значении стехиометрического коэффициента  $\varphi = 2.6$ . В этом случае из 1 моль метана максимальные выходы водорода и монооксида углерода составляют 1.65 и 0.77 моль соответственно. При паровоздушной конверсии метана максимальный выход водорода и монооксида углерода меньше, чем при воздушной конверсии. При конверсии метана с повышенным содержанием кислорода максимальный выход водорода меньше, а монооксида углерода больше, чем при воздушной конверсии. Увеличение начальной температуры смеси приводит к повышению адиабатической температуры горения и выхода монооксида углерода, а также к снижению выхода водорода в продуктах.

*Ключевые слова:* природный газ, конверсия, синтез-газ, водород, термодинамика.

DOI: 10.31857/S0207401X2111008X

#### ВВЕДЕНИЕ

Природный газ, состоящий на 80–90% из метана, – чрезвычайно важное сырье для химической промышленности, так как он является одним из основных источников получения синтез-газа. Последний используется для производства метанола, аммиака, а также чистого водорода [1–3]. Однако производство синтез-газа требует больших энергетических затрат и осуществляется преимущественно путем риформинга легких углеводородов или при парокислородной газификации угля [4, 5]. Известно достаточно большое число способов получения синтез-газа при парциальном окислении углеводородов, прежде всего природного газа [6–8]. Данная технология получила широкое распространение в связи с низкой себестоимостью: она в 2–3 раза дешевле, чем получение водорода путем электролитического разложения воды [9]. Помимо природного газа, синтез-газ также можно получать при газификации как жидких [10], так и твердых топлив [11, 12].

В связи с тем, что в последнее время водород рассматривается в качестве перспективного экологически чистого энергоносителя, возникает

необходимость создания энергоэффективных крупнотоннажных производств водорода, обеспечивающих нужды и инфраструктуру водородной энергетики [13]. Наиболее дешевым способом получения водорода остается его получение из природного газа (“голубой” водород), однако существующие технологии не всегда обеспечивают приемлемую глубину извлечения водорода и сложны по причине использования быстро закоксовывающихся катализаторов. Наиболее привлекательным разрабатываемым методом получения водорода из углеводородных газов является процесс некаталитического парциального окисления [14], обладающий рядом преимуществ в сравнении с каталитическими методами и имеющий лишь термодинамические ограничения.

В работе [15] был проведен термодинамический анализ получения синтез-газа посредством парциального окисления биогаза. Было исследовано влияние различных параметров, таких как температура, давление, соотношение компонентов топлива, содержание  $\text{CO}_2$ , на производство синтез-газа и образование сажи. Было показано, что повышение температуры играет ключевую

роль в улучшении качества продукта и уменьшении образования сажи. В работе был предложен оптимальный рабочий режим для снижения неблагоприятных последствий увеличения давления и достижения желаемых количеств водорода и монооксида углерода. В работе [16] авторами проведен анализ результатов термодинамического расчета парового риформинга метана методом минимизации свободной энергии Гиббса для получения водорода или синтез-газа в диапазонах соотношения пар/метан от 0.5 до 3, рабочего давления от 1 до 50 бар и температуры в зоне реакции от 600 до 1200 К. Было показано, что для достижения максимального отношения  $H_2$  к CO температура в зоне реакции должна превышать 900 К, а соотношение  $H_2O/CH_4$  должно быть в области высоких значений.

Сравнение результатов численного моделирования парового риформинга в условиях термодинамического равновесия с экспериментальными данными представлено в работе [17]. Анализ показал снижение энергетического КПД риформинга углеводородов с увеличением карбонового числа. Показано, что эффективность риформинга дизельного топлива по крайней мере на 15% ниже, чем у природного газа. В работе [18] был проведен подробный термодинамический анализ химического риформинга метана с повышенной сорбцией с использованием CaO и NiO в качестве сорбента  $CO_2$  и материала для переноса кислорода соответственно. Присутствие CaO приводит к более высокой конверсии метана при низких температурах. Добавление NiO сводит к минимуму тепловые требования и приводит к лучшим характеристикам по сравнению с использованием чистого кислорода в качестве окислителя или продувочного газа. Процесс парового риформинга биогаза, в котором эта реакция и адсорбция  $CO_2$  происходят в одном устройстве, предложен в работе [19]. Результаты показали, что концентрация  $H_2$  в продуктах парового риформинга биогаза растет с увеличением рабочих температур и соотношения пар/метан. В работе [20] с помощью термодинамического анализа изучены и сравнены характеристики реакций получения водорода в одностадийном (ATR – автотермический риформинг метана) и двухстадийном (POM + WGSR – частичное окисление метана с последующей реакцией водяного газа) процессах. Сравнение процессов ATR и POM в сочетании с WGSR, исходя из условия стехиометрического соотношения  $CH_4 : O_2 : H_2O = 1 : 0.5 : 1$ , показывает, что двухстадийный процесс обеспечивает более высокую производительность по  $H_2$ .

По результатам исследований в области получения водорода из природного газа в режимах фильтрационного горения можно заключить, что при использовании воздуха в качестве окислителя максимальное содержание водорода в газообразных продуктах может составить 34 об.% [21].

При этом в большинстве работ максимальное содержание водорода в продуктах составило ~25 об.% [14, 22, 23]. Повысить концентрацию водорода в продуктах можно за счет применения катализаторов и/или обогащенного кислородом окислителя. Применение катализаторов позволяет значительно повысить концентрацию водорода в продуктах, которая может достигать 80 об.% в случае каталитического риформинга метана [24]. Однако последний сопровождается “отравлением” поверхности катализаторов углеродными отложениями, а следовательно, их последующей регенерацией. Использование в риформинге обогащенного кислородом окислителя, в свою очередь, сопровождается значительными энергозатратами на его производство [25, 26], и накладывает жесткие требования к технике безопасности и конструкционным материалам для создания оборудования.

Для оптимизации способов получения водородосодержащего газа методом некаталитической конверсии (парциального окисления) природного газа необходимо провести моделирование указанного процесса. Цель настоящей работы – термодинамическая оценка оптимальных условий получения водорода и синтез-газа при некаталитической конверсии природного газа при атмосферном давлении. В работе проводится сравнение двух режимов конверсии – с совместной и отдельной подачей реагентов.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчеты с использованием моделей термодинамического равновесия для изучения поведения сложных химических систем часто применяются и описаны в промышленной и научной литературе [27, 28]. Установление фазового и химического равновесия в каждой системе является необратимым процессом и в соответствии со вторым началом термодинамики характеризуется увеличением энтропии. Таким образом, вычисление параметров равновесия изолированных многокомпонентных термодинамических систем упрощается и сводится к задаче установления состояния, характеризующегося максимальной энтропией. Применяется также подход расчета термодинамического равновесия путем поиска минимума свободной энергии Гиббса системы [16–20]. Эти подходы являются равнозначными. Для определения условий получения горючего газа с максимальным содержанием водорода и монооксида углерода проведен термодинамический анализ конверсии природного газа с помощью программы расчета высокотемпературных термодинамических равновесий TERRA [27] при варьировании состава и энтальпии смеси.

Рассматривали систему, состоящую из метана, азота и кислорода, с различным содержанием водяного пара ( $[H_2O]/[O_2] = 0, 0.5, 1$ ). Расход метана в смеси был фиксированным (1 г/с), а стехиометрический коэффициент  $\phi$ , который равен отно-

шению количества кислорода, необходимого для полного окисления метана, к подаваемому количеству кислорода варьировали в диапазоне от 1 до 2.6. Богатые топливные смеси имеют стехиометрическое отношение больше единицы, значения  $\varphi < 1$  соответствуют бедным смесям, значение  $\varphi = 1$  соответствует полному окислению метана до углекислого газа и воды. Расчеты проводили при атмосферном давлении (0.1 МПа). Изменяли начальную температуру реагентов и, соответственно, энтальпию, которую рассчитывали по закону Кирхгофа. При всех значениях начальной температуры условно считали, что вода находится в газообразном состоянии. В результате расчетов получили равновесный состав продуктов и значение адиабатической температуры горения. В работе не представлены результаты расчетов с адиабатической температурой горения ниже 1000 К. Скорость химической реакции имеет сильную зависимость от температуры, и при низких значениях температуры термодинамическое равновесие устанавливается довольно долго [29, 30].

Для оценки эффективности конверсии рассчитывали мольный выход водорода и СО из 1 моль метана. Из 1 моль метана максимальный выход водорода может составить 2 моль, а монооксида углерода – 1 моль.

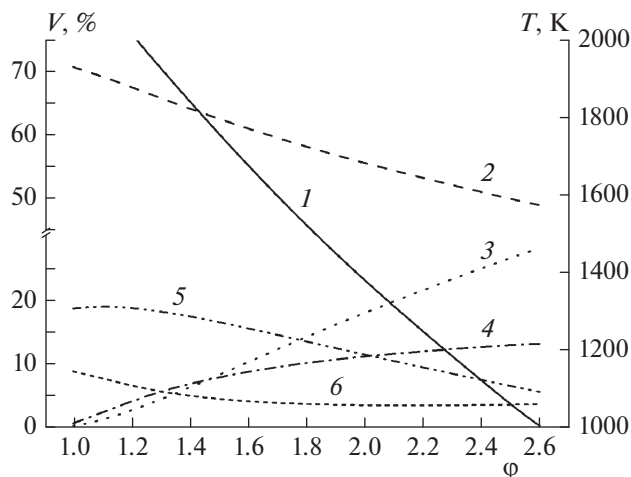
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Конверсия природного газа с воздухом и водяным паром*

Первоначальные термодинамические расчеты проведены для простейшего случая конверсии метана с воздухом – без добавления водяного пара. На рис. 1 представлены данные расчета по составу продуктов и адиабатической температуре горения при конверсии метана с воздухом без добавления водяного пара.

Содержание водорода линейно растет с увеличением  $\varphi$ : с 0 при  $\varphi = 1$  до 28.2 об.% при  $\varphi = 2.6$  (рис. 1). Содержание монооксида углерода логарифмически зависит от значения  $\varphi$  и с его увеличением изменяется от 0 до 13.2 об.%. С увеличением  $\varphi$  объемная доля паров воды в продуктах снижается с 18.8 до 5.7%, также снижаются концентрации азота и диоксида углерода. С повышением значения  $\varphi$  адиабатическая температура горения практически линейно снижается с 2148 до 1005 К. Объемное отношение водорода к монооксиду углерода изменяется в диапазоне от 0.4 до 2.1 с увеличением  $\varphi$ .

Максимальные выходы водорода и монооксида углерода составляют 1.65 и 0.77 моль, соответственно, при значении  $\varphi = 2.6$ . При этом значении  $\varphi$  в продуктах содержится непрореагировавший метан в количестве 0.17 об.%, что подтверждает нецелесообразность конверсии при температуре ниже 1000 К.



**Рис. 1.** Зависимости адиабатической температуры горения ( $T$ ) и объемного содержания газов ( $V$ ) от стехиометрического коэффициента  $\varphi$  при  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2] = 0$  и  $[\text{O}_2] = 21$  об.%. 1 – температура, 2 –  $\text{N}_2$ , 3 –  $\text{H}_2$ , 4 –  $\text{CO}$ , 5 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 6 –  $\text{CO}_2$ .

При добавлении пара к исходной смеси в соотношении  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2] = 0.5$  моль/моль по сравнению со случаем без пара адиабатическая температура снижается на 250–400 К при аналогичных значениях  $\varphi$  (рис. 2). При паровоздушной конверсии метана содержание водорода линейно растет с увеличением  $\varphi$  от 0 до 23.2 об.%. С повышением значения  $\varphi$  объемная доля паров воды снижается с 26.1 до 12.6%, также снижаются концентрации азота и диоксида углерода. С увеличением  $\varphi$  содержание  $\text{CO}$  в продуктах растет от 0 до 8.5 об.%. Объемное соотношение водород/монооксид углерода изменяется в диапазоне от 0.8 до 2.7 с увеличением  $\varphi$ . В этом случае максимальное количество водорода наблюдается при меньших значениях  $\varphi$  (с учетом  $T > 1000$  К), а именно при  $\varphi = 2.2$   $[\text{H}_2] = 23.2$  об.% по сравнению с воздушной конверсией.

Максимальные выходы водорода и монооксида углерода составляют 1.58 и 0.58 моль, соответственно, при значении  $\varphi = 2.2$ . При этом значении  $\varphi$  в продуктах содержится непрореагировавший метан в количестве 0.02 об.%.

Расчет материального баланса показал, что в продуктах содержание паров воды превышает их начальное содержание примерно в 2–3 раза. При паровоздушной конверсии метана в случае  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2] = 1$  моль/моль содержание водорода линейно растет с увеличением  $\varphi$  от 0 до 16.5 об.% (рис. 3). С повышением значения  $\varphi$  объемная доля паров воды в продуктах снижается с 32.0 до 21.1%. Зависимость концентрации монооксида углерода от  $\varphi$  аналогична предыдущим случаям, при этом содержание  $\text{CO}$  растет от 0 до 4.7 об.% с увеличением  $\varphi$ . При  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2] = 1$  снижение адиабатической температуры составляет примерно 300 К для



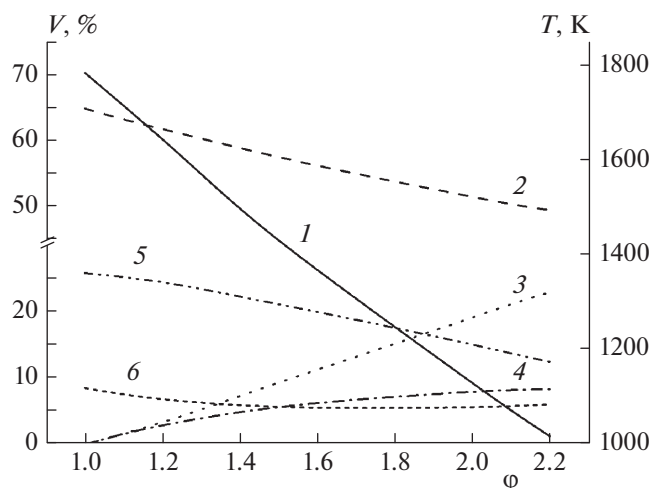


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но при  $[H_2O]/[O_2] = 0.5$  и  $[O_2] = 21$  об.%. Обозначения те же, что и на рис. 1.

аналогичных значений  $\phi$  при  $[H_2O]/[O_2] = 0.5$ . При  $\phi = 1.8$  в продуктах содержится непрореагировавший метан в количестве 0.002 об.%.

Максимальные выходы водорода и монооксида углерода составляют 1.36 и 0.39 моль, соответственно, при значении  $\phi = 1.8$ . Таким образом, можно заключить, что при температуре горения не ниже 1000 К максимальный выход водорода и монооксида углерода реализуется для случая воздушной конверсии метана.

В продуктах содержание паров воды превышает их начальное содержание примерно в 1.5–2 раза. С увеличением содержания паров воды в исходных реагентах их объемная концентрация в продуктах возрастает, а концентрация азота падает (см. рис. 1–3).

Однако напрямую сравнивать значения объемной концентрации водорода в продуктах для различных смесей не следует, так как изменяется исходный состав реагентов. В случае добавления паров воды, например для смеси с фиксированным значением  $\phi = 1.67$ , при увеличении мольного отношения  $[H_2O]/[O_2]$  от 0 до 1.5 выход водорода увеличивается от 0.87 до 1.39. Дальнейшее увеличение содержания паров воды приводит к падению температуры значительно ниже 1000 К, уменьшению выхода водорода и появлению в продуктах непрореагировавшего метана. С увеличением содержания паров воды выход водорода проходит через максимальное значение. Адиабатическая температура и содержание монооксида углерода монотонно снижаются с увеличением содержания паров воды.

Максимальное содержание водорода в смеси при температуре не менее 1000 К достигается в следующих случаях:

- 1) при  $\phi = 2.6$ ,  $[H_2O]/[O_2] = 0$  оно равно 28.2 об.%;

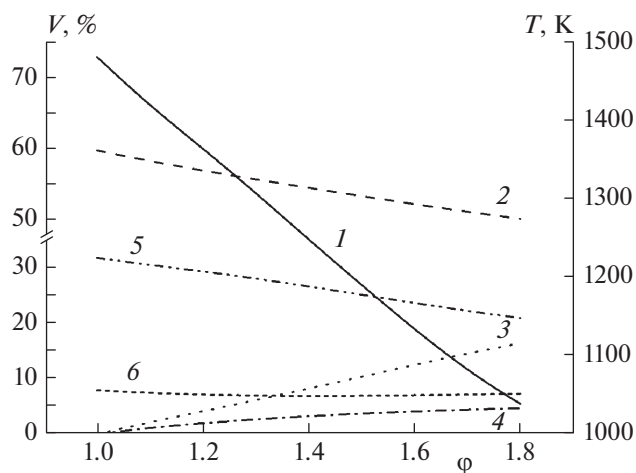


Рис. 3. То же, что и на рис. 1, но при  $[H_2O]/[O_2] = 1$  и  $[O_2] = 21$  об.%. Обозначения те же, что и на рис. 1.

- 2) при  $\phi = 2.2$ ,  $[H_2O]/[O_2] = 0.5$  – 23.2 об.%;

- 3) при  $\phi = 1.8$ ,  $[H_2O]/[O_2] = 1$  – 16.5 об.%.

Эти составы примем за базовые и проведем дополнительную оптимизацию выхода синтез-газа.

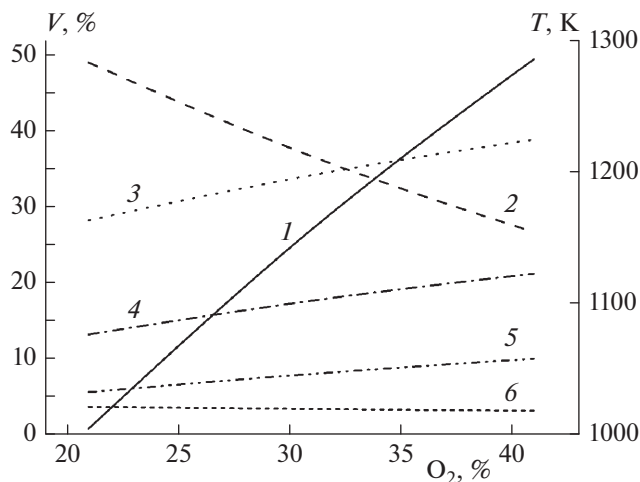
#### **Конверсия природного газа с воздухом, обогащенным кислородом, и водяным паром**

Главным эффектом обогащения воздуха кислородом при конверсии природного газа является повышение температуры процесса и увеличение концентрации компонентов синтез-газа:  $H_2$  и CO. Однако на практике существует ограничение по температуре сверху, связанное со стойкостью огнеупорных материалов, и снизу, связанное с неполным расходом метана и образованием сажи при равновесных условиях [31].

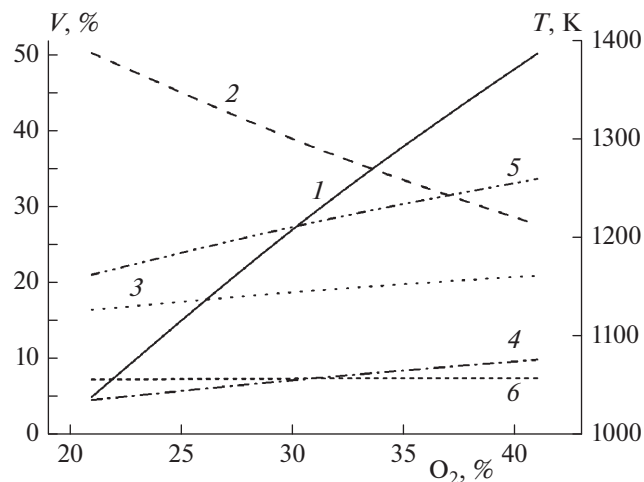
Рассмотрим случай  $[H_2O]/[O_2] = 0$ . Для этих случаев фиксировали значения  $\phi$ , т.е. с повышением концентрации кислорода росла концентрация метана и уменьшалась концентрация азота в исходной смеси.

С повышением концентрации кислорода в смеси от 21 до 41 об.% происходит линейный рост концентрации водорода от 28.2 до 38.8 об.% и концентрации монооксида углерода от 13.2 до 21.2 об.% (рис. 4). Адиабатическая температура горения с ростом  $[O_2]$  практически линейно растет от 1005 до 1285 К. Содержание диоксида углерода не зависит от начальной концентрации кислорода и равняется примерно 3–4 об.%. Содержание паров воды в продуктах возрастает, а содержание азота снижается при увеличении начальной концентрации кислорода.

Повышение температуры горения при увеличении содержания кислорода в газе позволяет использовать более богатые смеси, которые при конверсии



**Рис. 4.** Зависимости адиабатической температуры горения ( $T$ ) и объемного содержания газов ( $V$ ) от содержания  $O_2$  при  $\phi = 2.6$  и  $[H_2O]/[O_2] = 0$ . Обозначения те же, что и на рис. 1.



**Рис. 5.** То же, что и на рис. 4, но при  $\phi = 1.8$  и  $[H_2O]/[O_2] = 1$ . Обозначения те же, что и на рис. 1.

с воздухом имеют адиабатические температуры ниже 1000 К. Например, при содержании кислорода 31 об.% конверсия метана с  $\phi = 2.9$  позволяет получить газ с содержанием водорода 38.0 об.% и содержанием монооксида углерода 18.1 об.%; при этом температура горения равняется 1000 К. Максимальные выходы водорода и монооксида углерода составляют 1.62 и 0.84 моль соответственно.

При содержании кислорода 41 об.% конверсия метана с  $\phi = 3.0$  позволяет получать газ с содержанием водорода 44.3 об.% и содержанием монооксида углерода 21.4 об.%; при этом температура горения равняется 1021 К. Максимальные выходы водорода и монооксида углерода составляют 1.58 и 0.87 моль соответственно.

Рассмотрим случай паровоздушной конверсии метана при  $\phi = 1.8$  и  $[H_2O]/[O_2] = 1$  с повышенным количеством кислорода в смеси (рис. 5). С повышением концентрации кислорода от 21 до 41 об.% концентрация водорода растет аналогично предыдущему случаю (см. рис. 4). Максимальное количество водорода составляет 20.7 об.%. Концентрация монооксида углерода растет от 4.7 до 13.6 об.%. Адиабатическая температура горения с ростом  $[O_2]$  при  $\phi = 1.8$  и  $[H_2O]/[O_2] = 1$  линейно растет от 1039 до 1662 К. Как и в предыдущем случае (см. рис. 4), содержание диоксида углерода не зависит от начальной концентрации кислорода. Содержание паров воды в продуктах возрастает, а содержание азота снижается при увеличении начальной концентрации кислорода.

Повышение температуры горения при увеличении содержания кислорода в газе позволяет использовать более богатые смеси. При содержании кислорода 31 об.% конверсия метана с  $\phi = 2.2$  и  $[H_2O]/[O_2] = 1$  позволяет получать газ с содержа-

нием водорода и монооксида углерода 28.3 и 8.3 об.%, соответственно; при этом температура горения равняется 1006 К. Максимальные выходы водорода и монооксида углерода составляют 1.26 и 0.5 моль соответственно.

При содержании кислорода 41 об.% конверсия метана с  $\phi = 2.4$  и  $[H_2O]/[O_2] = 1$  позволяет получать газ с содержанием водорода и монооксида углерода 35.3 и 10.8 об.%, соответственно; при этом температура горения равняется 1007 К. Максимальные выходы водорода и монооксида углерода составляют 1.2 и 0.57 моль соответственно. Таким образом, можно заключить, что при температуре горения не ниже 1000 К максимальный выход водорода снижается, а выход монооксида углерода увеличивается в случае обогащения воздуха кислородом.

Повышение кислорода в исходной смеси при фиксированном значении отношения  $[H_2O]/[O_2]$  приводит к увеличению содержания пара. Однако, как было показано в предыдущем разделе, добавление пара приводит к снижению концентраций водорода и монооксида углерода. Для оптимизации получаемой газовой смеси по водороду при паровой конверсии метана проведены дополнительные термодинамические расчеты при повышенной доле кислорода. Рассматривали смеси со значениями отношения  $[H_2O]/[O_2] = 0.5$  и  $\phi = 2.2$ , а также  $[H_2O]/[O_2] = 1$  и  $\phi = 1.8$ . В этих случаях с повышением доли кислорода мы не фиксировали соотношение  $[H_2O]/[O_2]$ , а фиксировали исходное количество пара, поэтому значение  $[H_2O]/[O_2]$  уменьшалось пропорционально повышению  $[O_2]$ . Содержание основных горючих газов и адиабатическая температура горения в зависимости от содержания кислорода в смеси представлены в табл. 1.

Таблица 1. Содержание основных горючих газов (CO, H<sub>2</sub>) и адиабатическая температура горения в зависимости от содержания кислорода в смеси

[O <sub>2</sub> ], об.%	[H <sub>2</sub> O]/[O <sub>2</sub> ], моль/моль	φ	[CO], об.%	[H <sub>2</sub> ], об.%	T, К
0.21	0.5	2.2	8.5	23.2	1018
0.31	0.34	2.2	13.8	27.1	1271
0.41	0.26	2.2	17.6	30.3	1474
0.21	1	1.8	4.7	16.5	1039
0.31	0.68	1.8	9.8	18.9	1379
0.41	0.51	1.8	13.6	20.8	1661

Для оптимизированных по водороду расчетов при  $\phi = 2.2$  с повышением концентрации кислорода в смеси от 21 до 41 об.% происходит линейный рост концентрации водорода от 23.2 до 30.3 об.% и концентрации монооксида углерода от 8.5 до 17.6 об.%. Адиабатическая температура горения с увеличением [O<sub>2</sub>] от 21 до 41 об.% возрастает от 1018 до 1474 К.

Для оптимизированных по водороду расчетов при  $\phi = 1.8$  с повышением концентрации кислорода от 21 до 41 об.% рост концентрации водорода незначителен по сравнению с предыдущим случаем ( $\phi = 2.2$ ). Максимальное количество водорода составляет 20.8 об.%. Концентрация монооксида углерода растет от 4.7 до 13.6 об.%. Адиабатическая температура горения с ростом [O<sub>2</sub>] от 21 до 41 об.% растет от 1039 до 1663 К.

#### Конверсия природного газа при повышенной начальной температуре реагентов

Для увеличения эффективности конверсии метана предложен способ с отдельной подачей реагентов [32]. Отдельная подача реагентов подразумевает, что происходит подогрев одного или двух из реагентов (окислитель, пар, метан) до их попадания в зону горения. Будем предполагать, что подогревается вся смесь, т.е. задаем начальную температуру выше 298 К. Подогрев исходных реагентов происходит при организации процесса с рекуперацией энергии [33]. Для оптимальных составов рассчитываем дополнительные варианты с повышенной начальной температурой смеси, равной 400, 500 и 600 К.

Содержание и выход основных горючих газов в продуктах и адиабатическая температура горения в зависимости от начальной температуры смеси для случаев воздушной и паровоздушной конверсии метана представлены в табл. 2. Увеличение начальной температуры смеси приводит к повышению адиабатической температуры горения, концентрации и выхода монооксида углерода в продуктах. Содержание и выход водорода при этом снижаются. Увеличение начальной температуры смеси на каждые 100 К приводит к повышению адиабатической

температуры примерно на ту же величину. При этом зависимость между концентрациями продуктов и начальной температурой смеси довольно слабая.

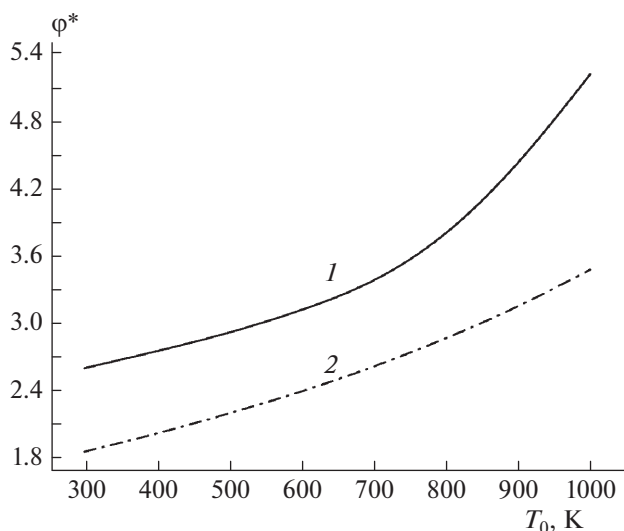
На рис. 6 представлена зависимость предельного значения стехиометрического коэффициента ( $\phi^*$ ) от начальной температуры смеси для случаев воздушной (линия 1) и паровоздушной (линия 2) конверсии метана. Под предельным значением понимается такое значение  $\phi^*$ , при котором адиабатическая температура равняется  $1000 \pm 5$  К. При увеличении начальной температуры смеси повышается адиабатическая температура горения (см. табл. 2), что позволяет использовать более богатые смеси, для которых температура горения будет не ниже 1000 К. Из графика видно, что с увеличением начальной температуры смеси увеличивается значение  $\phi^*$ , при котором температура горения равняется 1000 К. Для начальной температуры 1000 К наблюдается нулевой эффект реакции, т.е. выделившееся тепло экзотермических реакций полностью ушло на поглощение в эндотермических реакциях. В случае воздушной конверсии метана нулевой эффект реакции реализуется для смеси с  $\phi^* = 5.2$ , а в случае паровоздушной ( $[H_2O]/[O_2] = 1$ ) – при  $\phi^* = 3.4$ .

Для смесей с предельным значением стехиометрического коэффициента в продуктах наблюдается непрореагировавший метан. Его содержание колеблется от десятых долей до нескольких объемных процентов. Таким образом, можно заключить, что конверсия метана с температурой горения ниже 1000 К нецелесообразна.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены следующие режимы конверсии метана: воздушная, паровоздушная, с повышенным содержанием кислорода, а также с повышенной начальной температурой смеси. Представлены результаты расчетов для смесей с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К, так как при более низких температурах в продуктах появляется непрореагировавший метан.

По результатам исследований можно заключить, что при парциальном окислении природного газа с



**Рис. 6.** Зависимость предельного значения стехиометрического коэффициента ( $\phi^*$ ) от начальной температуры смеси ( $T_0$ ): 1 —  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2] = 0$ , 2 —  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2] = 1$ .

воздухом в качестве окислителя максимальное содержание водорода и монооксида углерода в газообразных продуктах может составить 28.2 и 13.2 об.%, соответственно, при значении  $\phi = 2.6$ . В этом случае из 1 моль метана максимальные выходы водорода и монооксида углерода составляют 1.65 и 0.77 моль соответственно.

Добавление пара в газообразный окислитель приводит к снижению температуры процесса и объемного содержания монооксида углерода в продуктах для фиксированного значения стехиометрического коэффициента. С увеличением содержания пара в исходной смеси концентрация водорода повышается, достигая максимального значения, после чего начинает снижаться. Однако при паровоздушной конверсии метана для смесей с адиабатической температурой горения не ниже

1000 К максимальный выход водорода и монооксида углерода меньше, чем при воздушной конверсии.

Повышая концентрацию кислорода при конверсии метана, можно увеличить содержание водорода и монооксида углерода, но при этом увеличивается температура горения. С повышением концентрации кислорода в исходной смеси от 21 до 41 об.% происходит практически линейный рост концентрации водорода от 28.2 до 38.8 об.% и концентрация монооксида углерода от 13.2 до 21.2 об.% при использовании воздуха в качестве окислителя при  $\phi = 2.6$ . Температура горения при этом увеличивается на 280 К.

Повышение температуры горения при увеличении содержания кислорода в газе позволяет использовать более богатые смеси, для которых при конверсии с воздухом характерны низкие температуры. Так, при содержании кислорода 31 об.% конверсия метана с  $\phi = 2.9$  позволяет получать газ с содержанием водорода и монооксида углерода 38.0 и 18.1 об.%, соответственно; при этом температура горения равняется 1000 К. Максимальные выходы водорода и монооксида углерода составляют 1.62 и 0.84 моль соответственно.

При содержании кислорода 41 об.% конверсия метана с  $\phi = 3.0$  позволяет получать газ с содержанием водорода и монооксида углерода 44.3 и 21.4 об.%, соответственно; при этом температура горения равняется 1021 К. Максимальный выход водорода и монооксида углерода составляет 1.58 и 0.87 моль соответственно. Таким образом, при конверсии метана с повышенным содержанием кислорода для смесей с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К максимальный выход водорода меньше, а выход монооксида углерода больше, чем при воздушной конверсии.

Увеличение начальной температуры смеси приводит к повышению адиабатической температуры горения, концентрации и выхода монооксида углерода в продуктах. Содержание и выход водорода при этом снижаются. Увеличение начальной температуры смеси на каждые 100 К приводит к повы-

**Таблица 2.** Содержание и выход ( $Y_{\text{CO}}$ ,  $Y_{\text{H}_2}$ ) основных горючих газов и адиабатическая температура горения в зависимости от начальной температуры смеси

$T_0$ , К	$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2]$ , моль/моль	$\phi$	$[\text{CO}]$ , об.%	$Y_{\text{CO}}$	$[\text{H}_2]$ , об.%	$Y_{\text{H}_2}$	$T$ , К
298	0	2.6	13.2	0.77	28.2	1.65	1005
400	0	2.6	13.8	0.81	28.0	1.64	1076
500	0	2.6	14.3	0.84	27.6	1.62	1155
600	0	2.6	14.6	0.86	27.2	1.59	1241
298	1	1.8	4.7	0.39	16.5	1.36	1039
400	1	1.8	5.3	0.44	16.1	1.33	1112
500	1	1.8	5.9	0.49	15.6	1.28	1193
600	1	1.8	6.4	0.53	15.1	1.24	1279

шению адиабатической температуры примерно на ту же величину. При этом зависимость между концентрациями продуктов и начальной температурой смеси довольно слабая.

Термодинамический расчет равновесных параметров парциального окисления природного газа позволяет получить оценку сверху по составу продуктов и температуре процесса.

Исследование выполнено в рамках госзадания (регистрационный номер № АААА-А19-119022690098-3).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen F., Zhang P.P., Zeng Y. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. 2020. V. 279. ID 119382; <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119382>
2. *Bodhankar P., Patnaik S., Kale G.R.* // Intern. J. Energ. Res. 2020; <https://doi.org/10.1002/er.6283>
3. *Ebrahimi P., Kumar A., Khraisheh M.* // Emerg. Mater. 2020. P. 881; <https://doi.org/10.1007/s42247-020-00116-y>
4. *Gao N., Śliz M., Quan C., Bieniek A., Magdziarz A.* // Renew. Energy. 2021. V. 167. P. 652; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.11.134>
5. *Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 53; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040101>
6. *Tu X., Gallon H.J., Twigg M.V., Gorry P.A., Whitehead J.C.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 27. ID 274007; <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/27/274007>
7. *Wang C., Wang B., Liu S., Zou J.* // ChemistrySelect. 2020. V. 5 № 44. P. 13781; <https://doi.org/10.1002/slct.202002890>
8. *Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А., Россихин И.В., Билера И.В.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 30; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030026>
9. *Timmerberg S., Kaltschmitt M., Finkbeiner M.* // Energy Convers. Manage.: X. 2020. V. 7. P. 100043; <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100043>
10. *Зайченко А.Ю., Глазов С.В., Салганский Е.А. и др.* // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 5. С. 525; <https://doi.org/10.7868/S0040357117050153>
11. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 58; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20080129>
12. *Кислов В.М., Салганский Е.А., Цветков М.В., Цветкова Ю.Ю.* // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 5. С. 579.
13. *Haghi S.B., Salehi G., Azad M.T. et al.* // Pet. Chem. 2020. V. 60. P. 1251; <https://doi.org/10.1134/S0965544120110109>
14. *Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V. et al.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 377. ID 120883; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162>
15. *Nourbakhsh H., Shahrouzi J.R., Zamaniyan A., Ebrahimi H., Nasr M.R.J.* // Intern. J. Hydrog. Energy. 2018. V. 43. № 33. P. 15703; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.134>
16. *Tabrizi F.F., Mousavi S.A.H.S., Atashi H.* // Energy Convers. Manage. 2015. V. 103. P. 1065; <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.005>
17. *Lutz A., Bradshaw R.W., Keller J.O., Witmer D.E.* // Intern. J. Hydrog. Energy. 2002. V. 28. № 2. P. 163; [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00053-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00053-8)
18. *Antzara A., Heracleous E., Bukur D.B., Lemonidou A.A.* // Energy Procedia. 2014. V. 63. P. 6576; <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.694>
19. *Saebea D., Authayanun S., Patcharavorachot Y., Arpornwichanop A.* // Energy Procedia. 2014. V. 61. P. 2254; <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.120>
20. *Chen W.H., Lin M.R., Lu J.J., Chao Y., Leu T.S.* // Intern. J. Hydrog. Energy. 2010. V. 35. № 21. P. 11787; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.126>
21. *Dmitrenko Yu.M., Klevan P.A.* // J. Eng. Phys. Thermophys. 2011. V. 84. № 6. P. 1296; <https://doi.org/10.1007/s10891-011-0597-2>
22. *Guerrero F., Espinoza L., Ripoll N. et al.* // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 145; <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00145>
23. *Ruiz G., Ripoll N., Fedorova N. et al.* // Intern. J. Heat Mass Transf. 2019. V. 136. P. 383; <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.03.009>
24. *Horn R., Williams K.A., Degenstein N.J., Schmidt L.D.* // J. Catal. 2006. V. 242. № 1. P. 92; <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.008>
25. *Otsuka K., Wang Y., Sunada E., Yamanaka I.* // J. Catal. 1998. V. 175. № 2. P. 152; <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.1985>
26. *Kostenko S.S., Ivanova A.N., Karnaukh A.A., Polianczyk E.V.* // Chem. Eng. J. 2014. V. 238. P. 100; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.012>
27. *Трусов Б.Г.* // Матер. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. Спб: НИИХ СПбГУ, 2002. С. 483.
28. *Петров В.В., Варзарев Ю.Н., Старникова А.П., Абдуллин Х.А.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 37; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20020089>
29. *Тереза А.М., Андержанов Э.К.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 58; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19080120>
30. *Tereza A.M., Medvedev S.P., Smirnov V.N.* // Acta Astronaut. 2020. V. 176. P. 653; <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.03.045>
31. *Кислов В.М., Глазов С.В., Салганский Е.А., Жолудев А.Ф., Салганская М.В.* // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 5. С. 22.
32. *Salgansky E.A., Zaichenko A.Y., Podlesniy D.N. et al.* // Intern. J. Hydrog. Energy. 2020. V. 45. P. 17270; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.177>
33. *Mujeebu M.A.* // Appl. Energy. 2016. V. 173. P. 210; <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.018>

---

---

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ  
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

---

---

УДК 541.124

**ДЕТОНАЦИОННОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ СИЛЬНЫХ УДАРНЫХ ВОЛН  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОВ**

© 2021 г. И. Е. Забелинский<sup>1</sup>, П. В. Козлов<sup>1</sup>, Ю. В. Акимов<sup>1</sup>, Н. Г. Быкова<sup>1</sup>,  
Г. Я. Герасимов<sup>1</sup>, Ю. В. Туник<sup>1</sup>, В. Ю. Левашов<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: vyl69@mail.ru, levashovvy@imec.msu.ru

Поступила в редакцию 16.02.2021;

после доработки 02.03.2021;

принята в печать 22.03.2021

Приведено описание модернизированной двухдиафрагменной ударной трубы DDST-M с детонационным инициированием сильных ударных волн для условий, моделирующих вход космических аппаратов в атмосферу Земли со второй космической скоростью. Результат достигается за счет оптимизации процесса горения водородно-кислородной смеси в камере высокого давления путем установки специального перфорированного диска у торцевой стенки камеры. Инжекция горячих струй газа через отверстия диска обеспечивает быстрое формирование турбулентного пламени и лидирующей ударной волны, отражение которой от диафрагмы обеспечивает сжигание газа в энергетически эффективном режиме детонации Чепмена–Жуге. Измерены интенсивности излучения ударно-нагретого воздуха в ультрафиолетовой и видимой областях спектра при скорости ударной волны 11.4 км/с и начальном давлении газа перед ударной волной 33.25 Па.

*Ключевые слова:* ударные волны, детонационная ударная труба, вторая космическая скорость, излучение.

**DOI:** 10.31857/S0207401X2111011X

### ВВЕДЕНИЕ

Дальнейшее освоение космического пространства предполагает создание новых космических аппаратов (КА), которые входят в атмосферу Земли с орбитальной и сверхорбитальной скоростями. Одна из ключевых проблем связана с обеспечением надежной термической защиты КА. Решение этой проблемы требует усовершенствования как численных, так и экспериментальных подходов к исследованию тепловых потоков за высокоскоростными ударными волнами. Известно, что значительная доля теплового потока у поверхности спускаемых КА приходится на излучение [1]. Значительный объем данных по излучению ударно-нагретых газов получен экспериментально в ударных трубах [2]. Эти данные используются не только для оценки тепловых потоков у поверхности спускаемых КА, но и для верификации газодинамических моделей обтекания КА в атмосфере Земли и других планет [3].

В настоящее время в мировой практике работает большое количество установок с ударными трубами, отличающихся друг от друга размерами, конструкцией и целью проводимых исследований [4–7]. Ударные трубы можно разделить по способу нагрева толкающего газа в камере высо-

кого давления (КВД) [8]. В электроразрядных ударных трубах толкающий газ в КВД нагревается до очень высоких температур (около 20000 К для гелия) за счет импульсного электродугового разряда. Этот метод нагрева, в частности, используется на установке EAST (Electric Arc Shock Tube), эксплуатируемой в Исследовательском центре NASA Ames. В этой установке скорость ударной волны (УВ) может превышать 18 км/с [4]. Эта установка способна моделировать газовую среду с очень высокой энтальпией. В работах [9–11] представлены многочисленные результаты выполненных в EAST исследований по измерению спектров излучения ударно-нагретых газов применительно к условиям входа КА в атмосферу Земли и других планет с орбитальной и сверхорбитальной скоростями. В исследовательском центре CUBRC (Буффало, США) функционируют четыре ударных туннеля LENS (Large Energy National Shock Tube) с электрически нагреваемой КВД [12]. В них изучается обтекание тел различной конфигурации, а также измеряются спектры излучения ударно-нагретых газов. С вводом в эксплуатацию нового крупномасштабного расширительного туннеля LENS XX [13] исследовательский центр CUBRC получил возможность прово-

дить испытания в любом сверхзвуковом или гиперзвуковом режиме, представляющем практический интерес. В России аналогичная установка ADST (Arc Driven Shock Tube) позволяет исследовать радиационные и ионизационные характеристики различных газовых смесей при скорости УВ до 10 км/с [14–16].

В настоящее время широко используются поршневые ударные установки, в которых нагрев толкающего газа осуществляется при его адиабатическом сжатии до давлений в несколько сотен МПа с помощью тяжелого свободного поршня [4]. В качестве толкающего газа обычно используется гелий, который иногда смешивается с небольшим количеством аргона. К таким установкам в первую очередь относится серия ударных туннелей X1, X2 и X3 Университета Квинсленда (Австралия), которые в расширительном режиме способны генерировать ударную волну, имеющую скорость до 11 км/с [17]. Японское агентство аэрокосмических исследований (JAXA) эксплуатирует в настоящее время ударную трубу HVST (Hyper Velocity Shock Tube) с двойной диафрагмой и свободным поршнем, исследуя термохимические неравновесные явления и, в частности, излучение, испускаемое из сильно нагретой области за ударной волной [18]. Из более поздних ударных установок следует отметить ударный туннель T6 Stalker, который является совместной разработкой Оксфордского университета и Центра гиперзвуковых исследований Университета Квинсленда [19]. Установка способна работать как туннель с отраженной УВ для тестирования моделей спускаемых аппаратов, а также в режиме работы ударной трубы для исследования излучения ударно-нагретого газа при скоростях УВ до 18 км/с. В настоящее время в Высшем техническом институте Лиссабона (IST) при финансовой поддержке Европейским космическим агентством (ESA) введена в эксплуатацию новая кинетическая ударная труба ESTHER (European Shock Tube for High Enthalpy Research), способная генерировать ударные волны со скоростями до 18 км/с [20]. Самым большим в мире ударным туннелем в настоящее время является высокоэнthalпийная установка FD-21FPST с двухметровым диаметром тестового участка и общей длиной более 110 м, построенная в Китайской академии аэрокосмической аэродинамики (CAAA) [21].

Еще один способ инициирования сильных ударных волн заключается в добавлении некоторого количества водородно-кислородной смеси в толкающий газ, что позволяет использовать теплоту горения для резкого повышения давления в КВД. Примерами подобных установок служат ударный туннель NASA HYPULSE (ATK GASL, США) [22, 23], ударный туннель TH2 (Аахен, Германия) [24], а также китайские ударные установки JF16 [25] и JFX [26]. В России наибольший объем информации по радиационным характеристикам

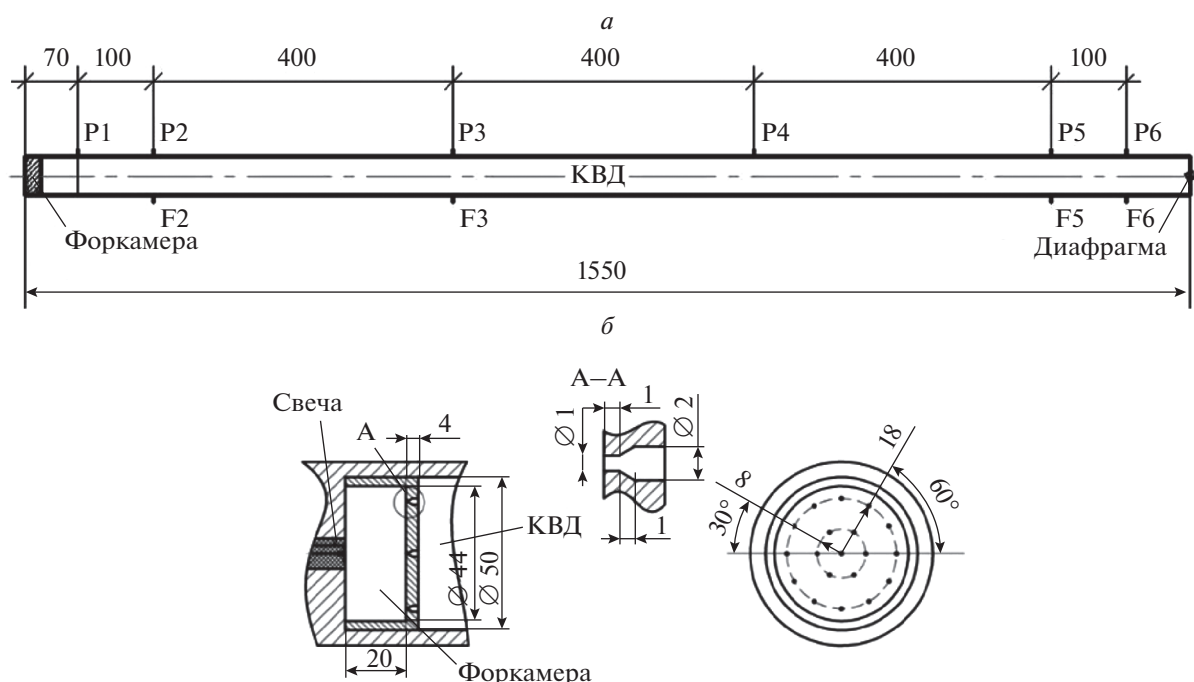
ударно-нагретых газов получен в ударных трубах МФТИ [27, 28] и НИИ механики МГУ [29–32]. Сильные ударные волны с высокой излучательной способностью также могут быть получены при взрыве заряда конденсированного взрывчатого вещества в канале [33].

Установки с горением в КВД намного дешевле поршневых и электроразрядных, поскольку в них нет сложных механических и электроразрядных устройств. Однако на существующих установках подобного типа до настоящего времени не удавалось получить скорость ударной волны выше 7–8 км/с. В настоящей работе представлены экспериментальные результаты и описание модернизированной двухдиафрагменной ударной трубы DDST-M, в которой за счет оптимального сжигания газа в КВД удается получить ударную волну, распространяющуюся в воздухе со скоростью 11.4 км/с при начальном давлении 33.25 Па.

### ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Модernизированная ударная труба DDST-M имеет цилиндрическую форму с внутренним диаметром 50 мм. Модернизация исходной двухдиафрагменной ударной трубы (DDST) заключается во включении в конструкцию трубы дополнительного элемента – форкамеры. Форкамера отделена от торцевой стенки трубы, на которой расположено поджигающее устройство, от основного объема КВД перфорированным диском. Последний находится в 20 мм от торцевой стенки и имеет 19 сопловых микроотверстий с входным диаметром, равным 1 мм, и выходным диаметром – 2 мм. Для поджигания горючей смеси в форкамере используется свеча зажигания с энергией разряда 100 мДж.

Инициирование ударной волны осуществляется за счет детонационного сжигания в КВД стехиометрической смеси кислорода с водородом, разбавленной гелием; при этом концентрация гремучей смеси составляет 50%. После разрыва диафрагмы, отделяющей КВД от КНД, по последней распространяется сильная ударная волна. Для уменьшения влияния потока толкающего газа на закручивание и унос лепестков диафрагмы диафрагменный узел выполнен в виде расходящегося и сходящегося конусов, между которыми расположена диафрагма, поэтому при ее раскрытии лепестки отклоняются на угол, меньший  $90^\circ$ . Скорость ударной волны измеряется при помощи пьезоэлектрических датчиков, смонтированных в стенки измерительной секции трубы на расстоянии 50 мм друг от друга. Медная диафрагма, отделяющая КВД от КНД, имеет толщину 0.5 мм. На диафрагме сделаны насечки глубиной в 0.35 мм. В КВД установлены датчики давления, сигнал с которых записывается на компьютер с помощью АЦП L-20-10. На рис. 1 представлена схема КВД с расположением в ней



**Рис. 1.** Схема камеры высокого давления (а), форкамеры и перфорированного диска (б); P1–P6 – датчики давления; F2, F3, F5, F6 – датчики, регистрирующие излучение; размеры указаны в мм.

датчиков, а также схема форкамеры и перфорированного диска.

Следует отметить, что перфорированная перегородка является эффективным средством для инициирования детонации или быстрых режимов горения в других устройствах, в которых необходим быстрый переход горения в детонацию [34, 35]. К таким устройствам, в частности, можно отнести импульсные детонационные двигатели и установки детонационного сжигания продуктов пиролиза [36].

Ударная труба DDST-M оборудована двумя измерительными секциями, что позволяет в одном эксперименте определять временное и спектральное распределения излучения газа за фронтом ударной волны. Первая измерительная секция регистрирует временную эволюцию излучения одновременно двумя спектрографами: С-300 и V&M50. Вторая секция измеряет интегральную по времени плотность излучения газа (панорамный спектр) в ультрафиолетовом (УФ) и видимом (ВД) спектральных диапазонах. Система регистрации УФ-излучения ( $\lambda = 190\text{--}670$  нм) собрана на базе спектрографа Horiba SP140-1824. Эта система фиксирует интегральное распределение спектральной яркости на линейном ПЗС-детекторе<sup>1)</sup> Hamamatsu S11156 при прохождении ударной волны через измерительное сечение трубы. Спектральный канал ВД ( $\lambda = 500\text{--}1100$  нм) собран на базе спектрографа

Horiba SP140-1603. Для измерения абсолютных интенсивностей излучения в спектрах ударно-нагретого газа системы регистрации излучения калибровались путем стандартной процедуры сравнения с излучением известного калибровочного источника, в качестве которого использовалась дейтериевая лампа Hamamatsu для УФ-диапазона и лампа накаливания СИ-10 для ВД-диапазона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Искровое воспламенение гремучей смеси приводит к образованию поперечных волн сжатия, которые выравнивают давление в форкамере, где из-за малого сечения сопел диска сжигание смеси происходит в режиме, близком к режиму горения при постоянном объеме. Рост давления приводит к струйному истечению продуктов горения через отверстия перфорированного диска в основную часть КВД, заполненную в нашем случае той же горючей смесью. Близкие по интенсивности и составу струи обеспечивают однородное в радиальном направлении воспламенение газа в КВД. Возникающий фронт пламени генерирует практически плоскую ударную волну на расстоянии трех калибров от форкамеры.

Процесс формирования ударной волны в КВД показан на рис. 2. Видно, что при наличии форкамеры (рис. 2а) датчик давления P1, расположенный на расстоянии одного калибра от форкамеры (см. рис. 1), регистрирует достаточно крутой ска-

<sup>1)</sup> ПЗС – прибор с зарядовой связью.



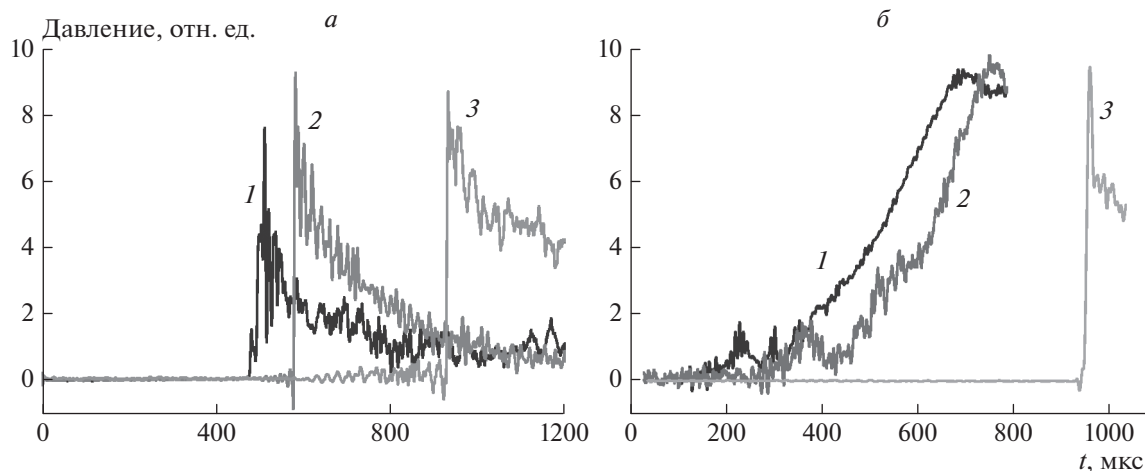


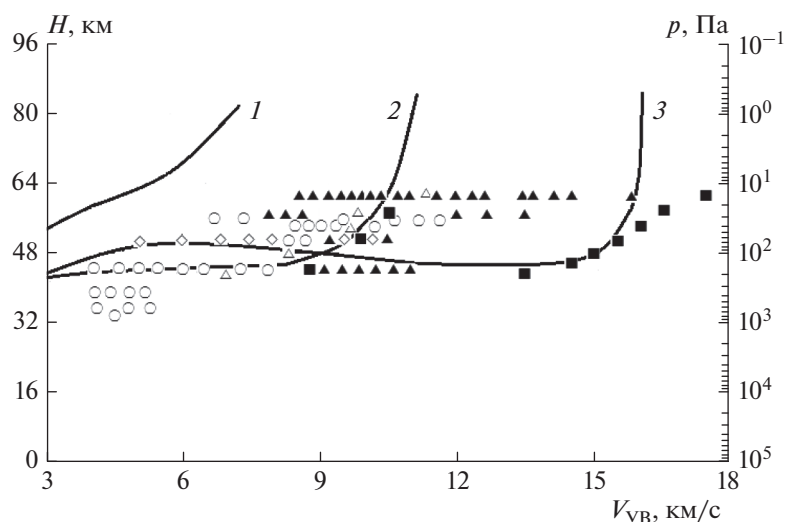
Рис. 2. Регистрация ударной волны в КВД датчиками давления при наличии форкамеры (а) и без форкамеры (б): 1 – сигнал с датчика давления P1, 2 – сигнал с датчика давления P2, 3 – сигнал с датчика давления P3.

чок давления, в то время как датчик давления P2 (три калибра от форкамеры) фиксирует уже сформировавшуюся ударную волну. Иная картина наблюдается при отсутствии форкамеры в КВД (рис. 2б). В этом случае плоский фронт УВ формируется на расстоянии более 10 калибров, так как только датчик P3, расположенный на расстоянии 11 калибров от форкамеры, регистрирует резкое нарастание давления.

К моменту подхода к диафрагме, разделяющей КВД и КНД, ударная волна успевает значительно опередить фронт пламени. Интенсивная УВ может разрушить диафрагму до полного сгорания смеси, заполняющей КВД. В этом случае запасенная энергия гремучей смеси используется не полностью. В модернизированной установке материал и толщина диафрагмы, а также давление и состав газа в КВД подбираются так, что диафрагма не разрушается при отражении от нее ударной волны, бегущей перед пламенем. В то же время это отражение должно обеспечить взрывное воспламенение газа у диафрагмы. Взрывной рост давления и температуры за счет выделяющейся теплоты горения приводит к формированию пережатой детонации, распространяющейся навстречу пламени и догоняющей ее волны разрежения, которая возникает в результате разрушения диафрагмы. Волна разрежения обеспечивает быстрый переход детонации в режим Чепмена–Жуге и полное сгорание газа в КВД. Интенсивность ударной волны, формирующейся в КНД, определяется работой, которую могут совершить продукты горения газа, запасенного в КВД. Необходимо отметить, что даже при полном сгорании газа продукты дефлаграционного (медленного) горения совершают меньшую работу, чем при горении в режиме детонации Чепмена–Жуге [37].

Таким образом, описанная модернизация ударной трубы позволяет повысить работоспособность продуктов горения гремучей смеси в первую очередь за счет ее полного сгорания, а также за счет того, что часть смеси в КВД сгорает в энергетически наиболее выгодном режиме детонации Чепмена–Жуге. Это дало возможность впервые в практике эксплуатации ударных труб с горением газообразного топлива в КВД получить ударные волны, моделирующие условия входа космических аппаратов в атмосферу Земли со второй космической скоростью. Дополнительно решен ряд технических проблем, таких как обеспечение плавного раскрытия диафрагмы (отсутствие летящих лепестков), практически полная повторяемость выбранных режимов и защита поджигающего устройства от воздействия отраженной ударной волны.

В ударной трубе DDST-M была проведена серия экспериментов по исследованию радиационных характеристик ударно-нагретого воздуха в диапазонах значений скорости ударной волны 4.2–11.4 км/с и давления газа перед фронтом ударной волны  $p_0 = 33.25\text{--}931$  Па. На рис. 3 приведено сравнение параметров DDST-M с соответствующими параметрами других ударных установок по моделированию условий входа КА в атмосферу Земли с орбитальными и сверхорбитальными скоростями в координатах ( $H, V_{УВ}$ ), где  $H$  – высота над поверхностью Земли, а  $V_{УВ}$  – скорость ударной волны. Как правило, экспериментальные условия (точки на рис. 3) подбираются в соответствии с траекторией спуска КА. Это хорошо видно из данных, полученных в ударном туннеле T6 Stalker [38], которые соответствуют траекториям КА, возвращаемых с Луны и Марса. Аналогичные данные, моделирующие условия возвращения КА с Луны, получены в ударных трубах HVST [39] и ADST [16]. Наибольшее количество информа-



**Рис. 3.** Экспериментальные условия, реализуемые в ударных установках, на фоне траекторий входа КА в атмосферу Земли: 1 – Space Shuttle, 2 – возвращение с Луны, 3 – возвращение с Марса; ■ – Т6, ▲ – EAST, △ – HVST, ◇ – ADST, ○ – DDST-M.

ции по излучению ударно-нагретого газа в различных условиях, реализуемых за спускаемыми КА, получено в ударном туннеле EAST [40]. Возможности этой ударной установки позволяют моделировать условия, возникающие при возвращении любых спускаемых КА. Как видно из рис. 3, параметры ударной трубы DDST-M несколько ниже параметров, реализуемых на поршневых и электроразрядных ударных установках, но вполне вписываются в рамки моделирования условий входа КА в атмосферу Земли со второй космической скоростью.

На рис. 4 приведен пример интегральной по времени развертки излучения (панорамный спектр) в интервале длин волн 190–1100 нм (УФ- и видимый диапазон) при скоростях ударной волны 7.7 и 11.4 км/с. Анализ подобных панорамных спектров позволяет выделить особенности излучения ударно-нагретого газа на различных участках в зависимости от скорости ударной волны и начального давления газа. Сравнение спектральных характеристик, приведенных на рис. 4, показывает, что с увеличением скорости ударной волны интенсивность излучения резко возрастает. Рассмотрим характерные особенности изменения интенсивности излучения в спектре ударно-нагретого воздуха при увеличении скорости ударной волны от 7 до 11.4 км/с.

При значениях скорости УВ менее 8.5 км/с в спектрах излучения наблюдаются только молекулярные полосы молекул  $N_2$  (275–400 нм), NO (190–300 нм), радикала CN (330–425 нм) и молекулярного иона  $N_2^+$  (300–500 нм), группа атомарных линий азота при 857–867 нм и кислорода при 557, 777, 822, 845 и 926 нм. В спектрах при всех

значениях скорости практически всегда присутствуют дублеты линий Na (589 нм), Li (671 нм) и K (766, 770 нм), линии ионов кальция (393 и 397 нм) и линии меди (327 нм). Возможно, излучение линий щелочных металлов и кальция связано с люминесценцией кварцевого стекла окон наблюдения под действием сильного излучения из области вакуумного ультрафиолета (<185 нм), возникающего за фронтом ударной волны. С повышением скорости ударной волны повышается интенсивность молекулярных полос  $N_2(2^+)$ ,  $N_2^+(1^-)$  и CN (фиолетовая система), а интенсивность полос NO изменяется незначительно. При скоростях выше 8.5 км/с в спектрах идентифицируются атомарные линии азота при 601, 649, 664, 747, 822, 939, 986 и 1054 нм. Также наблюдаются атомарные линии углерода при 193 и 247 нм.

Причины появления в спектрах излучения полос CN (фиолетовая система) и атомарных линий углерода связаны с присутствием в окружающем воздухе  $CO_2$  (до 0.3%), а также с использованием технических газов в составе толкающего газа в камере высокого давления, в которых содержание углеродсодержащих компонент может достигать 0.1%. После эксперимента водяные пары и углеродсодержащие примеси, конденсируются на стенках ударной трубы и довольно сложно поддаются откачке. Из экспериментов установлено, что пары воды откачиваются за время не менее чем 6 ч, что хорошо контролируется по линиям водорода  $H_\alpha$  и  $H_\beta$ . Для откачки и удаления со стенок трубы углеродсодержащих примесей требуются дополнительные меры. Похожие проблемы существуют и на других установках, например, в электроразрядной ударной трубе EAST [41].

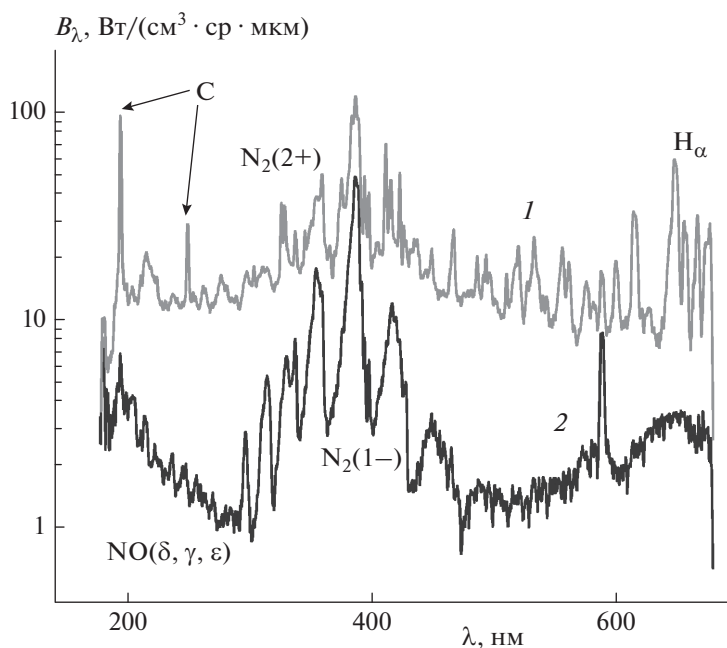


Рис. 4. Панорамный спектр излучения ударно-нагретого воздуха при давлении перед ударной волной  $p_0 = 33.35$  Па и скоростях ударной волны  $V_{УВ} = 7.7$  (спектр 2) и  $11.4$  км/с (спектр 1).

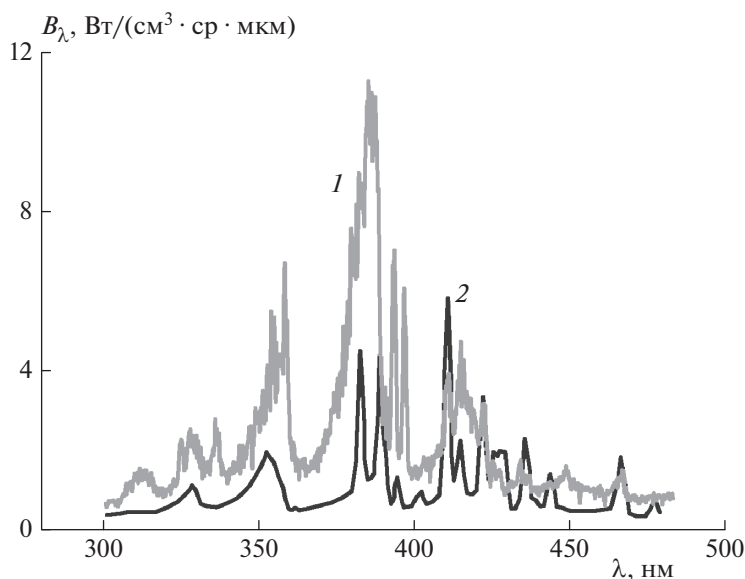


Рис. 5. Сравнение панорамных спектров излучения воздуха, полученных в ударной трубе DDST-M ( $p_0 = 33.35$  Па,  $V_{УВ} = 10.4$  км/с, спектр 1) и в ударной установке EAST ( $p_0 = 26.6$  Па,  $V_{УВ} = 10.35$  км/с, спектр 2).

Интересно сравнить результаты измерения спектральных характеристик воздуха в ударной трубе DDST-M с результатами других исследований. Как уже отмечалось выше, наибольшее количество информации по излучению ударно-нагретого воздуха получено в ударном туннеле EAST. На рис. 5 представлено сравнение панорамных спектров, полученных в ударных установках DDST-M и

EAST [42] примерно в одинаковых условиях. Видно, что обе спектральные кривые качественно схожи. Данные настоящей работы лежат несколько выше результатов измерений, полученных на установке EAST, что можно объяснить более высоким давлением в экспериментах на DDST-M. Наибольшее различие наблюдается в области спектра 370–420 нм, где большую роль играет излучение

радикала CN, концентрация которого сильно зависит от содержания в исследуемом воздухе CO<sub>2</sub>.

### ВЫВОДЫ

1. Представленная модернизация ударной трубы позволяет впервые в практике эксплуатации ударных труб с детонационным горением в КВД получить ударные волны, моделирующие условия входа космических аппаратов в атмосферу Земли со сверхорбитальной скоростью.

2. Дополнительно решен ряд технических проблем, таких как обеспечение плавного раскрытия диафрагмы, практически полная повторяемость результатов и защита поджигающего устройства от разрушающего воздействия отраженной ударной волны.

3. В серии экспериментов по исследованию радиационных характеристик ударно-нагретого воздуха в диапазонах значений скорости ударной волны 4.2–11.4 км/с и давления газа перед фронтом ударной волны  $P_0 = 33.25\text{--}931$  Па показано, что с увеличением скорости ударной волны интенсивность излучения резко возрастает.

Работа выполнена при поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 20-08-00343, а также в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации “Экспериментальное и теоретическое исследование кинетических процессов в газах” (регистрационный номер АААА-А19-119012990112-4).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суржиков С.Т. // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54. № 2. С. 249.
2. Experimental methods of shock wave research / Eds. Igra O., Seiler F. N.Y.: Springer, 2016.
3. Shang J.S., Surzhikov S.T. // Prog. Aerospace Sci. 2012. V. 53. P. 46.
4. Reyner P. // Prog. Aerospace Sci. 2016. V. 85. P. 1.
5. Sharma S.P., Park C. // J. Thermophys. Heat Trans. 1990. V. 4. P. 266.
6. Stalker R.J., Paull A., Mee D.J., Morgan R.G., Jacobs P.A. // Prog. Aerospace Sci. 2005. V. 41. P. 471.
7. Morgan R.G. // AIAA Paper. 1997. № 97-0279.
8. Gu S., Olivier H. // Prog. Aerospace Sci. 2020. V. 113. № 100607.
9. Brandis A.M., Johnston C.O., Cruden B.A., Prabhu D., Bose D. // J. Thermophys. Heat Trans. 2015. V. 29. P. 209.
10. Lemal A., Jacobs C.M., Perrin M.-Y. et al. // J. Thermophys. Heat Trans. 2016. V. 30. P. 197.
11. Cruden B.A., Prabhu D., Martinez R., Le H. // AIAA Paper. 2010. № 2010-4508.
12. Wadhams T.P., Cassady A.M., MacLean M., Holden M.S. // Ibid. 2009. № 2009-677.
13. Dufrene A., Holden M. // Ibid. 2011. № 2011-626.
14. Gorelov V.A., Kireev A.Yu., Shilenkov S.V. // Ibid. 2004. № 2004-2308.
15. Горелов В.А., Киреев А.Ю., Шиленков С.В. // ПМТФ. 2005. Т. 46. № 2. С. 13.
16. Горелов В.А., Киреев А.Ю. // Там же. 2016. Т. 57. № 1. С. 176.
17. Wei H., Morgan R.G., McIntyre T.J. // AIAA Paper. 2017. № 2017-4531.
18. Takayanagi H., Lemal A., Nomura S., Fujita K. // Ibid. № 2017-1369.
19. Collen P.L., Doherty L.J., McGilvray M. et al. // Ibid. 2019. № 2019-1941.
20. Lino da Silva M.,erreira R., Vargas J. et al. // Ibid. 2020. № 2020-0624.
21. Li C., Sun R., Wang Y., Chen X., Bi Z. // 5th Intern. Conf. Exp. Fluid Mech. Munich, 2018; <https://athene-forschung.unibw.de/doc/124226/124226.pdf>
22. Chue R.S.M., Tsai C.Y., Bakos R.J. // Shock Waves. 2003. V. 13. P. 367.
23. Tsai C.Y., Chue R., Nicilson C., Tyll J. // AIAA Paper. 2009. № 2009-1516.
24. Hombsch M., Oliver H. // J. Spacecraft Rockets. 2013. V. 50. P. 742.
25. Yuan C.K., Zhou K., Liu Y.F., Hu Z.M., Jiang Z.L. // Acta Mech. Sin. 2019. V. 35. P. 24.
26. Wang Q., Luo K., Li J., Li J., Zhao W. // Sin. J. Aeronaut. 2020. V. 33. P. 1468.
27. Анохин Е.М., Иванова Т.Ю., Кудрявцев Н.Н., Стариковский А.Ю. // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 6. С. 807.
28. Косарев И.Н., Нуднова М.М., Сагуленко П.Н., Хорунженко В.И., Кудрявцев Н.Н. // Докл. РАН. 2011. Т. 441. № 6. С. 747.
29. Ibragimova L.B., Sergievskaya A.L., Levashov V.Yu. et al. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 034317.
30. Dikalyuk A.S., Surzhikov S.T., Kozlov P.V., Shatalov O.P., Romanenko Yu.V. // AIAA Paper. 2013. № 2013-2505.
31. Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 35.
32. Левашов В.Ю., Козлов П.В., Быкова Н.Г., Забелинский И.Е. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 16.
33. Anderzhanov E.K., Medvedev S.P., Tereza A.M., Khomik S.V., Khristoforov B.D. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1686. № 012074.
34. Медведев С.П., Хомик С.В., Гельфанд Б.Е. // Хим. физика 2009. Т. 28. №12. С. 52.
35. Хомик С.В., Медведев С.П., Вейссьер Б., Оливье Г., Максимова О.Г., Сильников М.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 8. С. 1666.
36. Medvedev S.P., Khomik S.V., Tereza A.M., Chernyshov M.V., Levikhin A.A. // J. Adv. Res. Dynam. Control Systems. 2020. V.12. P. 1021.
37. Зельдович Я.Б. // ЖТФ. 1940. Т. 10. № 17. С. 1453.
38. McGilvray M., Doherty L.J., Morgan R.G., Gild D.E. // AIAA Paper. 2015. № 2015-3545.
39. Yamada G., Suzuki T., Takayanagi H., Fujita K. // Trans. Jap. Soc. Aero. Space Sci. 2011. V. 54. № 183. P. 51.
40. Brandis A.M., Johnston C.O., Cruden B.A., Prabhu D.K. // J. Thermophys. Heat Trans. 2017. V. 31. P. 178.
41. Johnston C.O. // AIAA Paper. 2008. № 2008-1245.
42. Brandis A.M., Cruden B.A., Prabhu D. et al. // AIAA Paper. 2010. № 2010-4545.

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

УДК 539.196

**ИНДУЦИРОВАННЫЙ ЗАРЯД И ДИССОЦИАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ  
ИОНОВ НА ПРОВОДЯЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ**

© 2021 г. В. Г. Лукин<sup>1\*</sup>, О. Г. Хвостенко<sup>1</sup>, Л. З. Хатымова<sup>1</sup>,  
Г. М. Туймедов<sup>1</sup>, Е. Е. Цеплин<sup>1</sup>, С. Н. Цеплина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики молекул и кристаллов — обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского  
центра Российской академии наук, Уфа, Россия

\*E-mail: Lukin@anrb.ru

Поступила в редакцию 22.01.2021;  
после доработки 28.04.2021;  
принята в печать 20.05.2021

Исследована диссоциация отрицательных молекулярных ионов тетрацианохинодиметана (TCNQ) на поверхности камеры ионизации ионного источника масс-спектрометра, модифицированного для работы в режиме резонансного захвата электронов молекулами. На основе эксперимента с напуском гелия и расчетов методом ВЗЛР/6-31G показано, что под влиянием индуцированного заряда ионы TCNQ<sup>-</sup> на поверхности могут диссоциировать по каналам, диссоциация по которым в газовой фазе невозможна из-за недостатка энергии. Результат существен для совершенствования эксперимента по резонансному захвату электронов молекулами и решения известной проблемы разрушения материалов на основе TCNQ в электронных устройствах.

*Ключевые слова:* адсорбция ионов, отрицательные ионы, резонансный захват электронов, тетрацианохинодиметан.

DOI: 10.31857/S0207401X21110066

### ВВЕДЕНИЕ

Тетрацианохинодиметан (tetracyanoquinodimethane, TCNQ) хорошо известен как органический полупроводник, используемый в молекулярной электронике при создании солнечных батарей, полевых транзисторов, магнитных материалов, светодиодов и других устройств. Особенностью TCNQ является большое сродство (EA) его молекулы к электрону (EA = 2.8 эВ [1]), благодаря чему он легко присоединяет электрон при взаимодействии с донором (например, с тетрагидрофуваленом). В результате этого образуются комплексы с переносом заряда, составляющие основу органических полупроводников с высокой проводимостью, сопоставимой с проводимостью металлов. Тетрацианохинодиметан широко исследовался многими методами, включая метод резонансного захвата электронов молекулами [2, 3]. В ряде работ, включая настоящую, выполненную методом масс-спектрометрии отрицательных ионов (МСОИ), было получено, что TCNQ продуцирует богатый спектр резонансного захвата, где молекулярные ионы TCNQ<sup>-</sup> образуются в области электронных энергий ( $\epsilon_{эл}$ ) 0–4 эВ в нескольких резонансных максимумах с временами жизни относительно автоотщепления электрона ( $\tau_a$ ) от  $2.5 \cdot 10^4$  мкс при

$\epsilon_{эл} \approx 0$  до  $\tau_a \approx 200$  мкс при  $\epsilon_{эл} = 3.3\text{--}3.6$  эВ [4–9]. Кроме того, большое число фрагментарных отрицательных ионов (ФОИ) было зарегистрировано в области  $\epsilon_{эл} \geq 4$  эВ.

В то же время все исследователи тетрацианохинодиметана столкнулись с проблемой регистрации в масс-спектре отрицательных ионов этого соединения интенсивного пика ФОИ с массовым числом  $m/z = 179$  ( $C_{10}H_3N_4^-$ ) при  $\epsilon_{эл} \approx 0$ , что по результатам расчета энергетического баланса реакции  $TCNQ + e^- \rightarrow (TCNQ^-)^* \rightarrow C_{10}H_3N_4^- + C_2H$ , выполненного в работе [5], не должно происходить при  $\epsilon_{эл} \approx 0$ . Там же было выдвинуто несколько предположений о происхождении ионов  $C_{10}H_3N_4^-$ , одно из которых состоит в том, что эти ионы могли образовываться в результате диссоциации молекулярных ионов TCNQ<sup>-</sup> на поверхности камеры ионизации (КИ). Настоящая работа была предпринята с целью проверки этого предположения, что было выполнено с помощью приборной техники, аналогичной той, что использовалась в работе [5], с применением дополнительной методики, разработанной нами ранее для изучения поверхностных явлений в эксперименте МСОИ [10–14]. Методика была предназначена для решения про-

блем, связанных с проблемами измерения  $\tau_a$ , и заключалась в напуске в КИ гелия одновременно с исследуемым веществом. Предполагалось, что напуск гелия истончает пленку на поверхности КИ, состоящую из молекул исследуемого вещества и реперного газа ( $SF_6$ ). В результате ее свойства изменятся, что позволит тем самым выявить поверхностные эффекты.

Механизм влияния атомом гелия на адсорбат на сегодняшний день не до конца ясен. Высказывалось предположение, что существенную роль здесь играет конкуренция между адсорбатом и гелием в замещении вакантных мест на поверхности [15]. Также предполагалось, что удаление молекул вещества, находящихся на поверхности, обусловлено потоком атомов гелия, захватывающих их и удаляющих от поверхности [16], что представляется более вероятным. Но, так или иначе, практика многих экспериментаторов указывает, что гелий, как и другие инертные газы, обладает свойством очищать поверхности, которое часто использовалось, например, в масс-спектрометрии [17].

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы с помощью методики напуска гелия в КИ исследовать, возможна ли диссоциация на ее поверхности отрицательных молекулярных ионов, образующихся первоначально в газофазных процессах резонансного захвата и попадающих затем на поверхность КИ. В результате проведенной работы сделан вывод, что ионы с  $m/z = 179$  ( $C_{10}H_3N_4^-$ ), составляющие масс-спектр отрицательных ионов TCNQ, равно как и некоторые другие, ранее не зарегистрированные, действительно являются продуктом такой диссоциации. На основе расчетов методом V3LYP/6-311G предложен соответствующий механизм последней. Выдвинута концепция, что взаимодействие адсорбированного молекулярного иона TCNQ<sup>-</sup> на проводящей поверхности КИ с зеркальным изображением заряда сдвигает энергетический баланс диссоциации в положительную сторону, снимая энергетический запрет, действующий в газовой фазе. Расчеты выполнены на примере образования ионов  $(M-H)^-$  из TCNQ<sup>-</sup>, которые подобно ионам  $C_{10}H_3N_4^-$  не могут образовываться при малых значениях  $\epsilon_{эл}$  в газовой фазе из-за нехватки энергии, но которые с большой интенсивностью появляются в спектре при  $\epsilon_{эл} = 0.5$  эВ, когда в КИ напускается гелий.

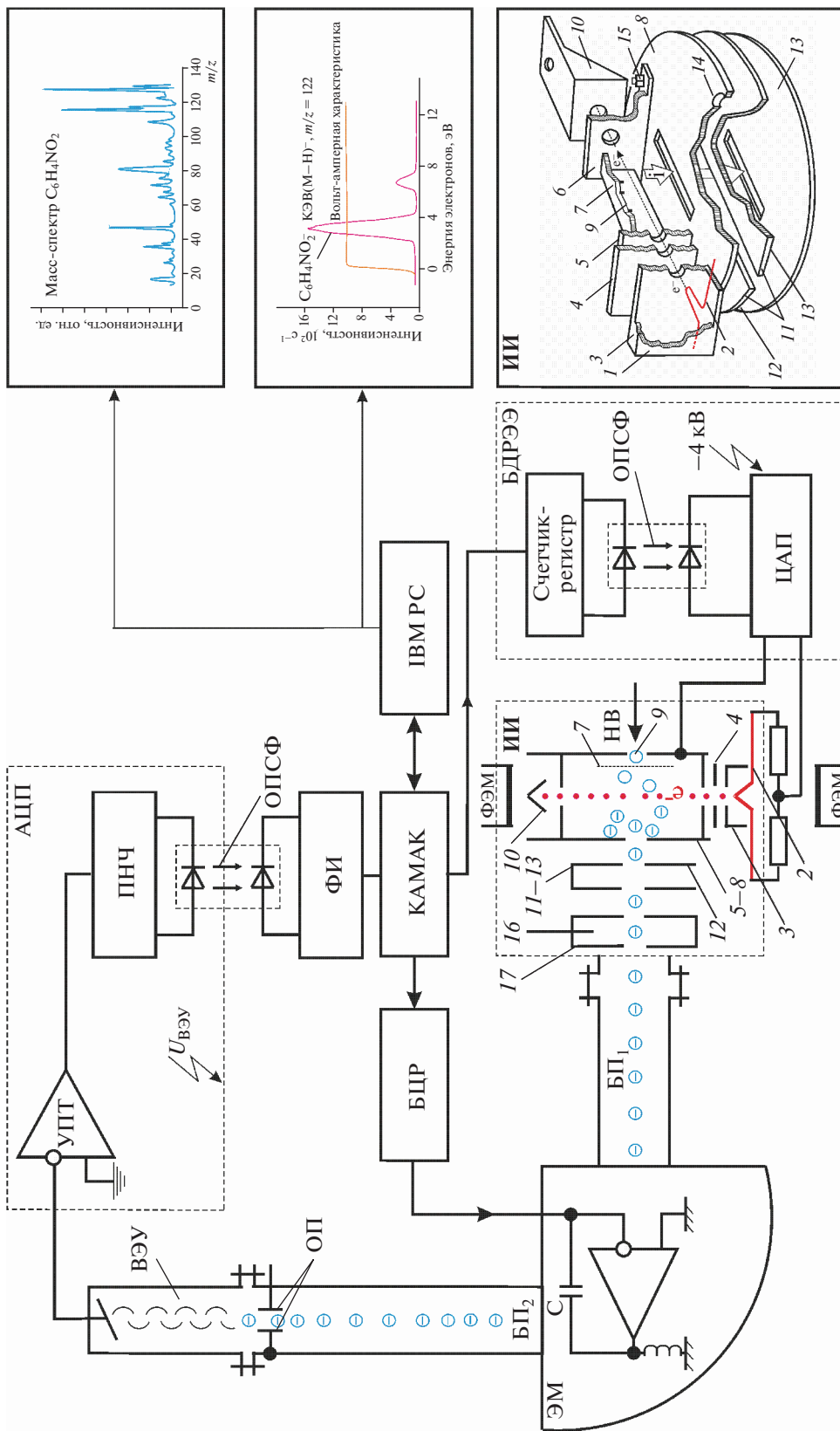
В работе [5] была сформулирована еще одна гипотеза. Она касается известной проблемы разрушения материалов на основе TCNQ в различных электронных устройствах. Было высказано предположение, что это разрушение обусловлено свойством TCNQ легко присоединять электрон, в результате чего на металлической подложке, на которую помещен материал, образуются ионы TCNQ<sup>-</sup>, которые затем диссоциируют, что и при-

водит в итоге к его деградации. При этом донором электронов для образования ионов TCNQ<sup>-</sup> служит сама подложка. Результаты настоящей работы поддерживают и эту гипотезу с учетом того факта, что диссоциация в обоих случаях происходит на проводящей поверхности, где на молекулярный ион может оказывать влияние индуцированный заряд.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на промышленном статическом масс-спектрометре МИ-1201В производства АО "Selmi" (Украина) [18], модифицированном группой В.И. Хвостенко [3, 19] (рис. 1) для регистрации отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов молекулами, где наибольшие изменения были внесены в конструкцию источника ионов (ИИ) с целью монокинетизации пучка медленных (0–15 эВ) электронов. Недавно была выполнена также работа по увеличению светосилы ИИ такого прибора [20].

Эксперимент резонансного захвата на указанном масс-спектрометре состоит в формировании в ИИ пучка монокинетизированных электронов, которые захватываются исследуемыми молекулами, находящимися в газовой фазе, с образованием отрицательных молекулярных ионов в автоионизационных состояниях, нестабильных относительно выброса добавочного электрона, время жизни которых лежит в диапазоне значений  $\tau_a \sim 10^{-15}$ – $10^{-6}$  с и выше. Ионы с  $\tau_a > 10^{-6}$  с относятся к категории долгоживущих и регистрируются масс-спектрометрически. Ионы с  $\tau_a < 10^{-6}$  с являются короткоживущими и не регистрируются с помощью применяемой в настоящей работе техники. Однако если короткоживущие отрицательные молекулярные ионы диссоциируют с образованием ФОИ, то факт образования соответствующего резонансного состояния в данной области значений  $\epsilon_{эл}$  выявляется по ФОИ. Методика измерения  $\tau_a$  базируется на законе экспоненциального распада и детально описана, в частности, в работе [13]. В ходе эксперимента энергия электронов  $\epsilon_{эл}$  может фиксироваться и варьироваться в диапазоне значений  $\epsilon_{эл} = 0$ –15 эВ. Варьирование используется для записи кривых эффективного выхода (КЭВ – интенсивность ионов как функция  $\epsilon_{эл}$ ) ионов данного  $m/z$ . Сначала при быстром варьировании  $\epsilon_{эл}$  регистрируется масс-спектр ОИ в виде набора  $m/z$ , а затем для каждого значения  $m/z$  записывается КЭВ. Распределение электронов по энергиям контролируется по форме КЭВ ионов  $SF_6^-$  из реперного газа  $SF_6$ , который присутствует в КИ в процессе эксперимента. Калибровка шкалы  $\epsilon_{эл}$  проводится по максимумам КЭВ  $SF_6^-/SF_6$  ( $\epsilon_{эл} \approx 0$  эВ) и  $Ph^-/C_6H_6$  ( $\epsilon_{эл} = 8.0$  эВ).



**Рис. 1.** Структурная схема промышленного масс-спектрометра МИ-1201В, модифицированного для исследования отрицательных ионов: БП<sub>1</sub> и БП<sub>2</sub> – бесполовые области (области, свободные от электрических и магнитных полей), БЦР – блок цифровой развертки магнитного поля масс-анализатора, БДРЭЭ – блок дискретной развертки ионизирующих электронов по энергии на базе ЦАП – цифро-аналогового преобразователя, ВЭУ – вторичный электронный умножитель МС-17/А, ОП – отклоняющие пластины, УПТ – усилитель постоянного тока, ПНЧ – преобразователь напряжения–частота, ОПСФ – оптопара свето-/фотодиод высоковольтной развязки, НВ – напуск вещества, ФИ – формирующая пластина, ФЭМ – фокусирующий ионизирующий электроны электромагнит, ЭМ – электромагнит (масс-анализатор); ИИ – источник ионов типа Нира: 1 – экран (отражатель электронов), 2 – катод, 3 – катодная коробочка, 4 – экранирующая диафрагма, 5–8 – камера ионизации, 7 – выталкивающий электрод, 8 – крышка КИ, 9 – щель для напуска паров вещества в КИ, 10 – приемник электронов, 11 – расщепленный электрод, 12 – фокусирующий электрод, 13 – выгибающий электрод, 14 – два проходных отверстия под траверсы, 15 – четыре сборочных винта, 16 – корректирующий/отклоняющий электрод, 17 – блок щелей для выхода ионов в область камеры ионизатора.

Эксперимент в настоящей работе проводился при напряжении, ускоряющем ионы,  $U_{\text{уск}} = -4$  кВ, токе электронов  $\sim 1$  мкА, с использованием ионно-электронного умножителя МС-17/А с коэффициентом усиления  $\sim 10^7$ , который на входе позволил регистрировать ионные токи порядка  $10^{-19}$  А. Давление в камере анализатора (в трубе масс-спектрометра) и в КИ составляло  $\sim 10^{-6}$  и  $\sim 10^{-5}$  Па соответственно. При напуске гелия давление составляло  $\sim 10^{-4}$  Па; во всех случаях условия однократных столкновений частиц в газовой фазе сохранялись. Все исследования, как с напуском гелия, так и без такового, проводились при номинальных потенциалах на линзах источника ионов, соответствующих калибровке шкалы энергии электронов. Обычно в процессе работы исследуемое вещество вводится либо через систему дозировки (“гребенка напуска”), либо посредством прямого ввода, как это осуществлялось в настоящей работе, за счет чего обеспечивается в том числе напуск труднолетучих веществ (до  $t = \sim 250.0^\circ\text{C}$ ). Сублимация TCNQ осуществлялась при температуре  $(90.00 \pm 0.05)^\circ\text{C}$  (температура штока), температура стенок КИ достигала величины  $\sim (80 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  вследствие излучения, исходящего от катода и от прямого ввода. Для подавления вторичных электронов, отраженных от металлических поверхностей, внутренняя поверхность камеры ионизации ИИ покрывается сажей. Образец TCNQ чистотой 98% был получен от компании Sigma-Aldrich (USA).

Квантовохимические расчеты выполнены на кластерном суперкомпьютере Уфимского института химии – подразделения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук с использованием программного комплекса Gaussian 09 [21], гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP и базисного набора 6–31G. Для визуализации расчетов использовался программный пакет Chemcraft 1.7 [22]. Малый базис 6–31G был выбран по той причине, что, с одной стороны, он хорошо воспроизводит экспериментальные величины, а с другой – не порождает лишнего физического смысла вакантных диффузных орбиталей, возникающих при больших базисных наборах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Изменения в масс-спектре отрицательных ионов TCNQ при напуске гелия*

Масс-спектр отрицательных ионов TCNQ был первоначально записан в стандартных условиях, т.е. без напуска гелия в КИ. Полученный таким образом масс-спектр представлен в табл. 1. В целом он согласуется с данными работ [4–9], однако имеются и различия. Более высокая светосила ионного источника, использованного в настоящей работе,

позволила зарегистрировать менее интенсивные, ранее неизвестные ФОИ с  $m/z = 202, 190, 180, 176, 166, 155, 152, 151, 150, 137, 102, 100, 90, 89, 76, 75, 74$  и 64 (отмечены звездочками в табл. 1). Имеется еще одно, ярко выраженное отличие: КЭВ некоторых из вновь обнаруженных ФОИ имеют максимум не только при характерных для TCNQ энергиях  $\epsilon_{\text{эл}} > 4$  эВ, но и дополнительный максимум при  $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$ , подобный тому, который наблюдается у ионов с  $m/z = 179$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{N}_4^-$ ). Также аналогичные “нулевые” максимумы были обнаружены при записи КЭВ ионов с  $m/z = 190, 180, 166, 137$  и 100.

Еще более значительные различия наблюдаются в масс-спектре отрицательных ионов TCNQ при напуске в КИ гелия одновременно с TCNQ. На КЭВ ФОИ еще для нескольких массовых чисел  $m/z$  появляются максимумы при  $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$ , которые отсутствовали в спектре, записанном в обычных условиях, т.е. без напуска гелия. Это ионы с  $m/z = 202, 155, 153, 152, 151, 203$  и 154. Из них ионы с  $m/z = 203$  и 154 были зарегистрированы ранее во всех работах [4–9], но без максимума при  $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$ . Для иллюстрации описанных изменений спектра, обусловленных напуском гелия, на рис. 2 в качестве примера приведены КЭВ ионов TCNQ<sup>-</sup> с  $m/z = 204$  с его нейтральной компонентой 204N (рис. 2а), а также КЭВ ионов (M–H)<sup>-</sup> с  $m/z = 203$  (рис. 2б) и ионов  $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{N}_4^-$  с  $m/z = 179$  (рис. 2в). Молекулярные ионы TCNQ<sup>-</sup> и ионы (M–H)<sup>-</sup> были выбраны по той причине, что они являются непосредственными “маркерами” исследуемого вещества и не могут быть производными примесей. Также эти массовые числа были проверены на отсутствие в приборном фоне. Все КЭВ, приведенные на рис. 2, записаны в двух вариациях: 1 – без напуска и 2 – с напуском гелия.

### *Причины изменений в масс-спектре отрицательных ионов TCNQ при напуске гелия*

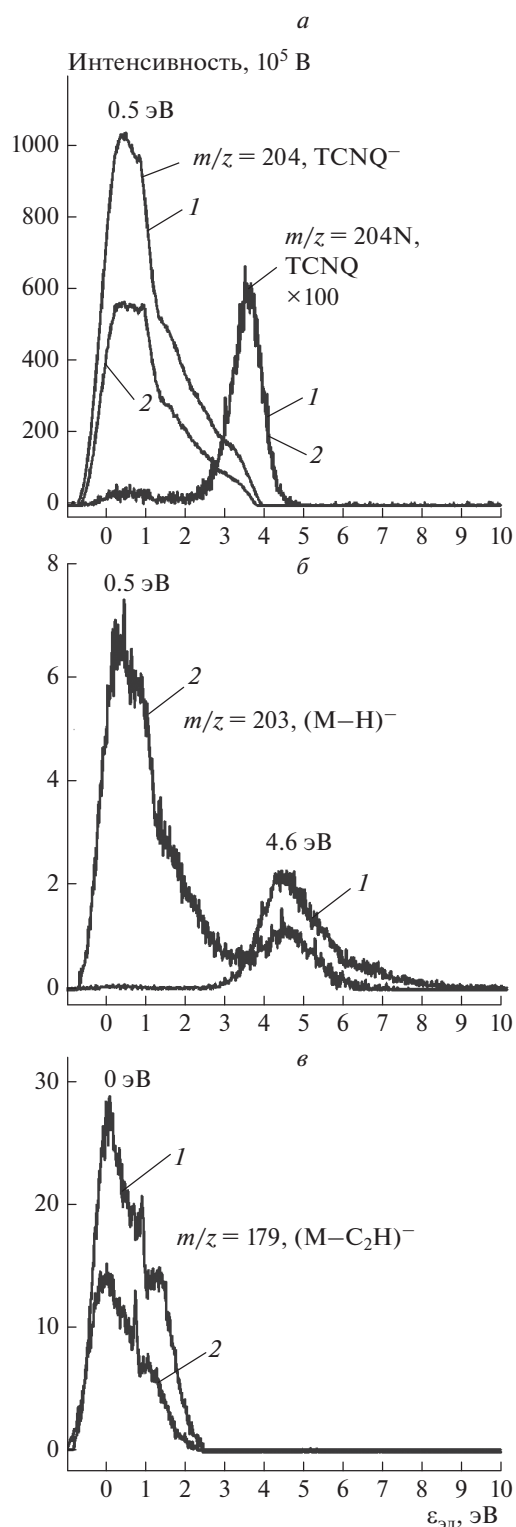
Для анализа причин изменений КЭВ, наблюдаемых при напуске гелия, необходимо обратиться к рис. 2. Как видно из рис. 2а, при напуске гелия интенсивность молекулярных ионов TCNQ<sup>-</sup> уменьшается почти в два раза. Этот факт легко объясняется, если принять во внимание результаты работ [10–14]. В этих работах было показано, что когда молекулярные отрицательные ионы исследуемого вещества с большим временем жизни  $\tau_a$  образуются в газофазном процессе резонансного захвата электронов (подобно ионам TCNQ<sup>-</sup>), некоторая их часть достигает поверхности КИ и адсорбируется на ней. Одна часть адсорбированных ионов нейтрализуется на поверхности за счет туннелирования добавочного электрона в поверхностный слой, а другая, стабилизируясь за счет передачи поверхности своей колебательной энергии, десорбируется обратно в пространство КИ. Десор-



Таблица 1. Масс-спектр отрицательных ионов TCNQ, полученный с напуском гелия в КИ при  $T = 333$  К,  $P \leq 10^{-4}$  Па

Массовое число ( $m/z$ )	Структура отрицательного иона	$I, \% (\epsilon_{эл})$
204	$M^-$	$3.76 \cdot 10^3 (0.5)$
203	$[M-H]^-$	7.50 (4.6)
202*	$[M-2H]^-$	2.40 (4)
190*	$[M-CH_2]^-$	0.03 (0.3), 0.05 (4.6), 0.10 (11)
180*	$[M-C_2]^-$	12.50 (0), 3 (6)
179	$[M-C_2H]^-$	100.00 (0.1)
178	$[M-C_2H_2]^-$	14.90 (4.6)
177	$[M-HCN]^-$	81.00 (4.5)
176*	$[M-C_2H_4]^-$	4.20 (5.5)
166*	$[M-CNC]^-$	0.10 (0.5), 0.87 (4.9)
164	$[M-C_2N]^-$	3.90 (4.8)
155*	$[M-C_4H]^-$	0.60 (3.9)
154	$[M-(C_2H)_2]^-$	4.10 (4)
153	$[M-(C_2H)-CN]^-$	0.90 (4.7)
152*	$[M-(CH)_2-CN]^-$	0.80 (4.5), 0.40 (7.1)
151*	$[M-(C_2H_3)-CN]^-$	3.30 (7.5)
150*	$[M-(CH_2)_2-CN]^-$	3.30 (6.5)
140	$[M-C(CN)_2]^-$	1.40 (5)
139	$[M-H-C(CN)_2]^-$	3.30 (5.4)
137*	$[M-H_3-C(CN)_2]^-$	0.25 (1.3), 0.30 (7)
115	$[M-C_2H-C(CN)_2]^-$	3.70 (4.8)
114	$[M-(CH)_2-C(CN)_2]^-$	0.70 (4.9)
102*	$[M-C_2H_2-C-C(CN)_2]^-$	0.90 (6.5)
100*	$[M-C_2H_4-C-C(CN)_2]^-$	0.10 (0.5), 0.40 (8.2)
90*	$[(CH)_2-C(CN)_2]^-$	1.10 (4.9)
89*	$[H-(CH)_2-C(CN)_2]^-$	4.90 (5.1), 4.70 (7.1)
76*	$[C-C(CN)_2]^-$	0.90 (4.6)
75*	$[(C_2H)_3]^-$	0.10 (9.5)
74*	$[(C_3H_2)_2]^-$	1.00 (6.2)
64*	$[C-(CN)_2]^-$	1.00 (7)
26	$CN^-$	122.80 (5)

Примечания:  $I, \% (\epsilon_{эл})$  – относительные интенсивности отрицательных ионов соединения TCNQ в максимуме кривой эффективного выхода ионов;  $\epsilon_{эл}$  – энергия ионизирующих электронов, эВ ( $\pm 0.016$  эВ); максимум кривой эффективного выхода с  $m/z = 179$  ( $C_{10}H_3N_4^-$ ) принят за 100%;  $m/z^*$  – ранее неизвестные фрагментарные отрицательные ионы.



**Рис. 2.** Кривые эффективного выхода отрицательных ионов из масс-спектра отрицательных ионов TCNQ: 1 – без напуска гелия в КИ, 2 – с напуском гелия в КИ; а – КЭВ молекулярных ионов TCNQ<sup>-</sup> с  $m/z$  204 с его нейтральной компонентой 204N – продукта распада ионов TCNQ<sup>-</sup>; б – КЭВ ионов  $(M-H)^-$  с  $m/z = 203$ ; в – КЭВ ионов с  $m/z = 179$  ( $C_{10}H_3N_4$ ).

бировавшиеся ионы, присоединяясь к газофазным, направляются к системе регистрации, искажая тем самым результат измерения  $\tau_a$ . Таким образом, десорбированные ионы, помимо негативного влияния на измерение  $\tau_a$  молекулярных ионов, вносят также вклад в общую интенсивность ионного пика.

Напуск гелия истончает пленку, покрывающую поверхность КИ, что увеличивает вероятность нейтрализации адсорбированных ионов на поверхности за счет туннелирования электрона с иона в поверхностный слой. В результате количество десорбированных ионов уменьшается и общая интенсивность ионного пика падает. Именно этот эффект наблюдается в настоящей работе в отношении ионов TCNQ<sup>-</sup>. Описанная картина прямо подтверждается характером КЭВ нейтральной компоненты 204N, приведенной на том же рис. 2а, интенсивность которой при напуске гелия не изменяется. Действительно, обе КЭВ нейтралы 204N, приведенные на рис. 2а (кривые 1 и 2), полностью идентичны. Это обусловлено тем, что нейтральная компонента характеризует лишь те ионы TCNQ<sup>-</sup>, которые не соприкасались с поверхностью и потому не были стабилизированы до “вечноживущих”, неспособных к автоотщеплению добавочного электрона.

Поскольку только “чисто газофазные” ионы TCNQ<sup>-</sup> сохраняют способность самопроизвольно выбрасывать добавочный электрон, образуя нейтральную компоненту 204N, поэтому ее интенсивность никак не зависит от свойств поверхности и не связана с напуском гелия. Заметим, что именно это свойство нейтральной компоненты, которое служит характеристикой исключительно газофазных ионов, использовалось в работе [14], где была разработана экспериментальная методика подавления десорбированных ионов. С помощью этой методики такие ионы удалялись из общего потока энергетическим фильтром, работающим по принципу разницы в кинетических энергиях десорбированных и чисто газофазных ионов. При этом интенсивность нейтральной компоненты использовалась как репер интенсивности газофазных ионов, величина  $\tau_a$  которых измерялась точнее.

Данные настоящей работы показывают, что ионы, адсорбированные на поверхности КИ и избежавшие нейтрализации на ней, могут не только искажать результаты измерений  $\tau_a$ , но и диссоциировать по тем каналам, которые запрещены по энергии в газовой фазе. Как видно из рис. 2б, при напуске гелия в КИ на КЭВ ионов  $(M-H)^-$  появляется интенсивный максимум при  $\epsilon_{эл} = 0.5$  эВ. В обычных условиях газовой фазы появление такого низкоэнергетического пика ионов  $(M-H)^-$  невозможно из-за нехватки энергии, точно так же, как невозможно появление в спектре TCNQ ионов при нулевой энергии с  $m/z = 179$  ( $C_{10}H_3N_4$ ). По-

скольку низкоэнергетичный пик ионов  $(M-N)^-$  появляется при напуске гелия, можно утверждать, что образование ионов  $(M-N)^-$  при  $\epsilon_{эл} = 0.5$  эВ происходит на поверхности. Влияние поверхности проявляет себя и в случае ионов с  $m/z = 179$  ( $C_{10}H_3N_4^-$ ): при напуске гелия интенсивность этих ионов также изменяется, хотя в данном случае она не возрастает, а падает. Однако изменение происходит, что также связывает эти ионы с поверхностью. Здесь это вызвано конкуренцией со стороны других каналов диссоциации при  $\epsilon_{эл} \approx 0$ , появившихся при напуске гелия, и конкуренцией со стороны нейтрализации материнских ионов  $TCNQ^-$ , которая, как было отмечено выше, усиливается при напуске гелия. Подтверждением описанной картины является тот факт, что КЭВ всех появляющихся “нулевых” пиков ФОИ повторяют по своей форме КЭВ молекулярных ионов  $TCNQ^-$  в области  $\epsilon_{эл} \approx 0-3$  эВ (рис. 2). Расхождение наблюдается только на высокоэнергетичном “хвосте” КЭВ ионов  $TCNQ^-$  (при  $\epsilon_{эл} \approx 3-4$  эВ), т.е. в той области энергий, где ионы  $TCNQ^-$  имеют уже слишком малое значение  $\tau_a$ , не позволяющее им достичь поверхности КИ в достаточном количестве.

Все вышесказанное о причинах появления “нулевых” пиков ФОИ в масс-спектре отрицательных ионов  $TCNQ$  в полной мере относится ко всем “нулевым” ионам, зарегистрированным как без напуска гелия, т.е. к ионам с  $m/z = 190, 180, 166, 137$  и  $100$ , так и с напуском – с  $m/z = 202, 155, 153, 152, 151, 203$  и  $154$ . Тот факт, что эти ионы регистрируются в масс-спектре ОИ не во всех работах, а также, что появление некоторых из них обусловлено напуском гелия, говорит о том, что диссоциация молекулярного иона на поверхности КИ зависит от толщины пленки адсорбированных молекул исследуемого объекта и молекул гексафторида серы на ней, которая неодинакова в разных экспериментах.

Таким образом, результаты работ [10–14], а также настоящей работы указывают на то, что часть отрицательных ионов, образующихся первоначально в газофазных процессах резонансного захвата электронов молекулами, способны достигать поверхности КИ используемого прибора, адсорбироваться на ней, выживать там, избегая нейтрализации, и вступать в различные процессы взаимодействия с этой поверхностью. И эти результаты согласуются с данными других экспериментов. В частности, на разнообразные явления, происходящие на поверхности КИ традиционного масс-спектрометра положительных ионов, включая поверхностную диссоциацию, обращали внимание Д.М. Мазур с соавт. [23]. Особенности процессов взаимодействия ионов с поверхностью при их напылении описаны в обзоре [24]. В исследованиях группы Дж. Ласкин показано [25–27], что

при осаждении ионов по методике так называемой “мягкой посадки” они сохраняются на поверхности в течение длительного времени, и их присутствие там сопровождается различными эффектами, такими как уменьшение заряда слоя, ковалентное и нековалентное связывание ионов с поверхностью, термическая десорбция ионов с подложки, и, как и в настоящей работе, – конкуренцией различных поверхностных процессов между собой.

### *Поверхностная диссоциация и интерпретация масс-спектров отрицательных ионов*

Явления, происходящие на поверхности КИ в эксперименте резонансного захвата электронов молекулами, с одной стороны, проясняют проблемы измерений  $\tau_a$  и причины появления в спектре нулевых ФОИ, но с другой приводят и к новым вопросам. Один из них состоит в том, что большинство ФОИ, образующихся в процессах резонансного захвата, изначально являются “вечноживущими”, и, следовательно, часть из них будет неизбежно достигать поверхности КИ. И если доля таких ФОИ достаточно велика, это может внести ошибку в относительные величины интенсивностей ионных пиков данного спектра. Причем ошибка будет неконтролируемой, поскольку адсорбированные ФОИ подобно молекулярному иону могут нейтрализоваться на поверхности, а могут и десорбироваться, внося свой вклад в суммарную интенсивность ионного пика. При этом возможность нейтрализации ФОИ на проводящей поверхности стенки КИ будет зависеть от его электронного строения, от энергии орбитали, содержащей добавочный электрон, и от расположения этой орбитали относительно уровня Ферми. Важно также действие индуцированного заряда, зависящее, в свою очередь, от толщины пленки. То, что такая проблема интенсивности ФОИ в спектре существует, видно из рис. 2б, который показывает, что интенсивность ионов  $(M-N)^-$  в максимуме при  $\epsilon_{эл} \approx 4.6$  эВ уменьшается при напуске гелия. Другими словами, определенная доля ионов  $(M-N)^-$ , образующихся при  $\epsilon_{эл} \approx 4.6$  эВ, достигает поверхности КИ, и при напуске гелия часть из них на поверхности КИ нейтрализуется, что отражается в уменьшении интенсивности ионного пика. Это означает, что вопрос о роли поверхностных эффектов в эксперименте резонансного захвата электронов молекулами требует дальнейшего изучения.

### *Индукцированный заряд и энергетика процесса диссоциации на поверхности*

Для объяснения наблюдаемых эффектов в настоящей работе выдвинуто предположение, что диссоциация на поверхности КИ молекулярного

иона  $\text{TCNQ}^-$ , невозможная в газовой фазе из-за недостатка энергии, обусловлена действием положительного индуцированного заряда, возникающего при адсорбции иона  $\text{TCNQ}^-$  на поверхности КИ. Этот заряд может “запустить” процесс диссоциации за счет сдвига энергетического баланса реакции. В общем виде энергетический баланс диссоциации отрицательного молекулярного иона описывается выражением [28]

$$\text{AP}(\text{A}^-) = D(\text{AB}) - \text{EA}(\text{A}^{\cdot}) + E_{\tau} + E_{\nu}, \quad (1)$$

где  $\text{AP}(\text{A}^-)$  – потенциал появления ФОИ  $\text{A}^-$ ;  $D(\text{AB})$  – энергия разрыва связи  $\text{A}-\text{B}$ ;  $\text{EA}(\text{A}^{\cdot})$  – сродство к электрону фрагмента  $\text{A}^{\cdot}$  (как правило, радикала), присоединяющего к себе добавочный электрон в процессе диссоциации молекулярного иона, образующего ФОИ  $\text{A}^-$ ;  $E_{\tau}$  – трансляционная энергия продуктов диссоциации – фрагментарного иона  $\text{A}^-$  и нейтрального осколка;  $E_{\nu}$  – энергия внутреннего возбуждения продуктов диссоциации.

Поскольку в случае отрицательных ионов потенциал появления есть не что иное, как энергия электрона  $\epsilon_{\text{эл}}$ , захваченного молекулой, т.е.  $\text{AP}(\text{A}^-) = \epsilon_{\text{эл}}$ , то выражение (1) можно записать в виде

$$\epsilon_{\text{эл}} = D(\text{AB}) - \text{EA}(\text{A}^{\cdot}) + E_{\tau} + E_{\nu}. \quad (2)$$

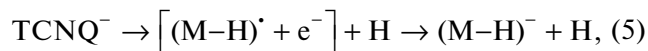
В выражении (2) неопределенными являются величины  $E_{\tau}$  и  $E_{\nu}$ , сумма которых  $E_{\tau} + E_{\nu} = E^*$  представляет собой избыточную энергию процесса. Пренебрегая ею, уравнение (2) можно записать иначе и тем самым получить нижнюю границу энергии диссоциации:

$$\epsilon_{\text{эл}} = D(\text{AB}) - \text{EA}(\text{A}^{\cdot}). \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что в случае  $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$  диссоциация возможна только при условии, если

$$\text{EA}(\text{A}^{\cdot}) \geq D(\text{AB}). \quad (4)$$

В настоящей работе оценка энергетического баланса диссоциации иона  $\text{TCNQ}^-$  при  $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$  была проведена для наиболее простого случая – для случая образования ионов  $(\text{M}-\text{H})^-$ :



где величина  $D(\text{AB})$  – энергия разрыва связи  $\text{C}-\text{H}$  была принята равной  $D(\text{AB}) = 3.5$  эВ [29]. Тогда условие (4) сводится к виду

$$\text{EA}(\text{M}-\text{H})^{\cdot} \geq 3.5 \text{ эВ}. \quad (6)$$

Из неравенства (6) видно, что ключевой величиной является величина сродства к электрону радикала  $(\text{M}-\text{H})^{\cdot}$ , которая должна быть больше чем 3.5 эВ. В настоящей работе она оценивалась как разность полных энергий радикала  $(\text{M}-\text{H})^{\cdot}$  и иона  $(\text{M}-\text{H})^-$ . Полные энергии обоих объектов были получены с помощью расчетов методом

V3LYP/6-31G, выполненных в геометрии фрагмента ( $\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_3$ ) из оптимизированной геометрии иона  $\text{TCNQ}^-$ . Первоначально оценка  $\text{EA}(\text{M}-\text{H})^{\cdot}$  была проведена для двух изолированных объектов, моделирующих газовую фазу. Согласно этому расчету, полная энергия радикала  $(\text{M}-\text{H})^{\cdot}$  составила  $-18440.59$  эВ, а полная энергия иона  $(\text{M}-\text{H})^-$  была равна  $-18443.40$  эВ. Из разности этих энергий было получено сродство радикала  $(\text{M}-\text{H})^{\cdot}$  к электрону:  $\text{EA}(\text{M}-\text{H})^{\cdot} = 2.81$  эВ. Поскольку сродство меньше пороговой величины, составляющей 3.5 эВ, следует, что диссоциация  $\text{TCNQ}^-$  по каналу (5) в газовой фазе при  $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$  невозможна, подобно тому как невозможно образование в газовой фазе при  $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$  ионов с  $m/z = 179$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{N}_4^-$ ).

Однако в аналогичном расчете, выполненном в присутствии около иона  $\text{TCNQ}^-$  точечного положительного заряда (+1), имитирующего индуцированный заряд на поверхности КИ на расстоянии  $R = 3 \text{ \AA}$  от иона  $\text{TCNQ}^-$ , результат получается совершенно иной. В присутствии этого заряда полная энергия радикала  $(\text{M}-\text{H})^{\cdot}$  составила  $-18440.26$  эВ, т.е. практически не изменилась, а полная энергия иона  $(\text{M}-\text{H})^-$  уменьшилась почти на 3 эВ, достигнув величины  $-18446.25$  эВ. Таким образом, разница между полными энергиями радикала и иона, т.е. сродство к электрону радикала, теперь составило величину  $\text{EA}_{\text{R}}(\text{M}-\text{H})^{\cdot} = 5.99$  эВ. Эта величина удовлетворяет условию (6), что означает снятие энергетического запрета на диссоциацию при  $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$ .

Следует отметить, что индуцированный заряд на самом деле не является точечным. Он описывается гораздо более сложной функцией, как это было показано при исследовании взаимодействия заряда с металлом в работе [30]. В настоящей работе точечная форма индуцированного заряда была использована только как первое, достаточно грубое приближение, которое было нужно лишь для выявления разницы в его влиянии на полные энергии материнского иона и отделяющегося от него радикала.

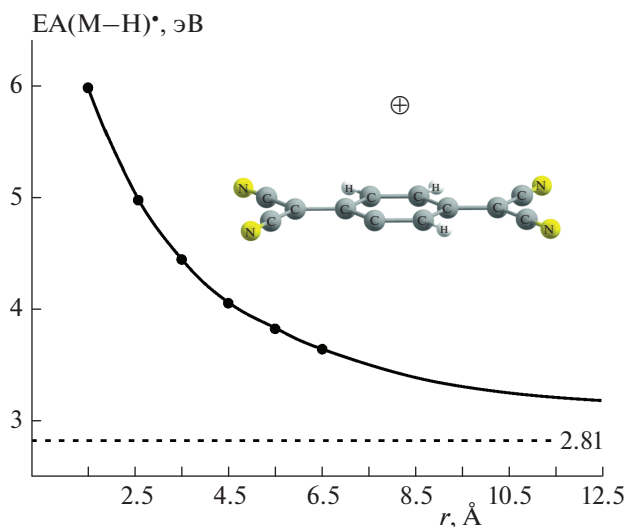
Расстояние между ионом и индуцированным зарядом:  $R = 3 \text{ \AA}$ , было выбрано в качестве минимального расстояния в серии нескольких расчетов. Величина  $R$  представляет собой удвоенное расстояние ( $r$ ) между ионом и проводящей поверхностью, т.е.  $r = (1/2) R$ . Соответствующее расстояние между ионом и самой поверхностью, равное  $r = 1.5 \text{ \AA}$ , взятое в качестве минимально возможного, в принципе, близко к реальным величинам. Подобная, хотя и несколько большая величина  $r \approx 2 \text{ \AA}$  между адсорбированной молекулой флуороформа ( $\text{F}_3\text{CH}$ ) и поверхностью льда-субстрата была найдена экспериментально в работе [31]. В экспериментах со сканирующим туннельным микроскопом расстояние между молекулой цианоби-

фенила ( $C_{13}H_9N$ ) и поверхностью Au [111] было определено как  $r \approx 2.7 \text{ \AA}$  [32], а в случае фталоцианина ( $C_8H_4N_2$ ) $_4H_2$  и Fe-субстрата – как  $r = 3 \text{ \AA}$  [33]. В нашем случае необходимо еще учитывать толщину диэлектрической пленки, отделяющей ион от проводящей поверхности. По данным работ [34, 35] в сканирующем туннельном микроскопе толщина диэлектрической пленки составляет  $\sim 10 \text{ \AA}$  вместе с вакуумным зазором. Принимая во внимание, что в эксперименте со сканирующим туннельным микроскопом пленка не подвергается воздействию гелия, можно предположить, что ее толщина примерно такая же в случае, когда гелий не напускается, и может быть тоньше при его напуске. С учетом приведенных цифр в настоящей работе была выполнена серия расчетов для диапазона значений  $r = 1.5\text{--}6.5 \text{ \AA}$  (рис. 3). Как видно из рис. 3, во всем рассчитанном диапазоне расстояний  $r$  величина  $E_{AR}(M-H)^{\bullet}$  превышает пороговое значение на 2.28 эВ, и, значит, во всем этом интервале диссоциация возможна. И только на расстоянии  $r \approx 12 \text{ \AA}$  от иона до проводящей поверхности величина  $E_{AR}(M-H)^{\bullet}$  достигает порогового минимума в 3.5 эВ, при котором канал закрывается. В эксперименте ситуация, очевидно, такова: без напуска гелия толщина пленки, покрывающей КИ, достаточно велика и, соответственно, также велико расстояние  $R$  между ионом TCNQ $^-$  и индуцированным зарядом. В этом случае условие (6) не выполняется и процесс диссоциации не происходит даже на поверхности КИ. При напуске гелия пленка истончается, расстояние  $R$  между ионом TCNQ $^-$  и индуцированным зарядом уменьшается и процесс диссоциации запускается.

Таким образом, расчеты подтверждают предположение о том, что положительный индуцированный заряд, возникающий на поверхности КИ при адсорбции на ней отрицательного молекулярного иона, может запускать процесс диссоциации. Причем дальнейшие стадии процесса – разведение на достаточное расстояние друг от друга ФОИ и нейтрального осколка с последующей десорбцией ФОИ в вакуум, по-видимому, могут также осуществляться с участием поверхности – за счет колебательной энергии ее кристаллической решетки.

**Другие возможности образования нулевых ионов  $C_{10}H_3N_4^-$  с  $m/z = 179$  в масс-спектре отрицательных ионов TCNQ**

В работе [5] для объяснения появления в спектре ФОИ с  $m/z = 179$  ( $C_{10}H_3N_4^-$ ), кроме гипотезы о поверхностной диссоциации материнского иона TCNQ $^-$ , были выдвинуты еще две. В одной из них предполагалось, что ионы с  $m/z = 179$  ( $C_{10}H_3N_4^-$ ) могли появиться из микропримеси в образце TCNQ, а в другой, что они могли появиться



**Рис. 3.** Зависимость сродства к электрону радикала  $(M-H)^{\bullet}$  от расстояния между молекулярным ионом TCNQ $^-$  и проводящей поверхностью камеры ионизации.

вследствие пиролиза TCNQ на катоде или на стенках КИ. Результаты, полученные в настоящей работе, две последние гипотезы не подтвердили.

В отношении примеси, с одной стороны, известно, что сечения образования ОИ при захвате электронов молекулами изменяются в больших пределах в зависимости от структуры молекул. И если микропримесь легко образует отрицательные ионы, то она действительно может внести заметный вклад в масс-спектр ОИ. Это означает, в частности, что требования к чистоте исследуемых препаратов здесь должны быть жесткими (содержание примесей – не более 0.1–0.5%). Однако в данном случае происхождение ионов с  $m/z = 179$  ( $C_{10}H_3N_4^-$ ) от примеси маловероятно, поскольку эти ионы были зарегистрированы во всех работах, выполненных в разное время и с разными образцами. Кроме того, интенсивность этих ионов в спектре в данном случае слишком велика для примеси (100% среди ФОИ), если учесть тот факт, что само исследуемое вещество (TCNQ) обладает исключительно высоким сродством к электрону и, соответственно, максимально большим сечением захвата электрона. В нашей работе, как уже упоминалось выше, использовался образец TCNQ от компании Sigma-Aldrich с чистотой 98%, и вероятность того, что примесь в количестве 2% дала пик, превосходящий по интенсивности пик самого TCNQ, очень мала. И, наконец, интенсивность ионов с  $m/z = 179$  ( $C_{10}H_3N_4^-$ ) падает с напуском гелия, что было бы трудно объяснить в случае появления этих ионов из примеси.

Пиролиз исследуемого вещества на нити электронной пушки (на катоде) — явление, которое возникает при разложении исследуемого вещества на катоде, когда может образовываться некое вещество, которое затем попадает в КИ и там продуцирует “ложные” ионные пики. Однако наличие подобного процесса на катоде легко проверяется. Поскольку этот процесс зависит от температуры катода, то при увеличении тока накала катода и, соответственно, его температуры количество продукта разложения будет увеличиваться, но непропорционально количеству остальных, “нормальных” ионов спектра. В случае ионов с  $m/z = 179$  ( $C_{10}H_3N_4^-$ ) такое увеличение интенсивности не наблюдалось. Термическое разложение TCNQ на стенках КИ также вряд ли происходило, поскольку они имели температуру  $\leq 80^\circ C$ . Можно отметить еще одну возможность появления в спектре ФОИ с  $m/z = 179$  — поверхностную ионизацию. Однако она не согласуется с данными работы [36], где говорится о малой вероятности образования в процессах поверхностной ионизации ионов сложной структуры, подобной структуре ионов с  $m/z = 179$  ( $C_{10}H_3N_4^-$ ).

#### ***К вопросу о разрушении материалов на основе TCNQ в электронных устройствах***

Вывод о том, что на поверхности КИ масс-спектрометра происходит диссоциация ионов  $TCNQ^-$ , подтверждает гипотезу о разрушении материалов на основе TCNQ в электронных устройствах. На подложке устройства, по-видимому, действительно может происходить аналогичная диссоциация, и ее движущей силой там также может быть индуцированный заряд, способный увеличивать сродство к электрону фрагмента-радикала, образующего ФОИ, открывая тем самым канал диссоциации, подобно тому как он открывает канал образования ионов  $(M-H)^-$  на поверхности КИ. И более того, в электронном устройстве для диссоциации ионов на поверхности подложки даже больше возможностей, чем в КИ. Причина в том, что в случае КИ имеется жесткое условие, что процесс может происходить только при  $\epsilon_{эл} \approx 0$ , так как только при такой, очень низкой энергии молекулярные ионы  $TCNQ^-$  образуются с большим временем жизни и могут поэтому достичь поверхности КИ. Другими словами, диссоциация на поверхности КИ происходит в жестких условиях: примерно при нулевой энергии электрона, который не привносит в молекулу TCNQ дополнительной энергии. Для подложки электронного устройства ситуация другая, так как на ней ион  $TCNQ^-$  образуется иным способом — на самой подложке туннелированием электрона на молекулу TCNQ. При этом электрон может привнести в молекулу излишек энергии, если низшая ва-

кантная орбиталь TCNQ, принимающая электрон от подложки окажется ниже уровня Ферми (вернее, электрохимического потенциала), например за счет сильной стабилизации этой орбитали под воздействием того же индуцированного заряда. Это может, в принципе, даже увеличить число каналов диссоциации TCNQ в устройстве по сравнению с числом каналов, реализуемых на поверхности КИ.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В масс-спектре отрицательных ионов TCNQ при напуске гелия одновременно с TCNQ в КИ масс-спектрометра, переоборудованного для работы в режиме резонансного захвата электронов молекулами, зарегистрированы фрагментарные отрицательные ионы при  $\epsilon_{эл} = 0-3$  эВ, образование которых в газовой фазе невозможно из-за недостатка энергии. Показано, что причиной появления указанных ионов является диссоциация молекулярных ионов  $TCNQ^-$ , адсорбированных на поверхности КИ. Эти ионы представляют собой некоторую часть “обычных” ионов  $TCNQ^-$ , образующихся первоначально в газовой фазе при  $\epsilon_{эл} = 0-3$  эВ с достаточно большими временами жизни относительно автоотщепления электрона ( $\tau_a \approx 2.5 \cdot 10^4 - 200$  мкс), которое позволяет некоторой их части достичь стенок КИ и там диссоциировать. С помощью расчетов методом ВЗЛР/6-31G сформулирована концепция, что энергетический запрет на диссоциацию “снимает” индуцированный заряд, формирующийся в поверхности КИ при адсорбции на ней молекулярного иона  $TCNQ^-$ . Согласно расчету индуцированный заряд сдвигает порог реакции в сторону снятия запрета, что происходит за счет увеличения сродства к электрону фрагмента-радикала, принимающего на себя добавочный электрон и образующего фрагментный отрицательный ион. Отмечено, что и сами фрагментарные ионы, изначально образовавшиеся в газовой фазе, могут достигать поверхности КИ в силу того, что за редким исключением они характеризуются “бесконечно большим” временем жизни ( $\tau_a = \infty$ ). Выдвинуто предположение, что адсорбция фрагментарных отрицательных ионов может вносить, таким образом, погрешность в величины относительных интенсивностей ионов спектра. Возможность этого эффекта показана на примере падения интенсивности пика ионов  $(M-H)^-$  в максимуме при  $\epsilon_{эл} \approx 4.6$  эВ, которое имеет место при напуске гелия. Напуск гелия в настоящей работе был использован как метод воздействия на поверхность камеры ионизации с целью выявления процессов, происходящих на ней, а также с учетом того факта, что гелий меняет свойства поверхности, что, соответственно, может приводить к измене-

ниям в указанных процессах и на этой основе – к выявлению таковых.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klots C.E., Compton R.N., Raaen V.F.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1177; <https://doi.org/10.1063/1.1681130>
2. *Илленбергер Е., Смирнов Б.М.* // УФН. 1998. Т. 168. С. 731; <https://doi.org/10.3367/UFNr.0168.199807c.0731>
3. *Хвостенко В.И., Толстиков Г.А.* // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 251; <https://doi.org/10.1070/RC1976v045n02ABEH002615>
4. *Compton R.N., Cooper C.D.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 10. P. 4325; <https://doi.org/10.1063/1.433743>
5. *Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Lazneva E.F., Komolov A.S.* // J. Phys. Chem. 2014. V. 118. P. 6810; <https://doi.org/10.1021/jp505841c>
6. *Khvostenko O.G., Kinzyabulatov R.R., Khatymova L.Z., Tseplin E.E.* // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. P. 7349; <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05623>
7. *Khvostenko O.G., Khatymova L.Z., Lukin V.G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 711. P. 81; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.09.032>
8. *Хвостенко О.Г., Хатымова Л.З., Лукин В.Г.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 667; <https://doi.org/10.31857/S0367676520050166>
9. *Хатымова Л.З., Лукин В.Г., Туймедов Г.М., Хвостенко О.Г.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 1. С. 45; <https://doi.org/10.1134/S0023119319010054>
10. *Lukin V.G., Khvostenko O.G., Tuimedov G.M.* // Intern. J. Mass Spectrom. 2016. V. 399–400. P. 17; <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2016.02.005>
11. *Лукин В.Г., Хвостенко О.Г., Туймедов Г.М.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 4. С. 96.
12. *Лукин В.Г., Хвостенко О.Г., Туймедов Г.М.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 7. С. 982; <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.07.44666.1786>
13. *Лукин В.Г., Хвостенко О.Г.* // УФН. 2017. Т. 187. № 9. С. 981; <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.01.038045>
14. *Лукин В.Г., Хвостенко О.Г.* // УФН. 2020. Т. 190. С. 525; <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.07.038615>
15. Сорбционные процессы в вакууме. Пер. с англ. Канунникова В.Н., Яблокова Б.Н. / Под ред. Мызникова К.Н. М.: Атомиздат, 1966.
16. *Топкинс Ф.* // Новое в исследовании поверхности твердого тела. Пер. с англ. / Под ред. Гиваргизова У.И., Ждана А.Г., Сандомирского В.Б. М.: Мир, 1977. С. 252.
17. *Полякова А.А., Хмельницкий Р.А.* Введение в масс-спектрометрию органических соединений / Под ред. чл.-корр. АН СССР Петрова А.А. М.–Л.: Химия, 1966.
18. Техническое описание и инструкция по эксплуатации масс-спектрометра МИ-1201В. Сумы: Производственное объединение “Электрон”, 1981.
19. *Хатымова Л.З., Мазунов В.А., Хатымов Р.В.* // История науки и техники. 2011. № 3. С. 11.
20. *Лукин В.Г., Туймедов Г.М.* // ПТЭ. 2013. № 4. С. 77; <https://doi.org/10.1134/S0020441213050060>
21. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr. Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* // Gaussian 09. Rev. A.01. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2009.
22. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations; <https://www.chemcraftprog.com>
23. *Мазур Д.М., Зименс М.Е., Латкин Т.Б. и др.* // Масс-спектрометрия. 2019. Т. 16. № 3. С. 214; <https://doi.org/10.25703/MS.2019.16.35>
24. *Cyriac J., Pradeep T., Kang H., Souda R., Cooks R.G.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 5356; <https://doi.org/10.1021/cr200384k>
25. *Gologan B., Green J.R., Alvarez J., Laskin J., Cooks R.G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 1490; <https://doi.org/10.1039/B418056A>
26. *Laskin J., Wang P., Hadjar O.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 1079; <https://doi.org/10.1039/B712710C>
27. *Johnson G.E., Hu Q., Laskin J.* // Annu. Rev. Anal. Chem. 2011. V. 4. P. 83; <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-114028>
28. *Хвостенко В.И.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981.
29. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы появления и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
30. *Кожушнер М.А., Посвянский В.С., Лудский Б.В., Олейник И.И.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 3. С. 35; <https://doi.org/10.1134/S1990793118020082>
31. *Rodziewicz P., Meyer B.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 940; <https://doi.org/10.1039/C3CP53829J>
32. *Snegir S., Dappe Y.J., Kapitanchuk O.L., Coursaut D., Lacaze E.* // Ibid. 2020. V. 22. P. 7259; <https://doi.org/10.1039/C9CP06519A>
33. *Inami E., Shimasaki M., Yorimitsu H., Yamada T.K.* // Scientific Reports. 2018. V. 8. P. 1; <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18605-2>
34. *Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Кольченко Н.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120063>
35. *Дохликова Н.В., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 77; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19050030>
36. *Зандберг Э.Я.* // ЖТФ. 1974. Т. 44. № 9. С. 1809.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА  
БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 76.57.085.23 : 576.31 : 576.04

ДЕСТРУКЦИЯ ОБОЛОЧЕК ВИРУСОВ ГРИППА А  
ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТАМИ КЕГГИНА

© 2021 г. С. А. Ковалевский<sup>1</sup>, О. А. Лопатина<sup>2</sup>, Е. А. Гущина<sup>2</sup>, Е. И. Исаева<sup>2</sup>,  
И. Т. Федякина<sup>2</sup>, О. В. Бакланова<sup>2</sup>, М. В. Мезенцева<sup>2</sup>, Е. М. Балашов<sup>1\*</sup>,  
Н. М. Ивашкевич<sup>3</sup>, А. И. Кулак<sup>3</sup>, Ф. И. Далидчик<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова,  
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной Академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

\*E-mail: embalashov@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.12.2020;

после доработки 09.03.2021;

принята в печать 22.03.2021

Приведены результаты электронно-микроскопического исследования действия гетерополикислот (ГПК) со структурой Кеггина на частицы вирусов гриппа А/Aichi/1/68 (H3N2) и А/California/07/09 (H1N1) pdm09. Показано, что действие ГПК на вирусные частицы приводит к полному (или частично) удалению трансмембранных гликопротеинов и разрушению матричного белка М1, которое проявляется в деформациях и разрушениях вирусных оболочек. На примере вирусов А/California/07/09 (H1N1) pdm09 показано, что эффективность разрушения оболочки вирусов гетерополикислотами зависит от среды культивирования вирусов. Приводится механизм деструкции, предполагающий экстракцию холестерина, травление фосфолипидов и образование пор в липидной оболочке в результате действия гетерополианионов. Предполагается, что проникновение протонов через образовавшиеся поры может приводить к разрушению матричного белка М1.

*Ключевые слова:* вирусы гриппа, вирусные оболочки, электронная микроскопия, холестерин, белок М1.

DOI: 10.31857/S0207401X21110054

ВВЕДЕНИЕ

Быстрые мутации вирусов приводят к резистентности известных противовирусных препаратов. Поэтому идут непрерывные поиски новых лекарственных средств. Одними из этих средств могут быть полиоксометаллаты (ПОМ) [1, 2]. Среди неорганических биологически активных соединений ПОМ занимают особое место. Их производство относительно биологических препаратов менее дорого, а возможности варьирования структуры, химического состава и свойств очень велики. Полиоксометаллаты хорошо известны своими противораковым и противовирусными свойствами [3, 4]. Наиболее эффективными для борьбы с вирусами являются ПОМ со структурами Кеггина и Доусона. Синтезированы десятки ПОМ [5–8], активность которых была проверена на различных вирусах. Показано, что ПОМ со структурой Кеггина проявляют высокую антивирусную активность в отношении ряда оболочечных РНК вирусов [3, 9]. Несмотря на большое количество работ по исследованию механизма противовирусного действия, он остается мало-

изученным. Показано [9], что одни ПОМ могут ингибировать связывание вируса с клеткой, другие ингибируют проникновение вируса сквозь мембрану. Для доказательства ингибирования ПОМ взаимодействия вирусов с липидной оболочкой ранее использовался метод флуоресценции [8]. Этот метод применяется для изучения липидных пленок и в настоящее время [10]. Прямое действие ПОМ на оболочку вирусов гриппа не изучалось. Предположение о том, что ПОМ со структурой Кеггина разрушает оболочку, делалось в работе [11] в отношении вирусов гепатита С. До настоящего времени прямых подтверждений разрушения оболочки вирусов гриппа в результате действия ПОМ нет. Гетерополикислоты являются частным случаем полиоксометаллатов и изучаются как противовирусные и противораковые препараты [3].

Цель настоящей работы состояла в изучении действия гетерополикислот (ГПК) со структурой Кеггина на оболочку вирусов гриппа. Был применен метод электронной микроскопии, с помощью которого определены дефекты оболочки вирусов гриппа А/Aichi/1/68 (H3N2), вызванные действием следую-



щих ГПК:  $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ . Ранее было показано, что эти ГПК эффективно подавляют гемагглютинирующую активность вирусов гриппа А/Aichi/1/68 (H3N2), но они неэффективны в отношении штамма А/California/07/09 (H1N1) pdm09 [12].

В работах [13–15] была отмечена высокая противовирусная активность гетерополианионов, содержащих атомы ванадия. Они оказывают ингибирующее действие на различные стадии инфицирования клеток вирусами, но являются более токсичными. Их действие на оболочку вирусов не изучалось, но можно предположить, что эти ГПК будут эффективны в отношении вирусов А/California/07/09 (H1N1) pdm09. Для этого, а также для решения вопроса об устойчивости вирусов к действию ГПК в зависимости от липидного состава и строения оболочки были проведены эксперименты с применением ванадийзамещенных ГПК:  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ ,  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ ,  $H_4PW_{11}VO_{40}$ .

Можно предположить, что эффективность деструкции оболочки вирусов после воздействия ГПК должна зависеть от состава внешней липидной оболочки вирусов, которая отражает состав мембраны клетки хозяина, и от ассоциированного с ней матричного каркаса, образованного белком М1. Чтобы проверить, как действуют ГПК на вирусы с разным составом липопротеидной оболочки, были выбраны вирусы, культивированные на куриных эмбрионах и на клетках МДСК (клетки почки собаки). Эти вирусы имеют сильно различающийся состав липидных оболочек. Состав оболочки вирусов гриппа, культивированных на куриных эмбрионах, хорошо изучен (см. обзор [16]). В нем преобладают фосфолипиды, а содержание холестерина достигает 35%. Напротив, основным липидом в составе оболочки вирусов, культивированных на культуре клеток МДСК, является холестерин. В работе [17], в которой применялся метод масс-спектрометрии, показано, что содержание холестерина в оболочке вирусов гриппа А может достигать 52%, что существенно больше его содержания в самой клетке (28%) и больше содержания в апикальной части поверхности мембраны (48%). Содержание глицерофосфолипидов в оболочке не превышает 30%, еще меньше содержание сфингофосфолипидов: ~18%, в состав которых входит сфингомиелин. Холестерин и сфингомиелин являются одними из основных липидов мембраны вирусов, образующих рафты – участки оболочки вирусов с упорядоченной структурой, играющих важную роль во многих важных процессах жизненного цикла вирусов. В рафтах закреплены трансмембранные гликопротеины: гемагглютинин (НА) и нейраминидаза (НА) [18]. От содержания холестерина в мембране вириона зависит инфекционная активность вирусов [19–22].

Прочность оболочки вируса зависит не только от содержания холестерина в липидной мембране, но и от строения матричного белка М1, выстилающего внутреннюю часть двуслойной липидной мембраны вируса [23, 24]. С этим белком связаны цитоплазматические хвосты гликопротеинов, находящихся на поверхности [21]. Вирусы гриппа, культивированные на куриных эмбрионах, часто содержат структурные дефекты. В работе [25] методом криоэлектронной микроскопии было показано, что матрикс М1 может отслаиваться от липидной мембраны. В работах [26–28] обнаружено, что некоторые вирионы (вирусы гриппа Х-31 А/Aichi/68 (H3N2)), культивированные на куриных эмбрионах, вообще не содержат белок М1, но сохраняют гликопротеины на поверхности. Количество таких вирионов может достигать до 10%. В случае вирусов, культивированных на клетках МДСК, такие структурные дефекты не наблюдались. Поэтому можно ожидать, что действие ГПК на вирусы, культивированные в разных средах, могут различаться.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

*Вирусы.* Вирусы штаммов гриппа А/Aichi/1/68 (H3N2), гриппа А/California/07/09 (H1N1) pdm09 и клетки МДСК получены из Государственной Коллекции вирусов и Коллекции клеточных культур при ФГБУ “НИЦЭМ им. Н.Ф. Гамалеи” Минздрава России.

*Гетерополикислоты.* Для исследования взяты гетерополикислоты Кеггина  $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  производства фирмы “Biochem” (Франция) и содержащие ванадий ГПК  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ ,  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ ,  $H_4PW_{11}VO_{40}$ , синтезированные в Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси.

### Методы

Методом электронной микроскопии изучено деструктивное действие ГПК на оболочку вирусов, культивированных на куриных эмбрионах, и на оболочку вирусов, культивированных на клетках МДСК.

1. Культивирование вирусов А/Aichi/1/68 (H3N2) проводили в аллантоисной полости 9–10-дневных куриных эмбрионов в течение 48 ч при 36°C. Исследование влияния ГПК на структуру вирионов гриппа проводили методом негативного контрастирования суспензии вируса. Содержащую вирусы гриппа суспензию в концентрации 5.5 lg TCID<sub>50</sub> в 1 мл смешивали с водным раствором ГПК. Кислотность среды pH после добавления ГПК составляла 6.5. Смесь инкубировали в течение 1 ч при температуре 25°C. Суспензию ви-

русных частиц, обработанную образцами ГПК, наносили на гальваническую сетку с формваровой подложкой, высушивали и контрастировали 1%-ным водным раствором уранилацетата. Образцы изучали в трансмиссионном электронном микроскопе JEOL 100XS. Подготовку образцов, содержащих частицы вирусов A/California/07/09 (H1N1) pdm09, проводили аналогичным методом.

2. Влияние ГПК на структуру вируса гриппа A/California/07/09 (H1N1) pdm09 в культуре клеток МДСК, зараженной вирусом гриппа А, исследовали методом ультратонких срезов. Клетки МДСК культивировали в 24-луночных планшетах в питательной среде Игла MEM с двойным набором аминокислот с добавлением трипсина в концентрации 2 мкг/мл. Спустя 24 ч вносили 100 мкл среды с ГПК в конечной концентрации 100 мкМ, инкубировали в течение 2 ч при температуре 37°C и инфицировали вирусом гриппа A/California/07/09 (H1N1) pdm09 в дозе 0.1 TCID<sub>50</sub> на клетку. После чего в течение 24 ч клетки культивировали в условиях CO<sub>2</sub>-термостата при 37°C. Затем суспензию клеток центрифугировали и полученный осадок фиксировали в 2.5%-ном растворе глутаральдегида в 0.15 М фосфатном буфере. Электронно-микроскопическое изучение влияния ГПК на структуру вируса гриппа A/California/07/09 (H1N1) в культуре клеток МДСК проводили методом ультратонких срезов с использованием общепринятой методики фиксирования, обезвоживания, пропитки и заливки материала в эпоновую смесь. Контрастирование ультратонких срезов осуществляли 5%-ным раствором урацилацетата и цитратом свинца. Изображения образцов получали с использованием электронного микроскопа JEOL 100XS фирмы "JEOL" (Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Вирусы гриппа A/Aichi/1/68 (H3N2), культивированные на куриных эмбрионах, подвергались воздействию ГПК со структурой H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. На рис. 1а приведено контрольное изображение этих вирусов. Полноценные вирусы (отмечены стрелкой) имеют сферическую форму. Наиболее крупные вирусные частицы слегка деформированы. Эти результаты соответствуют изображениям вирионов (H3N2), полученных методом криоэлектронной микроскопии в [25, 28]. Действие ГПК на вирусы A/Aichi/1/68 (H3N2) приводило к появлению большого числа частиц вирусов с поврежденной оболочкой. В качестве примера приведено изображение вирусов после воздействия гетерополикислот H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (рис. 1б). Можно выделить две группы вирусных частиц с дефектами в оболочке: частицы, сохранившие сферическую форму, но частично утратившие гликопротеины (рис. 1в), и частицы, имеющие дефекты оболочки, похожие

на глубокие вмятины, и остатки гликопротеинов (рис. 1з). Такие же изменения имели оболочки вирусов A/Aichi/1/68 (H3N2) после действия гетерополикислот H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

Исследование действия ГПК, содержащих атомы ванадия, проводили на вирусах гриппа A/California/07/09 (H1N1). Для того чтобы изучить действие ГПК на оболочку вирусов с различающимся липидным составом, были проведены исследования с вирусами A/California/07/09 (H1N1) pdm09, культивированными на куриных эмбрионах и на клетках МДСК. На рис. 2а приведено контрольное изображение вирусов A/California/07/09 H1N1, культивированных на куриных эмбрионах. Здесь наблюдаются вирионы, имеющие сферическую форму, вытянутые частицы вирусов и частицы, имеющие дефекты структуры. Оболочки вирусов содержат гликопротеины.

Как видно из рис. 2б, действие H<sub>5</sub>PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>O<sub>40</sub> на вирусы гриппа A/California/07/09 (H1N1) pdm09 привело к появлению большой группы частиц с оболочками, лишенными гликопротеинов, потерявшими сферическую форму и имеющими продольные деформации. Одновременно с этими, структурно-дефектными частицами, на рис. 2б наблюдаются отдельные вирионы, сохранившие свою сферическую форму и гликопротеины на поверхности оболочки (обозначены стрелками). Эти частицы можно считать полноценными. Такое же действие оказывают другие ГПК, содержащие атомы ванадия. Потеря формы и образование продольных деформаций оболочки вирусов, наблюдаемые на рис. 2б, отличаются от дефектов частиц вирусов A/Aichi/1/68, показанных на рис. 1б. Из рис. 2б видно, что действие ГПК, содержащих атомы ванадия, на вирусы гриппа A/California/07/09 (H1N1) pdm09, культивированные на куриных эмбрионах, приводит к деструкции оболочки большей части вирусов. В контрольных экспериментах вирионы, культивированные на куриных эмбрионах, чаще всего имеют сферическую форму, но также наблюдаются вытянутые вирусы (рис. 2а) и вирусы с формой, отличной от сферической [25–28]. После воздействия ГПК сохранившими гликопротеины остаются только частицы вирусов, имеющие сферическую форму. Поскольку на полученных в данной работе изображениях не наблюдаются полноценные частицы, имеющие структурные дефекты или отличающуюся от сферической форму, то можно сделать вывод, что такие частицы вирусов разрушаются в первую очередь.

Результаты электронно-микроскопического исследования действия ГПК, содержащих атомы ванадия (H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>, H<sub>5</sub>PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>O<sub>40</sub> и H<sub>4</sub>PW<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>), на вирусы гриппа A/California/07/09 (H1N1) pdm09, культивированные на клетках МДСК, значительно отличались от результатов, полученных для вирусов, культивированных на куриных

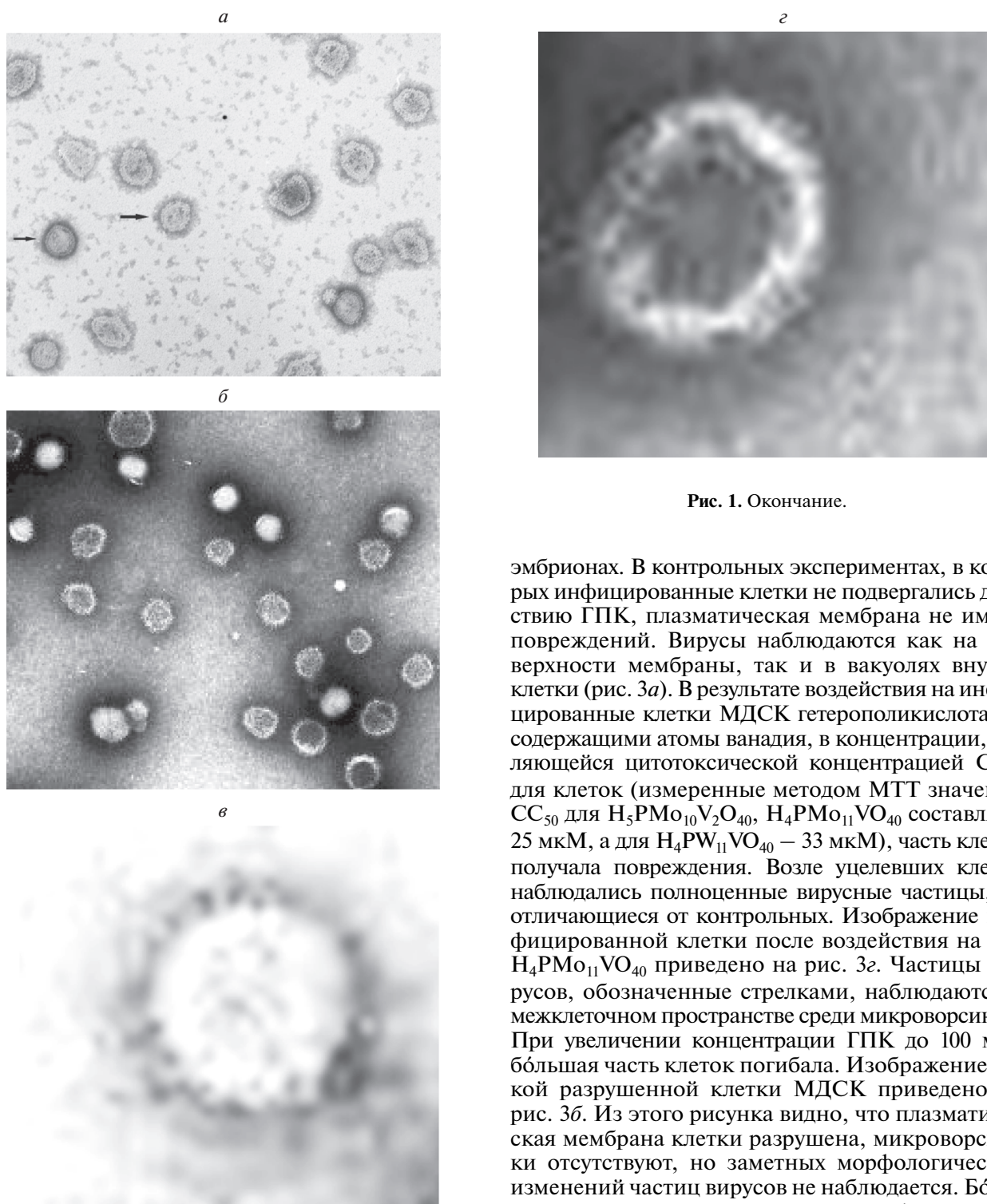
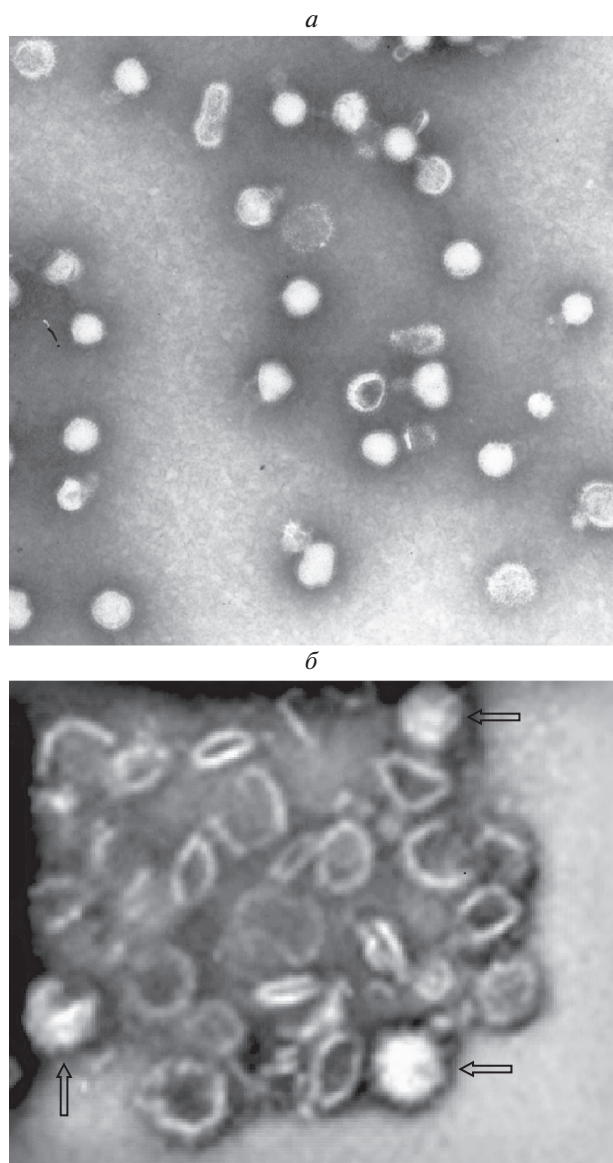


Рис. 1. Окончание.

**Рис. 1.** *a* – Контрольное изображение частиц вирусов гриппа А/Aichi/2/68 (H3N2), культивируемых на куриных эмбрионах (стрелками указаны полноценные вирионы); *б* – изображение частиц тех же вирусов после воздействия на них  $H_4SiW_{12}O_{40}$  (100 мкМ); *в* – вирус, частично сохранивший гликопротеины; *г* – вирус с деформированной оболочкой, сохранивший отдельные гликопротеины.

эмбрионах. В контрольных экспериментах, в которых инфицированные клетки не подвергались действию ГПК, плазматическая мембрана не имела повреждений. Вирусы наблюдаются как на поверхности мембраны, так и в вакуолях внутри клетки (рис. 3а). В результате воздействия на инфицированные клетки МДСК гетерополиоксидом, содержащими атомы ванадия, в концентрации, являющейся цитотоксической концентрацией  $CC_{50}$  для клеток (измеренные методом МТТ значения  $CC_{50}$  для  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ ,  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  составляли 25 мкМ, а для  $H_4PW_{11}VO_{40}$  – 33 мкМ), часть клеток получала повреждения. Возле уцелевших клеток наблюдались полноценные вирусные частицы, не отличающиеся от контрольных. Изображение инфицированной клетки после воздействия на нее  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  приведено на рис. 3г. Частицы вирусов, обозначенные стрелками, наблюдаются в межклеточном пространстве среди микроворсинок. При увеличении концентрации ГПК до 100 мкМ большая часть клеток погибала. Изображение такой разрушенной клетки МДСК приведено на рис. 3б. Из этого рисунка видно, что плазматическая мембрана клетки разрушена, микроворсинки отсутствуют, но заметных морфологических изменений частиц вирусов не наблюдается. Большая часть вирусных частиц имеют сферическую форму и различимую структуру гликопротеинов. Действие ГПК на оболочку проявилось в виде разупорядочивания гликопротеинов на поверхности оболочки небольшого числа вирусов и в появлении участков поверхности, где наблюдается частичное отсутствие гликопротеинов (рис. 3в). Это сильно отличает вирусы, культивируемые на клетках МДСК и подвергнутые действию ГПК, от

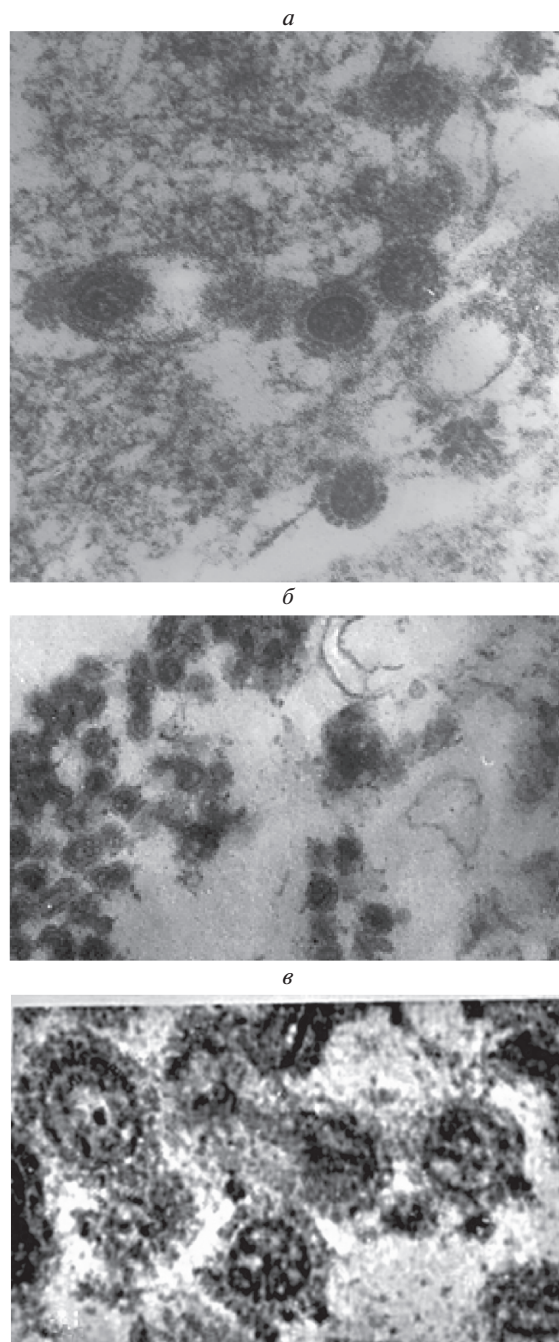


**Рис. 2.** *a* – Контрольное изображение частиц вирусов гриппа A/California/07/09 (H1N1) pdm09, культивированных на куриных эмбрионах; *б* – изображение частиц вирусов гриппа A/California/07/09 (H1N1) pdm09 после воздействия  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$  (100 мкМ).

вирусов, культивированных на куриных эмбрионах. Примерно такая же картина наблюдается при воздействии других ГПК:  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$  и  $H_4PW_{11}VO_{40}$ , на вирусы гриппа A/California/07/09 (H1N1) pdm09. Наблюдалась деструкция клеток МДСК, но бо́льшая часть частиц вирусов сохранили сферическую форму.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных результатов следует, что действие ГПК на оболочку вирусов, культивирован-



**Рис. 3.** *a* – Контрольное изображение частиц вирусов гриппа A/California/07/09 (H1N1) pdm09, культивированных на клетках МДСК. Частицы вирусов на поверхности клетки и внутри вакуоли. *б* – Изображение клетки с разрушенной мембраной и частиц вирусов гриппа A/California/07/09 (H1N1) pdm09, подвергнутых воздействию  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  (100 мкМ). *в* – Увеличенный фрагмент, на котором наблюдаются вирусные частицы, на поверхности которых частично отсутствуют гликопротеины. *г* – Изображение вирусов гриппа A/California/07/09 (H1N1) pdm09, культивированных на культуре клеток МДСК и подвергнутых воздействию  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  (25 мкМ). Мембрана клетки не разрушена, около поверхности наблюдаются микроворсинки. Частицы вирусов (обозначены стрелками) не имеют заметных дефектов.

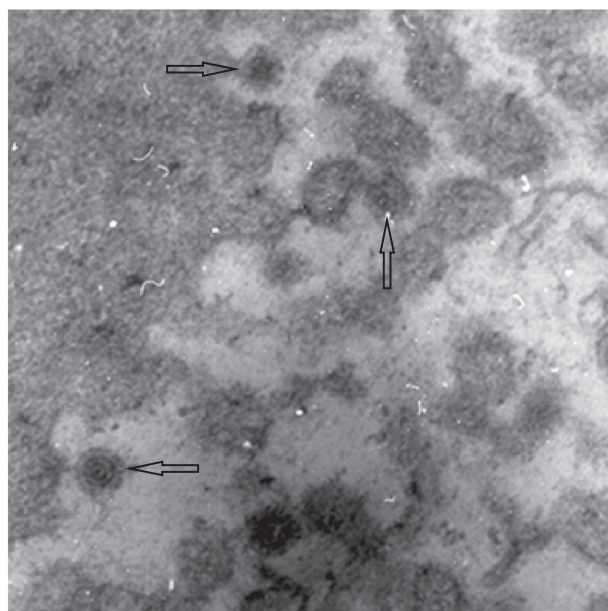


Рис. 3. Окончание.

ных на куриных эмбрионах, заметно отличается от их действия на вирусы, культивируемые на клетках МДСК. Среди вирусов, культивируемых на куриных эмбрионах, в первую очередь деструкции подвергаются те вирусы, которые имеют крупные размеры и несферическую форму. Как следует из данных работы [28], крупные и несферические частицы чаще всего имеют внутренние дефекты, такие как отсутствие матрикса М1, или толщину меньше нормальной. Хорошо известно, что к разрушению матрикса вирусов, культивируемых на куриных эмбрионах, ведет повышение кислотности среды. Как было отмечено в работах [26, 27], при нормальной кислотности до 10% вирионов Х-31 A/Aichi/68 (H3N2), культивируемых на куриных эмбрионах, не содержат белок М1 в оболочке. При увеличении кислотности (до рН = 4.9) в течение 5 мин количество вирионов, не содержащих М1, увеличивается до 50%. Авторы объясняют это растворением матрикса М1 при проникновении протонов через канал М2. Это сказывалось на прочности закрепления гликопротеинов в оболочке. Гликопротеины переставали иметь вертикальное положение и могли смещаться. Также частицы вирусов с частично разрушенным матриксом М1 могут иметь участки поверхности без гликопротеинов [27].

Изображение, приведенное на рис. 1б, очень похоже на изображение частиц вирусов, подвергшихся изменениям в результате проникновения внутрь протонов. Но результаты наших экспериментов (кислотность среды после добавления ГПК рН ~ 6.5) трудно объяснить увеличением

кислотности среды. Можно предположить другой механизм разрушения оболочки вируса. Известно, что снижение холестерина может приводить к образованию дефектов оболочки вирусов, таких как поры, что было обнаружено в экспериментах по определению действия на нее детергента, такого как метил- $\beta$ -циклодекстрин. Образование пор приводило к проникновению красителя в частицы вирусов и регистрировалось методами электронной микроскопии. Это наблюдалось в случае различных вирусов, например вируса гриппа (A/WSN/33 H1N1) [29] и вирусов HIV-1 и SIV [30]. Изображения вирусов после воздействия на них метил- $\beta$ -циклодекстрина, приведенные в этих работах, соответствуют изображению, приведенному на рис. 1г.

В работе [31] методом масс-спектрометрии было обнаружено, что действие гетерополианионов на плазматическую мембрану клеток фибробластов эмбриона человека приводит к снижению содержания холестерина и сфингомалеина. Возможно, что и на оболочку вирусов ГПК действуют также. Это, как и в случае действия метил- $\beta$ -циклодекстрина, может приводить к образованию пор. Нужно отметить, что экстракция связующих липидов, таких как холестерин, не является единственным механизмом разрушения оболочки вируса гетерополикислотами. Известен механизм действия гетерополианионов на липидную мембрану, состоящую из фосфолипидов [32–34]. Было обнаружено, что гетерополианионы электростатически связываются с фосфолипидами мембраны, например фосфатидихолином [32], имеющим положительно заряженную холиновую группу, образуя комплексы. Распадаясь, эти комплексы оставляют в мембране поры. При увеличении концентрации ПОМ происходит быстрое разрушение мембраны.

В случае действия токсичных ГПК, содержащих атомы ванадия, вероятно, происходит не только образование пор, но и разрушение матрикса М1. Это видно на примере действия  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$  на вирусы гриппа A/California/07/09 (H1N1) pdm09, приводящего к появлению частиц с оболочками, потерявшими сферическую форму и имеющими продольные деформации (рис. 2б). Прочность связи в электростатическом комплексе определяется его зарядом и размерами. Поскольку гетерополианионы, содержащие атомы ванадия, обладают более высоким зарядом по сравнению с гетерополианионами, не имеющими эти атомы, то, возможно, этим объясняется их высокая эффективность при деструкции оболочки вирусов. Формирующиеся в результате действия гетерополианионов поры являются каналами проникновения протонов через липидную оболочку, что должно приводить к разрушению матрикса М1. Вероятно, эти механизмы ответственны за значительные разрушения оболочки вирусов гриппа A/California/07/09 (H1N1)

pdm09 в результате действия гетерополикислоты  $H_5PMo_{10}V_2O_4$  (рис. 2б).

Одним из сложных вопросов, требующих дальнейших исследований, является вопрос об избирательности действия ГПК на различные штаммы вирусов [9, 12, 14]. Известно, что ПОМ могут ингибировать различные стадии инфицирования клеток. Механизм их действия изучен недостаточно. По результатам данной работы можно предположить, что при достаточно больших концентрациях ГПК (100 мкм и выше) будет осуществляться травление оболочек вирусов, скорость которого будет определяться различиями в липидном составе оболочек различных штаммов гриппа, даже культивированных в одних условиях. То, что такие различия могут быть значительными, показано в работе [35], на примере трех различных штаммов вирусов гриппа, культивированных в одинаковых условиях на куриных эмбрионах, но имеющих заметно различающиеся содержания основных фосфолипидов, таких как фосфатидилэтаноламин и фосфатидилхолин. Скорость травления этих оболочек гетерополианионами должна, соответственно, различаться и зависеть также от физико-химических свойств гетерополианионов.

Таким образом, мы полагаем, что при физиологических значениях pH деструктивное действие ГПК на оболочку вирусов осуществляется за счет деструкции липидного слоя в результате воздействия гетерополианионов. Это вызывает образование пор и деструкцию матрикса М1 при проникновении протонов сквозь липидную оболочку. В случае достаточно высокой кислотности среды следует ожидать проникновения протонов внутрь вируса не только сквозь образовавшиеся поры, но и через канал М2.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты электронно-микроскопических исследований деструкции оболочки вирусов гриппа, приведенные в данной работе, дают основания предположить, что стабильность оболочки к действию гетерополианионов со структурой Кеггина определяется распределением и содержанием холестерина и структурой матричного белка М1. Предложен механизм деструкции оболочки, основанный на экстракции связующих липидов, таких как холестерин, и травлении липидной оболочки, приводящем к образованию пор. Через эти поры протоны могут проникать в вирусы и растворять матрикс М1.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными электрическими и магнитными свойствами”

№ 0082-2018-0003 (регистрационный номер АААА-А18-118012390045-2) и при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-54-00004 Бел\_а) и Белорусского фонда фундаментальных исследований (договор № X18P-110).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pope M.T.* Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
2. *Далидчик Ф.И., Балашов Е.М., Буданов Б.А. и др.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 11. С. 21.
3. *Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A. et al.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 327.
4. *Bijelic A., Aureliano M., Rompel A.* // Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 2019. V. 58. № 10. P. 2980.
5. *Shigeta S.* // Antivir. Chem. Chemother. 1998. V. 9. № 2. P. 93.
6. *Ikeda S., Neyts J., Yamamoto N. et al.* // Antivir. Chem. Chemother. 1993. V. 4. № 5. P. 253.
7. *Shigeta S., Mori S., Watanabe J. et al.* // Ibid. 1995. V. 6. № 2. P. 114.
8. *Shigeta S., Mori S., Watanabe J. et al.* // Ibid. 1996. V. 7. № 6. P. 346.
9. *Shigeta S., Mori S., Yamase T. et al.* // Biomed. Pharmacother. 2006. V. 60. № 5. P. 211.
10. *Васильев Р.Ф., Кънчева В.Д., Наумов В.В. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 36.
11. *Qi Y., Xiang Y., Wang J. et al.* // Antivir. Res. 2013. V. 100. № 2. P. 392.
12. *Лопатина О.А., Исаева Е.А., Суетина И.А. и др.* // Наноматериалы и наноструктуры. 2016. Т. 7. № 1. С. 36.
13. *Лопатина О.А., Суетина И.А., Мезенцева М.В. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 52.
14. *Shigeta S., Mori S., Kodama E. et al.* // Antivir. Res. 2003. V. 58. P. 265.
15. *Yamase T.* // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 4773.
16. *Kates M., Allison A.C., Tyrell D.A.J. et al.* // Cold Spring Harb Symp. Quant. Biol. 1962. V. 27. P. 293.
17. *Gerl M.-J., Sampaio J. L., Urban S. et al.* // J. Cell Biol. 2012. V. 196. № 2. P. 213.
18. *Hu B., Hofer C.T., Thiele C. et al.* // J. Virol. 2019. V. 93. № 15. P. e00555-19.
19. *Verma D.K., Gupta D., Kumar L.S.* // Viruses. 2018. V. 10. № 11. P. 650.
20. *Barman S., Nayak D.P.* // J. Virol. 2007. V. 81. № 22. P. 12169.
21. *Takahashi T., Suzuki T.* // Biochem. Res. Intern. 2011. V. 2011. Article ID 245090. P. 1.
22. *Sun X., Whittaker G.R.* // J. Virol. 2003. V. 77. № 23. P. 12543.
23. *Li S., Eghiaian F., Sieben C. et al.* // Biophys. J. 2011. V. 100. № 3. P. 637.
24. *Sha B., Luo M.* // Nat. Struct. Biol. 1997. V. 4. P. 239.
25. *Harris A., Cardone G., Winkler D.C. et al.* // Proc. Natl Acad. Sci. USA. 2006. V. 103. № 50. P. 19123.

26. Fontana J., Cardone G., Heymann J.B. et al. // J. Virol. 2012. V. 86. № 6. P. 2919.
27. Fontana J., Steven A.C. // J. Virol. 2013. V. 87. № 10. P. 5621.
28. Chen Q., Huang X., Wei R. et al. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2019. V. 516. № 1. P. 57.
29. Barman S., Nayak D.P. // J. Virol. 2012. V. 81. № 2. P. 12169.
30. Graham D.R.M., Chertova E., Hilburn J.M. et al. // J. Virol. 2003. V. 77. № 15. P. 8237.
31. Ковалевский С.А., Гулин А.А., Лопатина О.А. и др. // Рос. нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 9–10. С. 77.
32. Kobayashi D., Ouchi Y., Sadakane M. et al. // Chem. Lett. 2017. V. 46. P. 533.
33. Nabika H., Inomata Y., Itoh E. et al. // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 21271.
34. Nabika H., Sakamoto A., Tero R. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 15640.
35. Ivanova I P.T., Myers D.S., Milne S.B. et al. // ACS Infect. Dis. 2015. V. 11. № 1(9). P. 399.

МИГРАЦИЯ 4-ГЕКСИЛРЕЗОРЦИНА ЧЕРЕЗ КЛЕТОЧНЫЕ  
МЕМБРАНЫ *ESCHERICHIA COLI*

© 2021 г. Э. В. Терешкин<sup>1\*</sup>, Н. Г. Лойко<sup>1, 2</sup>, К. Б. Терешкина<sup>1</sup>, Ю. Ф. Крупянский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр “Фундаментальные основы биотехнологии”  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: ramm@mail.ru

Поступила в редакцию 22.04.2021;  
после доработки 11.05.2021;  
принята в печать 20.05.2021

В работе продемонстрировано действие фенольного липида 4-гексилрезорцина (4ГР) на грамотрицательные бактерии *Escherichia coli* K12, приводящее к цитодифференцировке и влияющее на морфологию и жизнеспособность клеток. Показано, что эффект действия 4ГР на клетки является дозозависимым и развивается во времени. Методами молекулярной динамики в полноатомном приближении исследована диффузия 4ГР через внешнюю и внутреннюю мембраны *E. coli*. Методами управляемой молекулярной динамики и зонтичной выборки изучен процесс транспорта 4ГР через липидный бислой и канал белка порина. Показано, что 4ГР оказывает влияние на плотность мембран. Он свободно проникает внутрь бислоя, располагаясь параллельно молекулам липидов в области соединения гидрофильных полярных головок и гидрофобных хвостов. Диффузия 4ГР внутрь клетки с большей вероятностью происходит непосредственно через липидный бислой, а не канал порина: 4ГР и его кластеры могут связываться с петлей L6 порина, переводя канал в закрытое состояние.

**Ключевые слова:** молекулярное моделирование, метод зонтичной выборки, 4-гексилрезорцин, мембрана грамотрицательных бактерий, порин, *Escherichia coli*.

**DOI:** 10.31857/S0207401X21110091

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Важным адаптивным свойством всех микроорганизмов является формирование покоящихся форм, помогающих им выживать в неблагоприятных (стрессовых) условиях [1]. Стратегии адаптации направлены на защиту генетического материала клетки (ДНК). Формирование покоящихся форм мешает разработке эффективных антимикробных препаратов, так как после перехода в покоящееся состояние микроорганизмы становятся устойчивыми к действию антибиотиков и дезинфицирующих средств [2, 3]. Знание закономерностей формирования адаптивных механизмов позволит эффективно влиять не только на лечение инфекционных заболеваний [4], но и управлять метаболической активностью клеток в производственных микробиологических процессах.

Наиболее изученным к настоящему времени является стресс голодания [1]. Структурным адаптивным ответом на стресс голодания является образование упорядоченных конденсированных внутриклеточных структур ДНК в нуклеоиде покоящихся бактерий (подробнее см. [5, 6]).

Ранее было показано, что в процессе формирования покоящихся бактериальных клеток участвуют аутоиндукторы анабиоза, по химической структуре относящиеся к фенольным липидам, производным алкилрезорцинов (АР) [1, 7, 8]. Механизмы действия аутоиндукторов анабиоза связаны с их способностью к комплексообразованию с мембранными липидами и клеточными биополимерами [9–13]. Алкилрезорцины изменяют структурное состояние и функциональную активность мембран, снижают активность ферментов электрон-транспортной цепи, повышают в клетках уровень ионов кальция и уменьшают уровень кальция [14]. При повышении уровня аутоиндукторов анабиоза в клетках наблюдаются дегидратация клеточного протопласта, а также изменение каталитической активности ферментных белков и топологии ДНК [6, 9–12].

Аналоги микробных аутоиндукторов анабиоза, в частности 4-гексилрезорцин (4ГР), также способны приводить к цитодифференцировке бактерий [15]. Действие 4ГР является видонеспецифичным [7, 15]. Повышение его концентрации в развивающейся бактериальной культуре до уровня  $10^{-4}$  М приводит



к остановке деления клеток и переходу их в стационарную фазу. Дальнейший рост концентрации индуцирует переход части клеток популяции в анабиотическое покоящееся состояние. При сверхповерховых концентрациях ( $>5 \cdot 10^{-4}$  М) действие 4ГР вызывает полную потерю жизнеспособности бактерий и образование так называемых мумифицированных клеток [16].

Несмотря на то, что механизмы действия 4ГР на бактериальные клетки изучаются в течение длительного времени, многие вопросы остаются открытыми. В частности, вызывает интерес молекулярный механизм проникновения 4ГР в клетку грамотрицательных бактерий, имеющих в качестве барьера внешнюю мембрану, периплазматическое пространство, содержащее пептидогликан, и внутреннюю мембрану [17]. Существует большое количество работ по структурным особенностям и проницаемости клеточных покровов грамотрицательных бактерий [18–20]. Можно предположить, что пути проникновения 4ГР через мембрану во многом сходны с проникновением антибиотиков и могут осуществляться двумя основными путями: с помощью свободной диффузии через бислой [21] или с использованием каналов белка порина [21, 22] во внешней мембране, которые обеспечивают прохождение небольших гидрофильных молекул в клетку, таких как сахара, аминокислоты, витамины, металлы и некоторые антибиотики.

Использование методов молекулярной динамики [23], позволяющих получить представление о поведении реальной физической системы или процесса, может служить инструментом в исследовании молекулярных механизмов указанных процессов. Методы молекулярной динамики направлены на исследование структурных, динамических и термодинамических свойств молекулярной системы. Многие свойства системы могут быть определены экспериментально, так что ее моделирование может дать объяснение получаемым экспериментальным данным [10–12, 24, 25]. Важным преимуществом метода молекулярной динамики является то, что можно также наблюдать динамическое поведение систем, недоступное для экспериментального изучения [26–28]. Также возможно проводить исследования при изменении физико-химических параметров и состава систем. Таким образом, метод молекулярной динамики может дать ответы на многие вопросы миграции 4ГР через внешнюю и внутреннюю мембраны клеток грамотрицательных бактерий.

Целью данной работы стало исследование молекулярных механизмов и свободной энергии миграции 4ГР через мембраны *E. coli* методами классической и управляемой молекулярной динамики и зонтичной выборки. В задачи работы входило изучение диффузии 4ГР через внешнюю и внутреннюю мембраны *E. coli* для определения

возможных путей проникновения 4ГР в клетку: через липидный бислой или канал белка порина во внешней мембране.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### 2.1. Микробиологические исследования

Объектом исследования являлись грамотрицательные бактерии *E. coli* штамма K12 из коллекции ФИЦ “Фундаментальные основы биотехнологии” РАН. Бактерии выращивали на среде LB по Миллеру следующего состава (г/л): дрожжевой автолизат – 10.0; пептон – 5.0; NaCl – 5.0; pH среды – 7.0. Культивирование осуществляли в колбах объемом 250 мл с 50 мл питательной среды при перемешивании (160 об/мин) и температуре 28°C в течение заданного времени. Инокулят – культуру начала стационарной фазы роста (ночная культура) – вносили в количестве 0.5 мл на 50 мл среды (1%), что обеспечивало начальную оптическую плотность (ОП), равную 0.2 ( $\lambda = 450$  нм, длина оптического пути  $l = 10$  мм; спектрофотометр Jenway, модель 7315, Великобритания).

Для изучения влияния 4ГР на бактериальные клетки спиртовые (1% этанола) растворы препарата вносили в культуры *E. coli* предстационарной фазы роста до конечных концентраций  $10^{-3}$ ;  $2 \cdot 10^{-4}$ ;  $10^{-4}$ ;  $10^{-5}$ ;  $10^{-6}$  М и инкубировали при температуре 23°C в течение 1 мес, периодически исследуя жизнеспособность клеток.

Жизнеспособность клеток определяли по числу колониеобразующих единиц (КОЕ) при высеве клеточных суспензий из соответствующих разведений на агаризованную среду LA следующего состава (г/л): дрожжевой автолизат – 10.0; пептон – 5.0; NaCl – 5.0; агар-агар – 3.0, pH среды – 7.0.

Микроскопические наблюдения проводили с использованием микроскопа “ZEISS Axio Imager M2” (Германия) с фазово-контрастным устройством.

### 2.2. Сборка компьютерных моделей мембран

Полноатомные модели были созданы для обеих мембран *E. coli* – внутренней и внешней. Для сравнительного изучения во внешнюю мембрану встраивались тримеры белка порина. Все мембраны были периодическими, чтобы избежать краевых эффектов из-за экспонированных наружу гидрофобных липидных хвостов.

#### 2.2.1. Внутренняя мембрана

Оба слоя внутренней мембраны были смоделированы как смешанные слои, состоящие из 75% 1-пальмитоил-2-олеоил-sn-глицеро-3-фосфоэтаноламина (ПОФЭ) и 25% 1-пальмитоил-2-олеоил-sn-глицерин-3-фосфоглицерина (ПОФГ). Модель внутренней мембраны содержала 126 молекул

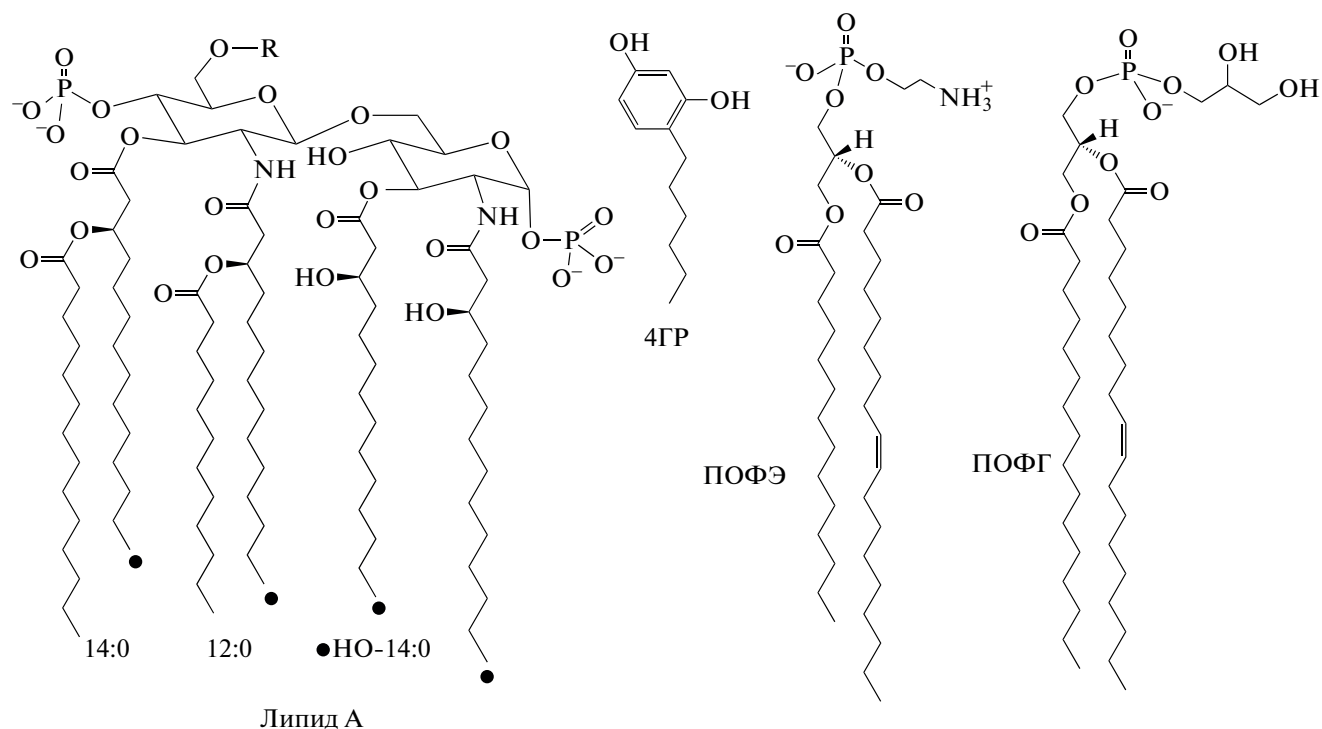


Рис. 1. Структура молекул липида А, 4ГР, ПОФЭ и ПОФГ.

ПОФЭ и 42 молекулы ПОФГ. Таким образом, в каждом слое содержалось по 84 липида. Полная система состояла из 50 тыс. атомов, включая воду. Концентрации ионов были приближены к физиологическим показателям в клетке *E. coli* [29]:  $220 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{Na}^+$ ,  $40 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{K}^+$ ,  $120 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{Cl}^-$ . Увеличенное количество ионов натрия по сравнению с хлором необходимо для нейтрализации отрицательного заряда системы. В ячейку было добавлено 20 молекул 4ГР. Площадь бислоя —  $7 \text{ нм} \times 7 \text{ нм}$ , высота расчетной ячейки —  $8.5 \text{ нм}$ . Для сборки мембран был использован пакет для комплексного биологического моделирования мембран CHARMM-GUI [30].

### 2.2.2. Внешняя мембрана и порин

Модель внешней мембраны была построена как асимметричная. Внутренний бислой внешней мембраны смоделирован идентично слоям внутренней мембраны и содержал 75% ПОФЭ и 25% ПОФГ. Внешний бислой внешней мембраны состоял из 100% липополисахаридов. Все липополисахариды имели одинаковую структуру, соответствующую одной из модификаций, характерной для *E. coli*. Липополисахарид включал в себя липид А (рис. 1), центральный олигосахарид и пять повторяющихся О-антигенов типа О1В [31]. Каждая из двух фосфатных групп липида А имела

заряд  $q^{2-}$ . Все углеводородные остатки были насыщены, их структура также приведена на рис. 1.

Для моделирования каналов в мембраны в процессе сборки встраивался тримерный интегральный белок порин OmpF (PDB ID: 1OPF) [32]. Также была собрана система, не содержащая порин (далее — в скобках указано количество молекул для системы без порина). Внешний слой содержал 96 (119) молекул липополисахаридов. Каждая молекула липополисахарида состояла из 1110 атомов. Внутренний слой содержал 236 (285) молекул ПОФЭ и 79 (95) молекул ПОФГ. Таким образом, соотношение числа молекул фосфолипидов к липополисахаридам составило 3.28. Полная система состояла из 420.2 тыс. атомов и содержала 404 (369) иона  $\text{Na}^+$ , 64(79) —  $\text{Ca}^{2+}$ , 368 (456) —  $\text{Mg}^{2+}$ , 193 (154) —  $\text{Cl}^-$ , 110 молекул 4ГР. Площадь бислоя —  $15 \text{ нм} \times 15 \text{ нм}$ , высота расчетной ячейки —  $19.4 \text{ нм}$ .

Такой состав липидов и их соотношения во внутренней и внешней мембранах позволяют создать простейшие модели ровных участков (не изгибов, где еще обязательно содержится кардиолипин) бактериальных мембран, которые хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [33]. Структура липополисахаридов отличается у разных серотипов *E. coli*, на данный момент известно 188 разных типов О-антигенов. Несмотря на то, что штамм К12 не продуцирует О-антигены [34], они были добавлены в модель

внешней мембраны для исследования молекулярных механизмов их взаимодействия с 4ГР.

### 2.2.3. Молекулы 4-гексилрезорцина

Для определения структурных и энергетических характеристик молекулы 4ГР (рис. 1) были проведены *ab initio* расчеты с использованием универсального пакета квантовохимических программ FIREFLY [35]. Основные расчеты проводили неограниченным методом Хартри–Фока. Для аппроксимации электростатического потенциала с целью нахождения парциальных атомных зарядов использовали расширенный базисный набор, содержащий поляризационные и диффузные функции, 6-311++G(*d,p*), и алгоритм поиска электростатического потенциала GEODESIC [36]. Далее проводили процедуру усреднения зарядов для симметричных атомов и их параметризацию для молекулярно-динамического силового поля AMBER99–PARMBSC1 [37].

Количество молекул в расчетных ячейках определялось как среднее количество молекул 4ГР, приходящееся на единицу площади мембран в экспериментальной системе. Средние диаметр и длина клетки *E. coli* предстационарной фазы роста были равны 1.5 и 3–3.5 мкм соответственно. Если аппроксимировать форму клетки как цилиндр, ограниченный двумя полусферами радиуса  $r = 0.75$  мкм, то площадь мембраны составит 14–16.5 мкм<sup>2</sup>. С учетом количества клеток *E. coli* и концентрации 4ГР получено 13.3 молекулы 4ГР на 1 нм<sup>2</sup> мембраны в случае концентрации 4ГР в растворе, равной 10<sup>-3</sup> М и его полной адсорбции на клетках.

Таким образом, экспериментальными концентрациям 10<sup>-3</sup>; 2 · 10<sup>-4</sup>; 10<sup>-4</sup>; 10<sup>-5</sup>; 10<sup>-6</sup> М соответствуют 2250 (660); 450 (130); 225 (66); 23 (7); 3 (1) молекулы 4ГР в расчетной ячейке внешней (в скобках – внутренней) мембраны соответственно. На основании наших предыдущих расчетов биосистем с АР [12] при высоких концентрациях 4ГР можно было ожидать образования массивных комплексов между молекулами 4ГР и липидами, которые могут полностью изменить свойства систем. Низкие концентрации, напротив, не производят видимого эффекта. Поэтому для расчетов были выбраны средние концентрации 4ГР, которые, как предполагалось, позволяют наблюдать миграцию молекул в бислоях, но не приведут к их разрушению.

Количество молекул в расчетах выбрано следующим образом: 110 молекул 4ГР в расчетной ячейке модели внешней мембраны соответствовали концентрации 75 · 10<sup>-3</sup> М в расчетной ячейке и эффективной концентрации 4.8 · 10<sup>-5</sup> М в экспериментальной системе. Для модели внутренней мембраны была взята меньшая концентрация 4ГР с учетом не полного проникновения 4ГР через

внешнюю мембрану. В системе, содержащей 20 молекул 4ГР, концентрация в ячейке составляла 44 · 10<sup>-3</sup> М, что соответствовало 3 · 10<sup>-5</sup> М эффективной концентрации в экспериментальной системе.

## 2.3. Молекулярное моделирование

### 2.3.1. Молекулярная динамика мембран

Молекулярная динамика полученных систем изучалась в программном комплексе Gromacs 2018 [38]. Расчеты проводили в периодических ячейках указанных выше размеров. Силовое поле AMBER99–PARMBSC1 было дополнено параметрами липидов и липополисахаридов [39, 40] и 4ГР. Использована модель воды SPC/E. Постоянная температура в 310 К поддерживалась с помощью стохастического (ланжевенковского) термостата (см. ниже уравнение (1)) с постоянной трения 0.5 пс<sup>-1</sup>. Давление поддерживалось с помощью баростата Парринелло–Рамана полуизотропным способом: в направлениях *x* и *y* независимо от направления *z*. Во всех направлениях величина давления составляла 1 атм, постоянная времени – 2 пс. Взаимодействия связанных атомов и ближние взаимодействия рассчитывались для каждого временного шага. Электростатические взаимодействия на больших расстояниях рассчитывались методом суммирования по Эвальду (PME). Радиусы обрезания для всех типов взаимодействия брались равными 1.5 нм. Список соседних атомов поддерживался с помощью схемы отсечки Верле и обновлялся каждые 10 фс. Быстрые степени свободы ограничивались с помощью алгоритма LINCS. Временной шаг интегрирования составлял 2 фс, “длина” рассчитываемых траекторий – 0.1 мкс.

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -m_i \gamma_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \mathbf{F}_i(\mathbf{r}) + \dot{\mathbf{r}}_i. \quad (1)$$

Здесь  $m_i$  – масса *i*-го атома,  $\mathbf{r}_i$  – положение *i*-го атома,  $\mathbf{F}_i$  – действующая на атом сила,  $\gamma_i$  (1/пс) – постоянная трения,  $\dot{\mathbf{r}}_i$  – случайная сила. Амплитуда случайной силы и силы трения связаны по флуктуационно-диссипационной теореме следующим уравнением:

$$\langle \dot{\mathbf{r}}_i(t) \dot{\mathbf{r}}_j(t+s) \rangle = 2m_i \gamma_i k_B T \delta(s) \delta_{ij}, \quad (2)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура, *i* и *j* – индексы атомов, *t* и *t + s* – моменты времени, *s* – временной интервал,  $\delta(s)$  и  $\delta_{ij}$  – дельта-функции Дирака.

Перед началом расчета динамики проводилась следующая подготовка систем. На первом этапе проведена минимизация энергии методом наискорейшего спуска; затем – поэтапная релаксация систем в NPT-ансамбле. Для удержания липидов в правильных положениях релаксация проводилась в четыре этапа с постепенным уменьшением удерживающих потенциалов, сум-

марное время – 2 нс. Затем рассчитывалась динамика систем до выхода на плато средней площади, приходящейся на одну молекулу липида [41]. В отрелаксированные мембраны добавлялись молекулы 4ГР путем замены молекул воды. В качестве контроля рассчитывались системы наружной и внутренней мембран: 1) со встроенным белком порином, но без добавления 4ГР; 2) без встраивания порина, но с добавлением 4ГР; 3) не содержащие ни порина, ни 4ГР. При построении систем, анализе результатов и визуализации использовались программные комплексы Chimera [42] и VMD [43].

### 2.3.2. Управляемая молекулярная динамика и метод зонтичной выборки

Миграция малых молекул путем пассивного транспорта через мембраны происходит за большие по длительности промежутки времени. При этом диффузия молекул неоднородна. Миграция через некоторые участки мембраны сопровождается преодолением достаточно высоких энергетических барьеров, т.е. вероятность посещения соответствующих участков фазового пространства приближается к нулю. В то время как для получения усредненных макроскопических характеристик процесса необходимы данные динамики спонтанной диффузии на большом количестве молекул. Этого невозможно достигнуть в расчетах классической молекулярной динамики за доступные по длительности промежутки времени. Поэтому для получения данных о свободной энергии миграции 4ГР через бислой использовались подходы управляемой молекулярной динамики и зонтичной выборки.

Расчеты методом классической молекулярной динамики показали, что внешние участки липополисахаридов не препятствуют проникновению 4ГР к мембране, поэтому они не рассматривались. Для расчетов был подготовлен специальный бислой, совпадающий с моделью внутренней мембраны по содержанию липидов, в который встроен мономер белка порина. Перед исследованием свободной энергии была проведена предварительная релаксация модельной мембраны в течение 50 нс в NPT-ансамбле при температуре 310 К.

Проницаемость мембран для молекул, диффундирующих вдоль оси нормали к мембране (оси  $z$ ), описывается в рамках одномерного уравнения Смолуховского с использованием модели неравновесной диффузии:

$$P^{-1} = \int dz \frac{\exp\{\beta G(z)\}}{D(z)}. \quad (3)$$

Здесь  $\beta^{-1} = k_B T$  – обратная температура,  $G(z)$  – потенциал средней силы (PMF),  $D(z)$  – локальный коэффициент диффузии.

В методе зонтичной выборки проводится модификация исходной функции потенциальной энергии путем добавления гармонического потенциала, удерживающего молекулу в заданном “окне” на координате реакции:

$$G(z) = -kT \ln(p(z)) - N(z) + \text{const}. \quad (4)$$

Здесь  $p(z)$  – плотность вероятности нахождения системы в состоянии с заданным значением  $z$  в возмущенной системе,  $N(z)$  – гармонический потенциал.

С помощью метода управляемой молекулярной динамики к молекуле 4ГР прикладывалась постоянная сила, “протаскивающая” молекулу вдоль оси, перпендикулярной к мембране, через слой воды и мембрану. На полученной траектории были выбраны 200 точек (центров “окон” зонтичной выборки), равномерно распределяющих 4ГР вдоль оси  $z$  с шагом 0.045 нм. Для эффективного использования машинного времени одновременно перемещались две молекулы 4ГР, движущиеся с разных сторон бислоя: одна – через бислой, другая – через канал порина. Расчеты проводились при постоянном давлении, т.е. находили свободную энергию Гиббса. Координата  $z$  рассчитывалась как координата центра масс молекулы 4ГР.

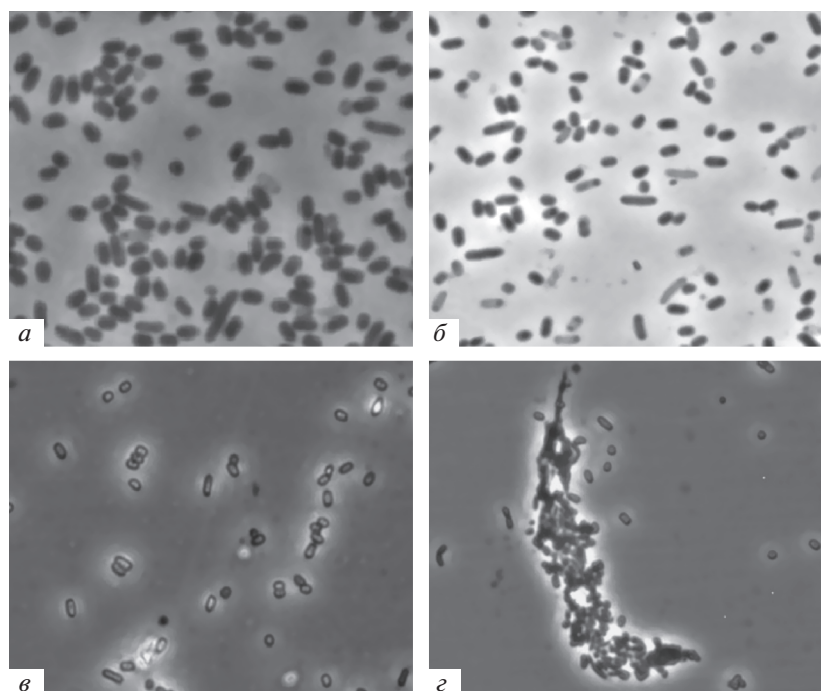
Каждая из двухсот систем, отобранных на предыдущем этапе, релаксировалась в NPT-ансамбле в течение 100 пс. Затем проводился расчет 10 наносекундных траекторий. Молекула 4ГР удерживалась в каждом из “окон” при релаксации и расчете динамики с помощью гармонического потенциала с силовой константой 1000 кДж/моль · нм<sup>2</sup>. Вид профиля свободной энергии реконструировали из множества полученных вокруг каждой начальной точки распределений методом анализа взвешенных гистограмм (WHAM) [44]. Стандартная ошибка оценивалась с помощью бутстреп-выборки в 100 бутстрепов [45].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Действие 4ГР на клетки *E. coli*

Эффект от внесения 4ГР в клеточную культуру *E. coli*, находящуюся на предстационарной стадии роста, оказался дозозависимым и развивался во времени. Добавление 4ГР в концентрациях 10<sup>-5</sup> и 10<sup>-6</sup> М повышало стрессоустойчивость клеток и их способность к сохранению жизнеспособности. При этом изменений во внешнем виде бактерий *E. coli* при фазово-контрастной микроскопии не наблюдалось (рис. 2а, б). Титр жизнеспособных клеток (по КОЕ/мл) через месяц инкубации был выше контрольного в 3.8 и 5.1 раз соответственно (табл. 1).

Внесение более высоких концентраций 4ГР (10<sup>-4</sup>–2 · 10<sup>-4</sup> М) вызывало переход большей части



**Рис. 2.** Вид клеток *E. coli* при микроскопировании в фазовом контрасте: *a* – контрольные стационарные клетки (48 ч); клетки, подвергшиеся воздействию добавленного 4ГР (8 сут), в разных концентрациях: *б* –  $10^{-4}$  М; *в* –  $2 \cdot 10^{-4}$  М; *г* –  $10^{-3}$  М. Масштабная метка – 5 мкм.

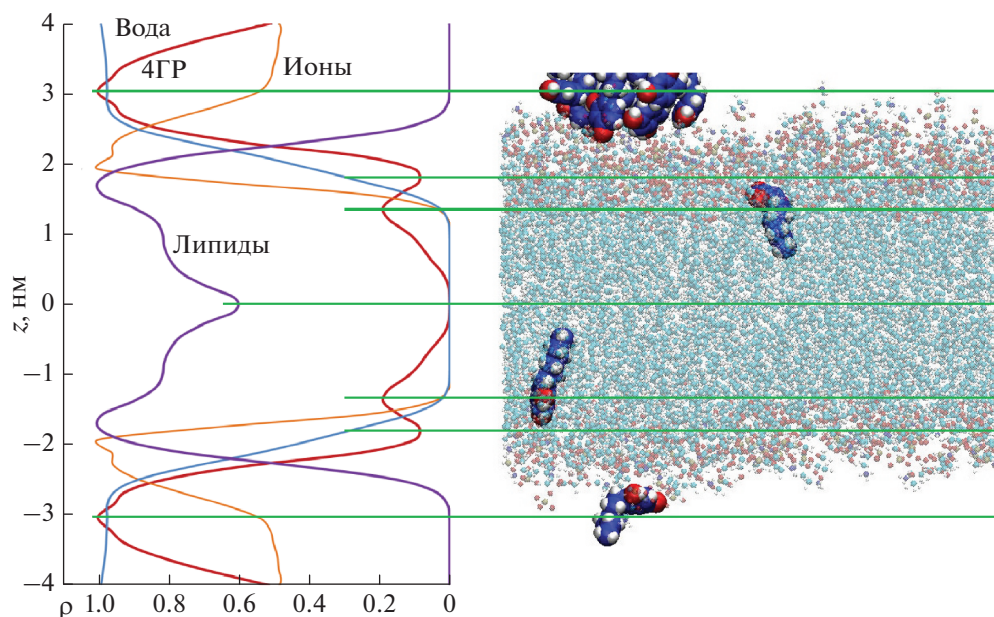
популяции *E. coli* в анабиотическое покоящееся состояние, также характеризующееся изменением клеточной ультраструктуры. Бактериальные клетки постепенно (эффект развивался в течение суток и более) становились более мелкими, округлыми, с резко очерченными клеточными стенками, у большинства из них развивалась повышенная способность преломлять свет (рис. 2*в*). При этом бактерии оставались жизнеспособными, несмотря на снижение клеточного титра при хранении в течение месяца, выявляемого рассевом на плотные среды (табл. 1). Процедуры реанимации, заключающиеся в отмывке клеток от 4ГР, позволяли восстановить их титр до 50% от первоначального. Такие

бактерии обладали и другими признаками покоящихся форм: снижением уровня эндогенного дыхания и повышенной способностью к переживанию стрессовых факторов.

Высокая концентрация препарата  $10^{-3}$  М очень быстро (в течение 30 мин) приводила к лизису части бактериальной популяции. Оставшиеся клетки округлялись и уменьшались в размерах в 2 и более раз (до 0.4–0.5 мкм), а также приобретали способность сильно преломлять свет, отчего становились похожими на споры. Клеточные оболочки таких бактерий утолщались, поэтому становились более заметными при фазово-контрастной микроскопии (рис. 2*г*). По-видимому, это происходит

**Таблица 1.** Изменение титра жизнеспособных клеток *E. coli* K12 в популяциях с разным содержанием 4ГР при длительном хранении

Концентрация 4ГР в популяции, М	Титр жизнеспособных клеток (по КОЕ/мл) при инкубации			
	30 мин	1 сут	8 сут	1 мес
Контроль	$3.0 \cdot 10^9$	$2.5 \cdot 10^9$	$9.6 \cdot 10^8$	$1.5 \cdot 10^7$
$10^{-3}$	0	0	0	0
$2 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^9$	$6.7 \cdot 10^7$	$4.3 \cdot 10^7$	0
$10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^9$	$3.1 \cdot 10^9$	$2.8 \cdot 10^8$	$2.8 \cdot 10^6$
$10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^9$	$3.5 \cdot 10^9$	$1.3 \cdot 10^9$	$5.7 \cdot 10^7$
$10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^9$	$3.9 \cdot 10^9$	$1.7 \cdot 10^9$	$7.6 \cdot 10^7$



**Рис. 3.** Относительная массовая плотность распределения ( $\rho$ ) атомов липидов, 4ГР, воды и ионов во внутренней мембране (слева), суммированная по траектории за 100 нс, и структура системы (справа) в момент времени, соответствующий 57-й наносекунде. Показаны: адсорбированный кластер 4ГР (вверху), вышедшая из мембраны одиночная молекула 4ГР и две встроившиеся в мембрану молекулы 4ГР. Мелкими шариками изображены атомы липидов, крупными шарами – атомы 4ГР. Молекулы воды и ионы не показаны.

из-за кардинального изменения ультраструктурной организации клеток под действием проникающих внутрь молекул 4ГР, которые взаимодействуют со всеми ее компонентами, а также вызывает ее обезвоживание. Такие бактерии сохраняли свою форму и содержание (не лизировались в дальнейшем), но уже не были жизнеспособны (табл. 1). Вернуть их к жизни путем отмывки от воздействия фактора анабиоза не удавалось. Это состояние клеток было описано ранее как мумифицированное [16].

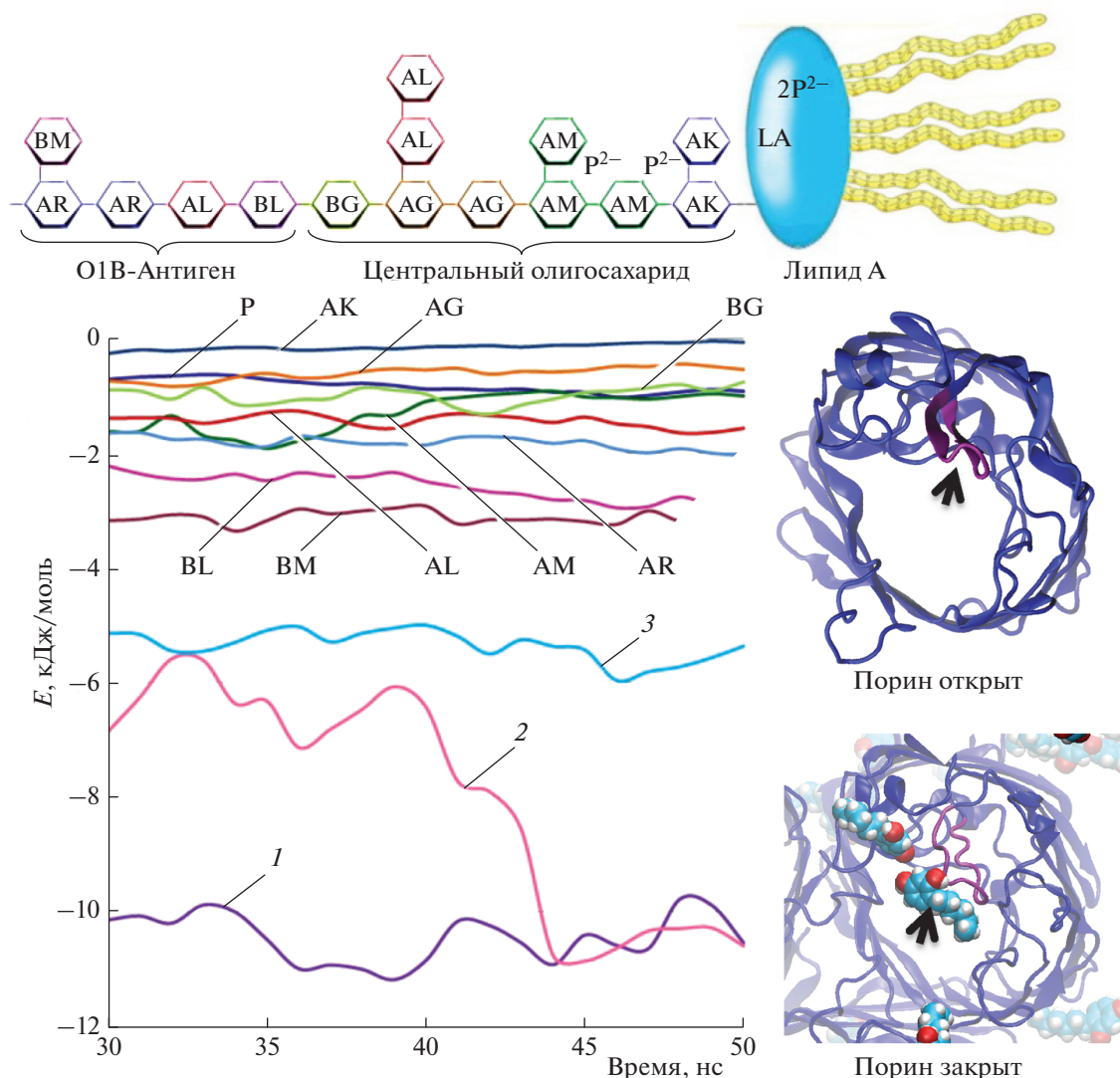
### 3.2. Молекулярная динамика мембран в присутствии 4ГР

Молекулярно-динамические расчеты показали, что из-за низкой растворимости в воде 4ГР начинает быстро (уже на первой–второй наносекунде) образовывать кластеры из нескольких молекул за счет сильных гидрофобных эффектов. Фенольные кольца резорцина проявляют гидрофильные свойства и экспонируются наружу кластеров. Боковые углеводородные хвосты оказываются экспонированы внутрь.

На рис. 3 (слева) показана относительная плотность распределения атомов (по массе) различных молекул внутри расчетной ячейки по оси  $z$  (нормаль к плоскости мембраны) для модели внутренней мембраны *E. coli*. Относительная плотность найдена как частное от абсолютной плотности конкретного вещества в данной точке, разделенное на максимальное значение плотно-

сти этого вещества на всем протяжении оси  $z$ . Видно, что молекулы 4ГР проникают внутрь мембраны и находят наиболее выгодные положения у липидных хвостов. 4ГР – фенольный липид с достаточно длинным хвостом, поэтому он легко встраивается в мембрану. Фенольное кольцо располагается наиболее близко к головкам липидов, углеводородные хвосты располагаются параллельно липидным хвостам.

Во временном интервале 10–20 нс кластеры 4ГР адсорбируются на поверхности мембраны, где наблюдаются на протяжении всего расчета траектории. При этом кластеры динамически изменяются – часть молекул 4ГР отрываются от них и проникают в липидный бислой, другие молекулы присоединяются. На рис. 3 (справа) показана структура модельной мембраны в момент времени, соответствующий 57-й наносекунде траектории, на которой виден массивный кластер молекул 4ГР (вверху), две встроившиеся в мембрану молекулы 4ГР и одна молекула, вышедшая из мембраны. Вода и ионы не показаны, чтобы не загромождать рисунок. Одиночные молекулы 4ГР могут как встраиваться внутрь мембраны, так и проходить через нее. Кластеры 4ГР приводят к локальному выпячиванию мембраны в местах связывания (рассчитанный радиус кривизны  $r = 10.7$  нм). Встраивание молекул 4ГР в мембрану приводит к разупорядочиванию алкильных цепей липидов с уменьшением параметра порядка на 10%.



**Рис. 4.** Вверху – структура липополисахарида (пояснение см. в тексте). Слева – энергия связывания ПОФЭ (кривая 1), ПОФГ (кривая 2), липида А (кривая 3), порина Р и участков липополисахарида с 4ГР. Справа – порин OmpF в открытом и закрытом состояниях. Стрелками показана петля L6 порина (в открытом состоянии) и связавшаяся с ней молекула 4ГР (в закрытом состоянии).

Одним из критериев влияния 4ГР на мембрану может служить возможное изменение средней площади, приходящейся на одну молекулу липида в рассчитываемых системах, напрямую связанное с другими структурными и динамическими свойствами бислоя. Точное экспериментальное определение средней площади на одну молекулу липида в биологически значимых бислоях затруднено, поэтому в литературных данных встречаются значительные расхождения [46–48]. В расчетах уменьшение площади возникает из-за того, что электростатическое отталкивание в липидах бактериальных мембран ослабляется за счет возникновения внутри- и межмолекулярных водородных связей и сильных ион-липидных взаимодействий. Наличие больших ионно-липидных кластеров обеспечивает потен-

циальный молекулярный механизм для низкой проницаемости бактериальных мембран для органических растворителей [49]. В наших расчетах для бислоя ПОФЭ/ПОФГ с соотношением липидов 3 : 1 средняя площадь на одну молекулу липида при 310 К составляла  $55 \text{ \AA}^2$ . При добавлении 4ГР это значение увеличивалось до  $57 \text{ \AA}^2$ . Для модели внешней мембраны средняя площадь на одну молекулу липида при той же температуре составляла  $60.7 \text{ \AA}^2$  и увеличивалась до  $61.8 \text{ \AA}^2$  при добавлении 4ГР.

Таким образом, 4ГР разрыхляет мембраны из-за встраивания одиночных молекул и меняет локальный радиус кривизны из-за адсорбции кластеров 4ГР. Хотя заметного утолщения мембран

под действием 4ГР за время расчета обнаружено не было, возможно, оно происходит на больших временах. Либо основное утолщение клеточной стенки, наблюдаемое в эксперименте, происходит при заметно большем содержании 4ГР на уровне периплазматического пространства и пептидогликана, изучение которых выходило за рамки настоящей работы и требует проведения отдельного исследования.

Поведение 4ГР в модели наружной мембраны определяется взаимодействиями с остатками О-антигенов и центрального олигосахарида, лежащими на пути проникновения к молекулам липида А. На рис. 4 вверху показана схема липополисахарида, моделируемого в работе. К липиду А (LA) присоединен центральный олигосахарид (место его присоединения обозначено как R на рис. 1), состоящий из 10 остатков: двух остатков  $\alpha$ -3-деокси-D-манно-окт-2-улозоновой кислоты (AK), трех остатков  $\alpha$ -LD-манногептозы (AM), двух остатков  $\alpha$ -D-глюкозы (AL), двух остатков  $\alpha$ -D-галактозы (AG) и одного остатка  $\beta$ -D-глюкозы (BG). К остатку  $\beta$ -D-глюкозы присоединены пять повторяющихся О-антигенов типа O1B. Каждый из O1-антигенов состоит из пяти остатков: остатка  $\beta$ -N-ацетил-D-глюкозамина (BL), остатка  $\alpha$ -D-галактозы (AL), двух остатков  $\alpha$ -L-рамнозы (AR) и остатка  $\beta$ -N-ацетил-D-маннозамина (BR). На этом рисунке показан график изменения усредненной энергии связывания молекул ПОФЭ (кривая 1), ПОФГ (кривая 2), липида А (кривая 3), остатков порина Р и участков липополисахарида с 4ГР на 20-наносекундном отрезке траектории. Усредненная энергия находилась как частное от деления потенциальной энергии связывания 110 молекул 4ГР с каждым из компонентов модельной мембраны на количество молекул (для липидов) или остатков этого компонента. Общее количество молекул липидов: 236 – ПОФЭ, 79 – ПОФГ, 96 – липида А; аминокислотных остатков тримера порина – 1020; остатков сахаров – 192 АК, 288 – AM, 192 – AG, 672 – AL, 96 – BG, 480 – BL, 960 – AR, 480 – BM.

Усредненная энергия позволяет получить данные о молекулярных механизмах взаимодействия 4ГР с внешней мембраной. Основными центрами связывания липополисахаридов оказываются О-антигены (кривые BM, BL, AR, AL). Прилегающие к липиду А остатки сахаров (кривые АК, AM, AG), напротив, связывают молекулы 4ГР слабее, как и остатки BG. О-Антигены и центральные олигосахариды разрыхляют молекулярные кластеры 4ГР и препятствуют их образованию. Если у внутренней мембраны кластеры 4ГР содержат до 15 молекул, то у внешней мембраны – в 2 раза меньше. Метастабильные комплексы с остатками сахаров О-антигенов и центрального олигосахарида способствуют продвижению молекул 4ГР к липиду А наружной мембраны *E. coli*. Потенциальная энергия связывания 4ГР с молекулами ли-

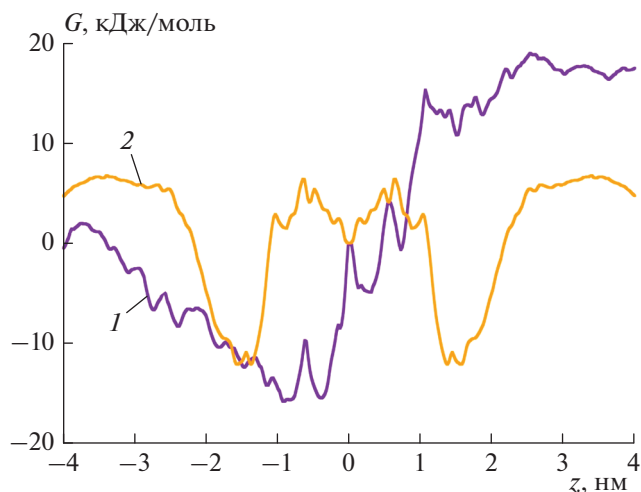


Рис. 5. Профиль свободной энергии миграции молекулы 4ГР через канал порина (кривая 1) и через липидный бислой (кривая 2).

пида А в 2 раза меньше, чем с молекулами ПОФГ и ПОФЭ. Таким образом, 4ГР предпочтительно мигрирует через слой липида А и встраивается в слой ПОФЭ/ПОФГ. Каждый из аминокислотных остатков белка порина имеет относительно низкую энергию связывания с 4ГР (кривая Р). Однако алкильный радикал 4ГР вступает в гидрофобное взаимодействие с экспонированными в стороны мембраны неполярными группами белка порина, что вносит значительный вклад в энергетический баланс системы. Связывание 4ГР с внутримембранными областями поринов создает дополнительное напряжение в мембране и приводит к возникновению полостей между липидами и порином, что при повышении концентрации 4ГР может приводить к сильным структурным перестройкам мембран.

Известно, что гидрофобные соединения могут переводить порины из открытого состояния в закрытое за счет связывания с петлей L6 (P<sub>239</sub> I T N K F T N T S G F<sub>250</sub>) этого белка [22]. Расчеты показали, что 4ГР и его кластеры также могут связываться с петлей L6. Таким образом, 4ГР способен переводить канал порина в закрытое состояние (рис. 4 справа), т.е., скорее всего, путь в клетку через канал порина молекулами 4ГР не задействуется или задействуется слабо.

С помощью метода управляемой молекулярной динамики была определена свободная энергия миграции для молекул 4ГР, проходящих через канал порина и модельный бислой. Параметры моделирования были подобраны таким образом, чтобы гистограммы, показывающие статистическое покрытие конформационного пространства вдоль координаты реакции, не содержали областей низкой заселенности. При анализе энергетических профи-



лей (рис. 5) получены следующие величины барьеров: 19 кДж/моль — через бислой, 32 кДж/моль — через открытый канал порина. Энергетический барьер миграции 4ГР через мембрану оказывается несколько меньшим, чем рассчитанный ранее для другого АР — 5-метилрезорцина — 23 кДж/моль [28]. Полученные данные свидетельствуют о том, что предпочтительный путь миграции 4ГР в клетку лежит непосредственно через бислой, а не каналы поринов.

## 5. ВЫВОДЫ

В работе продемонстрировано дозозависимое воздействие фенольного липида 4-гексилрезорцина (4ГР) на грамотрицательные бактерии *E. coli* K12, приводящее к цитодифференцировке и влияющее на морфологию и жизнеспособность клеток. Добавление 4ГР в популяцию бактериальных клеток предстационарной фазы роста в концентрациях  $10^{-5}$  и  $10^{-6}$  М повышало их стрессоустойчивость и способность к сохранению жизнеспособности. Внесение более высоких концентраций 4ГР ( $10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-4}$  М) вызывало переход большей части популяции *E. coli* в анабиотическое покоящееся состояние, характеризующееся изменением клеточной ультраструктуры. В клеточной культуре *E. coli* с высокой концентрацией 4ГР ( $10^{-3}$  М) бактериальные клетки теряли жизнеспособность и образовывали так называемые мумифицированные формы [16].

Методами молекулярной динамики, управляемой молекулярной динамики и зонтичной выборки изучены молекулярные механизмы миграции 4ГР в модельных наружной и внутренней мембранах *E. coli*. Исследовано влияние 4ГР на липиды, липополисахариды, пориновые белки и мембраны в целом. Обнаружено, что 4ГР образует метастабильные комплексы с остатками сахаров О-антигенов и центрального олигосахариды, что способствует продвижению этих молекул к липиду А наружной мембраны *E. coli*. Кластеры 4ГР адсорбируются на внутренней поверхности наружной и внутренней мембранах в области липидных головок. Одиночные молекулы 4ГР проникают внутрь мембран и располагаются параллельно липидным хвостам, разрыхляя мембрану. Наибольшая концентрация 4ГР наблюдается в местах встраивания пориновых белков в мембрану. Однако миграция через каналы поринов для молекул 4ГР сильно затруднена. Из-за наличия гидрофобного углеводородного участка молекула 4ГР связывается с петлей L6 порина, переводя канал этого белка в закрытое состояние. Величина энергетического барьера свободной энергии миграции 4ГР через бислой составляет 19 кДж/моль, через канал порина — 32 кДж/моль. Таким образом, 4ГР предпочтительно мигрирует непосредственно через бислой, проникая внутрь клетки, где может связываться с

внутриклеточными структурами и оказывать комплексное воздействие на клетку.

Расчеты проводились на высокопроизводительной вычислительной системе МВС-10П в Межведомственном суперкомпьютерном центре Российской академии наук (МСЦ РАН). Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема 0082-2019-0015, регистрационные номера АААА-А20-120031490003-7 и АААА-А19-119021490112-1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бухарин О.В., Гинцбург А.Л., Романова Ю.М., Эль-Регистан Г.И. Механизмы выживания бактерий. М.: Медицина, 2005.
2. Windels E.M., Van den Bergh B., Michiels J. // PLoS Pathog. 2020. V. 16. № 5. P. e1008431; <https://doi.org/10.1371/journal.ppat.1008431>
3. Nikolaev Y.A., Tutel'yan A.V., Loiko N.G. et al. // PLoS One. 2020. V. 15. № 9. P. e0239147; <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0239147>
4. Ткаченко А.Г. Молекулярные механизмы стрессорных ответов у микроорганизмов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012.
5. Minsky A., Shimoni E., Frenkiel-Krispin D. // Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 2002. V. 3. № 1. P. 50; <https://doi.org/10.1038/nrm700>
6. Loiko N., Danilova Y., Moiseenko A. et al. // PLoS One. 2020. V. 15. № 10. P. e0231562; <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231562>
7. Эль-Регистан Г.И., Мулюкин А.Л., Николаев Ю.А. и др. // Микробиология. 2006. Т. 75. № 4. С. 446.
8. Kozubek A., Tuman J.H. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1021/cr970464o>
9. Лойко Н.Г., Мулюкин А.Л., Козлова А.Н. и др. // Прикл. биохимия и микробиология. 2009. Т. 45. № 2. С. 181.
10. Крупянский Ю.Ф., Нокс П.П., Лойко Н.Г. и др. // Биофизика. 2011. Т. 56. № 1. С. 13.
11. Крупянский Ю.Ф., Абдулнасыров Э.Г., Лойко Н.Г. и др. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 3. С. 60.
12. Терешкина К.Б., Степанов А.С., Сеницын Д.О., Крупянский Ю.Ф. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 64; <https://doi.org/10.7868/S0207401X14070139>
13. Давыдова О.К., Дерябин Д.Г., Никян А.И., Эль-Регистан Г.И. // Микробиология. 2005. Т. 74. № 5. С. 616.
14. Мулюкин А.Л., Сорокин В.В., Лойко Н.Г. и др. // Там же. 2002. Т. 71. № 1. С. 37.
15. Лойко Н.Г., Кряжевских Н.А., Сузина Н.Е. и др. // Там же. 2011. Т. 80. № 4. С. 465.
16. Сузина Н.Е., Мулюкин А.Л., Лойко Н.Г. и др. // Там же. 2001. Т. 70. № 5. С. 776.
17. Levinson W.E. Review of Medical Microbiology and Immunology. 11th ed. N.Y.: McGraw-Hill, Lange-Medical Books, 2010.

18. *Grabowicz M., Silhavy T.J.* // Trends Biochem. Sci. 2017. V. 42. № 3. P. 232
19. *Zgurskaya H.I., López C.A., Gnanakaran S.* // ACS Infect Dis. 2015. V. 1. № 11. P. 512.
20. *Miller S.I., Salama N.R.* // PLoS Biol. 2018. V. 16. № 1. P. e2004935.
21. *Brejijeh Z., Jubeh B., Karaman R.* // Molecules. 2020. V. 25. № 6. P. 1340.
22. *Yildiz O., Vinothkumar K.R., Goswami P., Kühlbrandt W.* // EMBO J. 2006. V. 25. № 15. P. 3702.
23. *Френкель Д., Смит Б.* Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем: от алгоритмов к приложениям. Пер. с англ. М.: Науч. мир, 2013.
24. *Крупянский Ю.Ф., Балабаев Н.К., Петрова Т.Е. и др.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 7; <https://doi.org/10.7868/S0207401X14070048>
25. *Moiseenko A., Loiko N., Tereshkina K. et al.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2019. V. 517. № 3. P. 463.
26. *Терешкин Э.В., Терешкина К.Б., Коваленко В.В. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 48.
27. *Tereshkin E., Tereshkina K., Loiko N. et al.* // J. Biomol. Struct. Dyn. 2019. V. 37. № 10. P. 2600.
28. *Терешкин Э.В., Терешкина К.Б., Крупянский Ю.Ф.* // Актуальные вопр. биол. физики и химии. 2020. Т. 5. № 4. С. 619.
29. *Szatmári D., Sárkány P., Kocsis B. et al.* // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 12002.
30. *Lee J., Cheng X., Swails J.M. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2016. V. 12. P. 405.
31. *Gupta D.S.* // J. Bacteriol. 1992. V. 174. № 24. P. 7963.
32. *Cowan S.W., Garavito R.M., Jansonius J.N. et al.* // Structure. 1995. V. 3. № 10. P. 1041.
33. *Sohlenkamp C., Geiger O.* // FEMS Microbiol. Rev. 2016. V. 40. № 1. P. 133.
34. *Liu D., Reeves P.R.* // Microbiology (Reading, Engl.). 1994. V. 140. P. 49.
35. *Granovsky A.A.* Firefly version 8.2.0.; <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
36. *Spackman M.A.* // J. Comput. Chem. 1996. V. 17. P. 1.
37. *Ivani I., Dans P.D., Noy A. et al.* // Nat. Methods. 2015. V. 13. № 1. P. 55.
38. *Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., Lindahl E.* // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 435.
39. *Lee J., Patel D.S., Stähle J. et al.* // Ibid. 2019. V. 15. P. 775.
40. *Jämbeck J.P.M., Lyubartsev A.P.* // Ibid. 2012. V. 8. № 8. P. 2938.
41. *Anezo C., de Vries A.H., Holtje H.D. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 9424.
42. *Pettersen E.F., Goddard T.D., Huang C.C. et al.* // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. № 13. P. 1605.
43. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // J. Mol. Graph. 1996. V. 14. № 1. P. 33.
44. *Kumar S., Rosenberg J. M., Bouzida D. et al.* // J. Comput. Chem. 1992. V. 13(2). P. 1011.
45. *Hub J.S., De Groot B.L., Van Der Spoel D.* // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 3713.
46. *Kucerka N., Holland B.W., Gray C.G. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 232.
47. *Nagle J.F., Tristram-Nagle S.* // Biochim. Biophys. Acta Rev. Biomembr. 2000. V. 1469. P. 159.
48. *Elmore D.E.* // FEBS Lett. 2006. V. 580. P. 144.
49. *Zhao W., Rog T., Gurtovenko A.A. et al.* // Biochimie. 2008. V. 90. P. 930.

## ВЛИЯНИЕ ИНДУЦИРОВАННОГО ГИПОХЛОРИТОМ И ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА ОКИСЛЕНИЯ ФИБРИНОГЕНА НА ЕГО ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕНАТУРАЦИЮ

© 2021 г. Л. А. Вассерман<sup>1\*</sup>, Л. В. Юрина<sup>1</sup>, А. Д. Васильева<sup>1</sup>, М. А. Розенфельд<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: lwasserma@mail.ru; mourimotonari91@gmail.com

Поступила в редакцию 18.12.2020;

после доработки 05.02.2021;

принята в печать 20.05.2021

Фибриноген является высокомолекулярным растворимым белком плазмы крови, ответственным за образование фибрина. Будучи высокоуязвимой мишенью для окислителей, фибриноген подвергается посттрансляционным модификациям, вызывающим нарушение структуры и функции белка. Впервые с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии исследована термическая денатурация фибриногена при его индуцированном окислении гипохлоритом и перекисью водорода. Показано, что области D и E фибриногена подвергались структурным изменениям в молекуле окисленного белка, а также что эти области подвергались структурным изменениям. Определены термодинамические параметры денатурации – температура и калориметрическая энтальпия. Обсуждаются последствия влияния окислительной модификации фибриногена на его термостабильность и нарушение структуры областей D и E белка.

*Ключевые слова:* фибриноген, окисление, дифференциальная сканирующая калориметрия, термическая денатурация, структурные повреждения.

DOI: 10.31857/S0207401X21110108

### ВВЕДЕНИЕ

Фибриноген (ФГ) – высокомолекулярный (ММ = 340 кДа) растворимый белок плазмы крови, который главным образом отвечает за образование нерастворимого фибринового геля в присутствии тромбина. Молекула фибриногена может быть аппроксимирована палочкообразной частицей длиной 45 нм со степенью асимметрии, близкой к двум [1]. Будучи гомодимером, молекула ФГ содержит два набора трех неидентичных полипептидных цепей:  $A\alpha$ ,  $B\beta$  и  $\gamma$ , которые соединены вместе 29-ю дисульфидными связями. В свою очередь, полипептидные цепи составлены из 610, 461 и 411 аминокислотных остатков соответственно [2]. Молекула фибриногена разделена на несколько структурно и функционально важных областей: центральную область E, образованную  $\text{NH}_2$ -концевыми участками всех трех пар полипептидных цепей; две периферические области D, состоящие из  $\text{COOH}$ -концевых участков полипептидных цепей  $B\beta$  и  $\gamma$ , которые образуют так называемые  $\beta$ - и  $\gamma$ -узлы, соответственно; две области  $B\beta\text{N}$ , которые состоят из  $\text{NH}_2$ -концевых участков цепей  $B\beta$  и две области  $\alpha\text{C}$ , включающие значительную часть  $\text{COOH}$ -концевых участков цепей  $A\alpha$  (аминокислотные остатки 221–610) [1, 3].

Примечательно то, что для обеспечения палочкообразной формы молекулы ФГ, необходимой для формирования длинных фибриновых фибрилл, области E и D значительно удалены друг от друга и удерживаются вместе суперспиральными (coiled-coil) тяжами. Кроме того, каждая из двух областей  $\alpha\text{C}$  образована  $\alpha\text{C}$ -доменами, контактирующими как друг с другом, так и с центральной областью E и ковалентно связанными с основной частью молекулы ФГ гибкими  $\alpha\text{C}$ -конекторами [4, 5].

Фибриноген среди других плазменных белков занимает особое место, по крайней мере благодаря трем отличительным свойствам. Во-первых, будучи ключевым белком свертывания крови, ФГ одновременно является маркером острой фазы заболеваний [6–8]. Во-вторых, структура фибриногена составлена как из типичных глобулярных доменов, так и включает в себя суперспиральные структуры, свойственные фибриллярным белкам [1]. И, наконец, молекула фибриногена проявляет максимальную уязвимость к окислению по сравнению с другими белками плазмы крови [9]. Последнее свойство имеет особое значение, поскольку окисление фибриногена в условиях *in vivo* при развитии в организме окислительного стресса

вызывает повреждение структуры и функции белка, способствующее развитию широкого спектра заболеваний [10]. Всем этим обусловлены крайне интенсивные и многопрофильные исследования структуры ФГ и механизма ее повреждения.

Известно, что окисление белков сопровождается модификацией аминокислотных остатков, локализованных как на поверхности, так и внутри белковой глобулы. В последнем случае такие модифицированные остатки имеют тенденцию к миграции на поверхность белка. Это вызывает частичное нарушение структуры глобулы белка и увеличение его гидрофобности. Так как окисление аминокислотных остатков (за исключением цистеина) в белках плазмы является необратимым процессом, можно говорить о необратимом процессе денатурации микроструктуры белка. Так как ФГ не содержит ни одной свободной цистеиновой группы, окисление этого белка представляет собой полностью необратимый процесс.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) белка обеспечивает достаточно полную термодинамическую характеристику процесса его тепловой денатурации. Однако понимание энергетических эффектов, связанных с нарушениями структуры белка при его окислении, требует знания окислительных сайтов в каждом из отдельных структурных областей. В последние годы дифференциальная сканирующая калориметрия стала новым инструментом для характеристики термодинамических свойств основных белков сыворотки/плазмы и установления калориметрических маркеров при различных заболеваниях [11].

С использованием метода ДСК был выявлен феномен снижения устойчивости многих белков, в том числе альбумина и миоглобина, к термической денатурации в условиях *in vitro* при индуцированном окислении [12–14] или *in vivo* при различных заболеваниях, связанных с окислительным стрессом [15, 16].

Ранее при изучении влияния окислительной модификации озонированного фибриногена на его термостабильность было показано снижение энтальпии денатурации для всех структурных областей окисленного фибриногена, являющееся следствием модификации его молекулярной структуры в ходе окисления [17]. В данной работе методом ДСК оцениваются последствия воздействия окисления ФГ, индуцированного пероксидом водорода и гипохлоритом, на устойчивость структуры его отдельных областей к тепловой денатурации. В совокупности с полученными результатами масс-спектрометрии по идентификации окислительных сайтов в белке при его обработке вышеупомянутыми окислителями [18, 19] это позволит глубже понять механизм повреждения структуры и функции модифицированного белка.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

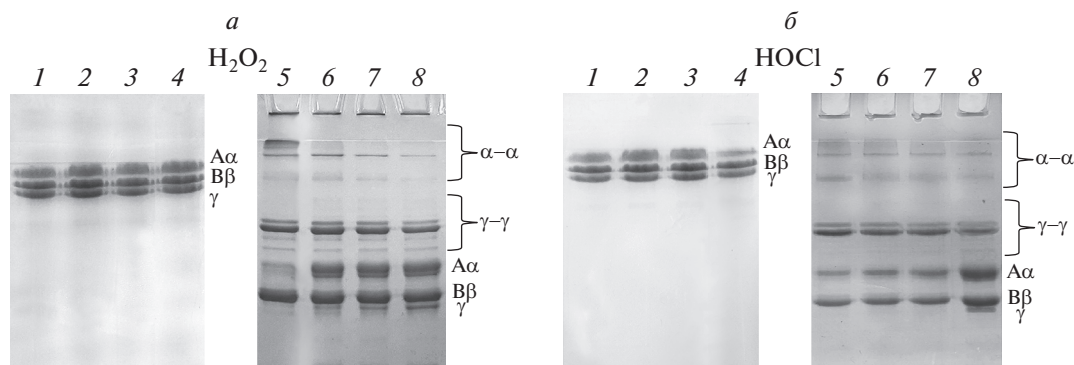
Фибриноген был выделен из цитратной плазмы крови доноров методом глицинового осаждения [20] и растворен в 50 мМ фосфатном буфере (0.15 M NaCl, pH = 7.4). Окисление ФГ индуцировали путем добавления раствора перекиси водорода производства компании Sigma-Aldrich (USA) или гипохлорита натрия (Sigma-Aldrich, USA) [21, 22] в концентрации 50, 150, 300 мкМ. После окисления ФГ проводили электрофорез восстановленных образцов белка, а также его ковалентно сшитых полипептидных цепей под действием активированного коагуляционного фактора XIII (FXIIIa) [21]. Для окрашивания белковых гелей использовали краситель кумасси бриллиантовый синий R-250 производства компании Thermo Fisher Scientific (USA).

Термодинамические параметры денатурации фибриногена (6.5 мг/мл) в отсутствие и в присутствии окислителей в разных концентрациях определяли с помощью высокочувствительной ДСК на микрокалориметре ДАСМ-4 (Пушино, Россия). Объем образца составлял 0.5 мл в закрытой ячейке. Измерения проводили в области температур 10–110°C при постоянном давлении 2.5 МПа и скорости нагревания 1°C/мин. Шкалу избыточной теплоемкости для каждого эксперимента калибровали с помощью эффекта Джоуля–Ленца. В качестве раствора сравнения при измерении использовали 50 мМ фосфатный буфер (см. выше).

Средние значения термодинамических параметров денатурации определяли из не менее чем трех параллельных измерений. Значение температуры денатурации соответствовало максимуму пика теплоемкости на термограмме. Значение экспериментальной энтальпии денатурации соответствовало площади под пиком кривой избыточной теплоемкости как функции температуры. Расчет молярной энтальпии денатурации ( $\Delta_d H$ ) проводили на 1 моль фибриногена (340 кДа).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты проведения электрофореза полипептидных цепей нативного и окисленного ФГ (либо перекисью водорода, либо гипохлоритом), которые свидетельствуют о том, что независимо от выбранной концентрации окислителя не наблюдалось ни фрагментации белка, ни образования ковалентных сшивок его цепей. В присутствии FXIIIa полипептидные цепи фибрина участвуют в ковалентном сшивании, что проявляется в образовании  $\gamma$ - $\gamma$ -димеров и  $\alpha$ - $\alpha$ -полимеров [23, 24]. С повышением концентрации окислителя количество образующихся  $\alpha$ - $\alpha$ -полимеров и  $\gamma$ - $\gamma$ -димеров снижается, о чем свидетельствует также увеличение содержания исходных  $\alpha\alpha$ - и  $\gamma\gamma$ -цепей (рис. 1). Очевидно, что это есть



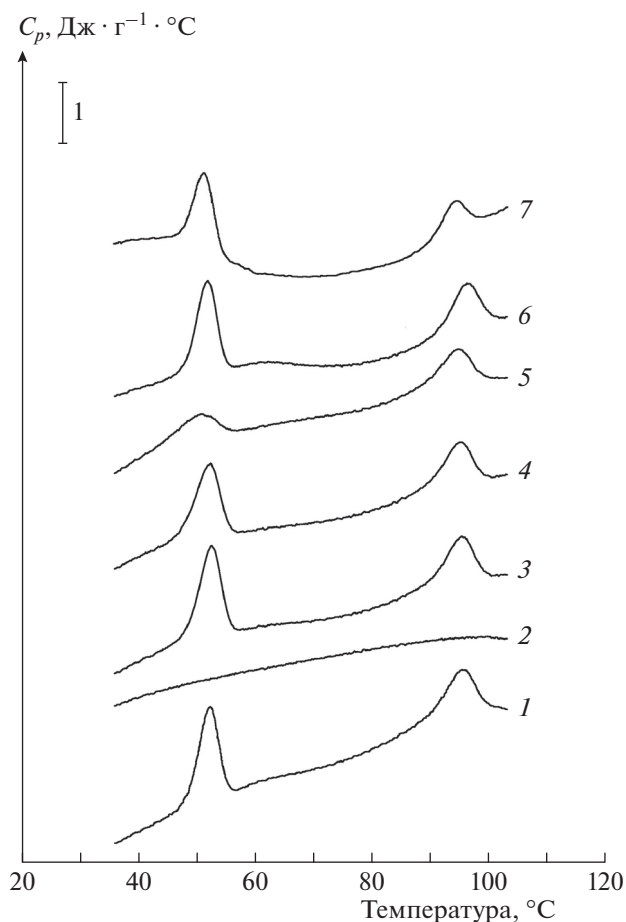
**Рис. 1.** Электрофорез различных образцов ФГ: *a* – электрофорез полипептидных цепей ФГ в полиакриламидном геле (5% – концентрирующий гель, 12% – разделяющий гель) в присутствии додецилсульфата натрия; 1 – неокисленный ФГ; 2 – окисленный 50 мкМ  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{HOCl}/\text{OCl}^-$ ; 3 – окисленный 150 мкМ  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{HOCl}/\text{OCl}^-$ ; 4 – окисленный 300 мкМ  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{HOCl}/\text{OCl}^-$ . *b* – Электрофорез продуктов реакции сшивания ФГ фактором XIIIa в полиакриламидном геле (4% – концентрирующий гель, 8% – разделяющий гель) в присутствии додецилсульфата натрия; 5 – продукты реакции FXIIIa с неокисленным ФГ; 6 – ФГ, окисленный 50 мкМ  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{HOCl}/\text{OCl}^-$ ; 7 – 150 мкМ  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{HOCl}/\text{OCl}^-$ ; 8 – 300 мкМ  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{HOCl}/\text{OCl}^-$ .

следствие окислительной модификации структуры молекулы ФГ.

На рис. 2 приведены термограммы денатурации фибриногена в отсутствие и в присутствии гипохлорита натрия и перекиси водорода при различных концентрациях окислителей. Значения термодинамических параметров денатурации фибриногена как в отсутствие, так и в присутствии окислителей ( $\text{HOCl}/\text{OCl}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) приведены в табл. 1.

Из приведенных на рис. 2 ДСК-термограмм видно, что на кривых плавления фибриногена присутствуют два пика: низкотемпературный в области 51–52°C и высокотемпературный в области 95°C. Наличие двух пиков на ДСК-термограмме коррелирует с литературными данными [25]. Низкотемпературный пик связывают с разворачиванием периферических областей D молекулы фибриногена, а высокотемпературный – с разворачиванием центральной области E молекулы фибриногена. Процесс денатурации белка в исследуемых условиях является необратимым для обоих переходов, что отражается на ДСК-термограмме повторного сканирования раствора фибриногена (рис. 2, кривая 2), где полностью отсутствуют какие-либо переходы. Следует отметить, что в 50 мМ глициновом буфере при pH = 8.5 наблюдали обратимый высокотемпературный переход фибриногена [26].

При окислении фибриногена гипохлоритом натрия в концентрации 50 мкМ значения температуры и энтальпии низкотемпературного перехода (т.е. для области D молекул фибриногена) близки к соответствующим значениям для неокисленного фибриногена. С увеличением концентрации окислителя до 300 мкМ происходит уширение низкотемпературного пика, что сопро-



**Рис. 2.** Термограммы денатурации фибриногена (6.5 мг/мл, 50 мМ фосфатный буфер, 0.15 М NaCl, pH = 7.4) в отсутствие (1) и в присутствии окислителей гипохлорита (кривые 3–5) и перекиси водорода (6, 7) при их различных концентрациях: 50 мкМ (3, 6), 150 мкМ (4, 7), 300 мкМ (5); 2 – термограмма повторного сканирования раствора фибриногена (1).

Таблица 1. Термодинамические параметры денатурации (температура  $T_d$  и энтальпия  $\Delta_d H$ ) фибриногена (6.5 мг/мл, 50 мМ фосфатный буфер, 0.15 М NaCl, pH = 7.4) в отсутствие и в присутствии окислителей в различных концентрациях (гипохлорит и перекись водорода)

Образец	Концентрация окислителя, мкМ	Низкотемпературный переход		Высокотемпературный переход	
		$T_{d1}$ , °C	$\Delta_d H_1$ , кДж/моль	$T_{d2}$ , °C	$\Delta_d H_2$ , кДж/моль
Фибриноген	0	52.2 ± 0.1	1580 ± 70	95.3 ± 0	930 ± 55
Фибриноген + HOCl/OCl <sup>-</sup>	50	52.3 ± 0.1	1610 ± 60	95.3 ± 0	950 ± 10
	150	52.0 ± 0	1410 ± 40	95.0 ± 0.1	870 ± 90
	300	51.1 ± 0.2	760 ± 30	94.6 ± 0.1	840 ± 40
Фибриноген + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	51.5 ± 0.2	1530 ± 30	96.2 ± 0	890 ± 10
	150	51.6 ± 0.1	1536 ± 120	95.6 ± 0.1	730 ± 30

вождается уменьшением температуры и энтальпии перехода. Значения этих параметров в случае высокотемпературного пика (т.е. для области E молекул фибриногена) уменьшаются с увеличением концентрации окислителя. Очевидно, что окислительная модификация фибриногена гипохлоритом натрия сопровождается нарушениями нативной структуры белка, поскольку его окисленные формы легче подвергаются денатурации.

При окислении фибриногена перекисью водорода в концентрациях 50 и 150 мкМ значения температуры и энтальпии денатурации для низкотемпературного перехода уменьшаются по сравнению с соответствующими значениями для неокисленного фибриногена. При этом значения термодинамических параметров денатурации для низкотемпературного пика окисленного перекисью водорода фибриногена достаточно близки. Значение энтальпии денатурации для высокотемпературного пика окисленного перекисью водорода фибриногена с увеличением концентрации окислителя уменьшается. Следует отметить, что перекись водорода в концентрации 150 мкМ оказывала более существенное воздействие на структуру центральной области E молекулы фибриногена, чем гипохлорит в тех же концентрациях, что отражается в значении энтальпии высокотемпературного перехода. Таким образом, окислительная модификация, вызванная исследуемыми окислителями при данных концентрациях, приводит к повреждению нативной структуры фибриногена.

Ранее в работе, касающейся плавления озонированного фибриногена [4], в неокисленном белке кроме двух основных пиков были обнаружены минорные пики с температурами плавления 62.5, и 73.0 °C, соответствующими разворачиванию структуры C- и N-концевых субдоменов  $\alpha$ C-домена [4, 17, 27]. Эти пики отсутствуют на термограммах (рис. 2), что объясняется в работе [4] и в данном исследовании различным буферным составом.

Известно, что  $\alpha$ C-область фибриногена человека (аминокислотные остатки 221–610) состоит из гибкого NH<sub>2</sub>-концевого коннектора (221–391) и компактного COOH-концевого  $\alpha$ C-домена (392–610), который может содержать только некоторую часть регулярной структуры [28]. Кооперативная структура в изолированном  $\alpha$ C-доме по своей природе неустойчива и крайне чувствительна к концентрации и составу буфера, а также имеет низкую термическую стабильность и может разворачиваться уже при комнатной температуре [29]. К этому следует добавить, что согласно альтернативной точке зрения  $\alpha$ C-домены представляют собой “свободно плавающие участки”, лишенные какой-либо упорядоченной структуры [30], что подтверждено рентгеноструктурным исследованием интактного куриного фибриногена, в котором  $\alpha$ C-домены не обнаружены на картах электронной плотности [31]. И хотя полагают, что  $\alpha$ C-домены фибриногена человека формируют относительно компактные структуры [1], их упорядоченная структура по-прежнему неидентифицирована. Таким образом, вопрос о том, содержат ли эти области компактную упорядоченную структуру, остается дискуссионным [32].

Проведенные исследования убедительно показали, что окислительная модификация ФГ вызывает перестройки в структуре областей D и E белка, индикатором которых по данным ДСК является снижение ее термостабильности. Ранее было показано [18, 19], что, ФГ, будучи высокоуязвимой мишенью для гипохлорит- и пероксид-индуцированного окисления, подвергается значительной модификации, затрагивающей множественные аминокислотные остатки, которые принадлежат всем трем полипептидным цепям белка и локализованы во всех структурных областях фибриногена, в том числе в областях D и E. Данные электрофореза указывают на сохранение целостности полипептидных цепей окисленного ФГ, однако уменьшение содержания  $\alpha$ - $\alpha$ -полимеров и  $\gamma$ - $\gamma$ -димеров (рис. 1) сви-

детельствует о нарушении реакционной способности сайтов, участвующих в ковалентном сшивании цепей.

Как показано нами ранее [17], окисление увеличивает гидрофобность фибриногена. Известно, что индуцированное активной формой кислорода окисление остатков метионинов в белках ведет к увеличению их поверхностной гидрофобности [33]. Данные масс-спектрометрии свидетельствуют [18, 19], что наиболее часто встречающейся модификацией в фибриногене при его обработке  $\text{HOCl}/\text{OCI}$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$  является превращение метионина в сульфоксид метионина (MetSO). Так как образование MetSO коррелирует с увеличением гидрофобности белка [34], сопровождающейся частичной денатурацией белковой глобулы и ее дегидратацией [35], очевидно, что эти эффекты обуславливают снижение термоустойчивости ФГ, наблюдаемое в калориметрических экспериментах.

Наши данные указывают на существенное влияние окисления на термодинамические характеристики разворачивания области E фибриногена, несмотря на то, что для обоих окислителей эта область была наименее подвержена посттрансляционным модификациям [18, 19]. В рамках данной работы достаточно сложно объяснить однозначно природу этого феномена. Можно предположить, что это связано с особенностями структуры области E, которая представляет собой сложный мультидоменный комплекс [3]. Пока неясно, как окисление может влиять на структуру и стабильность отдельных доменов области E. Кроме того, возможно, что за счет высокой конформационной лабильности как самой молекулы фибриногена, так и ее отдельных структур это влияние может быть опосредованным, т.е. вызвано окислением и, как следствие, повреждениями структур белка, не принадлежащих области E. Так, например, это может быть вызвано повреждением суперспиральных структур (длиной около 17 нм), сформированных остатками всех трех,  $\text{A}\alpha$ ,  $\text{B}\beta$  и  $\gamma$ , цепей, которые, с одной стороны, по данным масс-спектрометрии [18, 19] активно вовлекаются в окислительную модификацию, а с другой – могут влиять на структуру последних, удерживая вместе области D и E. Разумеется, что это предположение требует специального исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение хотелось бы отметить следующее: ДСК является термодинамическим методом для прямых измерений тепловых эффектов, связанных с внутри- и межмолекулярными процессами с использованием разбавленных растворов полимеров [36]. В соответствии с вириальным уравнением для осмотического давления раствора полимера критерием идеальности раствора является

малая величина произведения  $A_2c$  по сравнению с молекулярной массой полимера, т.е.  $A_2c \ll 1/M$  [35], где  $c$  и  $M$  – концентрация и молекулярная масса полимера,  $A_2$  – второй вириальный коэффициент. Последний в случае фибриногена равен  $\nu N_A/2M^2$  [37], где  $\nu$  – исключенный объем молекулы,  $N_A$  – число Авогадро. В свою очередь, величина  $\nu$  может быть рассчитана как  $\nu = 0.5\pi L D^2$ , где  $L$  и  $D$  – длина и диаметр палочкообразной молекулы. Если учесть значения длины и диаметра молекулы фибриногена, равные соответственно 45 и 2 нм [2], можно получить значение  $A_2c$ , которое составляет не более нескольких процентов от величины  $1/M$ . Это свидетельствует о том, что раствор ФГ является разбавленным. Следует также учесть, что оценка величины  $A_2$  была проведена для негидратированной частицы, в то время как молекула фибриногена, подобно другим растворимым белкам, покрыта гидратной оболочкой. Однако значения гидродинамических констант фибриногена (коэффициенты седиментации, поступательной диффузии, характеристическая вязкость [38]) свидетельствуют о том, что при крайне высокой степени асимметрии молекулы степень гидратации должна быть крайне низкой, чтобы вносить существенные поправки в проведенную оценку величины  $A_2$ .

В работе использовали оборудование ЦКП ИБХФ РАН.

Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования по госзаданию (темы 0084-2014-0001 и 0084-2014-0005) и при финансовой поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 18-04-01313.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weisel J.W., Litvinov R.I. // Subcell. Biochem. 2017. V. 82. P. 405.
2. Blombäck B. // Thromb. Res. 1996. V. 83. P. 1.
3. Medved L., Weisel J.W. // J. Thromb. Haemost. 2009. V. 7. P. 355.
4. Litvinov R.I., Yakovlev S., Tsurupa G. et al. // Biochemistry 2007. V. 46. P. 9133.
5. Medved L.V., Gorkun O.V., Privalov P.L. // FEBS (Fed. Europ. Biochem. Soc.) Lett. 1983. V. 160. P. 291.
6. Cray C. // Prog. Mol. Biol. Transl. Sci. 2012. V. 105. P. 113.
7. Zuliani-Alvarez L., Midwood K.S. // Adv. Wound Care (New Rochelle). 2015. V. 4. № 5. P. 273.
8. Petersen M.A., Ryu J.K., Akassoglou K. // Nat. Rev. Neurosci. 2018 V. 19. № 5. P. 283.
9. Shacter E., Williams J.A., Lim M. et al. // Free Radic. Biol. Med. 1994. V. 17. P. 429.
10. Martinez M., Weisel J.W., Ischiropoulos H. // Ibid. 2013. V. 65. P. 411.
11. Todinova S., Krumova S., Danailova A. et al. // Eur. Biophys. J. 2018 V. 47. № 5. P. 549.

12. *Anraku M., Yamasaki K., Maruyama T. et al.* // *Pharm. Res.* 2001. V. 18. P. 632.
13. *Gorobets M.G., Wasserman L.A., Bychkova A.V. et al.* // *Chem. Phys.* 2019. V. 523. P. 34.
14. *Thiansilakul Y., Benjakul S., Benjakul M.P.* // *Food Chem.* 2011. V. 124. P. 254.
15. *Moezzi M., Zapf I., Fekecs T. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 123. № 3. P. 2037.
16. *Zapf I., Moezzi M., Fekecs T. et al.* // *Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 123. № 3. P. 2029.
17. *Горобец М.Г., Вассерман Л.А., Бычкова А.В. и др.* // *ДАН.* 2018. Т. 480. № 4. С. 491.
18. *Юрина Л.В., Васильева А.Д., Кононенко В.Л. и др.* // *Там же.* 2020. Т. 492. № 1. С. 287.
19. *Юрина Л.В., Васильева А.Д., Кононенко В.Л. и др.* // *Там же.* 2019. Т. 484. № 3. С. 367.
20. *White N.J., Wang Y., Fu X. et al.* // *Free Radic. Biol. Med.* 2016. V. 96. P. 181.
21. *Васильева А.Д., Юрина Л.В., Леонова В.Б. и др.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 6. С. 24.
22. *Щеголихин А.Н., Васильева А.Д., Юрина Л.В. и др.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 2. С. 1.
23. *Chen R., Doolittle R.F.* // *Biochem.* 1971. V. 10. P. 4487.
24. *Sobel J.H., Gawinowicz M.A.* // *J. Biol. Chem.* 1996. V. 271. P. 19288.
25. *Privalov P.L., Medved L.V.* // *J. Mol. Biol.* 1982. V. 159. P. 665.
26. *Chen Y., Mao H., Zhang X. et al.* // *Inter. J. Biol. Macromol.* 1999. V. 26. P. 129.
27. *Weisel J.W., Medved L.* // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 2001. V. 936. P. 312.
28. *Burton R.A., Tsurupa G., Medved L. et al.* // *Biochem.* 2006. V. 45. № 7. P. 2257.
29. *Tsurupa G., Tsonev L., Medved L.* // *Ibid.* 2002. V. 41. P. 6449.
30. *Doolittle R.F.* // *Annu. Rev. Biochem.* 1984. V. 53. P. 195.
31. *Yang Z., Kollman J.M., Pandi L. et al.* // *Biochem.* 2001. V. 40. P. 12515.
32. *Doolittle R.F.* // *Blood Rev.* 2003. V. 17. P. 33.
33. *Zull J.E., Smith S.K., Wiltshire R.* // *J. Biol. Chem.* 1990. V. 265. V. 5671.
34. *Chao C.C., Ma Y.S., Stadtman E.R.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1997. V. 94. P. 2969.
35. *Wang L., Li L., Wang H. et al.* // *Biochem. J.* 2016. V. 473. № 23. P. 4373.
36. *Privalov P.L., Dragan A.I.* // *Biophys. Chem.* 2007. V. 126. P. 16.
37. *Тэнфорд Ч.* *Физическая химия полимеров.* М.: Химия, 1965. С. 239.
38. *Розенфельд М.А., Гершкович К.Б., Кузнецов Д.В. и др.* // *Молекуляр. биология.* 1986. Т. 20. № 4. С. 1098.



## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ПРОВОДЯЩИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. Г. Н. Герасимов<sup>1</sup>, В. Ф. Громов<sup>1</sup>, М. И. Иким<sup>1\*</sup>, Л. И. Трахтенберг<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: ikim1104@rambler.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021;

после доработки 14.05.2021;

принята в печать 20.05.2021

Рассмотрена взаимосвязь структуры и свойств структурированных на наноуровне кондуктометрических сенсоров на основе бинарных смесей металлоксидов при детектировании газов-восстановителей в окружающей среде. Сенсорный эффект в таких системах определяется хемосорбцией молекул кислорода и детектируемого газа на поверхности металлоксидных каталитически активных частиц, переносом продуктов реакций на богатые электронами наночастицы и последующими реакциями. Особое внимание уделено допированию наночастиц чувствительного слоя. В частности, обсуждается влияние допирования на концентрацию кислородных вакансий, активность кислородных центров и адсорбционные свойства наночастиц. Кроме того, проанализирована роль гетерогенных контактов.

*Ключевые слова:* кондуктометрический сенсор, структурированные на наноуровне металлоксиды, допирование, электронная и химическая сенсбилизация, восстановительные газы.

**DOI:** 10.31857/S0207401X21110030

### ВВЕДЕНИЕ

Основными качествами, которыми должны обладать используемые в различных областях сенсоры, являются их высокая чувствительность к анализируемым веществам даже при их концентрации на уровне ppb, быстродействие, а также стабильность. В настоящее время наиболее широко распространены отвечающие таким требованиям кондуктометрические химические сенсоры, в качестве чувствительного слоя которых используют полупроводниковые оксиды металлов с кристаллами наноразмера. Такие датчики надежны и просты в изготовлении и находят применение как в быту, так и на производстве для мониторинга окружающей среды, в медицине и в других приложениях, в частности для детектирования аммиака на хладокомбинатах, метана в шахтах и монооксида углерода в выхлопных газах [1–3]. Малые размеры и относительно низкая стоимость позволяют использовать их также и в качестве персональных сенсоров.

Работы по созданию кондуктометрических химических сенсоров начались в 50–60-х годах прошлого века, когда было показано, что при температурах  $\sim 400^\circ\text{C}$  оксиды металлов изменяют свое

удельное сопротивление при воздействии на них различных химических соединений (см., например, обзор [4], где процитированы эти статьи). Вскоре после этого появились сенсорные устройства типа сенсоров “Taguchi” на основе оксида олова [5]. В дальнейшем работы в этом направлении были посвящены в основном расширению ассортимента металлоксидных систем, обладающих сенсорными свойствами, и выяснению особенностей механизма действия этих систем (обсуждение работ этого направления представлено, в частности, в обзорах [3, 6, 7]).

Детектирование восстановительных соединений металлоксидными сенсорами основано на том, что их чувствительный слой содержит хемосорбированный кислород, захватывающий электроны из зоны проводимости полупроводниковых наночастиц. При этом на поверхности этих частиц могут образовываться кислородные анионные центры, такие как  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$ . Структура и концентрация кислородных центров зависит от температуры хемосорбции [8, 9].

Учитывая принятую в настоящее время модель сенсорного процесса при детектировании восста-

новительных соединений, можно считать, что сенсорный эффект определяется двумя процессами: адсорбцией анализируемых соединений и кислорода на поверхности частиц металлоксидного сенсора и реакцией адсорбированных соединений с кислородными центрами  $O^-$  на этой поверхности. Главным недостатком однокомпонентных полупроводниковых сенсоров является их низкая селективность детектирования соединений одного типа, в частности различных восстановительных газов. Вместе с тем селективность, а также чувствительность кондуктометрических сенсоров улучшаются при использовании многокомпонентных композитных систем, в которых сочетаются металлоксиды с различными электронными характеристиками и химическими свойствами (см., например, [10–15]). При этом следует различать введение небольших концентраций допирующих оксидов [10, 15, 16] и ситуацию, когда используются их соизмеримые концентрации [11, 17–20]. Во втором случае в некоторых работах проводилось целенаправленное сочетание наночастиц в соизмеримых концентрациях богатого электроном оксида ( $In_2O_3$ ) и каталитически активных  $SnO_2$  [18],  $ZnO$  [19] и  $CeO_2$  [20]. Такое сочетание оказалось весьма продуктивным – чувствительность сенсора возрастала в разы. Следует отметить также статьи [21–25], где отмечалось заметное влияние состава на проводящие свойства композита.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке и изучению структурированных на наноуровне бинарных металлоксидных сенсорных систем, тем более что кондуктометрические полупроводниковые сенсоры, состоящие из металлоксидных кристаллических наночастиц, являются наиболее распространенным средством детектирования различных примесей в атмосфере. Сенсорный эффект при детектировании газовосстановителей в рассматриваемых структурированных на наноуровне системах зависит от двух факторов [26, 27]. Первый из них (*receptor function*) – хемосорбция детектируемого газа и кислорода на поверхности отдельных металлоксидных частиц, которая определяется физико-химическими свойствами частиц, и последующее взаимодействие хемосорбированного газа с кислородными центрами (сенсорная реакция). Второй фактор (*transducer function*) – трансформация электронного состояния частиц, происходящая в результате сенсорной реакции, которая приводит к изменению проводимости чувствительного слоя. В смешанной металлоксидной системе, состоящей из компонентов с различными электронными и физико-химическими свойствами, оба фактора сенсорного процесса зависят от взаимодействия между компонентами, что открывает дополнительные возможности для повышения эффективности сенсорной системы.

Обсудим, какие виды взаимодействия реализуются в смешанных системах оксидов. Подавляющее большинство металлоксидов являются ионными соединениями, поэтому в композите возможен переход ионов металла одного компонента в наночастицы другого (допирование наночастиц). Такое допирование происходит главным образом при синтезе наноразмерных кристаллов композита и приводит к изменению структуры и свойств наночастиц.

Кроме того, следует учитывать контакты между полупроводниковыми наночастицами различного размера и электронной структуры, приводящие, в частности, к переносу электронов между частицами и взаимозарядению контактирующих наночастиц [28, 29]. В условиях взаимодействия сенсора с молекулами анализируемого газа возможен также перенос хемосорбированных молекул и продуктов их реакций с металлоксидом (в частности, таких активных продуктов, как атомы или радикалы) между контактирующими наночастицами компонентов (спилловер). Конечно, разделение композитов по типу взаимодействия между компонентами является условным, поскольку изменение структуры наночастиц вследствие допирования одного металлоксидного композита ионами другого может в значительной степени влиять на процессы, протекающие при контактах наночастиц.

Отметим, что описание сенсорного эффекта во многом базируется на распределении электронов в полупроводниковых наночастицах [12, 30]. При этом также необходимо учитывать различные механизмы взаимодействия наночастиц [31]. Что касается сенсорного эффекта, то его теория в однокомпонентных системах развита в работах [32–34]. Там же дано сравнение с экспериментальными данными.

В обзоре рассмотрено взаимодействие между компонентами структурированных на наноуровне полупроводниковых композитов в зависимости от структуры и химических свойств металлоксидов, а также от метода их формирования. Основное внимание уделено влиянию такого взаимодействия на химические процессы, определяющие эксплуатационные свойства композитных сенсоров при детектировании восстановительных газов в атмосфере.

## СТРУКТУРА ЧАСТИЦ В КОМПОЗИТАХ

Взаимодействие компонентов бинарной металлоксидной системы может приводить к внедрению катионов одного металлоксида в кристаллические наночастицы другого компонента (допирование). В результате происходит замещение ионов в решетке частиц с образованием соответствующего твердого раствора, что в конечном итоге может оказывать

существенное влияние на сенсорные свойства композита. Это наблюдается в процессе формирования композитов при совместном осаждении компонентов из растворов, содержащих смесь солей или металлоорганических прекурсоров [14], а также при импрегнировании кристаллов одного металлоксида раствором соли другого металла с последующей термообработкой импрегнированных образцов [10, 35].

Влияние такого замещения ионов в кристаллических наночастицах металлоксидов на их свойства зависит от размера и валентности ионов металла. Различают изовалентное допирование, при котором валентности основных ионов, составляющих решетку кристалла, и допирующих ионов одинаковы, и гетеровалентное допирование, когда валентности металлов различны.

### *Изовалентное допирование*

При изовалентном допировании изменения структуры и свойств частиц обусловлены деформациями связей в решетке при замещении основных ионов решетки допирующими ионами того же заряда, но другого размера и с другими электронными характеристиками. Энергия ионных связей в решетке металлоксидного кристалла,  $E_{MO}$ , зависит от поверхностной плотности заряда катионов металла в решетке и увеличивается с уменьшением размера катионов.

Так, величина  $E_{MO}$  увеличивается в результате сжатия решетки кристаллов, наблюдаемого при частичном (в интервале концентраций 0–15 вес.%) замещении ионов  $In^{3+}$  (радиусом 0.80 Å) меньшими по размеру ионами  $Al^{3+}$  (радиусом 0.54 Å) в процессе формирования композита  $In_2O_3-Al_2O_3$  [36]. Это приводит к снижению суммарной концентрации кислородных вакансий в объеме и на поверхности и, соответственно, электронов проводимости в нанокристаллах композита [37]. Методом фотолюминесценции было установлено, что концентрация кислородных вакансий уменьшается также в результате сжатия решетки нанокристаллов  $SnO_2$  при допировании их ионами  $Ti^{4+}$  (радиусом 0.64 Å) [38]. В то же время уменьшение  $E_{MO}$  в результате расширения решетки при замещении в композитах  $La_2O_3-In_2O_3$  5% ионов  $In^{3+}$  более крупными ионами  $La^{3+}$  (радиусом 1.03 Å) [39, 40] сопровождается повышением концентрации кислородных вакансий [41] и увеличением проводимости композита [42].

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при внедрении допирующих ионов, таких как  $Al^{3+}$  и  $La^{3+}$ , в нанокристаллы  $In_2O_3$  содержание хемосорбированного кислорода на поверхности этих нанокристаллов возрастает [36, 39, 40, 42]. Это указывает на увели-

чение числа центров хемосорбции кислорода, которыми являются поверхностные кислородные вакансии. Вакансии содержат ионы металла, не полностью координированные с ионами кислорода решетки металлоксида и потому обладающие повышенным сродством к молекулам кислорода и другим агентам в газовой фазе. Хемосорбция молекул кислорода на кислородных вакансиях приводит к диссоциации  $O_2$  и образованию анион-радикалов  $O^-$  [43], которые являются активными центрами сенсорной реакции.

Интересно, что число поверхностных кислородных вакансий в допированных ионами  $Al^{3+}$  нанокристаллах  $In_2O_3$  увеличивается во всех случаях замещения основных ионов решетки, даже при снижении общего числа вакансий [36]. Это можно, по-видимому, объяснить различиями структур поверхностного слоя и более глубоких слоев кристалла.

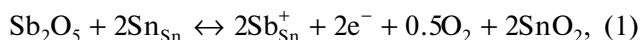
Действительно, встраивание ионов меньшего размера приводит не только к сжатию решетки и уменьшению числа вакансий в относительно глубоких слоях нанокристалла, но также к дополнительному нарушению структуры поверхности и, соответственно, к увеличению числа поверхностных вакансий. В случае же встраивания ионов большего размера растет число вакансий и в объеме, и на поверхности. Следовательно, при любом нарушении регулярности структуры наноразмерного объекта концентрация активных центров на поверхности, а вместе с ней и чувствительность сенсора будут увеличиваться.

Рост содержания хемосорбированного кислорода на поверхности нанокристаллов  $In_2O_3$ , обусловленный их изовалентным допированием ионами  $Al^{3+}$  и  $La^{3+}$ , приводит к увеличению сенсорного эффекта при детектировании различных восстановительных газов, особенно сероводорода и кислородсодержащих органических соединений (формальдегида, этанола, ацетона и т.п.) [36, 39, 40, 42]. Увеличение сенсорного эффекта при детектировании соединений такой природы происходит также в результате изовалентного допирования  $SnO_2$  ионами  $Ti^{4+}$  [44, 45].

### *Гетеровалентное допирование*

Несмотря на изменение сенсорного эффекта, наблюдаемое при изовалентном допировании, основное внимание исследователей обращено на гетеровалентное допирование металлоксидных нанокристаллов, которое гораздо более эффективно для повышения чувствительности и селективности сенсоров. В этом случае при формировании композитов ионы одного металлоксидного компонента, переходя в наночастицы другого, вызывают перераспределение зарядов, связанное с перемещением ионов между компонентами композита.

Образование и исчезновение кислородных вакансий при гетеровалентном замещении ионов  $\text{Sn}^{4+}$  ионами  $\text{Sb}^{5+}$  в процессе формирования композита  $\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$  из растворов солей олова и сурьмы приводит к повышению проводимости композита по сравнению с  $\text{SnO}_2$  [46]. Этот процесс описывается уравнением



где  $\text{Sn}_{\text{Sn}}$  и  $\text{Sb}_{\text{Sn}}^+$  — ионы  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$  в решетке  $\text{SnO}_2$ , а  $e^-$  — электроны проводимости  $\text{SnO}_2$ , компенсирующие положительный заряд центров  $\text{Sb}_{\text{Sn}}^+$ . Ион  $\text{Sb}^{5+}$ , замещающий ион  $\text{Sn}^{4+}$  в решетке, образует донорный уровень вблизи зоны проводимости  $\text{SnO}_2$  [46]. Повышение проводимости в этой системе объясняется появлением в нем дополнительных электронодонорных центров  $\text{Sb}_{\text{Sn}}^+$ , что увеличивает концентрацию электронов проводимости.

Такое же явление имеет место в результате замещения  $\text{In}^{3+}$  на  $\text{Sn}^{4+}$  и образования донорных центров  $\text{Sn}_{\text{In}}^+$  в кристаллах  $\text{In}_2\text{O}_3$  при растворении  $\text{SnO}_2$  в  $\text{In}_2\text{O}_3$  [35, 47]. Отметим, что в спектрах рентгеновской дифрактометрии (XRD) композитов  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ , полученных методом импрегнирования и содержащих от 5 до 20 вес.%  $\text{SnO}_2$ , наблюдаются только пики, относящиеся к наночастицам и наноразмерным кластерам  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Пики, соответствующие оксиду олова, отсутствуют. Это означает, что молекулы  $\text{SnO}_2$  не формируют заметного количества отдельных нанокластеров, а в основном растворяются в наноразмерных объемах  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Кристаллы оксида индия окружены малыми кристаллическими наночастицами  $\text{In}_2\text{O}_3$  размером 7 нм, которые образуются на поверхности более крупных кристаллов  $\text{In}_2\text{O}_3$  при нарушениях их поверхности в процессе импрегнирования.

Ионы  $\text{Sn}^{4+}$  в небольших количествах растворяются в кристаллах  $\text{In}_2\text{O}_3$ , расширяя при этом решетку  $\text{In}_2\text{O}_3$  из-за появления дополнительного положительного заряда иона олова [35]. При этом дополнительные электроны, так же как и в (1), высвобождаются и переходят в зону проводимости. С увеличением концентрации  $\text{SnO}_2$  проводимость системы возрастает и достигает максимума при концентрации 5–7 вес.%, которая в данном случае при формировании систем  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$  методом импрегнирования соответствует максимуму растворимости  $\text{SnO}_2$  в наночастицах  $\text{In}_2\text{O}_3$ . При содержании в композите более 7%  $\text{SnO}_2$  начинается уменьшение проводимости, что можно объяснить образованием кластеров оксида олова с более высоким сродством к электрону, чем у нанокристаллов  $\text{In}_2\text{O}_3$ , захватывающих электроны

проводимости  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Так же как и в других бинарных композитах, полученных из растворов, такие кластеры из-за малого размера в XRD-спектрах не определяются.

Следует отметить, что как в системе  $\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$  [48], так и в системе  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$  [35, 47] наблюдаемое при небольших концентрациях  $\text{SnO}_2$  повышение проводимости сопровождается уменьшением сенсорного отклика. Это обусловлено уменьшением концентрации кислородных вакансий, которые служат центрами хемосорбции кислорода с образованием активных кислородных анионов  $\text{O}^-$ , участвующих в сенсорной реакции [35, 43, 49, 50].

Замещение катионов металлоксидного кристалла ионами металла более низкой валентности, напротив, приводит к увеличению числа кислородных вакансий и падению проводимости композита, вследствие чего происходит повышение сенсорного эффекта. Характерным примером является растворение  $\text{In}_2\text{O}_3$  в нанокристаллах  $\text{SnO}_2$  при формировании композитов  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$  в процессе совместного осаждения этих оксидов из водных растворов солей олова и индия [46] или импрегнирования кристаллов  $\text{In}_2\text{O}_3$  растворами солей олова [35]. В последнем случае ионы  $\text{In}$  переходят в нанокластеры  $\text{SnO}_2$  в процессе их роста на поверхности матричных кристаллов  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Внедрение в решетку оксида олова иона  $\text{In}^{3+}$ , большего по размеру, чем ион олова, приводит к увеличению межплоскостного расстояния  $d(110)$  в  $\text{SnO}_2$  [35].

Замещение ионов  $\text{Sn}$  ионами  $\text{In}$  в решетке  $\text{SnO}_2$  протекает следующим образом [46]:



где  $\text{Sn}_{\text{Sn}}$  и  $\text{O}_0$  — ионы  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в решетке  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_{\text{Sn}}^-$  — ион  $\text{In}^{3+}$ , замещающий  $\text{Sn}^{4+}$  в решетке  $\text{SnO}_2$  и создающий в ней локализованный отрицательный заряд, и  $\text{V}_0^{++}$  — дважды положительно заряженная кислородная вакансия.

В работе [35] установлено, что максимальное увеличение межплоскостного расстояния  $d(110)$   $\text{SnO}_2$  в композите 40%  $\text{SnO}_2$  — 60%  $\text{In}_2\text{O}_3$ , обусловленное замещением ионов олова на ионы индия и приводящее, согласно (2), к образованию дополнительных кислородных вакансий в решетке  $\text{SnO}_2$ , соответствует максимальному сенсорному отклику на присутствие водорода, достигающему 1400.

Таким образом, при растворении  $\text{In}_2\text{O}_3$  в нанокристаллах  $\text{SnO}_2$  в них создаются акцепторные центры  $\text{In}_{\text{Sn}}^-$  и дополнительное количество кислородных вакансий  $\text{V}_0^{++}$ . Именно это приводит к увеличению хемосорбции кислорода и повышению сенсорного эффекта при детектировании восста-

новительных соединений. Аналогичные комплексы допирующих ионов кобальта и кислородных вакансий SnO<sub>2</sub>, образующие центры хемосорбции кислорода на поверхности нанокристаллов SnO<sub>2</sub>, описаны и обсуждаются в работе [51].

Повышение сенсорного эффекта отмечено и при детектировании CO нанокристаллическим SnO<sub>2</sub>, допированным ионами Ni<sup>3+</sup> и Zn<sup>2+</sup>, замещающими ионы Sn<sup>4+</sup> в решетке SnO<sub>2</sub> [52]. В работе [53] показано, что рост содержания кислородных вакансий и, соответственно, хемосорбированного кислорода вызывает увеличение сенсорного эффекта при детектировании CH<sub>4</sub> нанокристаллами SnO<sub>2</sub>, содержащими в решетке ионы Cr<sup>3+</sup>. Допирование SnO<sub>2</sub> ионами Eu<sup>3+</sup> также приводит к синхронизации сенсорного эффекта при детектировании ацетона [54].

### *Влияние допирования на положение уровня Ферми*

Взаимосвязь величины сенсорного эффекта и электронной структуры металлоксидного чувствительного слоя детально изучалась при допировании нанокристаллов оксида индия ионами различных металлов [55, 56]. Было установлено, что влияние ионов, растворенных в решетке нанокристаллов In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на сенсорный эффект определяется воздействием этих ионов на положение уровня Ферми ( $E_F$ ). Оказалось, что  $E_F$  нанокристаллов In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышается при допировании ионами Al, Ga и Zr. Например, повышение уровня Ферми при легировании In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> алюминием подтверждено измерением работы выхода методом сканирующего зонда Кельвина. Так, работа выхода для чистого In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 4.99 эВ, что больше, чем для композита, содержащего 15 вес.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4.85 эВ) [57].

Повышение уровня Ферми нанокристаллов, допированных ионами Al, Ga и Zr, вызывает рост концентрации кислорода, хемосорбированного на поверхности кристаллов, и, соответственно, увеличение сенсорного эффекта, а снижение  $E_F$  при допировании ионами Ti, Sn, Cr, W и V — уменьшение сенсорного эффекта [55]. Между тем было установлено, что при детектировании восстановительных газов сенсором на основе допированного алюминием оксида индия влияние алюминия на сенсорный эффект зависит от восстановительной способности детектируемого соединения.

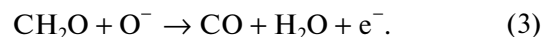
## **ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ**

Как отмечалось во Введении, главным недостатком полупроводниковых сенсоров является

их низкая селективность детектирования. Одним из способов решения этой проблемы является, по-видимому, допирование основной матрицы сенсорного материала оксидами металлов различной природы. Действительно, в настоящее время есть указания на повышение селективности при использовании сенсоров на основе смешанных оксидов (см., например, [26, 55, 58]). Так, в системе In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, допированной алюминием, сенсорный эффект резко уменьшается в ряду формальдегид, этанол, ацетон, толуол [55]. Этот результат означает, что повышение уровня Ферми нанокристаллов In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при допировании ионами Al<sup>3+</sup> [55] уменьшает окислительную активность ( $A_O$ ) кислородных центров на поверхности этих нанокристаллов. Ниже более детально рассматривается влияние допирующих агентов на состояние сенсорной системы и ее активность в процессе детектирования.

### *Роль окислительной активности кислородных центров при допировании*

Кислородными центрами сенсорной реакции, как уже указывалось выше, являются анион-радикалы O<sup>-</sup>, хемосорбированные на поверхности. Окислительная активность характеризуется константой скорости реакции ( $k$ ) этих анион-радикалов с восстановителями, например с формальдегидом:



Образовавшийся в этой реакции электрон e<sup>-</sup> переходит в зону проводимости полупроводника. Выигрыш энергии при таком переходе электрона зависит от электронного сродства полупроводниковых нанокристаллов. Уменьшение значений  $k$  этой реакции и величины  $A_O$  для нанокристаллов In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при допировании их ионами Al<sup>3+</sup> обусловлено снижением теплового эффекта реакции вследствие уменьшения электронного сродства нанокристаллов в связи с повышением уровня Ферми.

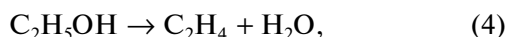
Окислительная активность кислородных центров нанокристаллов In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, допированных ионами Al<sup>3+</sup>, уменьшается настолько, что они могут избирательно окислять только сильный восстановитель (например, формальдегид), но плохо реагируют с другими, относительно слабыми восстановителями (например, этанолом, ацетоном) [55]. Аналогичное изменение селективности сенсора при детектировании упомянутого выше ряда соединений обнаружено для двухкомпонентных сенсоров на основе композитов La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [40] и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [59], в которых нанокристаллы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе формирования композита допируются ионами La и Ga.

Интересно, что увеличение сенсорного эффекта в результате допирования нанокристаллов

$\text{In}_2\text{O}_3$  все-таки происходит, несмотря на отмеченное в работах [40, 55, 59] уменьшение окислительной активности кислородных центров. Вероятно, в данном случае уменьшение активности кислородных центров перекрывается повышением скорости реакции за счет резкого увеличения числа кислородных центров вследствие роста концентрации хемосорбированного кислорода. Сказанное выше указывает на возможность целенаправленного воздействия на селективность металлоксидного сенсора путем изменения его окислительной активности с помощью допирования ионами металлов различной электронной структуры.

#### *Роль изменения адсорбционных свойств при допировании*

Другим фактором, определяющим чувствительность и селективность сенсора, являются адсорбционные свойства чувствительного слоя [60, 61]. Адсорбция соединений с кислородсодержащими функциональными группами, таких как формальдегид, ацетон, спирты и других, зависит от кислотно-основных свойств чувствительного слоя. Известно, что первой стадией детектирования спиртов металлоксидным сенсором является каталитическая реакция молекул спирта с оксидом металла, которая может протекать по двум направлениям — путем дегидратации и окислительной дегидрогенизации [62, 63]:



Однако к сенсорному эффекту приводит только окислительная дегидрогенизация (5), так как в результате этой реакции захваченные кислородом электроны возвращаются в зону проводимости. Соотношение между количествами этилена и ацетальдегида, образовавшимися при каталитическом распаде спирта на поверхности нанокристаллов, а следовательно, и сенсорный эффект зависят от кислотно-основных свойств чувствительного слоя. Эти свойства можно целенаправленно изменять, допируя нанокристаллы ионами металлов различной электронной структуры [62–64].

Исследование структурированных на наноуровне сенсоров на основе  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ , допированных разными ионами, показало, что доля ацетальдегида в первичных продуктах распада этанола возрастает при снижении электроотрицательности и увеличении основности допирующих ионов. Соответственно, повышается сенсорный эффект при детектировании спирта допированными оксидами. Особенно значительное увеличение сенсорного эффекта наблюдается [63] в результате растворения в нанокристаллах  $\text{SnO}_2$  ионов  $\text{La}^{3+}$ , электроотрицательность которых существенно ниже электроотрицательности ионов четырехвалентного

олова [62]. Замещение ионов  $\text{Sn}^{4+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$  в решетке  $\text{SnO}_2$  повышает основность нанокристаллов  $\text{SnO}_2$  и увеличивает число щелочных центров на их поверхности, что стимулирует адсорбцию на поверхности этих нанокристаллов соединений кислотного типа, таких как спирты, формальдегид и т.п.

#### *Роль увеличения концентрации кислородных вакансий при допировании*

Следует отметить, что допирование кристаллического чувствительного слоя  $\text{SnO}_2$  ионами  $\text{La}^{3+}$  не только увеличивает основность слоя  $\text{La-SnO}_2$ , но и повышает концентрацию кислородных вакансий [64], которые, как уже отмечалось, хемосорбируют кислород с образованием активных кислородных центров. Таким образом, резкое увеличение сенсорного эффекта при детектировании спиртов и альдегидов нанокристаллами  $\text{SnO}_2$ , допированными ионами  $\text{La}^{3+}$ , является результатом совместного действия кислотно-основных и окислительных факторов, особенно сильно повышающих чувствительность этой системы к формальдегиду [40].

Аналогичное совместное сенсibiliзирующее действие этих факторов на сенсорный эффект при детектировании спиртов и альдегидов проявляется и в результате допирования кристаллических слоев  $\text{In}_2\text{O}_3$  ионами трехвалентного иттрия [65]. В этом случае увеличение концентрации формальдегида, хемосорбированного нанокристаллами  $\text{In}_2\text{O}_3$ , содержащими ионы  $\text{Y}^{3+}$  ( $\text{Y-In}_2\text{O}_3$ ), согласуется с повышением под действием допирующих ионов иттрия уровня Ферми нанокристаллов  $\text{Y-In}_2\text{O}_3$  [65]. Как и в работах [40, 55, 59], увеличивается разница между уровнем Ферми чувствительного слоя и верхней свободной орбиталью хемосорбированного кислорода. Тем самым увеличивается концентрация хемосорбированного кислорода, включая концентрацию кислородных активных центров, участвующих в сенсорном процессе. Таким образом, в сенсорной системе  $\text{Y-In}_2\text{O}_3$  существует совместное действие кислотно-основных и окислительных факторов, особенно сильно повышающее чувствительность этой системы к формальдегиду [65].

Результаты исследования двухкомпонентных сенсорных систем еще раз показывают, что сенсibiliзация сенсорного эффекта при внедрении в решетку нанокристаллов активирующих ионов другого компонента зависит от концентрации последних. С увеличением концентрации таких ионов сенсорный эффект сначала растет, достигает максимума, величина которого зависит от структуры решетки нанокристаллов, а также от размера и электронной структуры внедренных ионов, и затем снижается при дальнейшем увеличении их концентрации.

Исследование сенсорных систем на основе таких оксидов, как  $\text{SnO}_2$  [35, 66, 67],  $\text{In}_2\text{O}_3$  [35–37, 68–72],  $\text{ZnO}$  [73] и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [70–72, 74], допированных различными ионами, показало, что зависимость сенсорного эффекта от концентрации допирующих ионов различной природы имеет такой же вид, что и зависимость количества хемосорбированного кислорода.

### *Влияние позиции допирующих ионов в решетке кристалла*

При анализе результатов по смешанным металлоксидным системам следует иметь в виду, что переход ионов между компонентами может происходить путем замещения ионов в узлах нанокристалла (допирование) или путем внедрения ионов в межзельное пространство нанокристалла [75, 76]. Так, при допировании с образованием растворов замещения, сопровождающемся изменением заряда ионов или связей ионов металла с кислородом в кристаллической решетке, создаются условия, благоприятствующие появлению кислородных вакансий и тем самым стимулирующие сенсорную реакцию.

Область концентраций допирующего агента, при которых раствор сохраняет стабильность, зависит от структуры решетки нанокристалла, а также от размера и валентности допирующих ионов. При повышении концентрации допирующих ионов происходит частичное или полное разрушение растворов замещения с переходом допирующих ионов из узлов решетки в межзельное пространство. В этой области концентраций введенных в нанокристалл “посторонних” ионов влияние их количества на концентрацию кислородных вакансий в решетке металлоксида уменьшается.

Действие допирующих ионов на решетку нанокристаллов можно охарактеризовать, исследуя напряжения в решетке при различных концентрациях этих ионов. Характер и величина напряжений определяются уравнением Вильямсона–Холла [77]:

$$(\beta/\lambda) \cos \theta = k/D + (4\epsilon/\lambda) \sin \theta,$$

где  $k$  – коэффициент, зависящий от формы частицы и равный 0.9 для сферических частиц;  $D$  – размер нанокристаллов;  $2\theta$  – дифракционный угол;  $\beta$  – ширина рентгеновского пика на половине высоты пика, соответствующего дифракционному углу;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $\epsilon$  – величина напряжения, индуцированного дефектами решетки, в том числе допирующими ионами.

В работе [68] проведено детальное исследование нанокристаллов  $\text{In}_2\text{O}_3$ , допированных ионами марганца. Наклон кривых, построенных в соответствии с уравнением Вильямсона–Холла для различных концентраций Mn, определяет харак-

тер напряжений в решетке, возникающих при допировании. Отрицательный наклон этих кривых при концентрациях ионов Mn ниже 5% указывает на сжатие решетки нанокристаллов вследствие образования растворов замещения Mn в  $\text{In}_2\text{O}_3$  [68]. В системе, содержащей 5% марганца, происходит резкое изменение вида напряжений – сжатие решетки сменяется ее расширением. Раствор замещения сохраняет стабильность при концентрации марганца ниже 5%, а при более высоких концентрациях Mn происходит распад раствора, и часть допирующих ионов марганца переходит в межзельное пространство  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Это приводит к изменению напряжений. Одновременно с перестройкой решетки наночастиц, наблюдаемой при концентрации Mn выше 5%, происходит резкое падение сенсорного эффекта [68].

Аналогичные явления отмечены и для наночастиц  $\text{SnO}_2$ , допированных ионами In в процессе их формирования на поверхности нанокристаллов  $\text{In}_2\text{O}_3$  [35] или допированных ионами Ni при совместном осаждении NiO и  $\text{SnO}_2$  из раствора солей Ni и Sn [66]. Результаты этих работ вполне согласуются со сделанными выше замечаниями о связи между расположением допирующих ионов в решетке наночастиц и сенсорным эффектом.

Следует учитывать, что согласно данным РФЭС допирующие ионы, образующие в нанокристаллах твердый раствор замещения, неоднородно распределены по всему объему, так что поверхностные слои нанокристаллов существенно обогащены этими ионами [62]. В частности, в кристаллах  $\text{SnO}_2$  со средним размером около 100 нм, допированных ионами In, при средней концентрации таких ионов в объеме нанокристалла около 1% концентрация последних в поверхностном слое превышает объемную в 4 раза.

Обогащение поверхностных слоев нанокристаллического сенсора допирующими элементами при увеличении их объемной концентрации (для растворов замещения Mn в  $\text{In}_2\text{O}_3$  свыше 5%) стимулирует сегрегацию этих элементов на поверхности нанокристаллов [63]. Это препятствует взаимодействию кислорода и детектируемого газа с поверхностью чувствительного слоя и понижает сенсорный эффект [64]. Такое обстоятельство может быть еще одной причиной упоминаемого выше и характерного для многих систем падения чувствительности металлоксидного сенсора при увеличении концентрации допирующих элементов.

### **ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНТАКТОВ НА СЕНСОРНЫЙ ЭФФЕКТ**

Как указывалось выше, сенсорный эффект выражается в изменении проводимости чувствительного слоя в результате реакции детектируемого газа с атомами или молекулами кислорода,

хемосорбированными на поверхности металлоксидных наночастиц. Проводимость этого слоя определяется цепочками частиц, контактирующих между собой и тем самым образующих пути протекания тока между электродами измерительной системы. Большинство рассматриваемых в данном обзоре двухкомпонентных сенсорных материалов представляют собой смеси хаотически расположенных металлоксидных наночастиц обоих компонентов. Такие смеси получали при механическом смешивании наночастиц (см., например, [3, 35, 74, 78]) или путем совместного осаждения металлоксидов из смешанных растворов [49, 59, 62, 63, 78, 79].

При малых содержаниях одного из металлоксидных компонентов совместное осаждение металлоксидов приводит к образованию твердого раствора этого компонента в нанокристаллах другого оксида. В результате формируется однофазная система, в которой ток протекает через агрегаты из наночастиц твердого раствора. Однако область существования метастабильных твердых растворов в двухкомпонентном металлоксидном композите крайне ограничена. Растворы распадаются с сегрегацией отдельных металлоксидов, так что частицы твердого раствора сосуществуют с частицами сегрегированного материала [76].

В большинстве двухкомпонентных металлоксидов эти компоненты образуют две фазы, и поэтому в соответствии с теорией перколяции [80] в таких композитах существуют различные пути протекания тока, которые зависят от состава системы, размера и природы частиц компонентов. В соответствии с изменениями путей протекания тока меняется действие детектируемого газа на проводимость композита, что определяет знак и величину (увеличение или уменьшение проводимости) кондуктометрических сенсорных эффектов.

Все эти вопросы обсуждаются в работе [81] с использованием перколяционной модели проводимости структурированного на наноуровне материала. Рассмотрены проводимость и сенсорные свойства полностью неупорядоченного композита со случайным расположением наночастиц  $\text{TiO}_2$ , относящихся к двум фазовым модификациям этого оксида – анатаза (А) с электронной ( $n$ ) проводимостью и рутила (R) с дырочной ( $p$ ) проводимостью. В такой системе существуют три типа межкристаллитных контактов – А–А, R–R и А–R, причем в гетерогенных контактах А–R образуется внутреннее электрическое поле, вызванное переносом электронов от R к А, поскольку кристаллы А отличаются от кристаллов R более высоким сродством к электрону [82]. Это поле в неупорядоченной системе может увеличивать барьер проводимости. На этом основании авторы работы [81] приходят к выводу о том, что в двухфазных композитах наиболее вероятны два параллельных взаимоисключающих пути проводимости: через

гомогенные контакты наночастиц  $n$ – $n$  или  $p$ – $p$ , в данном случае – по цепочкам наночастиц А или R. Наночастицы второго компонента, не вошедшие в пути проводимости, являются модификаторами, взаимодействие с которыми изменяет химические и электронные характеристики проводящих нанокристаллов.

Аналогичный подход можно использовать при рассмотрении двухфазных структур на основе  $n$ -нанокристаллов K1 и K2 с различной работой выхода электрона:  $W_{e1}$  и  $W_{e2}$ . В этом случае при случайном расположении нанокристаллов гетерогенные контакты K1–K2, так же как и в композите, состоящем из  $n$ - и  $p$ -наночастиц, увеличивают препятствия на пути тока, так что ток в системе протекает, обходя эти контакты, по гомогенным путям через контакты K1–K1 или K2–K2. Таковыми системами являются, в частности, нанокompозиты ZnO– $\text{In}_2\text{O}_3$ , полученные из смесей порошка  $\text{In}_2\text{O}_3$  с порошком ZnO в результате растирания их с добавками воды или спирта [79].

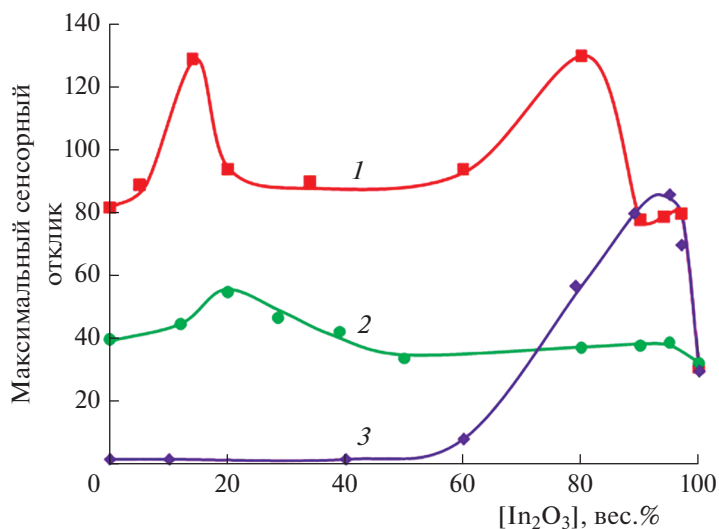
В бинарных системах ZnO– $\text{In}_2\text{O}_3$  при содержании оксида цинка ( $X_{\text{Zn}}$ ) менее 3 вес.% ZnO растворяется в кристаллах  $\text{In}_2\text{O}_3$ , в результате чего образуется гомогенный конгломерат кристаллов  $\text{In}_2\text{O}_3$ , модифицированных ионами  $\text{Zn}^{2+}$  [18, 19]. Повышение сопротивления и сенсорного отклика при детектировании водорода и монооксида углерода в этом случае объясняется растворением в решетке  $\text{In}_2\text{O}_3$  ионов более низкой валентности, что приводит к образованию в наночастицах  $\text{In}_2\text{O}_3$  дополнительных кислородных вакансий.

При дальнейшем увеличении содержания ZnO образуется композит, в котором модифицированные кристаллы  $\text{In}_2\text{O}_3$  контактируют с кристаллами ZnO. Влияние таких контактов на сопротивление и сенсорные свойства нанокompозита определяется двумя факторами – химическим и электронным [10].

Образование кислородных центров  $\text{O}^-$  сенсорной реакции происходит при диссоциации хемосорбированного кислорода на поверхностных кислородных вакансиях металлоксидной наночастицы [43]. Наночастицы ZnO обладают высокой каталитической активностью [83]. В то же время каталитическая активность наночастиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  заметно ниже [84]. Поэтому в композитах ZnO– $\text{In}_2\text{O}_3$  диссоциация кислорода с образованием хемосорбированных кислородных атомов происходит преимущественно на поверхности наночастиц ZnO [85], но ток в этих композитах при  $X_{\text{Zn}} < 80\%$  протекает через агрегаты богатых электронами наночастиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  [19].

При контактах наночастиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  и ZnO кислородные атомы, образующиеся на поверхности наночастиц ZnO, переходят на поверхность наночастиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  (спилlover) [86], захватывая электроны





**Рис. 1.** Влияние состава структурированных на наноуровне композитов ZnO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1), SnO<sub>2</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) и CeO<sub>2</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) на их максимальный сенсорный отклик ( $R_{H_2}/R_0$ ) при детектировании 2% H<sub>2</sub> [18–20, 78].

проводимости и превращаясь в анион-радикалы O<sup>-</sup>, хемосорбированные на поверхности наночастиц In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти анион-радикалы участвуют в реакции детектирования восстановительных соединений, в частности CO и H<sub>2</sub>. Таким образом, наночастицы ZnO осуществляют в композите ZnO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в соответствии с определением, данным в работе [10], химическую сенсibilизацию сенсорного эффекта.

Химическая сенсibilизация процесса наиболее эффективна в композите, когда проводящие агрегаты In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> контактируют с нанокристаллами ZnO на всем пути тока. Для нанокристаллов In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO примерно одного размера такие агрегаты возникают, когда содержание ZnO составляет около 20 мас.%, что соответствует максимуму сенсорного отклика (рис. 1, кривые 1 и 2) [19].

Дальнейшее увеличение содержания ZnO в композите снижает, скорее всего, число проводящих нитей из частиц In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, связанных с частицами ZnO, вследствие того, что эти нити “разрываются” включениями ZnO. Соответственно, сенсibilизация сенсорного эффекта в композите, осуществляемая наночастицами ZnO, уменьшается. Химическая сенсibilизация сенсорного эффекта наблюдается также и в композитах, полученных смешением наночастиц In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CeO<sub>2</sub>. В этих системах ток также протекает через агрегаты наночастиц In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а наночастицы CeO<sub>2</sub>, как и наночастицы ZnO, действуют как катализаторы диссоциации молекул кислорода с последующим переносом кислородных атомов на наночастицы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1, кривая 3) [20, 78]. Смещение максимума сенсорной чувствительности композита CeO<sub>2</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в область более низких (по сравнению с

композитом ZnO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) концентраций CeO<sub>2</sub> можно объяснить тем, что наночастицы CeO<sub>2</sub> в композитах с In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, исследованных в работах [20, 78], имеют значительно меньший размер, чем наночастицы ZnO.

В отличие от композита ZnO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в композите SnO<sub>2</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при детектировании водорода практически отсутствует химическая сенсibilизация сенсорного эффекта наночастицами SnO<sub>2</sub> [18, 19]. Это различие между указанными композитами можно объяснить тем, что каталитическая активность наночастиц SnO<sub>2</sub> в процессах диссоциативной хемосорбции кислорода и водорода значительно ниже, чем наночастиц ZnO.

В то же время значительное увеличение сенсорного эффекта при модификации оксида индия добавками ZnO и SnO<sub>2</sub>, обусловленное более интенсивной хемосорбцией кислорода на поверхности композита, наблюдалось при детектировании формальдегида [87, 88]. Это указывает на зависимость сенсibilизации сенсорного эффекта не только от каталитической диссоциации кислорода, но и от реакционной способности детектируемых соединений.

При понижении  $X_{In}$  до 20–30 вес.% в соответствии с перколяционной моделью в композитах SnO<sub>2</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> меняется путь протекания тока – от проводящих агрегатов наночастиц In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к проводящим агрегатам наночастиц SnO<sub>2</sub> и ZnO [18, 19]. В композите с проводимостью через эти агрегаты при детектировании водорода проявляется электронная сенсibilизация сенсорного эффекта за счет переноса электронов от частиц In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к частицам SnO<sub>2</sub> и ZnO с более высоким

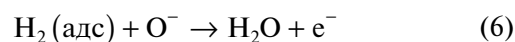
сродством к электрону, поскольку степень переноса электронов в результате сенсорного процесса возрастает [18]. В работе [89] также детально анализируется роль химической и электронной сенсibilизации наночастицами золота на процесс детектирования ацетона, толуола, аммиака и сероводорода металлоксидными композитами на основе  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{NiO}$ .

Детектирование метана структурированными на наноуровне сенсорами, состоящими из богатых электронами нанокристаллов  $\text{In}_2\text{O}_3$  *n*-типа размером порядка 1 мкм, покрытых каталитически активными нанокластерами  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  *p*-типа размером около 10 нм, изучено в работе [90]. В этой системе, в отличие от описанных выше нанокompозитов, существуют проводящие пути только одного вида частиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  – *n*-типа, модифицированных в результате контактов с нанокластерами  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  *p*-типа. Авторы работы [90] полагают, что наблюдаемое повышение сенсорного эффекта объясняется значительным падением проводимости, вызванным этими контактами. На наш взгляд, более важной причиной является увеличение концентрации активных центров сенсорной реакции – анион-радикалов  $\text{O}^-$  в результате хемосорбции и диссоциации молекул кислорода на поверхности каталитически активных нанокластеров  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Далее происходит перенос кислородных атомов на поверхность частиц  $\text{In}_2\text{O}_3$ , сопровождающийся захватом этими атомами электронов проводимости наночастиц  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Покрывание частиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  кластерами  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  приводит не только к увеличению сенсорного эффекта, но и к снижению температуры детектирования метана [90]. Похожее “поведение” показывают композиты, состоящие из волокон  $\text{In}_2\text{O}_3$ , содержащих на поверхности нанокластеры  $\text{SnO}_2$  [91]. Наноразмерные волокна  $\text{In}_2\text{O}_3$  были сформированы методом электроформования, а кластеры – импрегнированием волокон раствором соли олова с последующим ее гидролизом и образованием  $\text{SnO}_2$ . В этой системе (в отличие от нанокompозитов  $\text{SnO}_2$ – $\text{In}_2\text{O}_3$ , рассмотренных выше) нанокластеры  $\text{SnO}_2$  находятся в активном метастабильном состоянии [91]. Протекающая на их поверхности диссоциативная хемосорбция кислорода и адсорбция образующихся при этом атомов кислорода на волокнах  $\text{In}_2\text{O}_3$  приводят к образованию активных центров  $\text{O}^-$  в пограничных слоях  $\text{SnO}_2$ – $\text{In}_2\text{O}_3$ . Это не только повышает сенсорный эффект детектирования этанола в воздухе, но и уменьшает время возвращения чувствительного слоя сенсора – поверхности волокон  $\text{In}_2\text{O}_3$  в исходное состояние, поскольку под действием кластеров  $\text{SnO}_2$  увеличивается скорость осаждения кислородных атомов на поверхности волокон после удаления паров этанола [91].

В работе [78] исследованы нанокompозиты, состоящие из нанокристаллов  $\text{In}_2\text{O}_3$  или  $\text{SnO}_2$ , содержащих на поверхности кластеры  $\text{CeO}_2$  размером 6–8 нм. Эти кластеры (а также  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , см. рис. 1) в композите с нанокристаллами  $\text{In}_2\text{O}_3$  приводят к увеличению сенсорного эффекта при детектировании водорода. В то же время в композите на основе нанокристаллов  $\text{SnO}_2$  добавки оксида церия резко понижают сенсорный эффект [78].

Структура нанокристаллов  $\text{In}_2\text{O}_3$  при образовании композитов  $\text{CeO}_2$ – $\text{In}_2\text{O}_3$  практически не изменяется [78]. Увеличение сенсорного эффекта в этом композите, так же как и в других аналогичных системах, обусловлено каталитической диссоциацией кислорода, хемосорбированного на кластерах  $\text{CeO}_2$  с последующим переносом атомов кислорода на поверхность нанокристаллов  $\text{In}_2\text{O}_3$ , что сопровождается захватом этими атомами электронов из зоны проводимости. В результате реакции



освобождаются “захваченные” кислородом электроны  $\text{e}^-$ .

Следует отметить, что добавление  $\text{CeO}_2$  приводит не только к увеличению сенсорной активности структурированного на наноуровне оксида индия, но и к понижению рабочей температуры при детектировании восстановительных газов [92]. Увеличение сенсорной активности  $\text{In}_2\text{O}_3$  при добавлении  $\text{CeO}_2$  установлено также при детектировании этанола [93].

В композите  $\text{CeO}_2$ – $\text{SnO}_2$  картина сенсорного процесса, скорее всего, в основном такая же. Отличие от композита  $\text{CeO}_2$ – $\text{In}_2\text{O}_3$  заключается в том, что, как показывают данные РФЭС, а также температурная зависимость проводимости композита  $\text{CeO}_2$ – $\text{SnO}_2$  [78], структура нанокристаллов  $\text{SnO}_2$ , по крайней мере структура их поверхностных слоев, определяющая проводящие и сенсорные свойства композитов, модифицируется под действием растворенных в этих слоях ионов церия. Замещение ионов  $\text{Sn}$  ионами  $\text{Ce}$  в решетке  $\text{SnO}_2$  приводит к ослаблению связей  $\text{Sn}$ – $\text{O}$  [94]. Соответственно, должна возрастать энергия связи электронов с окружающими ионами в кислородных вакансиях  $\text{SnO}_2$ , вследствие чего повышается энергия активации проводимости [78].

Атомы кислорода, переходящие от кластеров  $\text{CeO}_2$  на поверхность наночастиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$ , локализуются на поверхностных дефектах наночастиц (главным образом, кислородных вакансиях), как уже отмечалось, в виде  $\text{O}^-$ . В этом случае в результате реакции  $\text{O}^-$  с восстановителем, в частности с  $\text{H}_2$  (см. реакцию (5)), сначала, вероятнее всего, образуется промежуточный комплекс электрона

с вакансией (электронной ловушкой), который затем распадается с переходом электрона в зону проводимости полупроводника. Образование в композите  $\text{CeO}_2\text{—SnO}_2$  глубоких электронных ловушек препятствует такому переходу и тем самым может снижать сенсорный эффект.

Снижение чувствительности при детектировании водорода композитным сенсором  $\text{CeO}_2\text{—SnO}_2$  по сравнению с  $\text{SnO}_2$ -сенсором установлено также в работе [95]. Вместе с тем кристаллические композитные наноразмерные волокна  $\text{CeO}_2\text{—SnO}_2$ , сформированные методом электроформования, при детектировании спирта также показывают более высокий сенсорный эффект, чем аналогичные волокна из  $\text{SnO}_2$ , полученные тем же методом [96]. При детектировании спирта нужно учитывать возможное увеличение его адсорбции наночастицами композита по сравнению с адсорбцией нанокристаллами  $\text{SnO}_2$  в связи с взаимозарядением наночастиц композита вследствие переноса электронов от частиц  $\text{CeO}_2$  (работа выхода электрона — 4.6 эВ [97]) к частицам  $\text{SnO}_2$  (работа выхода электрона — 4.9 эВ [98]) и, как следствие, образованием новых дипольных центров адсорбции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены и проанализированы экспериментальные и теоретические работы, посвященные исследованию структуры, проводимости и сенсорных свойств структурированных на наноуровне металлоксидных систем. Чувствительность и селективность кондуктометрических сенсоров улучшаются при использовании многокомпонентных композитных систем, в которых сочетаются металлоксиды с различными электронными характеристиками и химическими свойствами. Сенсорный эффект при детектировании газов-восстановителей определяется хемосорбцией кислорода и детектируемого газа на металлоксидных частицах и реакцией хемосорбированных молекул детектируемого газа с ионами кислорода. В результате проводимость чувствительного слоя меняется. Для эффективной работы сенсорные системы должны содержать как каталитически активные нанокластеры, так и наночастицы с высокой концентрацией электронов проводимости.

Основные механизмы взаимодействия наночастиц включают каталитические реакции на поверхности одного из компонентов, перенос продуктов реакций на другой и воздействие этих продуктов на электронную подсистему последнего. Необходимо учитывать захват электронов из объема наночастиц адсорбированными атомами кислорода и дальнейшее возвращение электрона в зону проводимости при реакции  $\text{O}^-$  с молекулами детектируемого газа. Существенную роль в увеличении сенсорной активности смешанных систем при их

формировании играет перемещение ионов металла одного оксида в нанобъекты другого компонента. Изменение структуры и свойств наночастиц происходит при изо- и гетеровалентном допировании. При этом важен не только заряд, но и соотношения размеров замещаемых и встраиваемых ионов. Проведенное рассмотрение показало, что сенсбилизация сенсорного эффекта при внедрении в решетку нанокристаллов активирующих ионов другого компонента зависит не только от заряда и размера, но и от концентрации внедренных ионов.

В зависимости от содержания второго компонента композит может существовать в виде однофазной системы, в которой ток протекает через агрегаты из наночастиц твердого раствора, либо образовывать две фазы. В последнем случае в композитах существуют различные пути протекания тока, которые зависят от состава системы, размера и природы частиц компонентов. В таких системах на проводимость композита большое влияние оказывает взаимодействие гетерогенных контактов разнородных оксидов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 20-13-50055).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim I.D., Rothschild A., Tuller H.L. // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 974.
2. Comini E. // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 568. P. 28.
3. Mamun Md.A.Al., Yuce M.R. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. P. 2005703.
4. Sahner K., Tuller H.L. // J. Electroceram. 2010. V. 24. P. 177.
5. Taguchi N. U.S. Patent 3,631,436 (1971).
6. Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 1019.
7. Miller D.R., Akbar S.A., Morris P.A. // Sens. Actuators, B. 2014. V. 204. P. 250.
8. Barsan N., Weimar U. // J. Electroceram. 2001. V. 7. P. 143.
9. Korotcenkov G. // Mater. Sci. Eng., B. 2007. V. 139. P. 1.
10. Yamazoe N., Kurorawa Y., Seiyama T. // Sens. Actuators, B. 1983. V. 4. P. 283.
11. Румянцева М.Н., Коваленко В.А., Гаськов А.М., Pagnier T. // Рос. хим. журн. 2007. Т. 51. С. 61.
12. Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. // Sens. Actuators, B. 2017. V. 240. P. 613.
13. Korotcenkov G., Cho B.K. // Ibid. 2017. V. 244. P. 182.
14. Schwarz A., Contescu C., Contescu A. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 477.
15. Кривецкий В.В., Ponzoni A., Comini E. и др. // Неорг. материалы. 2010. Т. 46. С. 1218.
16. Korotcenkov G., Boris I., Cornet A. et al. // Sens. Actuators, B. 2007. V. 120. P. 657.

17. Lin C.-Yu., Fang Yu.-Yu., Lin Ch.-W., Tunney J.J., Ho K.-C. // *Ibid.* 2010. V. 146. P. 28.
18. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J. // *Ibid.* 2012. V. 169. P. 32.
19. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J. // *Ibid.* 2013. V. 187. P. 514.
20. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J. // *Ibid.* 2015. V. 209. P. 562.
21. Poznyak S.K., Talapin D.V., Kulak A.I. // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 4816.
22. Kim D.-W., Hwang I.-S., Kwon S.J. et al. // *Nano Letters.* 2007. V. 7. P. 3041.
23. Бельшева Т.В., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф. и др. // *ЖФХ.* 2010. Т. 84. С. 1706.
24. Moon W.J., Yu J.H., Man C.G. // *Sens. Actuators, B.* 2002. V. 87. P. 464.
25. Yamaura H., Tamaki J., Moriya K., Miura N., Yamazoe N. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. P. L158.
26. Yamazoe N. // *Sens. Actuators, B.* 1991. V. 5. P. 7.
27. Yamazoe N., Shimanoe K. // *J. Sens.* 2009. V. 138. P. 1.
28. Назаров Э.Л. // *УФН.* 1992. Т. 162. С. 49.
29. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Grigoriev E.I. et al. *Studies in Surface Science and Catalysis.* Amsterdam: Elsevier, 2000.
30. Kozhushner M.A., Lidskii B.V., Oleynik I.I., Posvyanskii V.S., Trakhtenberg L.I. // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 16286.
31. Kurmangaleev K.S., Ikim M.I., Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 546. P. 149011.
32. Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Landerville A.C., Oleynik I.I. // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 11562.
33. Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Bodneva V.L. et al. // *Ibid.* 2014. V. 118. P. 11444.
34. Боднева В.Л., Кожушнер М.А., Посвянский В.С., Трахтенберг Л.И. // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 1. С. 75.
35. Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ikim M.I. et al. // *Sens. Actuators, B.* 2020. V. 320. P. 128406.
36. Shen J., Li F., Yin B. et al. // *Ibid.* 2017. V. 253. P. 461.
37. Zhu X., Li Y., Zhang H. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 830. P. 154578.
38. Sakthiraj K., Balachandrakumar K. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 395. P. 205.
39. Wei D., Jiang W., Gao H. et al. // *Sens. Actuators, B.* 2018. V. 276. P. 413.
40. Zeng X., Liu L., Lv Y. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2020. V. 746. P. 137289.
41. Lemos S.C.S., Nossol E., Ferrari J.L. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 11738.
42. Kapse V.D., Ghosh S.A., Raghuvanshi F.C., Kapse S.D. // *Sens. Actuators, B.* 2009. V. 137. P. 681.
43. Slater B., Catlow C.R.A., Williams D.E., Stoneham A.M. // *Chem. Commun.* 2000. № 14. P. 1235.
44. Zeng W., Li Y., Miao B., Lin L., Wang Z. // *Sens. Actuators, B.* 2014. V. 191. P. 1.
45. Zhong C., Lin Z., Guo F., Wang X. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 15. P. 4296.
46. Maier J., Göpel W. // *J. Solid State Chem.* 1988. V. 72. P. 293.
47. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И. и др. // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 10. С. 41.
48. Liu J., Liu X., Zhai Z. et al. // *Sens. Actuators, B.* 2015. V. 220. P. 1354.
49. Epling W.S., Peden C.H.F., Henderson M.A., Diebold U. // *Surf. Sci.* 1998. V. 412/413. P. 333.
50. Sun J., Yin G., Cai T. et al. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 33080.
51. Korotcenkov G., Boris I., Brinzari V., Han S.H., Cho B.K. // *Sens. Actuators, B.* 2013. V. 182. P. 112.
52. Zhou Q., Chen W., Xu L. et al. // *Ceram. Intern.* 2018. V. 44. P. 4392.
53. Bunpang K., Wisitorsaot A., Tuantranont A. et al. // *Sens. Actuators, B.* 2019. V. 291. P. 177.
54. Jiang Z., Zhao R., Sun B. et al. // *Ceram. Intern.* 2016. V. 42. P. 15881.
55. Chen H., Zhao Y., Shi L. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 35. P. 29795.
56. Greiner M.T., Chai L., Helander M.G., Tang W.-M., Lu Z.-H. // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. P. 4557.
57. Pan C.A., Ma T.P. // *Appl. Phys. Lett.* 1980. V. 37. P. 714.
58. Vladimirova S.A., Rumyantseva M.N., Filatova D.G. et al. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 721. P. 249.
59. Wang T., Jiang B., Yu Q. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. P. 9600.
60. Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // *Успехи химии.* 2013. Т. 82. С. 917.
61. Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 7. С. 63.
62. Jinkawa T., Sakai G., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. V. 155. P. 193.
63. Кривецкий В.В., Рожик П.В., Румянцева М.Н. и др. // *ЖНХ.* 2016. Т. 61. С. 1421.
64. Chen Y., Dong Z., Xue X. et al. // *Appl. Phys. A.* 2000. V. 126. P. 299.
65. Zhao Y., Zou X., Chen H., Chu X., Li G.-D. // *Inorg. Chem. Front.* 2019. V. 6. P. 1767.
66. Li Z., Yi J. // *Sens. Actuators, B.* 2017. V. 243. P. 96.
67. Sun J., Yin G., Cai T. et al. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 33080.
68. Anand K., Kaur J., Singh R.C., Thangaraj R. // *Ceram. Intern.* 2016. V. 42. P. 10957.
69. Hu J., Sun Y., Xue Y. et al. // *Sens. Actuators, B.* 2018. V. 257. P. 124.
70. Yamaura H., Moriya K., Miura N., Yamazoe N. // *Ibid.* 2000. V. 65. P. 39.
71. Иким М.И., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф. и др. // *Хим. физика.* 2017. Т. 36. № 9. С. 74.
72. Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшева Т.В. и др. // *Хим. физика.* 2018. Т. 37. № 1. С. 76.
73. Бельшева Т.В., Спиридонова Е.Ю., Иким М.И. и др. // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 4. С. 39.
74. Qu F., Zhang N., Liu D. et al. // *Sens. Actuators, B.* 2020. V. 308. P. 127651.
75. Aragon F.H., Coaquira J.A.H., Villegas-Lelovsky L. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2015. V. 27. № 9. P. 095301.
76. Aragon F.H., Coaquira J.A.H., Hidalgo P. et al. // *J. Raman Spectrosc.* 2011. V. 42. P. 1081.

77. Mote V.D., Purushotham Y., Dole B.N. // J. Theor. Appl. Phys. 2012. V. 6. P. 6.
78. Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ikim M.I., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. // Sens. Actuators, B. 2019. V. 279. P. 22.
79. de Lacy Costello B.P.J., Ewen R.J., Ratcliffe N.M., Sivanand P.S. // Ibid. 2013. V. 92. P. 159.
80. Efron A.L. Physics and Geometry of Disorder: Percolation Theory. M.: Mir, 1987.
81. Savage N., Chwieroth B., Ginwalla A. et al. // Sens. Actuators, B. 2001. V. 79. P. 17.
82. Xiong G., Shao R., Droubay T.C. et al. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. P. 2133.
83. Polarz S., Strunk J., Ischenko V. et al. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2006. V. 45. P. 2965.
84. Tanaka I., Mizuno M., Adachi H. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 3536.
85. Göpel W., Rocker G., Feierabend R. // Ibid. 1983. V. 28. P. 3427.
86. Kolmakov A., Klenov D.O., Lilach Y., Stemmer S., Moskovits M. // Nano Letters. 2005. V. 5. P. 667.
87. Ma L., Fan H., Nian H., Fang J., Qian X. // Sens. Actuators, B. 2016. V. 222. P. 508.
88. Du H., Wang J., Su M. et al. // Ibid. 2012. V. 166–167. P. 746.
89. Lee J., Jung Y., Sung S.-H. et al. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 1159.
90. Vuong N.M., Hieu N.M., Kim D., Choi B.H., Kim M. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 317. P. 765.
91. Shen H., Li L., Xu D. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 33098.
92. Liu X., Jang L., Jang X. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 428. P. 478.
93. Chen. X., Deng N., Zhang X. et al. // J. Nanopart. Res. 2019. V. 21. P. 77.
94. Gupta A., Kumar A., Hegde M.S., Waghmare U.V. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 194702.
95. Li C., Yu Z., Fang S. et al. // J. Phys.: Conf. Series. 2009. V. 152. P. 012033.
96. Qin W., Xu L., Song J., Xing R., Song H. // Sens. Actuators, B. 2013. V. 185. P. 231.
97. Warule S.S., Chaudhari N.S., Kale B.B. et al. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. Issue 18. P. 8887.
98. Islam M.N., Hakim M.O. // J. Mater. Sci. Lett. 1986. V. 5. P. 63.

УДК 541.14

## ВЛИЯНИЕ ДНК НА ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ZnO, СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ АЛМАЗЫ

© 2021 г. Е. А. Борулева<sup>1, 2\*</sup>, И. А. Наговицын<sup>2, 3</sup>, Г. К. Чудинова<sup>1, 3</sup>, А. В. Лобанов<sup>2, 4, 5</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия<sup>3</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия<sup>4</sup>Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия<sup>5</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия\*E-mail: [katrinboruleva@gmail.com](mailto:katrinboruleva@gmail.com)

Поступила в редакцию 19.03.2021;

после доработки 13.04.2021;

принята в печать 20.04.2021

Золь-гель методом получены двухслойные пленки ZnO, включающие наноразмерные алмазы, полученные методом детонационного синтеза (далее – ДНА) со средним размером частиц 10 нм. Затравочный слой на стеклянной подложке не содержал ДНА, второй – получали из смеси  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , гексаметилентетрамина, поливинилпирролидона (12600 г/моль) и 10–80 г/л ДНА. Структуру и свойства пленок контролировали методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Обнаружено, что рост количества ДНА в пленке приводит к тушению люминесценции ZnO ( $\lambda_{ex} = 260$  нм,  $\lambda_{em} = 363$  нм) в 2.7–25.1 раз. При концентрации ДНА 80 г/л наблюдали уменьшение ширины оптической запрещенной зоны от 3.324 до 3.298 эВ. Установлено, что на люминесценцию пленок оказывают влияние малые концентрации ДНК, нанесенные на поверхность методом спин-коатинга.

**Ключевые слова:** флуоресценция, наночастицы оксида цинка, наноразмерные алмазы, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, биосенсоры, ДНК.

DOI: 10.31857/S0207401X21110029

### ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка (ZnO), как прямозонный полупроводник с большой шириной запрещенной зоны ( $E_g = 3.37$  эВ), обладает специфическими оптическими и люминесцентными свойствами, например, фотолюминесценцией в ультрафиолетовом диапазоне спектра, большой энергией связи экситонов (60 эВ при комнатной температуре) [1]. Материалы на основе ZnO используются в оптоэлектронике и люминесцентной биосенсорике [2]. Фотолюминесценция ZnO характеризуется узкой интенсивной полосой в ультрафиолетовой области (360–380 нм) и широкой полосой в видимом диапазоне спектра (480–530 нм).

Низкоразмерные структуры на основе оксида цинка могут быть использованы в качестве носителей биологических матриц благодаря высокой химической стабильности и биосовместимости. Химическое действие наночастиц ZnO было зарегистрировано лишь при высоких концентрациях (более 100 мкг/мл), что дает возможность использовать малые количества этих структур для биоаналитических измерений *in vivo* [3–5]. Ос-

новными преимуществами ZnO по сравнению с аналогами, которые используются в биоаналитических устройствах, являются: простота, дешевый синтез и возможность низкоразмерного масштабирования с различной морфологией.

Отмечено, что в материалах оксида цинка, включающих различные допанты, наблюдается изменение оптических, электрических, физико-химических свойств [6]. Композитные структуры ZnO с наноразмерными алмазами, полученные методом детонационного синтеза (далее – ДНА), по сравнению с однокомпонентными структурами самого ZnO обладают большей площадью удельной поверхности, значительными изменениями структуры и электрических свойств [7]. Так, недавно получены композитные системы с повышенной устойчивостью к фотокоррозии [8]. Усиление фототоклика при взаимодействии ZnO и наноалмазов позволяет использовать такие системы для разработки эмиссионных катодов, фотодетекторов и биосенсоров [3, 9]. Пленки наноалмазов за счет высокой степени упорядоченности, развитой поверхности и наличия на поверхности активных

химических групп (разных в зависимости от типа наноструктуры) используются в качестве биосенсорных элементов для детектирования белков, ДНК, вирусов. Кроме того, наноалмазы обладают низкой цитотоксичностью [4].

Исследование люминесцентных свойств ДНА при взаимодействии с различными биологическими компонентами позволяет проводить визуализацию внутриклеточных процессов *in vivo*. Наноразмерным алмазам свойственно отсутствие заметного поглощения в диапазоне от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра [10–12], что позволяет точно регистрировать значения маломасштабного оптического поглощения и интенсивности люминесценции при взаимодействии с биообъектами. Установлено, что взаимодействие ДНА с биообъектами может существенно влиять на степень их агрегации и оптические характеристики [13].

Частицы ДНА имеют высокую удельную поверхность (250–350 м<sup>2</sup>/г), сверхмалый размер первичных частиц (4–6 нм), лабильный функциональный покров и инертное ядро. Наличие этих свойств делает ДНА перспективными для создания систем определения и доставки биологически активных и лекарственных веществ, люминесцентных маркеров, в частности, для изучения клеточных взаимодействий. Имобилизацию биологически активных и лекарственных веществ осуществляют химическим связыванием или с помощью адсорбции. Частицы ДНА с их уникальными свойствами перспективны для создания новых композитных материалов, например, для допирования ими материалов на основе ZnO.

В настоящее время проводятся многочисленные работы по исследованию процессов самосборки ДНК, в частности, при взаимодействии с различными наноразмерными структурами. Таким образом, возможно получение широкого спектра наноматериалов. Активно исследуются как собственные проводящие свойства ДНК, так и ее комплексов с наноразмерными объектами [14–18]. Такие комплексы, полученные на “платформе” ДНК, могут применяться в оптоэлектронных устройствах (химические датчики), использоваться для доставки лекарственных препаратов [19]. Цель настоящей работы – получение золь-гель методом двуслойных пленок ZnO с добавлением ДНА, определение влияния ДНА на структуру и оптические свойства композитных пленок, а также отклика на малые количества ДНК, нанесенных на поверхность пленок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы наноразмерные алмазы, полученные детонационным синтезом в компании

Adamas Nanotechnologies (США). Характерный размер наночастиц составляет в среднем 10 нм.

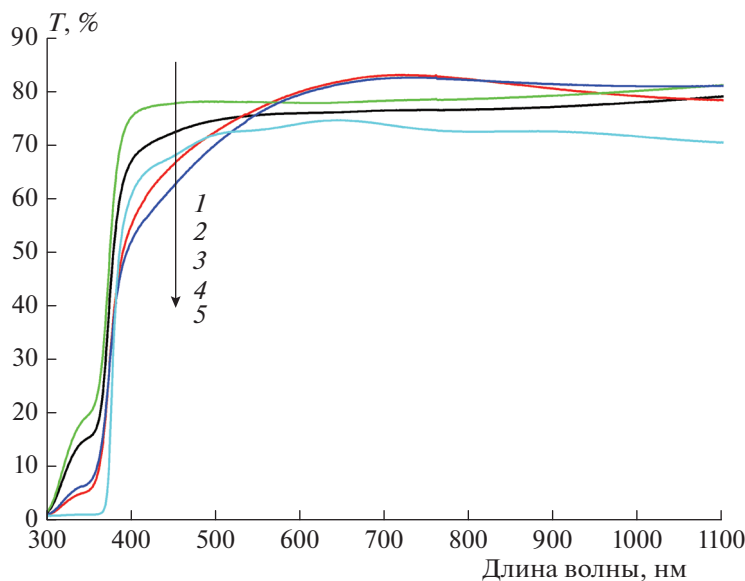
Тонкие пленки оксида цинка были получены двухстадийным способом. На первом этапе слой затравки-золя наносили на стеклянные подложки (15 × 15 мм) методом спин-коатинга на центрифуге “Элекон” ЦЛМН-Р10-02 (Россия) при скорости вращения подложки в горизонтальной плоскости в 2500 об/мин. Для этого использована смесь 1 М ацетата цинка Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O и моноэтаноламина (МЭА) в 2-этоксиганоле.

Мольное соотношение МЭА : Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O составляло 5 : 2. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч и выдерживали в течение 48 ч. Перед нанесением золя стеклянные подложки кипятили в течение 20 мин в смеси дистиллированной воды, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (37 мас.%) и NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (25 мас.%), взятых в соотношении 4 : 1 : 1. Затем подложки тщательно промывали горячей дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Полученную затравочную пленку высушивали в течение 60 мин при 180°C и отжигали в муфельной печи ЭКПС-10 (Россия) в течение 3 ч при 380°C.

На втором этапе для формирования структурированной на наноразмерном уровне пленки ZnO готовили 10 мл смеси водного раствора Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, гексаметилентетрамина (ГМТ), поливинилпирролидона (ПВП, средняя молекулярная масса – 12600 г/моль) и различного объема (1–16 мл) наноалмазов (2 мг/мл). Раствор аммиака добавляли для корректировки значения pH раствора (10.5). Концентрация нитрата цинка составляла 0.025 М. В приготовленную смесь погружали подложки с затравочным слоем и выдерживали на водяной бане (85°C, 60 мин). Затем подложки промывали деионизованной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

На композитные пленки ZnO/ДНА наносили растворы ДНК (10<sup>-10</sup> и 10<sup>-12</sup> мг/мл) методом спин-коатинга, скорость вращения основы центрифуги составляла 2000 об/мин, объем осажденного раствора – 50 мкл. Исходную навеску ДНК тимуса теленка (Sigma-Aldrich) разводили в водно-солевом растворе NaCl (0.09%) до концентрации 2 мг/мл и обрабатывали ультразвуком (42 кГц) на установке Branson 1510 (США) в течение 40 мин. Затем методом последовательного разбавления получали растворы с концентрациями ДНК, равным 10<sup>-10</sup> и 10<sup>-12</sup> мг/мл.

Спектры пропускания измеряли на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu), спектры флуоресценции образцов – с помощью спектрофлуориметра RF-5300pc (Shimadzu). Интенсивность флуоресценции регистрировали с интервалами 0.2 нм, щели возбуждения и регистрации – 3 и 5 нм соответственно. Для обработки данных примени-



**Рис. 1.** Спектры пропускания композитных материалов ZnO/ДНА с разными объемами раствора ДНА, добавленного в реакцию смесь: 1 – 4 мл (зеленый), 2 – 1 мл (черный), 3 – 8 мл (голубой), 4 – 2 мл (красный), 5 – 6 мл (синий).

ли программу Origin 8.1. Для расчета максимумов флуоресцентных полос использовались спектры, обработанные методом сглаживания кривой “усреднения по соседству” (количество пикселей для усреднения составляло 20). Интегральную флуоресценцию оценивали как площадь под кривой зависимости интенсивности флуоресценции от длины волны в диапазоне длин волн 340–400 нм. Использование интегральной интенсивности удобно для унификации результатов, в том числе для ситуаций, когда использовались различные устройства с разными оптическими характеристиками. Структуру пленок изучали на микроскопе P4-SPM-MDT (NT-MDT, Россия) в режиме силового сканирования с использованием программы P7-SPM.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптического пропускания пленок оксида цинка, допированных разными количествами ДНА, в диапазоне 300–1000 нм представлены на рис. 1. Допирование пленок ZnO наноалмазами приводит к увеличению коэффициента пропускания в УФ-диапазоне (350 нм) от значений, близких к 0, для пленок с 8 мл ДНА, 4% – для пленок с 2 и 6 мл ДНА и 12 и 20% – для пленок с 1 и 4 мл ДНА соответственно. В видимом диапазоне спектра прозрачность растет от 40 до 80%.

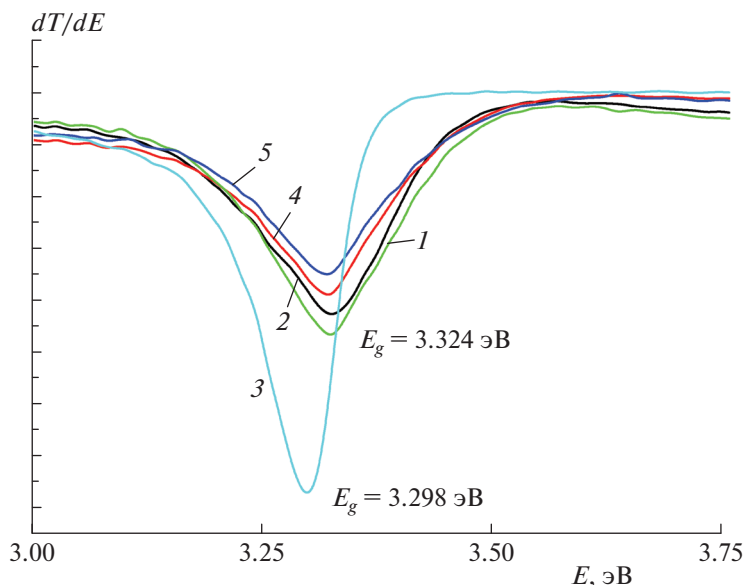
Величина оптической запрещенной зоны ( $E_g$ ) образцов подсчитывалась из производной коэффициента пропускания ( $T$ ) по энергии ( $E$ ), с учетом того, что оксид цинка – прямозонный полупроводник. Величина  $E_g$  для ZnO по литературным дан-

ным составляет 3.37 эВ [1]. При добавлении в реакцию смесь для приготовления пленок от 1 до 6 мл ДНА величина  $E_g$  в пленках ZnO/ДНА составляет 3.324 эВ. График зависимости коэффициента пропускания от энергии для пленки ZnO, допированной ДНА, приведен на рис. 2. Увеличение объема вводимого раствора ДНА до 8 мл приводит к уменьшению  $E_g$  на 0.026 эВ.

Известен ряд причин, приводящих к снижению ширины запрещенной зоны. Прежде всего, это увеличение концентрации собственных носителей заряда. Уменьшение ширины запрещенной зоны приводит также к тому, что оксид цинка кристаллизуется в другой кристаллической решетке за счет сильного влияния кристаллического поля алмазной наночастицы [20].

Спектры флуоресценции – фотолюминесценции (ФЛ) – пленок оксида цинка, допированных разными количествами ДНА, в интервале 340–390 нм приведены на рис. 3. Положение максимума полосы зависит от добавленного количества наноалмазов. При добавлении к исходной смеси 1 мл ДНА наблюдается максимальная интенсивность ( $I = 590$  отн. ед.) ФЛ при  $\lambda_{max} = 363$  нм; добавка 2 мл ДНА приводит к падению интенсивности ФЛ в 3.3 раз ( $I = 177$  отн. ед.) по сравнению с добавкой в 1 мл ДНА. Добавление 4 и 6 мл ДНА приводит к тушению ФЛ оксида цинка в 3.5 и 2.75 раз соответственно. Добавление 8 мл ДНА приводит к исчезновению полосы при 363 нм и образованию пика на длине волны 380.6 нм с интенсивностью  $I = 56$  отн. ед. Таким образом, по мере увеличения количества допанта интенсивность ФЛ снижается на 62–68% (2–6 мл ДНА), а





**Рис. 2.** Зависимость коэффициента пропускания ( $T$ ) от энергии ( $E$ ) для пленки ZnO, легированной разными объемами ДНА: 1 – 4 мл, 2 – 1 мл, 3 – 8 мл, 4 – 2 мл, 5 – 6 мл.

при максимальном количестве добавленного допанта (8 мл) – на 96% (рис. 3б).

Известно, что нанодиамазы, подобные тем, которые использовались в настоящей работе, не обладают собственной люминесценцией, но оказывают влияние на люминесцентные свойства при взаимодействии с другими объектами [21]. Как видно из рис. 3, зависимость интенсивности ФЛ от количества допанта нелинейна, причем увеличение количества ДНА в пленке заметно влияет на интенсивность флуоресценции. Фотолюминесцентные свойства оксида цинка сильно зависят от способа получения, а также от дефектов кристаллической решетки. Так, при избытке кислорода оксид цинка люминесцирует с максимумом полосы при 527 нм, при избытке цинка этот максимум располагается при 490 нм [22, 23].

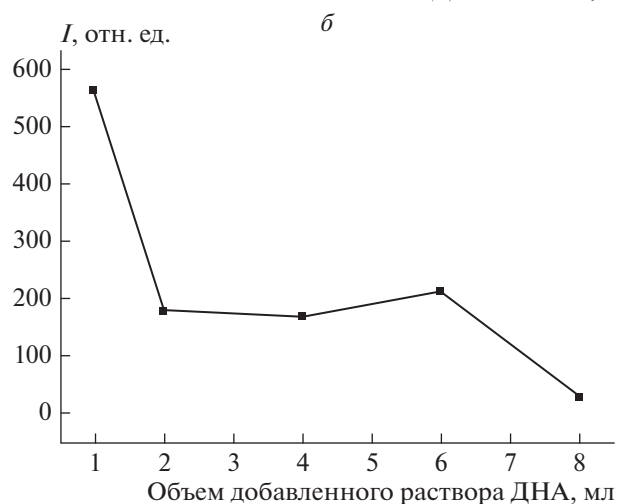
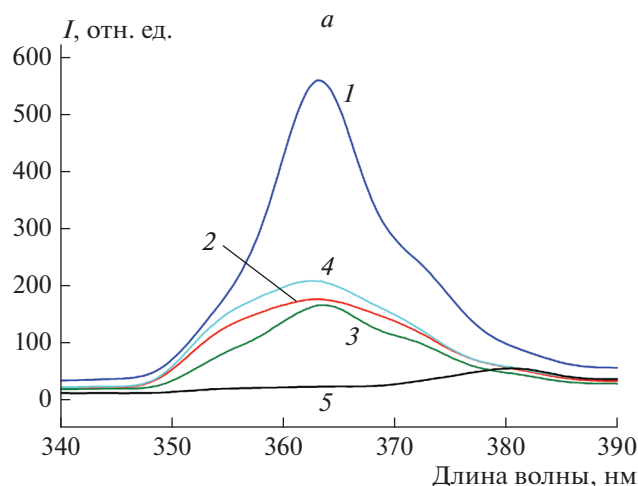
В нашей работе мы получали оксид цинка, который находится в непосредственном окружении агрегатов ДНА. Они оказывают влияние на фотолюминесцентные свойства оксида цинка, поэтому мы предположили, что пики, которые хорошо разрешаются в области 400–500 нм (рис. 4а), могут различаться за счет взаимодействия кристаллической решетки оксида цинка с разными по количеству входящими в агрегат ДНА. Во всех случаях наблюдали полосы с максимумами при 452, 471 и 484 нм (рис. 4б). Можно предположить, что это – флуоресценция комплексов оксида цинка с ДНА.

Известно, что положение максимума полосы ФЛ оксида цинка в области 400–500 нм зависит от дефектов в его кристаллической решетке, в частности от избытка кислорода и цинка в ней ( $\lambda_{max} = 490$  нм) [22, 23]. Оксид цинка, выращен-

ный гидротермальным методом, имеет несколько полос ФЛ с максимумами при 502, 510, 525 и 540 нм [24–27]. Не обладая собственной ФЛ, нанодиамазы при взаимодействии с другими объектами, обладающими люминесценцией, могут оказывать влияние на флуоресцентные свойства объекта.

Было выявлено, что отклик композитных пленок на присутствие биомолекул, таких как ДНК, показывает как взаимодействие их с ДНК влияет на фотолюминесценцию допированного нанодиамазами оксида цинка. Так, например, интенсивность фотолюминесценции пленок оксида цинка, приготовленных из смесей с 1 мл ДНА, равна 730 отн. ед. Нанесение на поверхность таких пленок ДНК в концентрации  $10^{-10}$  г/л приводит к снижению интенсивности ФЛ в 1.7 раз (420 отн. ед.), а нанесение ДНК в концентрации  $10^{-12}$  г/л приводит к дальнейшему падению интенсивности в 3.2 раз (230 отн. ед.) и батохромному сдвигу полосы ФЛ на 9 нм (от 363 до 372 нм). На рис. 5 видно, что для пленок из смесей с 2 мл ДНА интенсивность ФЛ для концентрации ДНК  $10^{-10}$  г/л равна 200 отн. ед., что в 1.2 раз больше ФЛ без ДНК (170 отн. ед.). ДНК в концентрации  $10^{-12}$  г/л, напротив, приводит к тушению ФЛ до 79 отн. ед. (в 2.2 раз) для той же концентрации допанта с батохромным смещением полосы на 10 нм (от 362 до 372 нм).

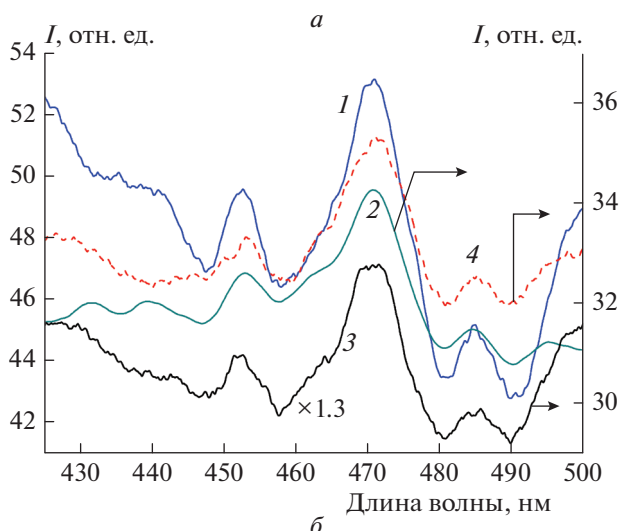
Для пленок из смесей оксида цинка с ДНА в количестве 4 и 6 мл нанесение  $10^{-10}$  г/л ДНК увеличивает ФЛ в 1.2 и 1.1 раз соответственно, тогда как нанесение ДНК в концентрации  $10^{-12}$  г/л увеличивает ФЛ в 3.3 и 1.3 раз соответственно. Как отмечено выше, при добавлении 8 мл ДНА в реак-



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции пленок ZnO, легированных ДНК, на стеклянных подложках в УФ-диапазоне. Объем добавленного раствора ДНК в реакционной смеси для подготовки пленки (а): 1 – 1 мл, 2 – 2 мл, 3 – 4 мл, 4 – 6 мл, 5 – 8 мл; зависимость интенсивности ФЛ в максимуме полосы при 363 нм.

ционную смесь происходит исчезновение пика ФЛ пленок при 363 нм. Добавка ДНК в обеих концентрациях приводит к восстановлению этого пика. Плечо при 363 нм у пленок из смесей с 8 мл ДНК (30 отн. ед.) при добавлении ДНК превращается в пики при 363 нм с интенсивностью ФЛ 60 отн. ед. для  $10^{-10}$  г/л и 50 отн. ед. для  $10^{-12}$  г/л. Пик интенсивности ФЛ при 380 нм в присутствии ДНК уменьшается в 1.4 и 1.6 раз соответственно.

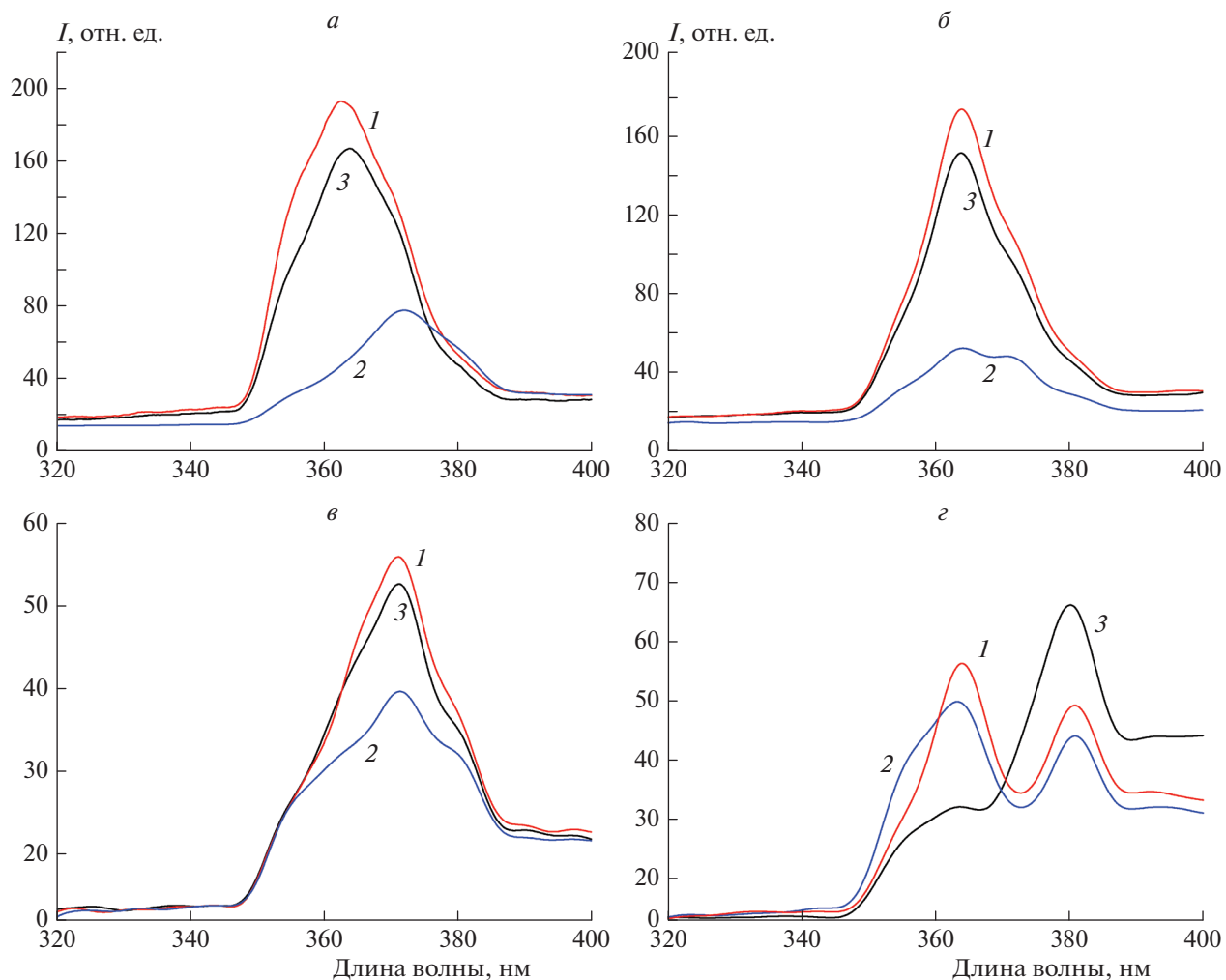
Зависимости интегральной интенсивности ФЛ (площади под кривой спектра ФЛ в области 400–500 нм) оксида цинка от количества ДНК в пленке, в том числе под действием ДНК, приведены на рис. 6. Зависимость интегральной ФЛ (рис. 6) незначительно, но отличается от зависимости интенсивности в максимуме полосы (рис. 3б). Интересно, что меньшая концентрация ДНК в рас-



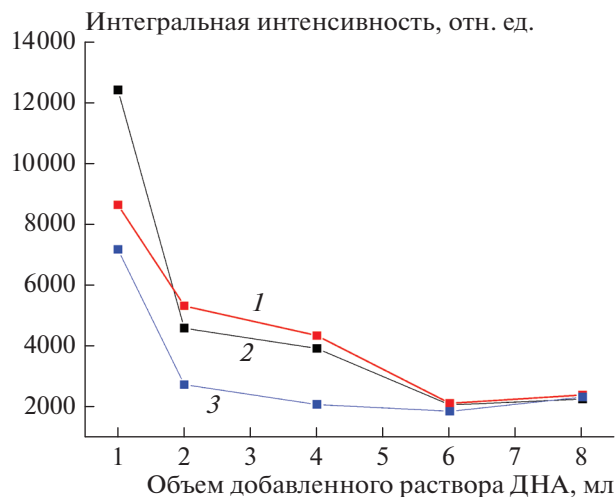
**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции пленок ZnO, легированных ДНК, на стеклянных подложках в видимой области спектра 400–500 нм. Объем раствора ДНК в реакционной смеси для подготовки пленки (а): 1 – 1 мл, 2 – 2 мл, 3 – 4 мл, 4 – 6 мл; общий вид спектра ФЛ пленок ZnO, легированных ДНК (б).

творе, наносимом на поверхность пленок, приводит к наибольшим изменениям величины ФЛ, причем величина тушения или возгорания ФЛ под действием ДНК снижается с ростом количества ДНК в пленке.

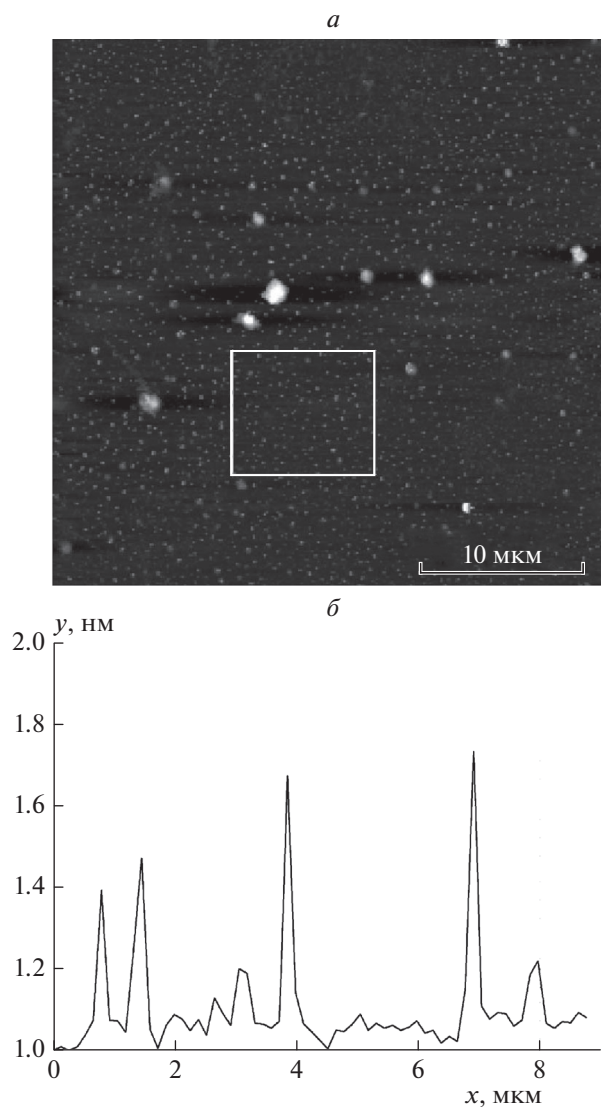
Результаты исследования пленок методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) приведены на рис. 7 и 8. Пленки, хотя и содержат некоторое количество микрокристаллов, обладают удовлетворительной равномерностью и поверхностью, структурированной на наноразмерном уровне (табл. 1). Нанесение малых количеств ДНК на поверхность заметно влияет на морфологию образца. На рис. 8б показаны эллиптические структуры, которые, по-видимому, являются агрегатами ДНК. Сворачивание ДНК в “клубок” зависит от многих причин, самой простой из которых является по-



**Рис. 5.** Спектры фотолуминесценции пленок ZnO, легированных ДНА (черные (3), без ДНК) на стеклянных подложках, и пленки ZnO/ДНА с ДНК на поверхности. Концентрации ДНК –  $10^{-10}$  г/л (1, красный),  $10^{-12}$  г/л (2, синий). Объем раствора ДНА в реакционной смеси для подготовки пленки: а – 2 мл, б – 4 мл, в – 6 мл, г – 8 мл.



**Рис. 6.** Зависимость интегральной интенсивности (400–500 нм) ФЛ оксида цинка от количества ДНА в пленках при разных концентрациях ДНК: 1 (красная) –  $10^{-10}$  г/л; 2 (черная) –  $10^{-12}$  г/л; 3 (синяя) – без ДНК.

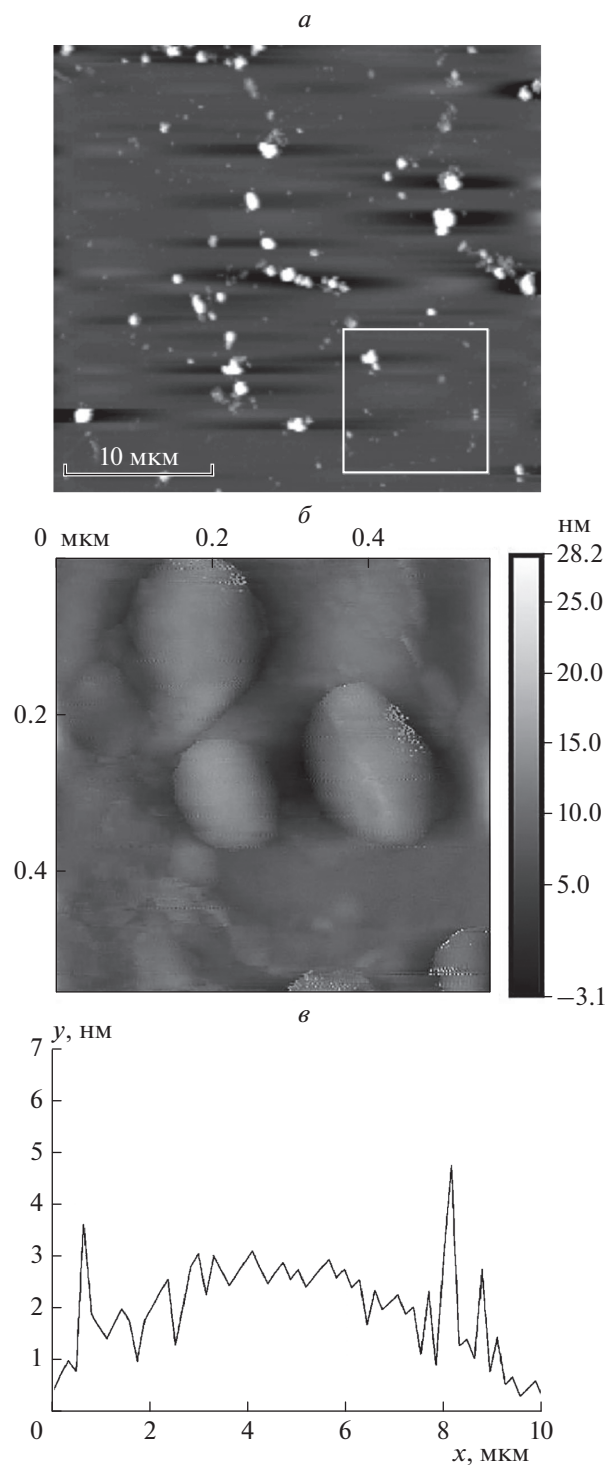


**Рис. 7.** АСМ-изображение пленки ZnO/ДНА (*а*); профиль поверхности по центру выделенной области по горизонтали (*б*).

лярность полученной поверхности (подобные же агрегаты были описаны в работе [28]).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были получены пленки ZnO, допированные детонационными наноалмазами, изучена фотолюминесценция пленок и влияние на них малых количеств ДНК. Включение ДНА в пленки заметно влияет на их оптические характеристики и структуру ZnO. Для разработки чувствительных элементов в большей степени пригодны пленки с малым содержанием ДНА из-за наиболее интенсивной люминесценции в ультрафиолетовой области и значительного ее изменения под действием ДНК.



**Рис. 8.** АСМ-изображение пленки ZnO/ДНА с нанесенной на поверхность ДНК (*а, б*); профиль поверхности по центру выделенной области по горизонтали (*в*).

Отметим, что необходимы более детальные исследования влияния различных концентраций ДНК на ультрафиолетовую ФЛ пленок ZnO/ДНА. Пленки с большим содержанием ДНА перспективны для разработки оптоэлектронных устройств

Таблица 1. Параметры поверхности пленок ZnO/ДНА

Образец	$S_q$	$S_a$	$S_p$	$S_v$	$S_z$
	нм				
ZnO/ДНА	9.0	4.8	81.9	11.4	93.3
ZnO/ДНА/ДНК	16.2	5.8	202	28	230

Примечание:  $S_q$  – среднеквадратичная шероховатость,  $S_a$  – средняя (арифметическая) шероховатость,  $S_p$  – максимальная высота пика,  $S_v$  – максимальная глубина впадины,  $S_z$  – максимальная высота.

из-за возможности уменьшения величины оптической запрещенной зоны.

Подобные материалы с развитой поверхностью представляют интерес для создания и использования их в области фундаментальных исследований, например, для установления механизмов формирования наноразмерных супрамолекулярных комплексов [29, 30], создания поверхностей для селективного образования и стабилизации структур определенного типа [31, 32]. Фундаментальные исследования изменения люминесцентных свойств композитных материалов на основе ZnO при взаимодействии с биомакромолекулами, биоорганическими соединениями перспективны в области моделирования процессов переноса энергии в природных биофизических системах, определения фотофизических свойств наноразмерных агрегатов спектральными методами.

Работа выполнена в рамках гранта УМНИК-19 15262ГУ/2020.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rodnyi P.A., Chernenko K.A., Venetsev I.D. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. P. 372; <https://doi.org/10.1134/S0030400X18090205>
- Shanmugam N.R., Muthukumar S., Prasad S. // Future Sci. OA. 2017. V. 3(4). P. FSO196; <https://doi.org/10.4155/fsoa-2017-0006>
- Lin J.-C., Huang B.-R., Lin T.-C. // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. P. 509.
- Siddiqui S., Dai Z., Stavis C.J. et al. // Biosens. Bioelectron. 2012. V. 35. P. 284.
- Belorus A., Moshnikov V.A., Pastukhov A. et al. // IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus). Moscow: IEEE, 2019; <https://doi.org/10.1109/EIConRus.2019.8657149>
- Mangalam V., Pita K. // Materials. 2019. V. 12. P. 1997; <https://doi.org/10.3390/ma12121997>
- Jiang H., Li L., Feng S., Lu W. // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2018. V. 104. P. 314; <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.07.041>
- Liu J., Wang P., Qu W. et al. // Appl. Catal. B. 2019. V. 257. P. 117880; <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117880>
- Nahlik J., Laposa A., Voves J. et al. // IEEE Sens. J. 2019. V. 19. P. 5587; <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2893572>
- Yang W., Auciello O., Butler J.E. et al. // Nat. Mater. 2002. V. 1. P. 253; <https://doi.org/10.1038/nmat779>
- Härtl A., Schmich E., Garrido J.A. et al. // Nat. Mater. 2004. V. 3. P. 736; <https://doi.org/10.1038/nmat1204>
- Долматов В.Ю. // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 375.
- Nebel C., Shin D., Rezek B. // J. R. Soc. Interface. 2007. V. 4. P. 439; <https://doi.org/10.1098/rsif.2006.0196>
- Shenderova O., McGuire G. // Biointerphases. 2015. V. 10. P. 030802; <https://doi.org/10.1116/1.4927679>
- Jiménez-Monroy K.L., Renaud N., Drijkoningen J. et al. // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. P. 1182; <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b00348>
- Ponomarev O.A., Shigaev A.S., Zhukov A.I., Lakhno V.D. // Mat. Biol. Bioinform. 2013. V. 8. P. 135.
- Fink H., Schönenberger C. // Nature. 1999. V. 398. P. 407; <https://doi.org/10.1038/18855>
- Bayrak T., Jagtap N.S., Erbe A. // Intern. J. Mol. Sci. 2018. V. 19. P. 3019; <https://doi.org/10.3390/ijms19103019>
- Yoo S., Dugasani S.R., Chopade P. et al. // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 6530; <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00319>
- Yakovlev R.Yu., Dogadkin N.N., Kulakova I.I. et al. // Diamond Relat. Mater. 2015. V. 55. P. 77; <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.03.010>
- Boruleva E.A., Nagovitsin I.A., Chudinova G.K. // Laser Phys. Lett. 2019. V. 16. P. 055601; <https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab13b4>
- Rodnyi P.A., Khodyuk I.V. // Opt. Spectrosc. 2011. V. 111. P. 776; <https://doi.org/10.1134/S0030400X11120216>
- Denisov N.M., Chubenko E.B., Bondarenko V.P., Borisenko V.E. // Semiconductors. 2018. V. 52. P. 723.
- Hassanpour A., Guo P., Shen S., Bianucci P. // Nanotechnology. 2017. V. 28. P. 435707; <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa849d>

25. *Yim K.G., Kim M.S., Jae-Young Leem J.-Y.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 13. P. 3586;  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7321>
26. *Kasumov M.* // *Tech. Phys.* 2012. V. 57. P. 1304;  
<https://doi.org/10.1134/S1063784212090137>
27. *Djurisić A.B., Leung Y.-H.* // *Small.* 2006. V. 2(8–9). P. 944;  
<https://doi.org/10.1002/smll.200600134>
28. *Chudinova G.K., Nagovitsyn I.A., Kononov M.A. et al.* // *Bull. Lebedev Phys. Inst.* 2007. V. 34. P. 366;  
<https://doi.org/10.3103/S1068335607120068>
29. *Бердникова Н.Г., Донцов А.Е., Ерохина М.В. и др.* // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 12. С. 48;  
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19120045>
30. *Матиенко Л.И., Миль Е.М., Бинюков В.И.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 6. С. 87;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20060084>
31. *Костров А.Н., Айбуш А.В., Гостев Ф.Е. и др.* // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 5. С. 71;  
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19050054>
32. *Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 7. С. 63;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20070067>

**КУЛАГИНА ТАТЬЯНА ПАВЛОВНА**  
**04.10.1947–16.09.2021**

DOI: 10.31857/S0207401X21110121



**04.10.1947–16.09.2021**

16 сентября 2021 г. ушла из жизни Татьяна Павловна Кулагина, заведующая лабораторией теоретической радиоспектроскопии, главный научный сотрудник, доктор физико-математических наук, известный специалист по теории магнитного резонанса в конденсированных средах.

Т.П. Кулагина родилась в г. Риге. После окончания школы в 1965 г. она поступила на математический факультет Ивановского педагогического института, который окончила в 1970 г. с отличием. С 1970 по 1972 гг. работала преподавателем. С 1972 по 1975 гг. училась в аспирантуре этого института. На время учебы в аспирантуре была командирована в ИХФ АН СССР.

В Институте проблем химической физики Татьяна Павловна работала с 1976 г. и прошла в нем путь от инженера до главного научного сотрудника

и заведующей лабораторией теоретического отдела. В 1978 г. защитила кандидатскую диссертацию, а в 1996 г. — докторскую. Она автор более 200 научных публикаций.

Вся жизнь Татьяны Павловны — яркий пример беззаветного служения науке, избранному делу, верности своим идеалам и убеждениям. Ее личные интересы были связаны с разработкой и развитием теории импульсных спектров ЯМР в твердом теле и полимерах, где были исследованы межмолекулярные взаимодействия в кинетике ассоциатов и возможность управления вибрационно-акустическими воздействиями на жидкофазные реакции с кинетической неустойчивостью при ассоциации реагентов.

Обладая удивительной способностью сочетать научную деятельность с приятным отдыхом в кругу своих друзей, Татьяна Павловна постоянно принимала активное участие в работе Оргкомитетов ежегодных Школ-Симпозиумов “Современная химическая физика” (проходивших в Сочи и Туапсе) и Международных конференций “Атмосфера, ионосфера, безопасность” (в г. Зеленоградске Калининградской обл.). Активно участвовала в текущей работе журнала “Химическая физика”.

Мы потеряли доброго, общительного, жизнерадостного человека с высоким профессионализмом, активной жизненной позицией, добрым и внимательным отношением к людям. Она снискала заслуженное уважение всего научного сообщества. Прожила яркую жизнь, всегда имела четкую и активную позицию. Ее отличали глубокая человечность, подлинная интеллигентность, высокий профессионализм, чрезвычайное остроумие, жизнелюбие и оптимизм.

Светлая память о Татьяне Павловне навсегда останется в сердцах наших коллег и друзей.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует оригинальные и обобщающие работы, вскрывающие физическую сущность химических превращений. Принимаются статьи в основном по следующей тематике.

Элементарные процессы (передача энергии, перенос заряда, химические превращения).

Строение химических соединений, реакционная способность. Влияние внешних полей и среды на химическое превращение; молекулярная динамика и молекулярная организация.

Динамика и кинетика фото- и радиационно-индуцированных процессов.

Механизм химических реакций в газовой и конденсированной фазах и на межфазных границах.

Цепные и тепловые процессы воспламенения, горения и детонации в газах, в двухфазных и конденсированных системах; ударные волны.

Новые физические методы исследования химических реакций, химическая физика биологических процессов; химическая физика полимерных материалов; химическая физика наноматериалов.

Статьи зарубежных авторов публикуются в английской версии журнала.

Статьи, поступившие в редакцию на русском языке, публикуются в английской версии журнала (Russian Journal of Physical Chemistry A) по решению Редколлегии.

**I. Схема построения статьи для журнала (набирать текст в формате DOC, шрифт Times New Roman; 14 шрифт, 1.5 интервала для статьи, включая аннотацию, список литературы, страницу “Подписи к рисункам”):**

*УДК 535.71* (в левом углу, набрать курсивом)

**ЗАГЛАВИЕ СТАТЬИ** (набрать прописными полужирными буквами)

**И. О. Фамилия** (авторы)

*Место работы авторов* (название института и РАН (т.е. *Российской академии наук*))  
писать полностью, без указания почтового адреса, набрать курсивом)

*E-mail: электронный адрес одного из авторов* (набрать по центру курсивом)

Поступила в редакцию

после доработки

принята в печать

(верхние три строки набрать прямо, по центру, без подчеркиваний и многоточий;  
даты проставляются редакцией)

Текст аннотации (без слова “аннотация”, без абзаца) на русском языке (14 шрифт, 1.5 интервала)

*Ключевые слова:* (без абзаца, 14 шрифт, 1.5 интервала; сами слова набрать прямо, в конце поставить точку)

Текст статьи (14 шрифт, 1.5 интервала; название раздела набирать прописными полужирными буквами, подраздела – строчными полужирными, подподраздела – строчными светлыми; в конце точка не ставится).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ** (набрать по центру светлыми прописными буквами)

*На отдельных страницах:* список литературы для русской и отдельно английской версий (нумерация без квадратных скобок), подписи к рисункам, рисунки (каждый), таблицы (каждая), английский текст аннотации.

**II. Образец оформления списка литературы** (следует обратить внимание на расположение инициалов авторов и знаки препинания).

### КНИГА

*Ширяев А.С.* Экологические и демографические проблемы здоровья. М.: Медицина, 1976. Ч. 2.

Для переводных книг одновременно с выходными данными русского перевода даются выходные данные на языке оригинала (авторы, название, издательство, город, год).

### ЖУРНАЛ

*Реутов С.И., Сафронов К.Б.* // *Вопр. экономики.* 1985. № 1. С. 57.

*Шарапов В.Н., Васильева А.М.* // *Докл. АН СССР.* 1984. Т. 279. № 2. С. 471.

### АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

*Салонов Ю.М., Суворов В.Н.* Методы оценки эффективности взаимозамещения производственных ресурсов: А.с. 163513. СССР // *Б.И.* 1986. № 13. С. 44.



## МАТЕРИАЛЫ СИМПОЗИУМОВ, КОНФЕРЕНЦИЙ

*Kauffman C.W., Chuanjun Y., Nicholls J.A. et al. // Proc. 19th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Institute, 1982. P. 591.*

## ПАТЕНТ

Оформляется как авторское свидетельство.

## ПРЕПРИНТ

*Спиридонова В.И.* Препринт № 453. М.: ИНИОН, 1984.

## ДЕПОНИРОВАНИЕ

*Спиридонова В.И.* Понятие свободы у М. Крозье и его критика. М.: 1984, 24 с. Деп. в ВИНТИ 27.09.84, № 18391.

## ДИССЕРТАЦИЯ, АВТОРЕФЕРАТ

*Мельник Л.И.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1983.

**Примечание: если авторов более пяти, необходимо давать первые три фамилии и др.**

**При подготовке статей необходимо соблюдать следующие правила**

1. Статьи должны быть тщательно отредактированы, оформлены и распечатаны на лазерном принтере (не принимаются статьи с плохо и мелко набранными символами в формулах и индексах). Объем статьи не должен превышать авторский лист, обзорной статьи — полтора авторских листа. В объем статьи входят: аннотация, текст, таблицы, библиография, подрисовочные подписи и рисунки (*не более одного рисунка на каждые 3.5 стр. текста*, рис. 1а и 1б считаются за два рисунка); в тексте статьи необходимо давать (*в скобках*) оригинальное написание иностранных фамилий, кроме всемирно известных. **Авторы могут предоставить свой вариант перевода статьи.**

Ссылки на рисунки и таблицы набираются с пробелами (рис. 1, табл. 2 вместо рис.1, табл.2). Кавычки и скобки не отделяются пробелами от заключенных в них слов: (при 300 К), (а). Между знаком номера и числом ставится пробел: (№ 2).

2. Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 7 стр. (2 рис.) текста, а в “Письма в редакцию” — 2 стр.

3. **В редакцию предоставляются (jcr@chph.ras.ru) один экземпляр статьи с полным комплектом документов, а также электронная версия (диск) текста (полностью идентичная распечатанным на бумаге экземплярам), включая рисунки.** В конце статьи ставятся подписи авторов. *К статье на отдельной странице прилагаются данные авторов* (фамилия, имя, отчество, домашним и служебным телефонами и электронным адресом), указавлицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку. **Необходимые для публикации документы — акт экспертизы и направление от института**, в котором выполнена работа; справка аспиранта, если таковой присутствует среди авторов, а также договоры о передаче авторского права (*только в электронном виде отдельными файлами*), подписанными всеми авторами статьи (*дата проставляется редакцией*): по форме, которую вы можете найти (и “скачать”) на сайте <http://j.chph.ru> или сделать запрос в редакцию по адресу [jcr@chph.ras.ru](mailto:jcr@chph.ras.ru). **Правила для авторов и образец оформления статьи** расположены на сайте <http://j.chph.ru>.

Заключение договора является основой для передачи рукописи в производство, поскольку указанным договором автор гарантирует не только предоставление определенных прав на ее использование, но и оригинальность статьи, передачу статьи только одному издателю.

### 3.1. Порядок предоставления электронной версии.

Файлы электронной версии статьи, содержащие текстовую часть и табличный материал, предоставляются в формате DOC, шрифт (размер 14) Times New Roman, интервал между строками — 1.5. Иллюстрации должны быть выполнены отдельными файлами. Папке, содержащей файлы, и самим файлам статьи присвоить имя (с использованием только латинских букв) по транслитерации фамилии первого автора произведения.

4. Текст статьи печатается без помарок и вставок *через 1.5 компьютерных интервала 14 шрифтом, сноски — 12 шрифтом через 2 интервала (редактор Word, формат DOC)* с полями 3 см с левой стороны, 2 см — снизу и сверху, 2 — справа. На странице не более 28–30 строк по 60–65 знаков в строке. Страницы нумеруются по порядку в правом верхнем углу без литерных наращений (т.е. 7, 8 и т.д., а не 7, 7а и т.д.). Рукописи, направленные авторам на доработку, подлежат возврату в редакцию в рекомендованный срок с произведенными изменениями и исправлениями в тексте. Подробный ответ рецензенту должен быть отдельным файлом, в котором на каждое замечание рецензента приводится ответ авторов.

5. Каждая таблица должна быть пронумерована и напечатана на отдельной странице (если в статье одна таблица, она тоже нумеруется). Слово “Таблица” и ее номер набираются светлым курсивом; название (отдельный список не нужен) располагается над таблицей и набирается полужирным шрифтом,

в конце точка не ставится. В тексте статьи набирать – табл., исключая начало предложения, где это слово пишется полностью. Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

6. В списке литературы ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Обращаем внимание авторов: если нет возможности дать полную ссылку, можно указать сайт данной работы. *В тексте статьи ссылки обозначаются порядковой цифрой и в квадратных скобках. Не допускаются обозначения нескольких литературных источников одной цифрой.* Необходимо предоставить в редакцию *два варианта списка литературы, соответственно для русской и английской версий*, по возможности снабдив их указанием идентификатора цифрового объекта (doi). Также необходимо предоставить **аннотацию** на английском языке.

7. **Рисунки (и таблицы) размещаются отдельно от текста** в конце статьи. Рисунки должны быть с хорошим разрешением в масштабе, позволяющем четко различать надписи, обозначения и символы точек. **Заключать рисунок в рамку не нужно.** Переменные по осям желательно обозначать не длинной надписью, а символами, объясняя их значение в тексте или в подписи к рисунку (*все вместе на отдельной странице*). Не рекомендуется загромождать рисунок лишними деталями: вставки необходимо по возможности убрать, большинство надписей выносится в подпись к рисунку, а на рисунке заменяется цифрами (*курсив*). **Надписи и единицы измерения должны быть на русском языке.** Если рисунок состоит из нескольких частей, каждая из них обозначается русскими курсивными буквами *a, b, v* и т.д. и располагается *сверху по центру* над каждой частью. На полях рукописи (**слева**) указывается место **рисунка и таблицы** (напротив первой ссылки на него в тексте). Подпись под рисунком: Рис. 1, на следующей строке – к статье Петрова и др. В тексте статьи следует писать – рис. 1 (строчные светлые буквы), на странице “Подписи к рисункам” – **Рис. 1.** (с прописной буквы, полужирными, после цифры поставить точку). **Если в статье один рисунок, он тоже нумеруется.**

8. Химические и математические формулы и символы. Шрифт нижних и верхних индексов должен быть чуть меньше символов на строке. *Следует избегать громоздких математических обозначений, применяя, например, дробные показатели степени вместо корней*, а также *exp* – для экспоненциальной зависимости. Занумерованные формулы обязательно выключаются в красную строку, *номер формулы ставится у правого края страницы.* **Нумеровать нужно лишь те формулы, на которые имеются ссылки в статье.** Разметка одного экземпляра распечатки: надстрочные и подстрочные индексы и степени следует отмечать карандашом дугами снизу и сверху соответственно:  $C^{\textcircled{2}}$ ,  $H_{\textcircled{1}}$ . Запрещается пользоваться русскими буквами в формулах, индексах и обозначениях.

9. При разметке статьи нужно выполнить следующее: *греческие* буквы подчеркивать красным карандашом снизу (одной чертой), *векторные* величины – синим (без стрелки над буквой), буквы латинского *рукописного* шрифта следует отмечать на полях и подчеркивать желтым карандашом (например,  $\mathcal{H}$  рукоп.).

Во избежание ошибок следует четко обозначать прописные (заглавные и строчные) буквы латинского алфавита, имеющие сходные начертания (*C, c; K, k; P, p; O, o; S, s; U, u; V, v* и т.д.), буквы *I(i)* и *J(j)*, букву *I* и римскую единицу *I*, а также арабскую цифру *1* и римскую *I*, | (вертикальная черта), цифру *1* и штрих в индексах, латинское эль *l* и *e*. *Прописные* буквы подчеркиваются простым карандашом двумя черточками снизу  $\underline{\underline{C}}$ , а *строчные* – сверху ( $\bar{c}$ ).

Математические символы типа *sin, sh, Re, lim, inf, max, exp*, ноль, а также химические элементы необходимо отмечать квадратной скобкой снизу простым карандашом (например,  $\lg l = \underline{\square} 0$ ,  $\underline{\square} \text{Fe}$ ).

Следует избегать значков типа *x* (крестик), *O* (кружок). *Сокращения названий соединений, научных терминов и выражений, кроме общепринятых* (ЭПР, ЭДС и т.д.), – не допускаются.

10. Авторы должны исключить неприемлемые практики, перечисленные ниже:

- фабрикация и фальсификация данных;
- плагиат: неправомерное использование чужих идей и работ без соответствующего указания источника и получения разрешения на их использование;
- повторная публикация: подача статей в несколько журналов;
- дублирующие публикации (самоплагиат: направление и публикация похожих или идентичных рукописей в разные журналы, часто на разных языках).

11. Все материалы, поступившие для публикации, проходят анонимное рецензирование.

12. После принятия рукописи к публикации автор не может вносить существенных изменений и дополнений.

13. Корректуры русской и английской версий высылаются только по электронной почте.

14. Оттиски русской и английской версий высылаются по электронной почте.

15. Решение о публикации или отклонении авторских материалов принимается редакционной коллегией.

16. Редакция не вступает в дискуссию с авторами отклоненных статей.

17. Рукописи не возвращаются.

18. Редакция оставляет за собой право не рассматривать статьи, оформленные не по правилам.

19. Журнал издается Pleiades Publishing, Ltd. на английском языке под названием **Russian Journal of Physical Chemistry B: Focus on Physics**.