

СОДЕРЖАНИЕ

Том 56, номер 6, 2022 г.

ФОТОНИКА

- Кинетика безызлучательного переноса энергии между плотноупакованными нанокристаллами InP/ZnS
Д. К. Юлдашева, Д. Н. Певцов, А. В. Гадомская, С. А. Товстун 421
- Фёрстеровский резонансный перенос энергии электронного возбуждения в нанокластерах коллоидных квантовых точек фосфида индия: компьютерный эксперимент
А. В. Невидимов 433
-

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

- Влияние воздействия гамма-излучения на механические и структурные характеристики ABS-пластика на основе высокомолекулярного технического полимера акрилонитрил–бутадиена–стирола
Э. М. Нуруллаев, В. Д. Онискив, С. А. Астафьева, Е. А. Лебедева 439
- Исследование импульса отдачи газообразных продуктов ИК-лазерной абляции полистирола и композита полистирола с углеродными нанотрубками, полученных радиационной полимеризацией стирола
И. А. Фролов, С. Р. Аллаяров, Л. А. Калинин, Е. М. Толстопятов, П. Н. Гракович, Л. Ф. Иванов 445
-

ПЛАЗМОХИМИЯ

- Изменение химического состава поверхности пленок полиэтиленнафталата под воздействием низкотемпературной плазмы
М. С. Пискарев, А. В. Зиновьев, Е. А. Скрылева, Б. Р. Сенатулин, А. Б. Гильман, А. А. Кузнецов 451
- Нульмерное моделирование СВЧ разряда в водном растворе этанола
Ю. А. Лебедев, А. В. Татаринов, И. Л. Эпштейн, А. Ю. Титов 456
- Гибридные материалы на основе кремнийорганических соединений, полученные с использованием низкотемпературной плазмы
А. Б. Гильман, А. В. Зиновьев, А. А. Кузнецов 470
-

ЛАЗЕРОХИМИЯ

- Электронно-стимулированные фазовые переходы в оловянных и индий-оловянных нанопроволоках, образованных методом лазерной абляции в сверхтекучем гелии
А. В. Карабулин, В. И. Матюшенко, И. И. Ходос 479
-

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

- Конформационные изменения полиамфолитных макроцепей на поверхности сплюснутого металлического наносфероидов в переменном электрическом поле
Н. Ю. Кручинин, М. Г. Кучеренко 485
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ ФОТОНИКА

- О моделировании орбитальных и спектральных характеристик металлоценов
Г. В. Лукова, А. А. Милов 497

Особенности кинетики гибели фотогенерированных носителей тока
в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CdSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$)

Е. В. Рабенюк, Д. Р. Каллимулина, М. В. Гапанович

500

Виктор Адольфович Бендерский

502

УДК 544.774.4:544.522.121.3

КИНЕТИКА БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ПЛОТНОУПАКОВАННЫМИ НАНОКРИСТАЛЛАМИ InP/ZnS

© 2022 г. Д. К. Юлдашева^{а, б}, Д. Н. Певцов^{а, с}, А. В. Гадомская^{а, с}, С. А. Товстун^{а, с, *}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, проспект академика Семенова, д. 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Ленинские горы, д. 1, строение 51, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

^сФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

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

Поступила в редакцию 12.07.2022 г.

После доработки 13.07.2022 г.

Принята к публикации 13.07.2022 г.

После импульсного возбуждения плотноупакованных коллоидных квантовых точек возникающие при этом экситоны начинают блуждание по отдельным наночастицам за счет эффекта Фёрстеровского безызлучательного переноса энергии. Из-за неоднородного уширения это приводит к зависимости положения пика времяразрешенного спектра флуоресценции от времени. В данной работе выведена формула для начальной скорости этого процесса. Кроме того, получена оценка характеристического времени релаксации для гипотетического равновесного больцмановского распределения экситонов по частицам ансамбля. Для типичных неоднородных уширений это время оказывается настолько большим, что фактически равновесие недостижимо. Полученные теоретические результаты были апробированы на коллоидных нанокластерах и тонких пленках наночастиц InP/ZnS.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, фосфид индия, Фёрстеровский безызлучательный перенос энергии, неоднородное уширение, кинетика релаксации

DOI: 10.31857/S0023119322060183

ВВЕДЕНИЕ

Плотнупакованные коллоидные квантовые точки (ККТ) часто рассматриваются как перспективный материал для многих оптоэлектронных приложений [1]. Небольшое расстояние между наночастицами в таких материалах приводит к тому, что возникающий при поглощении фотона экситон может мигрировать между ККТ за счет Фёрстеровского безызлучательного переноса энергии (FRET). На этот процесс существенное влияние оказывает неоднородное уширение, возникающее вследствие полидисперсности частиц в сочетании с квантово-размерным эффектом. Экситон переносится между частицами преимущественно в направлении уменьшения энергии, то есть от меньших частиц к большим. Во времяразрешенном эксперименте это можно наблюдать как непрерывный сдвиг спектра флуоресценции в длинноволновую область после импульсного возбуждения. В стационарном эксперименте это проявляется как красный сдвиг спектра флуоресценции при переходе от неагрегированных частиц к агрегированным.

При блуждании экситона между наночастицами параллельно происходят их излучательная и безызлучательная релаксации. Если константа скорости какого-либо из этих процессов сравнима или больше константы скорости FRET, то среднее количество прыжков экситона между частицами будет невелико. Поэтому в этом случае миграция экситонов вряд ли может иметь какое-то прикладное значение. Однако добиться малости констант скоростей излучательной и безызлучательной релаксаций по сравнению с константой скорости FRET вполне реально: для этого лишь нужно обеспечить достаточно малое расстояние между частицами и почти полностью подавить мерцание флуоресценции (блиндинг). Необходимость малого расстояния очевидным образом следует из формулы Фёрстера. Необходимость подавления блиндинга обусловлена тем, что перенос экситона на нефлуоресцирующие частицы приводит к окончанию процесса его миграции. Условие малости межчастичного расстояния обычно выполняется автоматически даже при использовании обычных органических лигандов с

длиной около 1 нм. Полное же подавление блин-кинга в настоящее время представляет определенную трудность. Поэтому эффективный перенос экситонов по ансамблю плотноупакованных ККТ на большие расстояния является пока трудноосуществимой задачей. Однако это не исключает возможности экспериментального изучения явления самого по себе, поскольку даже в условиях, когда большинство экситонов распадается спустя небольшое время после возбуждения, оставшиеся все еще дают измеримый вклад во флуоресценцию. Таким образом, регистрируя кинетику положения пика спектра флуоресценции после импульсного возбуждения, в принципе можно изучать кинетику уменьшения энергии экситона в результате его миграции между частицами. Из имеющихся по этой теме работ [2–7] видно, что энергия экситона, действительно, уменьшается в результате его миграции между частицами, а также что с течением времени этот процесс существенно замедляется. Однако остается неясным, насколько близко удастся экситону подходить к равновесному тепловому распределению за то время, через которое его излучательный распад еще возможно экспериментально наблюдать. Кроме того, отсутствуют теоретические формулы, по которым характеристики этих процессов можно было бы оценивать количественно. В данной работе проведены соответствующие расчеты и получены экспериментальные данные на примере ККТ фосфида индия с тонкой оболочкой сульфида цинка. Рассмотрено два вида плотноупакованных ансамблей наночастиц: нанокластеры в растворе, получаемые методом контролируемого осаждения, и тонкие пленки на стеклянных подложках, получаемые методом растекания капли на вращающейся подложке.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В этом разделе приведены несколько новых теоретических результатов, полезных для понимания времяразрешенных спектров агрегированных и неагрегированных ККТ.

Скорость сдвига спектра люминесценции неагрегированных ККТ после импульсного возбуждения

Для обычных флуорофоров, то есть свободных от неоднородного уширения и имеющих вполне определенные излучательную и безизлучательную константы, спектр флуоресценции после импульсного возбуждения не меняется со временем: наблюдается лишь экспоненциальное затухание свечения. Для ККТ этого может не иметь места.

Рассмотрим следующую простую модель. Пусть есть ансамбль невзаимодействующих ККТ, каждая из которых характеризуется своей тройкой чисел: положением пика спектра флуорес-

ценции λ_0 , излучательной константой k_r и обратным временем жизни флуоресценции k_Σ . Пусть эти тройки чисел распределены нормально со средними $\langle \lambda_0 \rangle$, $\langle k_r \rangle$ и $\langle k_\Sigma \rangle$, стандартными отклонениями $\delta \lambda_0$, δk_r и δk_Σ и коэффициентами корреляции $r(k_\Sigma, k_r)$, $r(k_r, \lambda_0)$ и $r(k_\Sigma, \lambda_0)$. Пусть стандартные отклонения малы по сравнению со средними. Пусть вероятность находится в возбужденном состоянии в начальный момент времени для всех частиц ансамбля одинакова. Пусть спектр флуоресценции всех частиц имеет форму гауссиана с некоторым стандартным отклонением. Тогда усреднив этот спектр по указанному нормальному распределению, найдя зависимость положения пика этого усредненного спектра от времени, $\lambda_{\text{peak}}(t)$, и разложив эту зависимость в ряд Тейлора по малым стандартным отклонениям до второго порядка, получим

$$\lambda_{\text{peak}}(t) = \langle \lambda_0 \rangle + \frac{\delta k_r \delta \lambda_0 r(k_r, \lambda_0)}{\langle k_r \rangle} - r(k_\Sigma, \lambda_0) \delta k_\Sigma \delta \lambda_0 t. \quad (1)$$

Выражение (1) дает зависимость положения пика спектра флуоресценции ансамбля невзаимодействующих ККТ от времени после импульсного возбуждения. Из выражения (1) видно, что когда неоднородное уширение равно нулю, пик флуоресценции в любой момент времени находится в точке $\langle \lambda_0 \rangle$, как и должно быть. Когда неоднородное уширение не равно нулю, возможно два эффекта. Во-первых, если коэффициент корреляции между излучательной константой и положением пика спектра флуоресценции не равен нулю, то положение пика спектра флуоресценции в начальный момент времени немного отличается от $\langle \lambda_0 \rangle$. Во-вторых, если коэффициент корреляции между обратным временем жизни и положением пика спектра флуоресценции не равен нулю, то пик спектра флуоресценции будет линейно сдвигаться со временем. Наклон этой зависимости дается формулой

$$\frac{d\lambda_{\text{peak}}}{dt} = -r(k_\Sigma, \lambda_0) \delta k_\Sigma \delta \lambda_0 \equiv r(\tau, \lambda_0) \frac{\delta \tau}{\langle \tau \rangle^2} \delta \lambda_0, \quad (2)$$

где $r(\tau, \lambda_0)$ есть коэффициент корреляции между временем жизни τ и положением экситонного пика λ_0 , $\delta \tau$ есть стандартное отклонение времени жизни, $\langle \tau \rangle$ есть среднее время жизни. Далее в теоретических выкладках будем полагать, что $r(\tau, \lambda_0) = 0$.

Скорость сдвига спектра люминесценции агрегированных ККТ в начальный момент после импульсного возбуждения

Этот раздел является развитием теории FRET между плотноупакованными ККТ, предложенной в работе [8]. Тогда ее целью было нахождение стационарных спектров флуоресценции агрегирован-

ных ККТ. Сейчас мы дополним ее возможностью вычисления скорости сдвига спектра люминесценции сразу после импульсного возбуждения.

Рассмотрим ансамбль ККТ, в котором каждая частица характеризуется своим числом v_0 – положением максимума экситонного пика в спектре поглощения в шкале обратных длин волн. Пусть величины v_0 распределены нормально с плотностью вероятности

$$\theta(v_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta v_0} \exp\left(-\frac{(v_0 - \langle v_0 \rangle)^2}{2\delta v_0^2}\right), \quad (3)$$

где δv_0 и $\langle v_0 \rangle$ есть стандартное отклонение и среднее величины v_0 соответственно. Пусть экситонный пик в спектре поглощения частиц имеет гауссову форму:

$$\sigma(v, v_0) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{(v - v_0)^2}{2\delta v^2}\right), \quad (4)$$

где $\sigma(v, v_0)$ есть сечение поглощения частицы с пиком при v_0 как функция обратной длины волны v , σ_0 есть сечение поглощения в максимуме экситонного пика (одинаковое для всех частиц), δv есть ширина линии поглощения в терминах стандартного отклонения (одинаковая для всех частиц). Пусть никакого другого поглощения в окрестности экситонного пика у частиц нет, но при этом они должны обладать одинаковым ненулевым поглощением в коротковолновой области спектра, где их можно равномерно возбуждать.

Будем предполагать, что $\delta v \ll \langle v_0 \rangle$ и $\delta v_0 \ll \langle v_0 \rangle$. Это позволяет пренебрегать в выкладках отличием предэкспонент от констант и распространять в интегралах пределы интегрирования до бесконечности.

Из уравнения (4) и соотношения Кеннарда–Степанова в пренебрежении предэкспоненциальными множителями следует, что спектры люминесценции рассматриваемых частиц должны быть гауссовыми функциями:

$$F(v, v_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta v^2} \exp\left(-\frac{(v - v_0 + \Delta_{SS})^2}{2\delta v^2}\right), \quad (5)$$

где Δ_{SS} есть стоков сдвиг, для которого справедливо равенство

$$\Delta_{SS} = \frac{\delta v^2}{k_B T / (hc)}, \quad (6)$$

где h есть постоянная Планка, c есть скорость света, k_B есть постоянная Больцмана, T есть абсолютная температура [2–6, 8]. При температуре 298.15 К входящая в формулу (6) величина $k_B T / (hc)$ равна 207.22 см⁻¹.

В сделанных предположениях форма экситонного пика в спектре поглощения всего ансамбля

частиц дается интегралом от произведения функций (3) и (4). В результате такого интегрирования получается гауссиан со средним $\langle v_0 \rangle$ и стандартным отклонением, равным корню из суммы квадратов величин δv и δv_0 . Аналогично, форма спектра люминесценции всего ансамбля частиц, когда они не агрегированы, дается интегралом от произведения функций (3) и (5). В результате получается гауссиан той же ширины, но с максимумом при $\langle v_0 \rangle - \Delta_{SS}$.

Когда частицы агрегированы, между ними возможен фёрстеровский безызлучательный перенос энергии. Подставляя спектры (4) и (5) в формулу Фёрстера, можно получить в пренебрежении предэкспонентами, что

$$\omega(v_{0d}, v_{0a}) = \omega_0 \exp\left(-\frac{(v_{0a} - v_{0d} + \Delta_{SS})^2 - \Delta_{SS}^2}{4\delta v^2}\right), \quad (7)$$

где v_{0d} и v_{0a} есть положения максимумов спектров поглощения донора и акцептора соответственно, а ω_0 есть константа скорости FRET между контактирующими частицами с одинаковыми параметрами v_{0d} и v_{0a} . В формулу (7) расстояние между донором и акцептором не входит: она записана только для пары контактирующих частиц. При выводе формулы предполагается, что излучательные времена всех частиц одинаковы. Кроме того, на основании того, что дипольные моменты перехода коллоидных квантовых точек обычно имеют более одного направления, множитель, учитывающий взаимную ориентацию дипольных моментов перехода, при выводе полагается константой.

Будем предполагать, что рассматриваемые частицы подвержены мерцающей флуоресценции. Для учета этого явления будем считать, что флуоресцировать способна лишь некоторая доля частиц. Обозначим эту долю символом f_{ON} . Пусть те частицы, которые способны флуоресцировать, имеют распределение времен жизни флуоресценции τ с плотностью вероятности $\zeta(\tau)$. Пусть случайные величины v_0 и τ независимы. Тогда плотность распределения частиц по паре величин v_0 и τ будет являться произведением $\theta(v_0)\zeta(\tau)$.

При детальном моделировании FRET по ансамблю плотноупакованных ККТ необходимо учитывать пространственное расположение частиц и для каждой из них вводить свои параметры. Однако такой подход при аналитическом рассмотрении вряд ли может быть продуктивен. Поэтому далее для упрощения будем считать, что FRET происходит не между частицами, а между сортами частиц, определяемыми величинами v_0 и τ . В связи с этим введем в рассмотрение функцию $p(v_0, \tau, t)$ – плотность вероятности обнаружить экситон на частице с параметрами v_0 и τ в момент времени t после импульсного возбуждения одной случайно выбранной частицы ансамбля. Задача

Коши для нахождения этой функции формулируется следующим образом:

$$\frac{\partial p(v_0, \tau, t)}{\partial t} = \frac{-1}{\tau} p(v_0, \tau, t) + N_{\text{eff}} \iint \left(f_{\text{ON}} \omega(v_1, v_0) \theta(v_0) \zeta(\tau) p(v_1, \tau_1, t) - \omega(v_0, v_1) \theta(v_1) \zeta(\tau_1) p(v_0, \tau, t) \right) dv_1 d\tau_1, \quad (8)$$

$$p(v_0, \tau, 0) = f_{\text{ON}} \theta(v_0) \zeta(\tau), \quad (9)$$

где N_{eff} есть эффективное среднее число ближайших соседей частицы в упаковке. В случае плотной упаковки наночастиц количество ближайших соседей равно 12. Но за счет того, что перенос энергии возможен не только на ближайшие частицы, но и в соответствии с формулой Фёрстера на более дальние, для плотной упаковки оказывается, что $N_{\text{eff}} = 14.45$ [8]. Более реалистичной представляется так называемая случайная рыхлая упаковка, для которой среднее количество ближайших соседей равно шести [9]. Эта упаковка не имеет строгого общепринятого определения. Для варианта этой упаковки, описанного в работе [9], мы численно получили, что $N_{\text{eff}} = 9.4$.

Функция $p(v_0, \tau, t)$ может быть использована для вычисления спектра люминесценции агрегированных частиц после импульсного возбуждения:

$$F_{\text{agg}}(v, t) \propto \iint p(v_0, \tau, t) F(v, v_0) dv_0 d\tau. \quad (10)$$

На основе уравнений (8)–(10) можно найти производную от положения средней обратной длины волны спектра люминесценции агрегированных частиц в момент сразу после импульсного возбуждения:

$$\frac{d}{dt} \int v F_{\text{agg}}(v, t) dv \Big|_{t=0} = -\omega_0 N_{\text{eff}} (f_{\text{ON}} + 1) \times \frac{\delta v \delta v_0^2 \Delta_{\text{SS}}}{2(\delta v^2 + \delta v_0^2)^{3/2}} \exp\left(\frac{\Delta_{\text{SS}}^2 \delta v_0^2}{4(\delta v^2 + \delta v_0^2) \delta v^2}\right). \quad (11)$$

Как видно из уравнения (11), скорость сдвига спектра при $t = 0$ не зависит от распределения времен жизни, но зависит от доли люминесцирующих частиц f_{ON} . На первый взгляд, это может показаться противоречивым, поскольку можно всегда формально считать, что $f_{\text{ON}} = 1$ и вводить в распределение времен дельта-функцию при $\tau = 0$, которая будет эмулировать ситуацию $f_{\text{ON}} \neq 1$. Однако с экспериментальной точки зрения всегда есть некоторое временное разрешение прибора, которое делает невозможным измерение функции $\zeta(\tau)$ при слишком малых τ . Поэтому фактически формула (11) должна применяться не к формальной точке $t = 0$, а к минимально возможному времени, для которого экспериментальная установка способна что-либо достоверно измерить.

При этом частицы с меньшими временами должны трактоваться как нелюминесцирующие.

Заметим, что хотя формула (11) выведена для средней обратной длины волны возбуждения, ее также можно использовать и для положения максимума спектра, поскольку в случае гауссовых функций это одно и то же.

Доля состояний, эффективно занимаемых в равновесии

Пусть имеется ансамбль плотноупакованных ККТ с неоднородным уширением. Пусть связанное с этим неоднородным уширением распределение возможных энергий экситона является гауссовым со средним E_0 и стандартным отклонением σ_E :

$$\rho(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_E^2}} \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma_E^2}\right). \quad (12)$$

Предположим, что при диффузионном блуждании экситона по рассматриваемому ансамблю ККТ достигается равновесное больцмановское распределение вероятностей обнаружить экситон на той или иной конкретной наночастице. Найдем эффективную долю частиц, доступную для диффузионного блуждания экситона в состоянии равновесия, χ .

Соответствующая распределению (12) статистическая сумма равна

$$Z = \int \rho(E) e^{-\beta E} dE = \exp\left(\frac{1}{2}\beta^2 \sigma_E^2 - \beta E_0\right), \quad (13)$$

где $\beta = 1/(k_B T)$. Из статистической суммы (13) получаем энтропию:

$$S = -k_B \beta^2 \frac{d \ln Z}{d\beta} = -\frac{1}{2} k_B \beta^2 \sigma_E^2. \quad (14)$$

При бесконечной температуре, то есть при $\beta = 0$, экситон равномерно распределен по всем частицам, то есть эффективная доля частиц, доступных для блуждания экситона, равна единице. При переходе от нулевого значения β к некоторому конечному значению эта доля должна измениться в $\exp((S(\beta) - S(0))/k_B)$ раз. Отсюда с учетом уравнения (14) получаем, что эффективная доля частиц, доступная для диффузионного блуждания экситона в состоянии равновесия, χ , равна

$$\chi = \exp\left(-\frac{1}{2}\beta^2 \sigma_E^2\right). \quad (15)$$

Поясним смысл вычисленной здесь величины χ через понятие количества информации. Пусть число частиц равно $N \gg 1$. Пусть вероятность экситону находиться на i -й частице равна p_i . Количество бит информации, необходимое для задания того, на какой именно частице в данный момент находится экситон, дается формулой Шеннона

$$H = -\sum_{i=1}^N p_i \log_2 p_i.$$

Если величину χ определить как $2^H/N$, а вероятности p_i взять в соответствии с распределением Больцмана и формулой (12), то в пределе бесконечного N получится формула (15). Прямые численные расчеты это подтверждают.

Как видно из уравнения (15), с ростом ширины распределения энергий доля частиц, доступных для диффузионного блуждания в состоянии равновесия, быстро стремится к нулю. Отсюда следует, что с ростом ширины распределения энергий быстро растет характеристическое время приближения к равновесному состоянию, τ_∞ . Действительно, в трехмерном пространстве среднее расстояние между частицами, между которыми возможен перенос энергии, растет пропорционально $\chi^{-1/3}$. Поскольку по формуле Фёрстера константа скорости переноса обратно пропорциональна шестой степени межчастичного расстояния, то получается, что $\tau_\infty \propto \chi^{-2}$. Отсюда с учетом уравнения (15) получаем:

$$\tau_\infty \propto \exp(\beta^2 \sigma_E^2). \quad (16)$$

В терминах предыдущего раздела формулу (16) можно переписать так:

$$\tau_\infty \propto \exp\left(\frac{\delta v_0^2}{k_B T / (hc)}\right). \quad (17)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения спектров поглощения и флуоресценции

Спектры поглощения видимого и ультрафиолетового диапазонов измерялись с помощью спектрофотометра Shimadzu UV3101PC. Стационарные флуоресцентные измерения проводились с помощью спектрофлуориметра Shimadzu RF-6000 с использованием светофильтров, блокирующих нежелательные длины волн, пропускаемые монохроматорами прибора в высших порядках дифракции. Выдаваемые прибором спектры скорректированы на спектральную чувствительность детектирующей системы и на спектр излучения источника возбуждающего света. Номинальные ширины полос пропускания для возбуждения и наблюдения составляли по 5 нм. Оптические плотности на необходимых длинах волн были достаточно малы для избежания нелинейных эффектов и перепоглощения. Все измерения проводились без термостатирования при комнатной температуре в кварцевых кюветах квадратного сечения с оптической длиной пути 1 см.

Измерения кинетик затухания флуоресценции проводили на времяразрешенном спектрофлуориметре “FluoTime 200”, подключенному к счетчику импульсов “PicoHarp 300” (PicoQuant GmbH). В

качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 468 нм. Длительность импульса переходной приборной функции (IRF) на полувысоте не превышала 140 пс. Характерное значение величины дрейфа положения пика IRF за время эксперимента составляло 16 пс. Период следования импульсов был равен 400 нс. Вычисление распределения времен жизни флуоресценции из кинетики спада флуоресценции осуществлялось по методу, описанному в [10], но без регуляризации. Путем регистрации кинетик затухания при различных длинах волн наблюдения были получены времяразрешенные спектры флуоресценции наночастиц. Эти спектры были скорректированы на спектральную чувствительность детектирующей системы путем домножения на специальную корректировочную функцию, полученную путем сопоставления множества спектров флуоресценции, снятых в разное время на спектрофлуориметрах “FluoTime 200” и Shimadzu RF-6000.

Синтез наночастиц InP/ZnS

Для синтеза наночастиц были взяты следующие вещества: безводный хлорид индия (III) (99.995%, Acros Organics), безводный хлорид цинка (98%, Sigma–Aldrich), олеиламин (80–90%, Acros Organics), трис(диметиламино)фосфин (97%, Sigma–Aldrich), 1-додекантиол (98%, Sigma–Aldrich), толуол (99% Sigma–Aldrich).

В заполненный аргоном реактор были внесены 0.16 г InCl₃, 0.3 г ZnCl₂, 6 мл олеиламина и 4 мл октадецена. Смесь была нагрета на песчаной бане до 200°C и при этой температуре продувалась аргоном в течение 1 ч при перемешивании. Далее реакционная смесь нагревалась до 210°C, после чего вводилось 0.2 мл трис(диметиламино)фосфина, что привело к образованию и последующему росту наночастиц фосфида индия. Через 15 мин в реактор было введено 3 мл додекантиола, что привело к росту тонкой оболочки сульфида цинка. Этот процесс проводился в течение 2 ч при 210°C. Далее производилось охлаждение с помощью ледяной бани и впрыска 12 мл толуола с температурой 0°C.

Сразу после охлаждения проводилась отмывка полученных наночастиц от побочных продуктов и непрореагировавших прекурсоров. Для этого смесь 1 мл реакционного раствора с 1.5 мл метанола центрифугировалась при 3000 об/мин в течение 3 мин. Получившийся надосадочный раствор сливался. Осадок редиспергировался в 3 мл тетрахлорэтилена и осаждался путем добавления 2.5 мл метанола. После этого раствор центрифугировался при 3000 об/мин в течение 3 мин, надосадочный раствор сливался, осадок высушивался в токе аргона и диспергировался в необходимом объеме растворителя.

Оптическая характеристика наночастиц InP/ZnS

Квантовый выход флуоресценции наночастиц InP/ZnS определялся путем сравнения с раствором нильского красного в ацетонитриле, квантовый выход флуоресценции которого был положен равным 76% [11].

Средний диаметр ядра полученных наночастиц, d , определялся из положения максимума экситонного пика спектра поглощения, λ , по формуле

$$\lambda_{\max}/\lambda = 1 + d_0/d, \quad (18)$$

где $\lambda_{\max} = 1035$ нм и $d_0 = 2.414$ нм. Формула (18) получена на основе фитинга данных работы [12]; подробности этой процедуры можно посмотреть во вспомогательных материалах работы [13]. Толщина оболочки из ZnS в условиях данного синтеза должна быть пренебрежимо мала.

Коэффициент экстинкции полученных наночастиц определялся по формуле

$$\epsilon_{350} = k_{350}d^3, \quad (19)$$

где d есть диаметр сферических наночастиц фосфида индия, ϵ_{350} есть коэффициент экстинкции этих частиц на длине волны 350 нм, k_{350} есть численная константа, равная $37890 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1} \text{ нм}^{-3}$. Формула (19) получена на основе фитинга данных работы [14].

Анализ неоднородного уширения синтезированных наночастиц производился путем фитинга экситонного пика матрицы возбуждение–флуоресценция по формуле

$$\begin{aligned} \text{EEM}(v_{\text{ex}}, v_{\text{em}}) &\propto \\ &\propto \int_{-\infty}^{\infty} f(v_{\text{ex}} - \Delta v) g(v_{\text{em}} - \Delta v) \rho(\Delta v) d\Delta v, \end{aligned} \quad (20)$$

где $\text{EEM}(v_{\text{ex}}, v_{\text{em}})$ есть интенсивность флуоресценции как функция обратной длина волны возбуждения v_{ex} и обратной длины волны наблюдения v_{em} , $f(v_{\text{ex}})$ есть однородная форма линии экситонного пика спектра возбуждения для некоторого размера частиц в пределах распределения, $g(v_{\text{em}})$ есть однородная форма линии спектра флуоресценции для того же размера частиц, $\rho(\Delta v)$ есть распределение положений экситонного пика спектра возбуждения, то есть профиль неоднородного уширения. Подробно процедура фитинга по уравнению (20) описана в работе [15].

Из профиля неоднородного уширения $\rho(\Delta v)$ можно вычислить стандартное отклонение положения вершины экситонного пика в спектре поглощения, $\delta\lambda_0$. Это стандартное отклонение путем дифференцирования размерной кривой (18) может быть использовано для вычисления полидисперсности частиц:

$$\frac{\delta d}{d} = \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_{\max}}\right)^{-1} \frac{\delta\lambda_0}{\lambda}. \quad (21)$$

Получение нанокластеров и пленок из наночастиц InP/ZnS

Для приготовления нанокластеров наночастиц InP/ZnS был применен метод контролируемого осаждения [16, 17]. Для этого было взято 1.5 мл их раствора в толуоле. К этому раствору небольшими порциями добавлялся ацетонитрил. Ацетонитрил является полярным растворителем, а лигандная оболочка наночастиц является неполярной. Поэтому добавление ацетонитрила увеличивает притяжение между частицами. Это притяжение тем сильнее, чем больше размеры частиц. Поэтому по мере добавления ацетонитрила вначале агрегируют большие частицы в пределах их распределения по размерам. По мере дальнейшего добавления ацетонитрила агрегируют в том числе и малые частицы. Когда было добавлено в сумме 0.8 мл ацетонитрила, в спектре флуоресценции возник интенсивный пик от рэлеевского рассеяния на длине волны возбуждения. Возникновение этого пика говорит о появлении достаточно крупных частиц в растворе. Когда в сумме был добавлен 1 мл ацетонитрила, спектр флуоресценции упал и сдвинулся коротковолновую область. Это обусловлено тем, что большие частицы в пределах распределения по размерам образовали нанокластеры. В нанокластерах FRET с хорошо флуоресцирующих наночастиц на плохо флуоресцирующие наночастицы приводит к падению наблюдаемой интенсивности флуоресценции. Поскольку падение флуоресценции произошло для больших частиц и не произошло для малых, это привело к наблюдаемому сдвигу в коротковолновую область. Когда в сумме было добавлено 1.2 мл ацетонитрила, агрегировали в том числе и малые частицы. В результате за счет того, что FRET происходит быстрее от меньших частиц к большим, чем наоборот, спектр флуоресценции сдвинулся в длинноволновую область. Для большей уверенности в том, что большинство наночастиц агрегировало, суммарное количество добавленного ацетонитрила было доведено до 1.5 мл и раствор выдержан в течение часа. Результирующий спектр флуоресценции нанокластеров показан на рис. 1.

Пленки наночастиц InP/ZnS готовились с помощью “Spincoater model p6700” впрыскиванием раствора наночастиц в толуоле на стеклянную подложку, раскрученную до 600 об/мин.

Динамическое светорассеяние

Измерения гидродинамического диаметра нанокластеров коллоидных квантовых точек проводились на установке Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., USA), оборудованной лазером с

длиной волны 690 нм. Измерения проводились в специальной цилиндрической кювете. Для удаления пыли кювета промывалась несколько раз ацетонитрилом, предварительно отфильтрованным через шприцевой фильтр с диаметром пор 450 нм. После этого в промытую кювету вводился отфильтрованный раствор наночастиц в толуоле и ацетонитрил для образования нанокластеров. Образец выдерживался в термостате при $293.15 \pm \pm 0.1$ К в течение часа. Накопление корреляционной функции проводилось порциями по 30 мин, которые затем суммировались с предварительной отбраковкой тех из них, которые были искажены эпизодическим попаданием пыли под луч лазера. Временные точки корреляционной функции были распределены логарифмически равномерно на интервале от 0.17 мкс до 0.094 с (режим “мульти-тау”). Непосредственными выходными данными с установки Photocog Complex является таблица значений функции $f(\tau) = g_2(\tau) - 1$, где $g_2(\tau)$ есть корреляционная функция второго порядка. Фитинг этой функции осуществлялся по формуле

$$f(\tau_i, A_0, A_1, \beta, \langle \Gamma \rangle, \varepsilon) = A_0 + \beta \left(A_1 + (1 - A_1) \operatorname{sinhc}(\sqrt{3} \langle \Gamma \rangle \tau_i \varepsilon) e^{-(\Gamma) \tau_i} \right)^2, \quad (22)$$

где τ_i есть узлы сетки, на которой задана функция $f(\tau)$, $\langle \Gamma \rangle$ есть среднее значение скорости спада корреляций, $\operatorname{sinhc}(x) \equiv \operatorname{sh}(x)/x$, ε есть относительное стандартное отклонение скорости спада флуктуаций, равное в конечном итоге полидисперсности диффундирующих частиц, (само распределение скорости спада флуктуаций в описываемой формуле предполагается прямоугольным), β есть фактор когерентности, A_0 есть параметр для коррекции базовой линии, параметр A_1 учитывает возможность искажения корреляционной функции посторонними частицами большого размера. Все перечисленные параметры (кроме узлов сетки) варьировались при фитинге. При фитинге полагалось, что статистическая погрешность измерения точек функции $f(\tau)$ обратно пропорциональна корню из τ . Найденное при фитинге значение $\langle \Gamma \rangle$ использовалось для вычисления среднего коэффициента диффузии нанокластеров $\langle D \rangle$ по формуле $\langle \Gamma \rangle = \langle D \rangle q^2$, где q есть модуль вектора рассеяния, дающийся выражением $q = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda$, где λ есть длина волны лазера, n есть показатель преломления раствора на длине волны измерения, θ есть угол рассеяния (в нашем случае, 90°). Из найденного среднего коэффициента диффузии по формуле Стокса–Эйнштейна вычислялся средний гидродинамический диаметр нанокластеров. Необходимая для этого вязкость смеси толуола с ацетонитрилом бралась из работы [18].

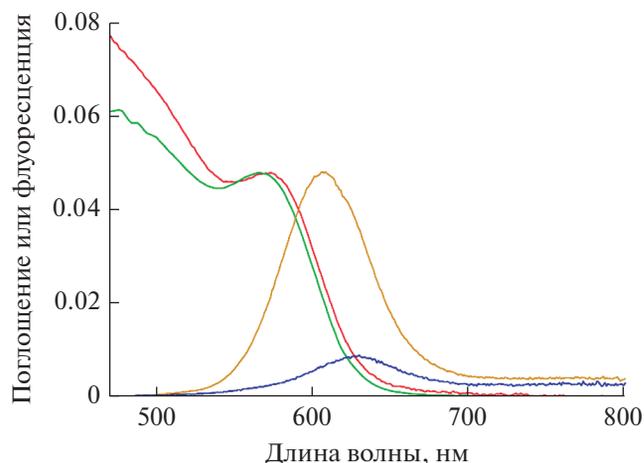


Рис. 1. Спектры наночастиц InP/ZnS: спектр поглощения в толуоле (красная кривая), усредненный по длинам волн наблюдения спектр возбуждения флуоресценции в толуоле (зеленая кривая), отмасштабированный так, чтобы примерно совпадать со спектром поглощения, спектр флуоресценции в толуоле (желтая кривая), спектр флуоресценции через час после добавления к толуольному раствору равного объема ацетонитрила (синяя кривая). Спектр флуоресценции смеси домножен на два и на квадрат отношения коэффициентов преломления смеси и толуола. Спектры флуоресценции сняты при возбуждении на 470 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наночастицы InP/ZnS в толуоле

Красная кривая на рис. 1 показывает спектр поглощения синтезированных наночастиц InP/ZnS. Вершина экситонного пика этого спектра приходится на 571 нм. Отсюда с учетом размерной кривой (18) следует, что средний диаметр частиц равен 3 нм. Зеленая кривая на рис. 1 показывает спектр возбуждения флуоресценции, усредненный по длинам волн наблюдения. Видно, что экситонный пик этого спектра возбуждения немного не совпадает с экситонным пиком спектра поглощения. Скорее всего, это обусловлено небольшой корреляцией между квантовым выходом флуоресценции и размером частиц. При возбуждении на длине волны 500 нм квантовый выход флуоресценции синтезированных наночастиц равен 19%. Ввиду неполного совпадения спектра поглощения с усредненным спектром возбуждения очевидно, что квантовый выход флуоресценции немного зависит от длины волны возбуждения. Желтая кривая показывает спектр флуоресценции синтезированных наночастиц при возбуждении на 470 нм. В целом он имеет обычные для ККТ форму и стоков сдвиг. Кроме того, в длинноволновой области он имеет хвост, обусловленный, как принято считать, ловушечной флуоресценцией.

На рис. 2 слева показана матрица возбуждения–флуоресценция синтезированных наночастиц InP/ZnS. Фитингом экситонного пика этой матрицы по уравнению (20) были получены однородная форма линии спектра флуоресценции (рис. 3, крас-

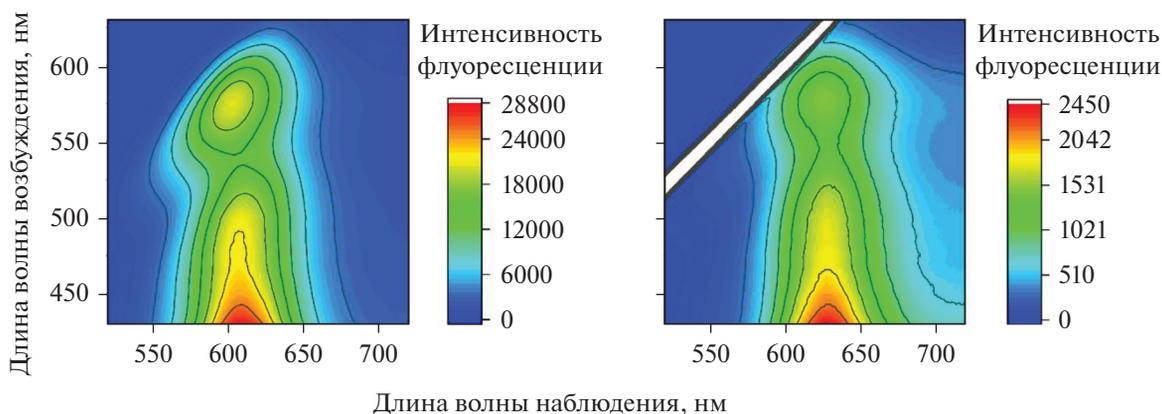


Рис. 2. Матрицы возбуждение–флуоресценция наночастиц InP/ZnS в толуоле (слева) и смеси равных объемов толуола и ацетонитрила (справа).

ная линия), однородная форма линии экситонного пика спектра возбуждения (рис. 3, зеленая линия) и профиль неоднородного уширения (рис. 4, красная линия). Однородная форма линии спектра флуоресценции имеет основной пик примерно гауссовой формы и более пологое крыло со стороны низкоэнергетической части спектра. Фитинг основного пика гауссианом дает стандартное отклонение $\delta\nu = 378 \text{ см}^{-1}$. Стоксов сдвиг, определенный как разность между положениями максимумов однородных форм линий спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции, равен $\Delta_{SS} = 621 \text{ см}^{-1}$. Заметим, что в гауссовом приближении стоксов сдвиг связан с однородной шириной линии формулой (6). В нашем случае подстановка численных значений в формулу (6) дает расхождение для стоксового сдвига в 11%.

Стандартное отклонение, соответствующее рассчитанному профилю неоднородного уширения, $\delta\nu_0$, равно 831 см^{-1} . Из этого значения, с учетом того, что вершина экситонного пика приходится

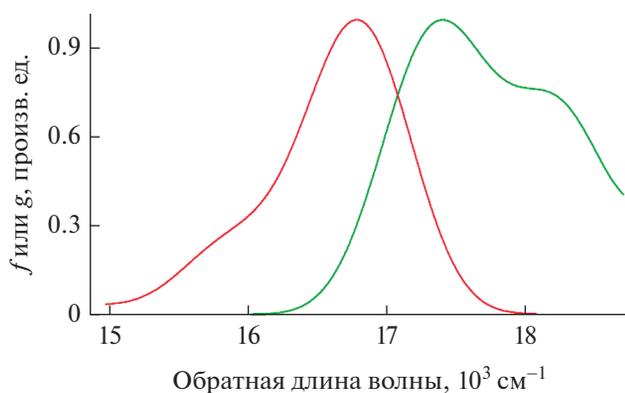


Рис. 3. Однородные формы линии спектров поглощения (зеленая линия) и флуоресценции (красная линия), полученные фитингом экситонного пика матрицы возбуждение–флуоресценция наночастиц InP/ZnS по уравнению (20).

на 571 нм, можно вычислить, что стандартное отклонение длины волн положения экситонного пика индивидуальных частиц, $\delta\lambda_0$, равно 27.1 нм. Подставляя это значение в уравнение (21), получаем, что полидисперсность синтезированных наночастиц равна 11%.

Для синтезированных наночастиц InP/ZnS были сняты кинетики спада флуоресценции при наблюдении на длинах волн от 485 до 720 нм с шагом 5 нм и одинаковым временем накопления. Эти кинетики были просуммированы, а из полученной суммы было вычислено распределение времен жизни флуоресценции (рис. 5). Как обычно для ККТ, это распределение оказалось очень широким. Среднее время прилета фотонов после импульсного возбуждения составило 58 нс.

Из зарегистрированных кинетик спада флуоресценции был построен времяразрешенный спектр флуоресценции (рис. 6а). Этот спектр немного искажен из-за конечной ширины переходной приборной функции (IRF), конечного уровня темных отсчетов детектора, конечности количества зарегистрированных событий срабатывания детектора и зависимости чувствительности детектора от длины волны наблюдения. После устранения всех этих искажений путем соответствующей обработки данных были построены скорректированные времяразрешенные спектры флуоресценции. На основе этих спектров была построена зависимость положения пика спектра флуоресценции от времени после импульсного возбуждения (рис. 7, синяя кривая). Из рисунка следует, что эта зависимость является с хорошей точностью прямой линией с наклоном 0.061 нм/нс . Эта линейность согласуется с уравнением (1), хотя оно было выведено в предположении малости ширины распределения времен жизни флуоресценции, чего в нашем случае не имеет места. Полагая грубо в качестве оценки, что стандартное отклонение распределения времен жизни $\sigma(\tau)$ равно среднему времени, $\langle\tau\rangle = 58 \text{ нс}$, и учитывая, что $\delta\lambda_0 = 27.1 \text{ нм}$, из уравнения (2) получаем что

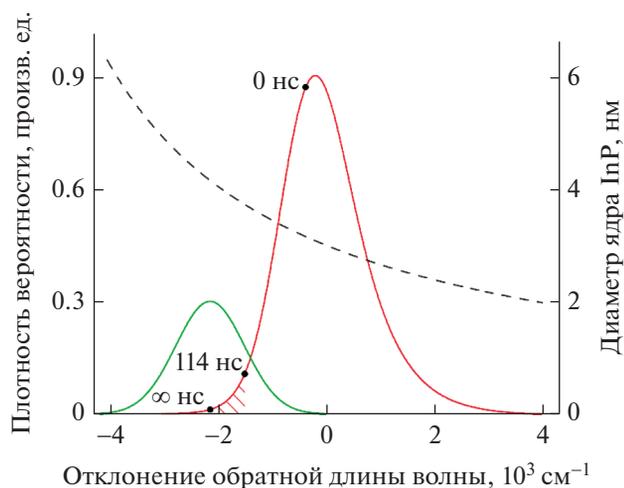


Рис. 4. Профиль неоднородного уширения (красная линия) наночастиц InP/ZnS, полученный фитингом экситонного пика матрицы возбуждение–флуоресценция наночастиц InP/ZnS по уравнению (20). Зеленая линия показывает распределение экситона по положению экситонного пика той частицы, на которой он находится в гипотетическом состоянии установления полного теплового равновесия. Штриховка под красной кривой схематически показывает эффективную долю частиц, на которых может находиться экситон в состоянии теплового равновесия. Черные точки показывают среднее отклонение энергии экситона в различные моменты времени: сразу после импульсного возбуждения ансамбля наночастиц, через 114 нс после возбуждения для случая нанокластеров и в гипотетическом состоянии теплового равновесия. Штриховая линия показывает диаметр ядра InP как функцию отклонения обратной длины волны положения экситонного пика от ее среднего значения для рассматриваемого ансамбля наночастиц.

коэффициент корреляции между временем жизни и положением экситонного пика в спектре поглощения равен 0.13.

Нанокластеры наночастиц InP/ZnS в смеси толуола и ацетонитрила

Из синтезированных наночастиц InP/ZnS методом контролируемого осаждения были приготовлены нанокластеры в смеси толуола с ацетонитрилом. Гидродинамический диаметр, полученный методом динамического светорассеяния, составил 56 нм. Соответствующая корреляционная функция и ее фитинг по уравнению (22) показаны на рис. 8. Параметр ϵ в этом уравнении получился равным 0.45. По своему смыслу он примерно равен полидисперсности рассеивающих частиц.

При образовании нанокластеров спектр флуоресценции сдвинулся в длинноволновую область на 21 нм (547 см^{-1}), а интенсивность флуоресценции в пике спектра изменилась, с учетом разбавления и изменения коэффициента преломления раствора, в 0.178 раза (рис. 1, синяя кривая). Эти изменения представляется интересным проана-

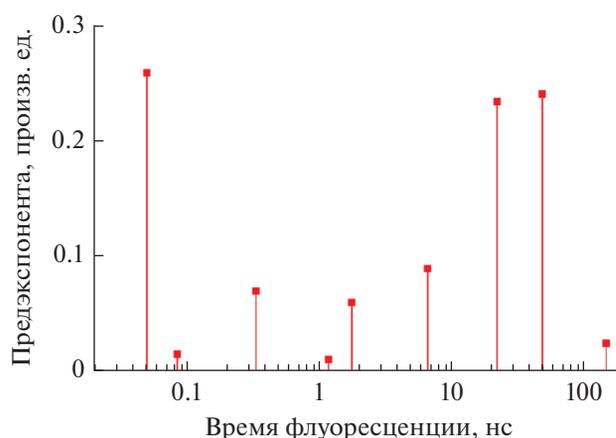


Рис. 5. Распределение времен жизни флуоресценции синтезированных наночастиц InP/ZnS в толуоле, полученное фитингом суммы кинетик спада флуоресценции в интервале длин волн от 485 до 720 нм с шагом 5 нм (рис. 6а). Дискретность приводимого распределения не является реальной, а обусловлена математической некорректностью решаемой обратной задачи.

лизировать в рамках модели безызлучательного переноса энергии, предложенной в работе [8]. В этой модели все спектры рассматриваются в гауссовом приближении, также как и неоднородное уширение. Модель позволяет по заданным однородной ширине линии, неоднородному уширению, доле флуоресцирующих частиц в ансамбле (в контексте блинкинга), количеству ближайших соседей частицы в плотноупакованной фазе, константе скорости фёрстеровского переноса между частицами одного размера и излучательной константе рассчитать сдвиг и падение спектра флуоресценции при агрегации. Модель также можно применять в обратную сторону: по экспериментально известным спектральным изменениям при агрегации искать параметры частиц и переноса энергии. В модели не учитывается пространственная упаковка частиц.

Формулы модели записаны в безразмерном виде: ширины спектров берутся в виде стандартных отклонений соответствующих гауссианов и делятся на стандартное отклонение однородной ширины спектра флуоресценции $\delta\nu$. Константа скорости переноса между частицами одного размера тоже безразмеривается: вместо нее берется безразмерное произведение

$$a_0 = N_{\text{eff}} \tau_r \omega_0, \quad (23)$$

где N_{eff} есть среднее эффективное количество ближайших соседей вблизи частицы в плотноупакованной фазе (пленке или нанокластере), τ_r есть излучательное время свободных частиц (считаем, что частицы есть только двух сортов: с некоторым конечным квантовым выходом и с квантовым выходом ноль), ω_0 есть константа скорости переноса между частицами одного размера. Таким образом,

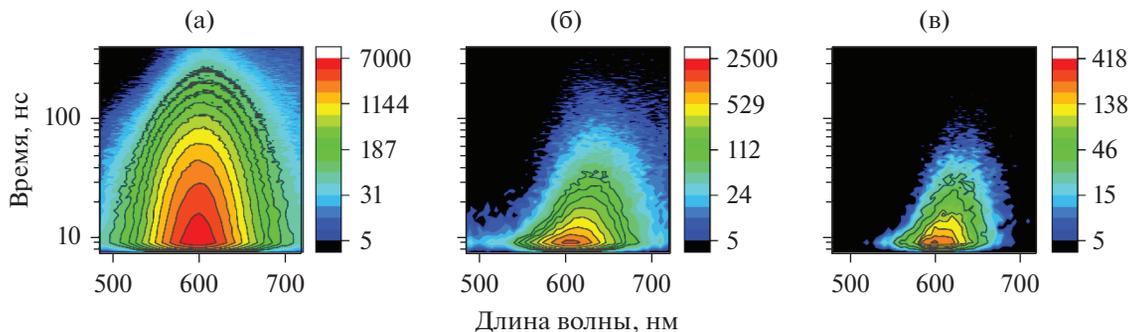


Рис. 6. Зависимости интенсивности флуоресценции от длины волны наблюдения и времени после импульсного возбуждения на длине волны 468 нм для трех образцов на основе наночастиц InP/ZnS: раствор в толуоле (а), раствор в смеси равных объемов толуола и ацетонитрила (б) и пленка на стеклянной подложке (в). По шкале высот в логарифмическом масштабе отложено количество срабатываний фотоэлектронного умножителя за время, равное ширине одной ячейки гистограммы времен прилета фотонов (8 пс). Данные приведены без какой-либо коррекции.

непосредственными входными параметрами теории являются следующие безразмерные величины: стоков сдвиг для ансамбля свободных частиц $\Delta_{SS}/\delta\nu$, неоднородное уширение $\delta\nu_0/\delta\nu$, доля флуоресцирующих частиц в ансамбле f_{ON} и мера эффективности FRET a_0 . Выходными параметрами теории являются безразмерный стоков сдвиг ансамбля плотноупакованных частиц $\Delta_{SS, cluster}/\delta\nu$ и отношение квантовых выходов флуоресценции плотноупакованных и неагрегированных частиц $QY_{cluster}/QY_0$.

В нашем случае представленные выше экспериментальные данные позволяют сразу записать следующие величины: $\Delta_{SS}/\delta\nu = 1.64$, $\delta\nu_0/\delta\nu = 2.2$,

$\Delta_{SS, cluster}/\delta\nu = 3.1$, $QY_{cluster}/QY_0 = 0.178$. Из этих величин на основе описанной модели можно вычислить, что $f_{ON} = 0.18$ и $a_0 = 11$. Значение $a_0 = 11$ означает, что когда некоторая возбужденная частица контактирует лишь с частицами того же размера, то константа скорости FRET с нее на все эти частицы, вместе взятые, в 11 раз больше излучательной константы.

Как и для неагрегированных ККТ, для нанокластеров были измерены кинетики спада люминесценции на множестве длин волн в пределах полосы испускания. Полученный на их основе времяразрешенный спектр показан на рис. 6б. На основе этого времяразрешенного спектра была построена зависимость положения пика спектра люминесценции от времени после возбуждения (рис. 7, красная линия). Эта кривая демонстрирует быстрый сдвиг спектра в начале процесса и его по-

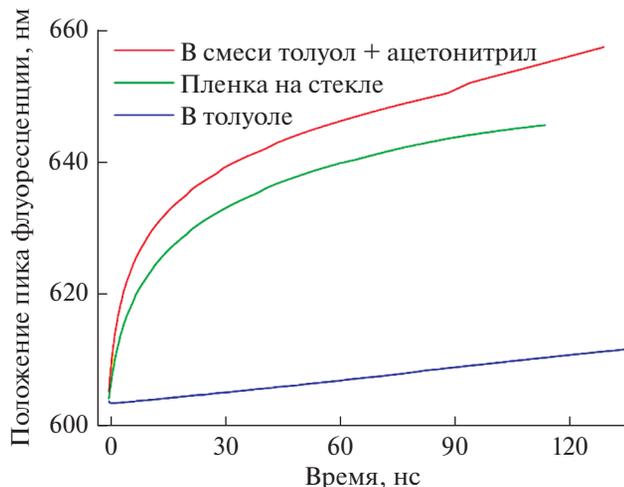


Рис. 7. Кинетики положения пика спектра флуоресценции после импульсного возбуждения на длине волны 468 нм для трех образцов на основе наночастиц InP/ZnS: раствор в толуоле (нижняя линия), раствор в смеси равных объемов толуола и ацетонитрила (верхняя линия) и пленка на стеклянной подложке (средняя линия). Кинетики построены на основе данных рис. 6 с использованием деконволюции с переходной приборной функцией (IRF) и коррекцией на зависимость чувствительности детектора от длины волны.

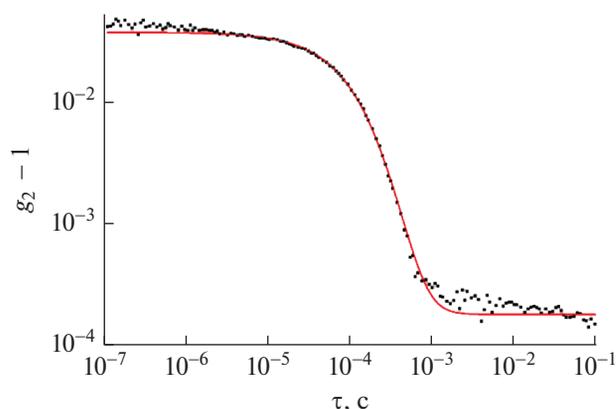


Рис. 8. Экспериментальная корреляционная функция интенсивности рассеяния света, полученная в эксперименте по динамическому светорассеянию на нанокластерах наночастиц InP/ZnS в смеси толуола с ацетонитрилом (черные точки) и приближение этой функции по уравнению (22) со следующими параметрами: $A_0 = (1.74 \pm 0.55) \times 10^{-4}$, $\langle \Gamma \rangle = 5829 \pm 240 \text{ с}^{-1}$, $\beta = 0.0371 \pm 0.0002$, $\epsilon = 0.45 \pm 0.09$.

степенное замедление без признаков выхода на какое-либо стационарное значение. Производная этой кривой при нулевом времени равна 6.5 нм/нс в шкале длин волн и $-178 \text{ см}^{-1}/\text{нс}$ в шкале обратных длин волн. Из этой производной по уравнению (11) с учетом найденных выше значений Δ_{SS} , δv и δv_0 можно получить, что

$$(1 + f_{ON}) N_{\text{эф}} \omega_0 = 1.05 \text{ нс}^{-1}. \quad (24)$$

Заметим, что величины f_{ON} и a_0 , полученные из рассмотрения стационарного спектра флуоресценции, и произведение $(1 + f_{ON}) N_{\text{эф}} \omega_0$, полученное из времяразрешенного спектра при $t = 0$, нельзя сравнивать напрямую с помощью равенства (23). Во-первых, дело в том, что в случае стационарного спектра величина f_{ON} является некоторой эффективной долей флуоресцирующих частиц, согласно которой, флуоресцирующими являются лишь те частицы, у которых время жизни близко к излучательному, которое имеет порядок 50 нс, или больше него. В этой ситуации f_{ON} должно быть близко к квантовому выходу флуоресценции, то есть к 19% в нашем случае, что, как видно, действительно выполняется. В случае же времяразрешенного спектра под f_{ON} надо понимать долю таких частиц, флуоресценция которых в принципе детектируема во времяразрешенном эксперименте. Очевидно, что такая доля f_{ON} больше, чем эффективная доля f_{ON} для стационарного спектра флуоресценции. К счастью, при любой доле f_{ON} множитель $1 + f_{ON}$ лежит в интервале от 1 до 2 и, таким образом, сильно меняться не может. Во-вторых, сравнение затруднено тем, что излучательное время τ_r , строго говоря, неизвестно. Если предположить, что $\tau_r = 50 \text{ нс}$ и $f_{ON} = 0.5$, то из равенств (23) и (24) будет следовать $a_0 = 35$. Это значение получилось настолько больше значения $a_0 = 11$, полученного выше из стационарного спектра флуоресценции, что это расхождение нельзя списать на неопределенность в величинах τ_r и f_{ON} . Основным вкладом в это расхождение видится следующее. В модели, использованной для анализа экспериментальных данных, предполагается, что константы скорости FRET определяются только спектрами частиц. В действительности же эти константы скоростей могут иметь некоторую дисперсию, обусловленную другими факторами помимо спектров. Например, могут иметь место неоднородность расстояния между контактирующими частицами или неопределенность в ориентационном факторе. Наличие такой неопределенности приводит к тому, что в начальный момент перенос энергии происходит преимущественно между теми частицами, для которых константы FRET выше, а на более поздних временах становится заметен вклад от переноса с меньшими константами скоростей. Другой фактор, приводящий к расхождению, заключается в том, что реальное замедление сдвига спектра с течением времени ниже того, которое предсказывается моделью.

Дело в том, что модель не учитывает пространственную упаковку частиц: в реальности при блуждании по частицам экситон может попадать в энергетические ловушки: ситуацию, когда все соседние частицы имеют более коротковолновые спектры, а в модели, по сути, все частицы взаимодействуют со всеми, из-за чего энергетические ловушки невозможны. Однако заметим, что формула (11) получена для момента времени сразу после возбуждения, когда попадание экситона в энергетические ловушки еще не актуально. Таким образом, эта формула имеет более широкую применимость, чем модель, в рамках которой она выведена.

На больших временах кинетика положения пика времяразрешенного спектра флуоресценции нанокластеров существенно замедляется: зависимости становятся примерно прямыми линиями, если по оси абсцисс отложить логарифм времени. Это вполне ожидаемо с учетом того, что по мере уменьшения энергии экситона уменьшаются константы его переноса на другие частицы. В соответствии с формулой (17), при достижении равновесия (если бы оно было возможно) характеристическое время релаксации для наших нанокластеров было бы примерно в $\exp(831^2/207.22^2) \approx 10^7$ раз больше характерного времени релаксации в начале кинетики, которое имеет порядок нескольких наносекунд. Таким образом, финальное время релаксации настолько велико, что о реальном достижении экситоном равновесного распределения по частицам нанокластера речи идти не может.

Тем не менее интересно проверить, в какой степени все-таки за доступное в эксперименте время наблюдения (в нашем случае, чуть более 100 нс после возбуждения) происходит приближение к равновесному состоянию. На рис. 4 красной линией показано, как говорилось выше, распределение положения максимума экситонного пика изучаемых ККТ. Эту кривую также можно считать доступным энергетическим спектром для экситонов. Зеленой кривой на этом рисунке показано гипотетическое равновесное распределение экситона по энергиям, вычисленное на основе красной кривой с использованием распределения Больцмана (точнее, вместо этой красной кривой был взят фитинг ее левого крыла гауссовой функцией). Штриховкой под красной кривой схематически показана доля частиц, эффективно доступных для экситона в состоянии равновесия в соответствии с уравнением (15). На красной кривой отмечено три точки, соответствующие положению пика спектра в различные моменты времени после импульсного возбуждения: 0, 114 нс и при бесконечном времени. Первые две точки являются экспериментальными, последняя — гипотетической. При построении этих точек было учтено, что во времяразрешенном эксперименте частицы возбуждались не вполне равномерно, так как согласно уравнению (19) коэффициент экстинкции зависит от размера частиц, а размер частиц, есте-

ственно, связан с положением экситонного пика (рис. 4, штриховая черная кривая). Из положения поставленных точек можно заключить, что за время 114 нс после возбуждения экситон успевает пройти примерно 63% пути до гипотетического равновесного состояния.

*Пленка наночастиц InP/ZnS
на стеклянной подложке*

Измерения, проведенные на нанокластерах наночастиц InP/ZnS, были частично проведены и на пленке этих наночастиц на стеклянной подложке. Оптическая плотность этой пленки на длине волны 350 нм составила 0.06. С учетом известного коэффициента экстинкции, уравнение (19), предполагая, что плотность упаковки равна 0.6, а длина органических лигандов равна 1 нм, можно вычислить, что толщина пленки составляет примерно 40 нм. На рис. 6в показан времяразрешенный спектр флуоресценции этой пленки после импульсного возбуждения. Визуально он мало отличается от аналогичного времяразрешенного спектра нанокластеров (рис. 6б). На рис. 7 зеленой кривой показана кинетика положения пика времяразрешенного спектра флуоресценции после импульсного возбуждения. Видно, что она немного медленнее аналогичной кинетики для нанокластеров, но в целом довольно похожа на нее. Таким образом, можно сказать, что перенос энергии в нанокластерах и в пленках происходит примерно с одинаковыми параметрами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После импульсного возбуждения ансамбля плотноупакованных коллоидных квантовых точек коротковолновым светом начинается процесс блуждания экситонов по отдельным наночастицам — преимущественно в направлении уменьшения энергии. Экспериментально это проявляется как постепенный сдвиг времяразрешенного спектра флуоресценции в длинноволновую область. Начальный участок кинетики является довольно быстрым, но с течением времени кинетика сильно замедляется, становясь логарифмической по времени. В данной работе теоретически получены формулы, позволяющие оценить характерное время процесса в момент сразу после импульсного возбуждения и в гипотетическом пределе установления равновесного больцмановского распределения вероятностей найти экситон на той или иной частице. Эти результаты были апробированы на коллоидных нанокластерах наночастиц фосфида индия с тонкой оболочкой сульфида цинка. Для этих нанокластеров оказалось, что кинетика приближения к равновесному распределению экситонов настолько сильно замедляется со временем, что фактически равновесное распределение невозможно. Экспериментальные

данные по альтернативной реализации плотноупакованного ансамбля наночастиц — тонкой пленке на стеклянной подложке — показали результаты, близкие к таковым для нанокластеров.

ВКЛАД АВТОРОВ

Д.Н. Певцов: синтез, отмывка и первичная характеристика наночастиц. Д.К. Юлдашева и А.В. Гадомская: приготовление из наночастиц нанокластеров и пленок, измерение их оптических свойств. С.А. Товстун: теория.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-73-20245).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kagan C.R., Lifshitz E., Sargent E.H., Talapin D.V. // *Science*. 2016. V. 353. P. 885.
2. Lee E.M.Y., Tisdale W.A., Willard A.P. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2018. V. 36. 068501.
3. Akselrod G.M., Prins F., Poulidakos L.V., Lee E.M.Y., Weidman M.C., Mork A.J., Willard A.P., Bulović V., Tisdale W.A. // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 3556.
4. Poulidakos L.V., Prins F., Tisdale W.A. // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 7894.
5. Miyazaki J., Kinoshita S. // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. 035303.
6. Miyazaki J., Kinoshita S. // *J. Phys. Soc. Japan*. 2012. V. 81. 074708.
7. Thuy U.T.D., Thuy P.T., Liem N.Q., Li L., Reiss P. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. 073102.
8. Товстун С.А., Разумов В.Ф. // *Химия высоких энергий*. 2015. Т. 49. С. 394. [English version: *Tovstun S.A., Razumov V.F.* // *High Energy Chemistry*. 2015. V. 49. P. 352].
9. *Tovstun S.A., Razumov V.F.* // *J. Nanopart. Res.* 2017. V. 19. 8.
10. *Tovstun S.A.* // *Химия высоких энергий*. 2016. Т. 50. С. 345. [English version: *Tovstun S.A.* // *High Energy Chem.* 2016. V. 50. P. 327].
11. *Kawski A., Kukliński B., Bojarski P.* // *Chem. Phys.* 2009. V. 359. P. 58.
12. *Mičić O.I., Ahrenkiel S.P., Nozik A.J.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. P. 4022.
13. *Martyanov T.P., Tovstun S.A., Vasil'ev S.G., Martyanova E.G., Spirin M.G., Kozlov A.V., Klímenko L.S., Brichkin S.B., Razumov V.F.* // *J. Nanopart. Res.* 2022. V. 24. 129.
14. *Talapin D.V., Gaponik N., Borchert H., Rogach A.L., Haase M., Weller H.* // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 12659.
15. *Tovstun S.A., Ivanchikhina A.V., Spirin M.G., Martyanova E.G., Razumov V.F.* // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 153. 084108.
16. *Yu M., Van Orden A.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. 237402.
17. *Бричкин С.Б., Товстун С.А., Спири́н М.Г., Разумов В.Ф.* // *Химия высоких энергий*. 2017. Т. 51. С. 497. [English version: *Brichkin S.B., Tovstun S.A., Spirin M.G., Razumov V.F.* // *High Energy Chemistry*. 2017. V. 51. P. 455].
18. *Ritzoulis G., Papadopoulos N., Jannakoudakis D.* // *J. Chem. Eng. Data*. 1986, V. 31. P. 146.

УДК 544.774.4:535.37

ФЁРСТЕРОВСКИЙ РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В НАНОКЛАСТЕРАХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ФОСФИДА ИНДИЯ: КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

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

*E-mail: 1k5d@mail.ru

Поступила в редакцию 14.07.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 14.07.2022 г.

В данной работе исследован процесс Фёрстеровского резонансного переноса энергии электронного возбуждения в плотноупакованных ансамблях коллоидных квантовых точек фосфида индия с помощью специально разработанной компьютерной программы. Проанализированы зависимости коэффициента диффузии электронного возбуждения и люминесцентных характеристик нанокластера от ряда параметров: размерности нанокластера, дисперсии по размерам квантовых точек в нанокластере, толщины защитной лигандной оболочки, доли нелюминесцирующих квантовых точек и их квантового выхода. Показано, что на коэффициент диффузии сильнее всего влияет доля нелюминесцирующих частиц, а на Стоксов сдвиг – ширина распределения по размерам квантовых точек в нанокластере.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, транспорт электронного возбуждения, подвижность, коэффициент диффузии, фёрстеровский резонансный перенос энергии, компьютерное моделирование, фосфид индия

DOI: 10.31857/S0023119322060134

Данная работа является завершением серии работ [1–3], посвященных компьютерному моделированию Фёрстеровского резонансного переноса энергии (FRET) в нанокластерах коллоидных квантовых точек (ККТ). Написанная и использованная в предыдущих работах компьютерная программа окончательно доработана, и теперь ею может воспользоваться любой ученый для проведения исследований процессов, связанных с FRET, в любых ансамблях ККТ, при этом не обязательно плотноупакованных. Программа размещена на сервисе Github по ссылке [4]. В качестве входных данных потребуются спектры поглощения и люминесценции ККТ желаемого состава для набора размеров. Полную инструкцию по работе можно найти по вышеуказанной ссылке.

Фёрстеровский резонансный перенос энергии проявляется в том, что квант света, поглощенный одной ККТ, способен испуститься другой ККТ [5–7]. При этом пространственная удаленность этих двух ККТ может значительно (на 1–2 порядка) превышать радиус Фёрстера между парой ККТ.

Это явление особо интенсивно изучается в последние годы и представляет особый интерес в таких областях как солнечная энергетика, фотодетекторы, светоизлучающие устройства и многие другие [5–9]. Наиболее интересными вопросами являются следующие: на какое максимальное расстояние способно убежать электронное возбуждение и как при этом изменятся люминесцентные характеристики устройства, а так же от каких параметров нанокластера это сильнее всего зависит [10].

В предыдущей работе, посвященной изучению FRET в плотноупакованных ансамблях селенида кадмия, подробно описана используемая программа для компьютерного эксперимента с применением метода Монте-Карло [3]. Используемая в данной работе программа работает на том же принципе, когда в каждый момент времени возбуждение находится целиком на одной ККТ и за 1 шаг передается на одну из соседних ККТ из ближайшего окружения. Отличие состоит в совершенствовании алгоритма расчетов, которое поз-

волило сократить время вычислений для одномерного кластера на 2 порядка, на 1 порядок для двумерного случая и примерно в 2 раза для трехмерного нанокластера. И все это по-прежнему с использованием одного ядра процессора. Также появилась возможность изучать изменения спектральных характеристик нанокластеров в результате Фёрстеровского переноса энергии.

Программа позволяет изучать процессы FRET в нанокластерах, содержащих до $N = 10^7$ ККТ за разумное время с использованием 1 ядра CPU и 16 ГБ оперативной памяти. Добиться такой эффективности позволил отказ от необходимости рассчитывать константы в кинетической задаче, используя формулу Фёрстера для каждой пары ККТ, количество которых пропорционально N^2 и для которых не хватило бы оперативной памяти при $N > 10^4$ квантовых точек. Вычисление радиусов Фёрстера производится на подготовительном этапе один раз для нового сорта ККТ, результаты записываются в специальный файл, в котором радиусы донора и акцептора изменяются независимо друг от друга в диапазоне минимального до максимального значения с некоторым небольшим шагом. Подробно ознакомиться с используемой кинетической схемой можно в работе [3]. В результате моделирования должна получиться зависимость среднего квадрата смещения электронного возбуждения от времени: $\xi^2(t)$, – а также зависимость Стоксова сдвига от времени: $\Delta\lambda(t)$.

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

Размеры нанокластера ККТ составляли $N = 2 \times 10^2$, 10^5 и 2×10^6 частиц в 1n-, 2n- и 3n-мерном случае соответственно. Количество траекторий, по которым происходило усреднение, составляло 10^5 для одномерного кластера и 10^4 для двумерного и трехмерного. В трехмерном случае наблюдались ощутимые краевые эффекты даже для размера кластера 2×10^6 частиц, тем не менее, позволяющие уверенно определить коэффициент диффузии по начальному наклону зависимости квадрата смещения электронного возбуждения от времени. В предыдущей работе с селенидом кадмия краевые эффекты были существенно меньше, что означает, что в нанокластерах фосфида индия электронное возбуждение способно убежать на большее расстояние.

Процесс вычисления коэффициента диффузии детально описан в работе [3]. Вот самые ключевые моменты. В начале компьютерного эксперимента электронное возбуждение располагается на ККТ в центре нанокластера. Решая кинетиче-

скую задачу, происходит определение следующей частицы, на которой окажется возбуждение. И так далее. В какой-то момент возбуждение погибает, что определяется временем жизни возбуждения. Также можно рассмотреть гипотетическую задачу, в которой электронное возбуждение не погибает, а продолжает вечно переходить от одной ККТ к другой. Применение такого подхода позволяет разделить два процесса, приводящих к отклонению зависимости $\xi^2(t)$ от строго линейной – собственно, гибель электронного возбуждения, и достижение возбуждением границы нанокластера. Последнее особенно актуально для трехмерного случая с InP.

В данной работе варьировали ширину распределения ККТ по размерам $\sigma = 0-5\%$ с шагом 1%, толщину защитной лигандной оболочки $l = 0-1$ нм с шагом 0.2 нм, квантовый выход доноров $\phi = 0.5-1$ с шагом 0.1, долю люминесцирующих частиц $\phi = 0.98-1$ (здесь шаг более сложный, нефиксированный). Радиус ККТ составлял $r = 1.704$ нм, что приходится ровно на середину диапазона размеров для фосфида индия, для которых были доступны спектры поглощения и люминесценции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе исследовали зависимости коэффициента диффузии электронного возбуждения и спектральных свойств нанокластера от ряда параметров, указанных выше. Поскольку изучить эти зависимости одновременно от всех параметров не представляется возможным из-за слишком большого объема вычислений, изучали зависимости отдельно от каждого параметра при фиксировании всех остальных параметров. Такой подход показал свою эффективность ранее, при этом он позволяет определить степень влияния каждого из параметров и выявить наиболее существенные параметры, за которые стоит бороться экспериментаторам при конструировании нанокластеров.

Роль распределения по размерам ККТ

Квантовые точки всегда распределены по размерам. В предположении гауссовой формы распределения, его ширина для InP обычно составляет величину σ около 5%. Поэтому в этой серии расчетов σ варьировали от 0 до 5% при сохранении всех остальных параметров равными следующим значениям. Средний радиус $r = 1.704$ нм, толщина оболочки $l = 0$ нм, все частицы люминесцируют ($\phi = 1$) с квантовым выходом $\phi = 1$. Как уже отмечалось, усредненная зависимость среднего квадрата смещения содержит две характеристики: начальный наклон кривой дает средний коэффициент диффузии электронного воз-

буждения, а высота плато позволяет судить о расстоянии, на которое это возбуждение способно убежать за свое время жизни. Для облегчения извлечения этой информации было проделано две группы идентичных расчетов: с формально бесконечным временем жизни $\tau = +\infty$ и реальным временем жизни, которое для ККТ InP было принято равным 20 нс.

На рис. 1 показаны результаты расчетов зависимости среднеквадратичного смещения ξ^2 от времени для нанокластеров ККТ фосфида индия трех размерностей при варьировании полидисперсности размеров. Видно, что эффективность Фёрстеровского переноса энергии заметно уменьшается с увеличением полидисперсности. На рис. 2а наглядно показано, во сколько раз происходит уменьшение ξ^2 при увеличении величины σ от 0 до 5%. Вне зависимости от размерности нанокластера уменьшение происходит приблизительно в одинаковое число раз. Для трехмерного случая влияние ширины распределения по размерам несколько меньше, чем для одномерного и двумерного.

На рис. 3 представлены зависимости Стоксова сдвига нанокластера при варьировании тех же параметров полидисперсности и размерности, что и на рис. 1. Отметим, что положение пика поглощения никак не может изменяться, если состав нанокластера постоянен. Наличие FRET способно менять только положение пика люминесценции, поскольку электронное возбуждение может перемещаться от одной ККТ к другой и люминесценция всего кластера определяется характеристиками именно той ККТ, на которой в данный момент находится возбуждение. Если в начальный момент времени электронное возбуждение может располагаться на ККТ случайного размера, то с течением времени происходит релаксация, что и видно на рис. 3. Стоксов сдвиг закономерно увеличивается с ростом дисперсии ККТ по размерам. Это легко объяснить наличием более крупных ККТ, если дисперсия по размерам выше. Расчеты показывают, что электронное возбуждение успевает локализоваться на этих крупных частицах. При этом с ростом размерности локализация происходит сильнее.

Роль размерности нанокластера

На эффективность Фёрстеровского резонансного переноса энергии влияет не только распределение квантовых точек по размерам, но и ряд других характеристик. На рис. 2 собраны зависимости среднеквадратичного смещения от времени $\xi^2(t)$ при разной дисперсии σ (а), длине защитной лигандной оболочки l (б), среднем квантовом выходе ККТ ϕ (в) и доле люминесцирующих ККТ ϕ

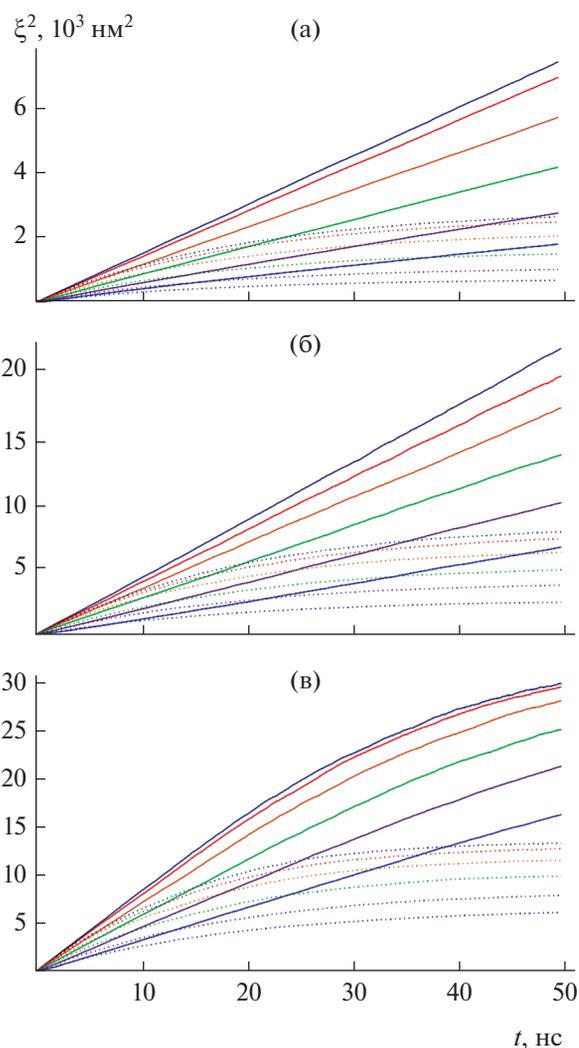


Рис. 1. Квадрат среднего смещения электронного возбуждения ξ^2 в зависимости от дисперсности (σ растет сверху вниз от 0 до 5%) для нанокластеров размерности 1 (а), 2 (б) и 3 (в). Время жизни электронного возбуждения $\tau_i = +\infty$ (сплошные линии) и $\tau_i = 20$ нс (точечные линии).

(г) для нанокластеров разной размерности. Наглядно видно, во сколько раз происходит уменьшение величины ξ^2 при изменении каждого из этих параметров по отношению к их базовым значениям $\sigma = 0\%$, $l = 0$ нм, $\phi = 1$ и $\phi = 1$. Наиболее существенным образом на эффективность FRET в квантовых точках фосфида индия влияет наличие нелюминесцирующих ККТ (рис. 2г). Наличие всего 2% таких частиц приводит к более чем 10-кратному падению эффективности Фёрстеровского переноса в трехмерном нанокластере. В двумерном случае падение не такое существенное, а в одномерном и вовсе почти незаметное. Объяснить такое сильное влияние размерности

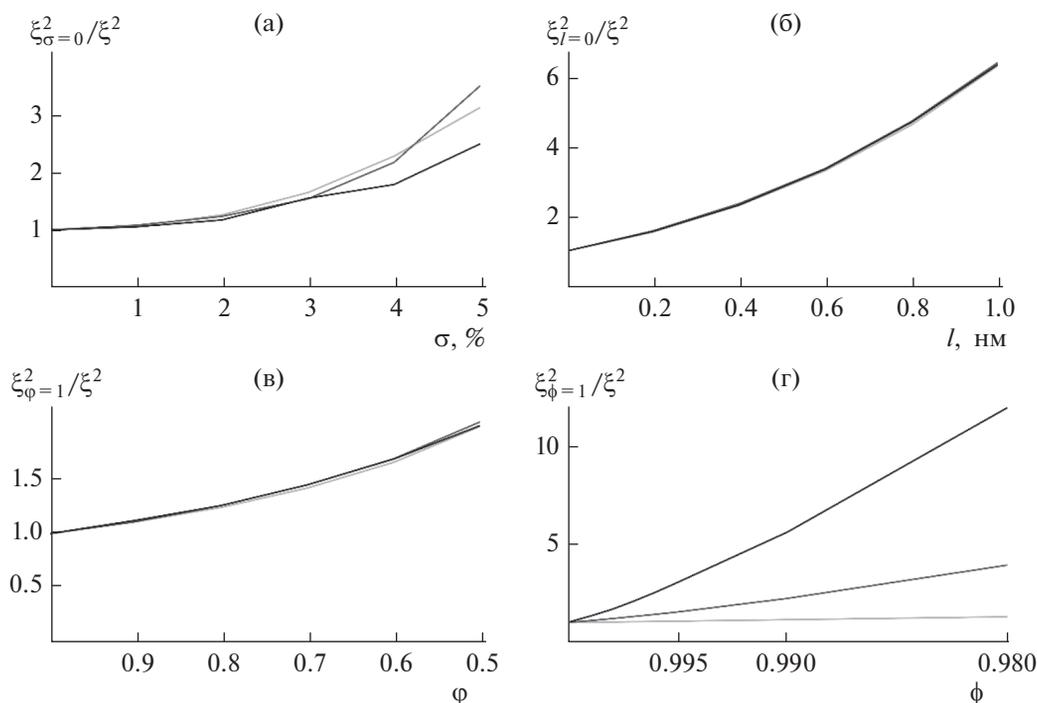


Рис. 2. Отношение ξ^2 при дисперсии $\sigma = 0\%$ (а), длине лиганда $l = 0$ нм (б), квантовом выходе $\phi = 1$ (в) и доле люминесцирующих ККТ $\phi = 1$ (г) к величине ξ^2 для нанокластеров размерности 1 (светло-серый), 2 (серый) и 3 (черный).

нанокластера можно тем, что с ростом размерности кластера нелюминесцирующие ККТ становятся пространственно ближе при той же их количественной доле. В то же время размерность кластера практически не оказывает влияния на зависимости $\xi^2(t)$ от длины лигандной оболочки (рис. 2б), квантового выхода (рис. 2в). Из всех представленных зависимостей стоит отметить длину лигандов. Наличие всего 1 нм защитной оболочки приводит к 6 кратному падению эффективности FRET.

Зависимость Стоксова сдвига от параметров нанокластера

Изменение Стоксова сдвига при переносе электронного возбуждения по нанокластеру является одной из ключевых характеристик FRET. Оно показывает, насколько быстро наступает равновесие в нанокластере. Стоксов сдвиг изменяется только если частицы неоднородны по размеру, поскольку для одинаковых частиц положение пика люминесценции одно и то же. Рисунок 3 демонстрирует этот очевидный факт. Из рис. 3 следует, что при ширине дисперсии по размерам $\sigma = 0\%$ Стоксов сдвиг минимален и не меняется во времени (нижняя линия). По мере роста дисперсии Стоксов сдвиг увеличивается, если

обращать внимание на равновесные значения. Во времени Стоксов сдвиг как правило растет, если не брать во внимание самую начальную стадию, когда происходит быстрая релаксация. Возможное уменьшение Стоксова сдвига обусловлено алгоритмом моделирования. Для $3n$ -мерного и $2n$ -мерного нанокластера для моделирования используется одна генерация нанокластера, поскольку особенно в $3n$ -мерном случае вычисление координат ККТ в одном нанокластере занимает порядка 10^4 с. В начальный момент времени возбуждение попадает на одну и ту же ККТ, меняется только путь этого возбуждения по нанокластеру, когда происходит усреднение. Поэтому, если исходная ККТ, на которую попало возбуждение, слишком большая, то исходный Стоксов сдвиг большой. Однако в результате релаксации и прихода системы к равновесию электронное возбуждение перераспределяется по кластеру в соответствии с радиусами Фёрстера. Этого недостатка лишены $1n$ -мерные нанокластеры, для которых новая генерация радиусов ККТ, а, следовательно, и всех координат, происходит на каждом шаге усреднения. В этом случае наблюдается монотонное увеличение Стоксова сдвига. Можно отметить быструю стадию изменения Стоксова сдвига, которая занимает не более 10 нс, с последующей медленной стадией. На рис. 2 наличие

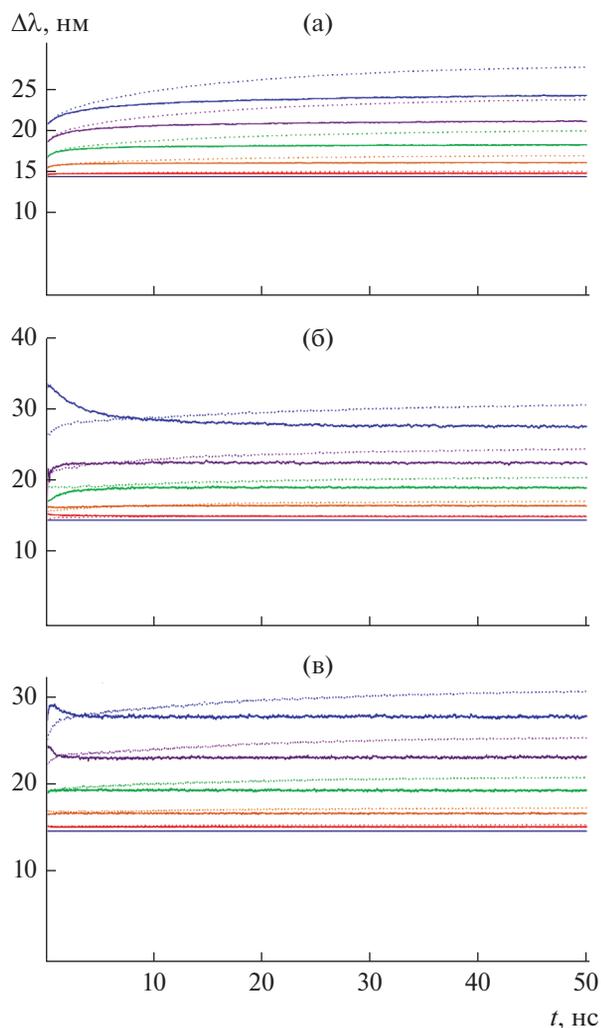


Рис. 3. Стоксов сдвиг $\Delta\lambda$ в зависимости от дисперсности (σ растет снизу вверх от 0 до 5%) для нанокластеров размерности 1 (а), 2 (б) и 3 (в). Время жизни электронного возбуждения $\tau_i = +\infty$ (сплошные линии) и $\tau_i = 20$ нс (точечные линии).

медленной стадии не так очевидно. Однако если обратиться к рис. 4, то все станет заметно. Рисунок 4 демонстрирует изменение Стоксова сдвига для $3n$ -мерного нанокластера с шириной распределения ККТ по размерам $\sigma = 5\%$ при варьировании толщины лигандной оболочки l (от 0 до 1 нм с шагом 0.2), среднего квантового выхода ККТ ϕ (от 1 до 0.5 с шагом 0.1) и доли люминесцирующих ККТ в составе нанокластера ϕ (какие значения принимает ϕ указано в подписи к рис. 4). Видно, что параметры l и ϕ не влияют на величину Стоксова сдвига, если не брать во внимание начальный этап быстрой релаксации. В то же время доля люминесцирующих ККТ сильно влияет на Стоксов сдвиг (рис. 4в). При этом очевидно, что за время моделирования 50 нс полной релаксации не наступает. Аналогичная картина наблю-

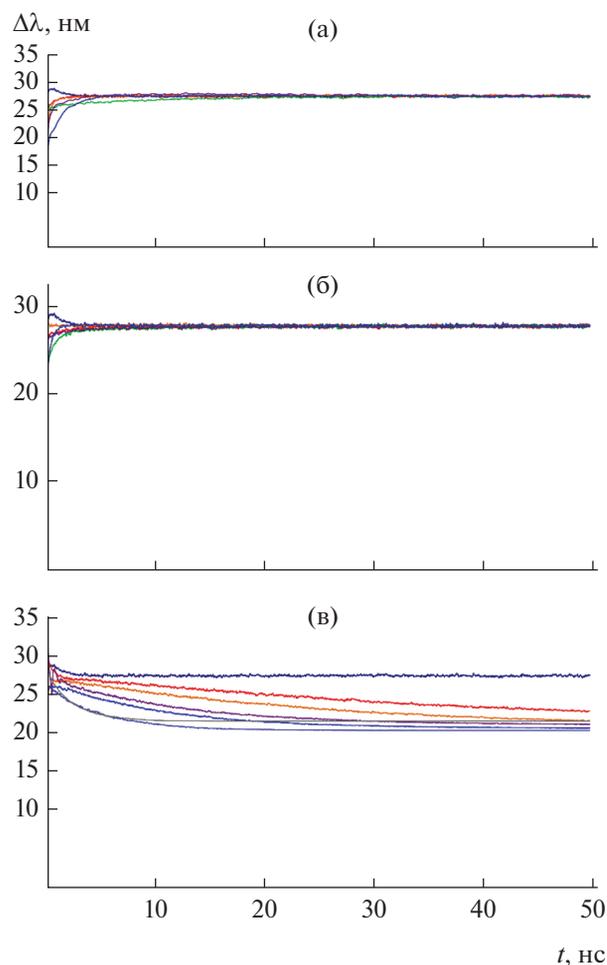


Рис. 4. Стоксов сдвиг $\Delta\lambda$ в зависимости от длины лиганда l (а), среднего квантового выхода ϕ (б) и доли люминесцирующих ККТ ϕ (в) в $3n$ -мерном нанокластере InP с шириной распределения по размерам $\sigma = 5\%$. Для рисунка (в) ϕ принимает значения (сверху вниз) 1, 0.999, 0.998, 0.997, 0.996, 0.995, 0.99, 0.98.

дается и для $1n$ - и $2n$ -мерного нанокластера. Стоит напомнить, что в моделировании рассматриваются небольшие нанокластеры, содержащие всего около 100 ККТ в диаметре. Можно предположить, что для кластеров большего размера, с которыми обычно имеют дело экспериментаторы, содержащие на 2–3 порядка больше ККТ, релаксация будет наступать еще медленнее. В итоге можно сделать вывод, что наиболее существенным параметром нанокластера, влияющим на эффективность FRET, является наличие нелюминесцирующих ККТ. Именно за улучшение этой характеристики стоит бороться в первую очередь при создании устройств, использующих Фёрстеровский безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе в окончательном виде представлена компьютерная программа для моделирования процесса FRET в нанокластерах коллоидных квантовых точек. Продемонстрирована применимость этой программы на примере нанокластеров ККТ фосфида индия, содержащих несколько миллионов квантовых точек, за разумное время вычислений. С помощью этой программы обнаружено, что наибольшее влияние на эффективность FRET оказывает наличие нелюминесцирующих квантовых точек в нанокластере. При доле таких ККТ на уровне всего 2% происходит падение эффективности FRET примерно на 1 порядок для $3n$ -мерного нанокластера. Также значимую роль играет толщина стабилизирующей лигандной оболочки. Здесь стоит бороться за каждый ангстрем толщины.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Невидимов А.В., Кременец В.А., Спиринов М.Г., Николенько Л.М., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 2. С. 116.
2. Невидимов А.В., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 34.
3. Невидимов А.В. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 4. С. 269.
4. Электронный ресурс для программы: <https://github.com/1k5d>
5. Li Z., Allen J., Allen M. et al. // Materials. 2020. V. 13. № 6. P. 1400.
6. Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 6. С. 419
7. Бричкин С.Б., Спиринов М.Г., Гак В.Ю. // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 1. С. 8.
8. Kagan C.R., Murray C.B., Bawendi M.G. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 12. P. 8633.
9. Gomes R., Hassinen A., Szczygiel A., Zhao Q., Vantomme A., Martins J.C., Hens Z. // Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. P. 145.
10. Tovstun S.A., Martyanova E.G., Brichkin S.B., Spirin M.G., Gak V.Yu., Kozlov A.V., Razumov V.F. // J. of Luminescence. № 1. 151 (2018).

ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ABS-ПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛ–БУТАДИЕНА–СТИРОЛА© 2022 г. Э. М. Нуруллаев^а, *, В. Д. Онискив^а, С. А. Астафьева^б, Е. А. Лебедева^б^аПермский национальный исследовательский политехнический университет,
ул. Комсомольский проспект, д. 29, Пермь, 614990 Россия^бИнститут технической химии Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Академика Королева, д. 3, Пермь, 614013 Россия*E-mail: ergnur@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 10.07.2022 г.

Принята к публикации 12.07.2022 г.

Исследованы механические и структурные характеристики облученных гамма-излучением ABS-пластика на основе высокомолекулярного технического полимера акрилонитрил–бутадиена–стирола. Проведена оценка структуры и механических характеристик ABS-пластика исходного и облученного гамма-излучением на воздухе дозами 50, 100, 150, 200 кГр. Показано, что постобработка гамма-излучением приводит к изменению структуры и механических характеристик исследуемого материала. При облучении дозой в 50 кГр наблюдается резкое увеличение прочности до 26.5 МПа по отношению к исходному образцу, прочность которого составляет 16.5 МПа, при этом увеличивается почти в два раза и деформация. При дозе 100 кГр прочность и деформация несколько снижаются, эта тенденция сохраняется и при дозах облучения 150 и 200 кГр. На основе результатов ИК-спектроскопии предположено, что облучение гамма-излучением приводит к изменению структуры пластика, наблюдается абсорбционный пик в области 3400 см^{-1} , которого не наблюдается для не облученного образца, интенсивность которого увеличивается с ростом дозы облучения. Авторы предлагают результаты исследования использовать для радиационно-стимулированного повышения прочности и пластичности ABS-пластиков.

Ключевые слова: облучение, пластичность, ABS-пластик, прочность, разрыв, разрушение

DOI: 10.31857/S0023119322060146

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимеры в различных технических устройствах могут подвергаться воздействию ионизирующего излучения. В результате облучения структура полимеров существенно меняется, что, в свою очередь, приводит к изменениям их физико-механических свойств. В этой связи является актуальным исследование влияния такого воздействия на механические свойства полимерных материалов. Основное влияние ионизирующего излучения на химическую структуру и физические свойства полимеров заключается в том, что при его воздействии главная цепь полимера может претерпевать разрывы или деструктурироваться, т.е. полимерные молекулы разрываются на более мелкие фрагменты. Кроме того, возможен и процесс сшивания – соединение соседних молекул друг с другом поперечными связями, в

результате чего образуются молекулы более крупных размеров.

Имеющиеся данные позволяют все полимеры, по их отношению к действию излучения, разделить на две большие подгруппы: полимеры, в которых преобладают процессы разрыва молекул (деструкция), и полимеры, в которых наблюдается образование поперечных связей (сшивание). Полимеры, в молекулах которых атомы водорода, находящиеся около атома углерода, заменены на какие-либо другие группы, как правило, деструктурируются. Если же каждый атом углерода цепи имеет хотя бы по одному атому водорода, то преобладает сшивание. Эта закономерность характерна для большинства изученных к настоящему времени полимеров.

Поверхностное радиационное окисление полимера на воздухе благоприятствует последующей деградации [1, 2]. Одним из наиболее удач-

ных объектов радиационной деградации является ПТФЭ (тефлон) [3, 4]. Радиационная переработка резины основывается на деструкции бутилкаучука, при дозе порядка 100 кГр. Установлено, что радиационная деградация улучшает пластичность резиновой крошки [5]. Радиолитическая деградация облегчает переработку целлюлозосодержащих материалов в биэтанол [6]. С ростом поглощенной дозы облегчается перенос продуктов радиолитического распада внутри материала, что упрощает последующий ферментативный гидролиз за счет увеличения доступности внутренних волокон для ферментов [7].

При добавлении стирола в полиолефин можно радиационным способом преобразовать в гидрофобный изоляционный строительный материал [8].

Облучение гамма-излучением при дозах 150 кГр позволяет получить композит на основе изотактического ПП (полиолефин) и ПЭНП (полиэтилен низкой плотности), который может применяться в дорожном строительстве [9]. Метод радиационной прививочной полимеризации перспективен с точки зрения получения функциональных адсорбентов и катионитов из натуральных и синтетических полимеров [10].

Радиационно-термический режим может обеспечивать ряд важных преимуществ благодаря низкой температуре переработки (на 100–200 К) при разложении полимеров и образовании макрорадикалов [11–14]. Авторы [15, 16] показали, что радиолитическая переработка представляет весьма перспективным способом превращения восковых отходов в бензин и дизельное топливо.

В отличие от других методов, высокотемпературный радиолитический способ обеспечивает высокий выход (около 50 мас. %) фуранов из целлюлозы [17, 18]. В частности, диацид годится для получения полиэтилен-фураноата (ПЭФ) путем поликонденсации с этилгликолем [19, 20]. В работе [21] изучены бактерицидное действие гамма-излучения.

Авторы [22] рассмотрели вопросы радиационной поврежденности и разрушения некоторых композитных материалов на примере полиамидных пленок и композиций с монтмориллонитом, а также полиуретановых композитов. Пришли к выводу, что все рассмотренные композиты по 25%-у ухудшению механических свойств более радиационно-стойкие, чем большинство полимеров. Так, даже для наиболее радиационно-стойкого из полимеров – полистирола – 25%-е ухудшение механических свойств соответствует поглощенной дозе 400 кГр. Исследования химического состава поверхности γ -облученных пластинок политетрафторэтилена и политрифторхлорэтилена показали, что в химическом составе облученного политетрафторэтилена уменьшается концентрация фтора, и повышаются концентра-

ции углерода и кислорода в результате деструкции основной цепи полимера с образованием низкомолекулярных соединений, а также из-за реакции окисления свободных радикалов, стабилизирующихся на поверхности облученного полимера. Химический состав поверхности политрифторхлорэтилена, установленный при анализе РФЭ-спектра, заметно изменяется после γ -облучения, что свидетельствует об уменьшении концентрации углерода и повышении концентрации фтора, кислорода и хлора [23]. Соавторы [24] исследовали влияние рентгеновского и гамма-излучения на ряд полимеров, например, ABS-пластик, полипропилен, полиэтилен. При воздействии излучений дозой 125 кГр различными источниками были получены одинаковые результаты, не зависящие от вида излучения. Механические свойства, такие как модуль упругости и прочность не изменились, но ударная вязкость материалов снижалась. Также изменение цвета материалов (из измерений цвета) увеличивалось с увеличением дозы облучения, что указывает на усиление окисления. В работе [25] исследовано влияние различных видов излучения, в том числе гамма, электронное и рентгеновское дозами до 100 кГр. Показано, что большинство свойств облученных пластиков таких как ABS-пластик, полипропилен, полиэтилен не изменяются, кроме полипропилена, где происходит частичная деградация.

Исследование ИК-спектров поглощения полимерных композитных материалов позволяет получить полную и достоверную информацию о структурных изменениях, происходящих в материалах под воздействием различного вида радиационных излучений, что широко используется при исследованиях. Так, например, для определения дефектов в пленках полипропиленовыми авторами [26] была использована характеристическая частота около 1700 см^{-1} (карбонильная группа). Этот метод позволяет получить информацию о структуре пленок и их дефектах. В ИК-спектрах композитов, облученных электронами дозами 40 и 70 кГр, наблюдаются полосы поглощения в области $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ с максимумом 1712 см^{-1} , свидетельствующие о наличии дефектов в виде карбонильных групп [27]. В работе [28] описано влияние ионизирующего излучения на структуру и свойства нанокompозитов на основе сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых материалов. В результате облучения все композитные материалы получили дозу 50 кГр. Показано, что основными возможными результатами взаимодействия полимерной матрицы с ионизирующим излучением являются процессы сшивки и деструкции, т.е. образование в структуре поперечных связей (поперечно сшитых структур). На всех спектрах появляются линии, характерные для эстеров $1241, 1208, 1207, 1156, 1152\text{ см}^{-1}$. Образование сложных эфиров свидетельствует о том, что в результате ионизирующего

воздействия происходит деструкция и последующее окисление композитных материалов. Также на спектрах композитов появляется линия 1367 см^{-1} , характерная для алкенов. Образование двойной связи свидетельствует о том, что в результате ионизирующего излучения в структуре композита образуются поперечно сшитые структуры.

Анализ литературных источников показывает, что работы, посвященные исследованиям воздействия гамма-излучения на механические характеристики и структуру ABS-пластика на основе высокомолекулярного технического полимера акрилонитрил–бутадиена–стирола практически отсутствуют, хотя этот материал довольно широко применяется в деталях и узлах различных конструкций автомобиле-, авиа-, судостроения, которые могут находиться под воздействием гамма-излучения.

Цель настоящей работы – исследование влияние гамма-излучения на механические характеристики и структуру ABS-пластика на основе высокомолекулярного технического полимера акрилонитрил–бутадиена–стирола.

МАТЕРИАЛ, ОБРАЗЦЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

В качестве объекта исследования выбран доступный коммерческий акрилонитрил бутадиен стирол, ABS-пластик (диаметр прутка $1.75 \pm 5\text{ мм}$), произведенный ООО “Профлекс Плюс”. Для оценки влияния гамма-излучения на исследуемый материал были изготовлены пленки. Пруток измельчали и растворяли в ацетоне. Концентрация пластика в ацетоне составляла 10%. Полученную суспензию затем оставляли при комнатной температуре в открытом фторопластовом лотке (контейнере) и периодически перемешивали для удаления пузырьков; вязкость увеличивалась по мере испарения ацетона. После 24 ч при комнатной температуре образцы выдерживали в сушильном шкафу при температуре 333 К 24 ч, чтобы обеспечить эффективное удаление любого оставшегося ацетона. Затем пленку разрезали на пластинки длиной 0.07 м и шириной 0.01 м. Толщина всех пленок составляла $0.25 \pm 0.01\text{ мм}$. Данные пленки подвергали воздействию гамма-излучения. Далее были исследованы их механические характеристики и структура.

Облучение образцов производилось на предприятии ООО “Кобальт” (г. Соликамск, Пермский край), на промышленных установках – ГУД-300, ГУД-300 М. Дозы облучения гамма-излучением радиоактивных источников кобальт 60, следующие: 50, 100, 150, 200 кГр. Время экспозиции зависит от мощности выбранной камеры облучения и составляет от 4 до 30 сут.

Общая активность радиационных источников в используемой камере облучения составляла порядка 30 ККюри. Источники достаточно равно-

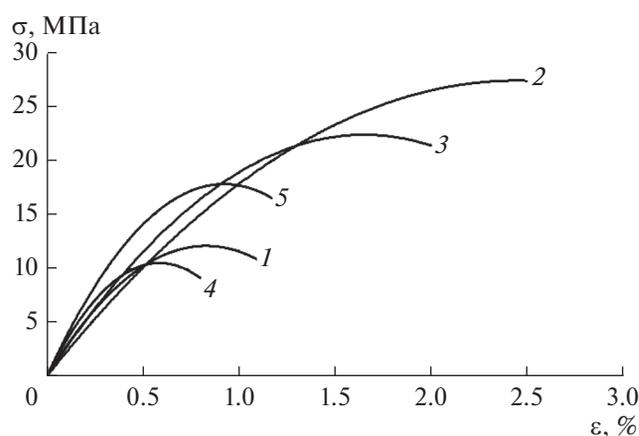


Рис. 1. Зависимость условного напряжения от деформации гамма облученного образца дозами: 1 – 0, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200 кГр. Эксперименты проводились при температуре 298 К.

мерно (по мощности) размещены вдоль прямой линии (2.5 м). Геометрические размеры образцов сравнительно невелики, что позволяет полагать радиационное поле однородным. Процесс облучения проходил при комнатной температуре 298 К. Облучение производится в открытой атмосфере, поэтому влияние кислорода воздуха на полученные экспериментальные данные, безусловно, не следует исключать. Необходимо также отметить, что промежуток времени между моментом окончания процедуры облучения и временем проведения механических экспериментов был по нашему мнению достаточным для достижения стабилизации внутреннего состояния материала (2–3 недели).

Механические характеристики образцов определяли на универсальной испытательной машине INSTRON-336550 с относительной скоростью растяжения – 10 мм/мин. Количество параллельных испытаний – 3. Температуры экспериментов – 298 К. Статистическая достоверность экспериментальных данных – 3%. Расчеты производились по средним значениям из трех измерений для всех доз облучения.

Для изучения изменений, происходящих на поверхности пластика, использовали инфракрасную спектроскопию (ИК, FTIR) с преобразованием Фурье. ИК-спектры снимали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) от 4000 до 400 см^{-1} при частоте съемке 4 см^{-1} с помощью спектрометра IFS66/S (Bruker, Германия).

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Экспериментальные результаты приведены на рис. 1. Анализ данных показывает, что, у необлученного образца условная прочность равна 16.55 МПа

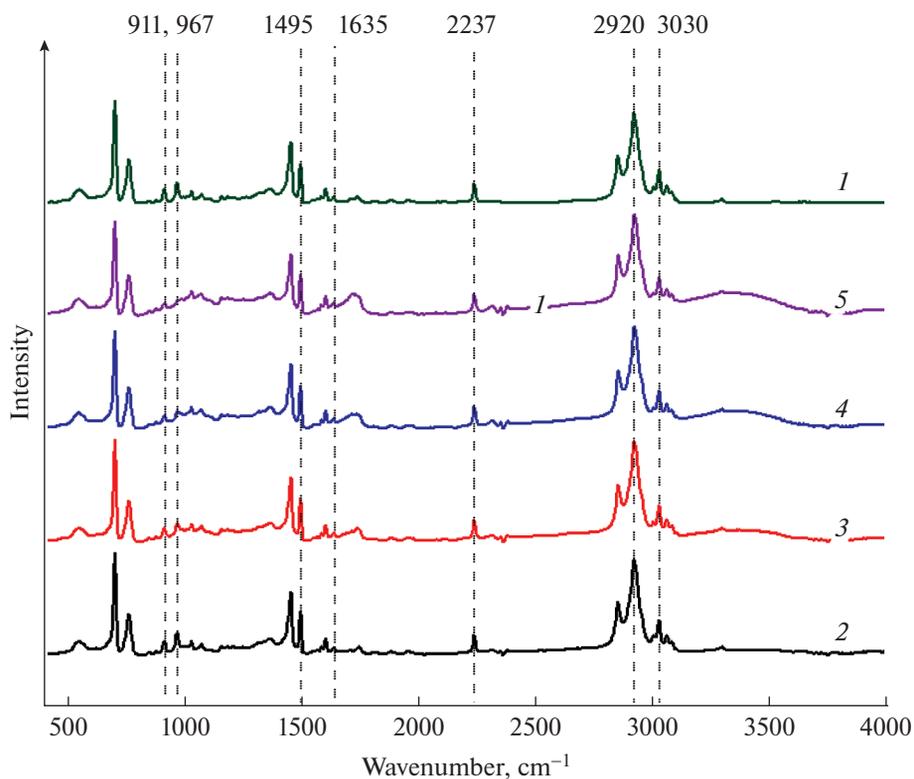


Рис. 2. ИК-спектры материала акрилонитрил – бутадиен – стирола при различных дозах облучения: 1– 0 кГр, 2 – 50 кГр, 3– 100 кГр, 4– 150 кГр, 5– 200 кГр. Эксперименты проводились при температуре 298 К.

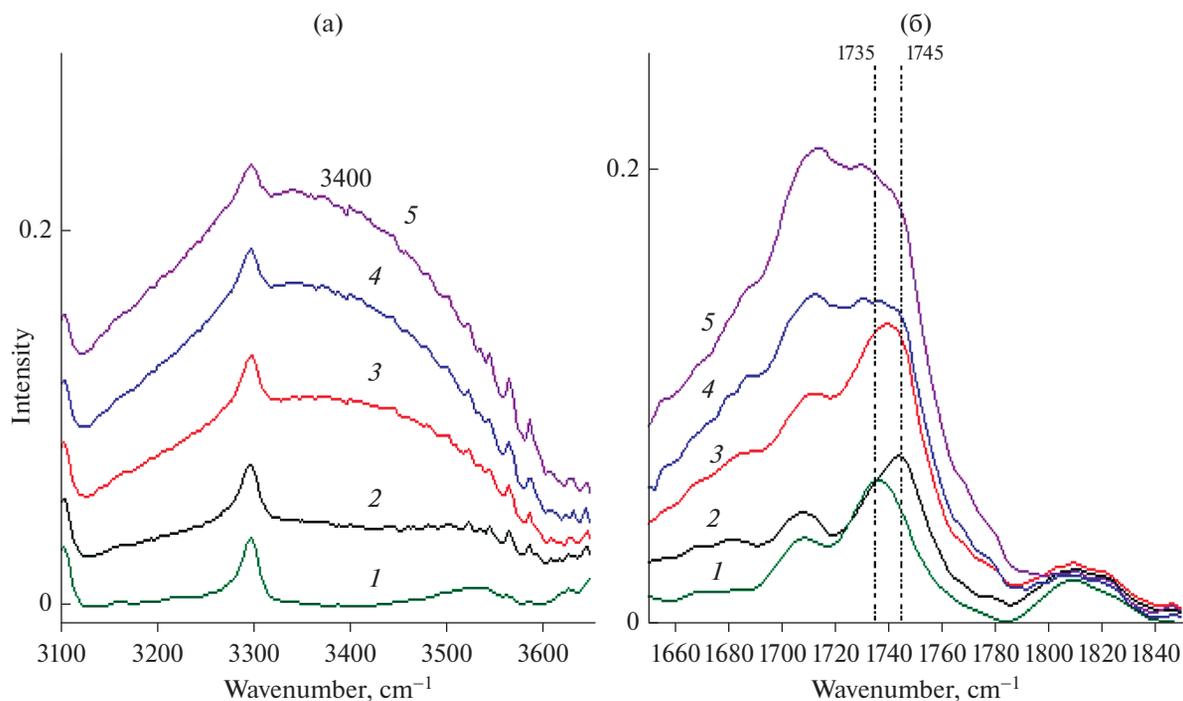


Рис. 3. ИК-спектры материала акрилонитрил – бутадиен – стирола в области $3600\text{--}3120\text{ см}^{-1}$ (а) и $1850\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ (б) при различных дозах облучения: 1– 0 кГр, 2– 50 кГр, 3– 100 кГр, 4– 150 кГр, 5– 200 кГр. Эксперименты проводились при температуре 298 К.

при условной деформации 1.17% (рис. 1, кривая 1). При облучении дозой 50 кГр происходит резкое увеличение условной прочности до 27.4 МПа при увеличении условной деформации более чем в 2 раза до 2.5% по сравнению с исходным образцом (рис. 1, кривая 2). Дальнейшее увеличение дозы облучения до 100 кГр приводит к снижению условной прочности до 21.4 МПа и условной деформации до 2% (рис. 1, кривая 3). При 150 кГр происходит некоторая аномалия в поведении условной прочности, она снижается до 9.1 МПа и условной деформации, снижение до 0.8% (рис. 1, кривая 4). При увеличении дозы облучения до 200 кГр наблюдается некоторый рост условной прочности до 10.8 МПа и условной деформации до 1.08% (рис. 1, кривая 5).

Авторы предположили, что такие изменения условной прочности и деформации, происходящие под воздействием различных доз гамма-излучения, могут быть связаны со структурными изменениями в материале. Для подтверждения наших предположений провели исследования зависимости структурных изменений от дозы облучения ABS-пластика с использованием метода инфракрасной спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИК-СПЕКТРОВ

На рис. 2 представлены спектры ИК-НПВО ABS-пластика, подвергнутых воздействию гамма-излучения при разной дозе облучения. Для всех образцов наблюдается ряд пиков, типичных для данного термопласта. В областях $3030\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ и $2920\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ наблюдаются колебания, характеризующие валентные колебания ароматических и алифатических С–Н связей соответственно. Деформационные колебания С–Н наблюдаются в областях 967 и 911 см^{-1} (вследствие разной изомеризации бутадиенового сополимера 1.2, 1.4). Пик 1067 см^{-1} также указывает на наличие кумулированных связей, а, следовательно, и на наличие изомера бутадиена 1.2. В области 2235 см^{-1} находится узкий пик, соответствующий связи $\text{C}\equiv\text{N}$ акрилонитрила. Связи $\text{C}=\text{C}$ в ароматическом кольце и алифатическом сегменте характеризуют, соответственно, валентные колебания 1601 и 1635 см^{-1} . С пиком 1601 см^{-1} согласуется деформационный пик 1450 см^{-1} . Полученные результаты согласуются со следующими работами [29–31].

В областях валентных колебаний гидроксильных ($3600\text{--}3120$) и карбонильных ($1850\text{--}1650$) групп наблюдается появление широкой полосы и на ее фоне пик 3300 см^{-1} , интенсивность которого уменьшается с ростом дозы облучения. Интенсивность широкой полосы растет с увеличением дозы (рис. 3а), что характеризует увеличение кислотосодержащих групп.

Видно (рис. 3а), что для необлученного образца не наблюдаются абсорбционных пиков в области 3400 см^{-1} , в то время, как с увеличением дозы облучения интенсивность широкой полосы в данной области значительно возрастает, начиная с 100 кГр. Данный факт можно интерпретировать увеличением содержания кислотных и спиртовых групп [29]. Также отмечается рост интенсивности пика в области 3300 см^{-1} , что, вероятно, связано с фотоокислительными процессами [29], которые наблюдаются уже при дозе 50 кГр.

Из рис. 3б видно, что при дозе 50 кГр наблюдается исчезновения пика 1735 см^{-1} и появления пика 1740 см^{-1} интенсивность которого уменьшается с ростом дозы облучения. Это связано со сдвигом полосы карбонила. Вероятно, данный факт связан с остатками растворителя [32] в образце необлученного пластика, который влияет на сдвиг полосы в длинноволновую область. Также одним из факторов сдвига в область больших значений может быть уменьшение доли водородных связей в сопряженных системах структуры полимера в процессе окисления. Анализируя график, стоит отметить, что увеличение интенсивности в данной области не равномерно; наиболее значительные увеличения наблюдаются при дозах облучения 50 кГр при дозах 100 и 200 кГр наблюдается уменьшение интенсивности.

Можно предположить, что резкое увеличение условной прочности и деформации образца при дозе облучения гамма-излучением 50 кГр связано, именно с уменьшением доли водородных связей в сопряженных системах структуры полимера в процессе окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что воздействие гамма-излучения приводит к резкому изменению условной прочности и условной деформации ABS-пластика. При дозе облучения 50 кГр происходит осязаемое возрастание условной прочности от 16.55 МПа и условной деформации 1.17% для исходного образца до 27.4 МПа и условная деформация возрастает до 2.5%. Дальнейшее увеличение дозы до 100 кГр приводит к снижению условной прочности до и условной деформации. При 150 кГр происходит некоторая аномалия в поведении условной прочности и условной деформации. При увеличении дозы облучения до 200 кГр наблюдается некоторый рост условной прочности и условной деформации.

На основании исследований ИК-спектров можно предположить, что резкое увеличение условной прочности и деформации образца при дозе облучения гамма-излучением 50 кГр связано с уменьшением доли водородных связей в сопряженных системах структуры полимера в процессе

окисления. Авторы предлагают результаты исследования использовать для радиационно-стимулированного повышения прочности и пластичности материала акрилонитрил–бутадиен–стирола (ABS-пластика).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования проведены при финансовой поддержке Пермского края в виде гранта по проекту: “Модели, методы и цифровые технологии для создания функциональных композиционных и полимерных материалов с помощью их обработки концентрированными потоками гамма-квантов в различных газовых средах” (Соглашение № С-26/581).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ponomarev A.V., Chulkov V.N., Bludenko A.V. // Recycling of Polymer Wastes by Radiation. Report of IAEA Technical Meeting. EVT1804861. 30.09.04.10.2019. Vienna, Austria. 2019. P. 99.
2. Guven O. // Recycling of Polymer Wastes by Radiation. Report of IAEA Technical Meeting. EVT1804861. 30.09.–04.10.2019. Vienna, Austria. 2019. P. 99.
3. Silva L.G.A. // Recycling of Polymer Wastes by Radiation. Report of IAEA Technical Meeting. EVT1804861. 30.09.–04.10.2019. Vienna, Austria. 2019. P. 21.
4. Ratnam C.T., Dubey K.A., Appadu S., Bhardwaj Y.K. // Recycling of Polymer Wastes by Radiation. Report of IAEA Technical Meeting. EVT1804861. 30.09.–04.10.2019. Vienna, Austria. 2019. P. 47.04.10.2019. Vienna, Austria. P. 89. 2019.
5. Gohs U. // Recycling of Polymer Wastes by Radiation. Report of IAEA Technical Meeting. EVT1804861. 30.09.–04.10.2019. Vienna, Austria. 2019. P. 26.
6. Saini A., Aggarwal N.K., Sharma A., Yadav A. // Biotechnol. Res. Int. 2015. V. 2015. Article ID 157139. 13 p. <https://doi.org/10.1155/2015/157139>
7. Gryczka U., Migdal W., Chmielewska D., Antoniak M., Kaszuwara W., Jastrzebska A., Olszyna A. // Radiat. Phys. Chem. 2014. V. 94. P. 226.
8. Jeong J.-O., Park J.-S., Lim Y.-M. // Materials (Basel). 2016. V. 9. P. 441. <https://doi.org/10.3390/ma9060441>
9. Fel E., Khrouz L., Massardier V., Cassagnau P., Bonnevot L. // Polymer. 2016. V. 82. P. 217. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.10.070>
10. Chaudhari C.V., Guin J.P., Dubey K.A., Bhardawaj Y.K., Varshney L. // Environ. Prog. Sust. Energy, 2016. V. 35. P. 1367. <https://doi.org/10.1002/ep.12360>
11. Elordi G., Olazar M., Lopez G., Artetxe M., Bilbao J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 6061. <https://doi.org/10.1021/ie2002999>
12. Efika E.C., Onwudili J.A., Williams P.T. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2015. V. 112. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.004>
13. Kluska J., Klein M., Kazimierski P., Kardaś D. // Arch. Thermodyn. 2014. V. 35. P. 141. <https://doi.org/10.2478/aoter-2014-0009>
14. Gorbarev I.N., Vlasov S.I., Chulkov V.N., Bludenko A.V., Ponomarev A.V. // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 158. P. 64.
15. Metreveli A.K., Ponomarev A.V. // High Energy Chemistry. 2016. V. 50. № 4. P. 254. <https://doi.org/10.7868/S0023119316040136>
16. Metreveli A.K., Ponomarev A. // Radiat. Phys. Chem. 2016. V. P. 124 212. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.02.00217>
17. Ponomarev A.V., Ershov B.G. // Molecules. 2014. V. 19. P. 16877. <https://doi.org/10.3390/molecules191016877>
18. Ponomarev A.V., Ershov B.G. // Radiat. Phys. Chem. 2018. V. 152. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.07.004>
19. Gandini A., Belgacem M.N. // in Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Eds.: Belgacem M.N. and Gandini A. Amsterdam: Elsevier. 2008. P. 115. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00006-5>
20. Gandini A., Lacerda T.M. // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 48. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002>
21. Yu J., Wu W., Xue L., Sun Y. // Applied Clay Science. 2015. № 114. P. 112.
22. Kozhamkulov B.A., Kupchishin A.I., Bitibaeva Z.M., Tamuzs V.P. // Mechanics of composite materials. 2017. V. 53. № 1. P. 59.
23. Allayarov S.R., Dixon D.A., Allayarova Yu.U., Klimanova E.N., Shaimukhametova I.F., Bogdanova S.A. // High Energy Chemistry 2020. T. 54. № 4. P. 276.
24. Croonenborghs B., Smith M.A., Strain P. // Radiat. Phys. Chem. 2007. 76(11–12). 1676.
25. Burgstaller C., Hofberger T., Gallnbock-Wagner B., Stadlbauer W. // Polym. Eng. Sci. 2021. 61. 39–54. <https://doi.org/10.1002/polb.25553>
26. Тарутина Л.И., Познякова О.Ф. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986. 248 с.
27. Ахмедов Ф.И., Кулиев А.Д., Ахвердиев Р.Б., Самедова А.С., Гусейнова М.Б. // Электрон. обработка материалов. 2013. Т. 49. № 6. С. 94.
28. Бойков А.А. Дис. ... канд. техн. наук. М., 2017.
29. Li Jiarong, Chen Fu, Yang Long, Jiang Long, Dan Yi // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2017. V. 184. 5. P. 361.
30. Jia Yankun, Chen Jiaxin, Asachara Haruyasu, Hsu Yu-I, Asoh Taka-Aki, Uyama Hiroshi // Polymer, 2020, V. 200. 122592.
31. Asif Muhammad, Latif Anwar, Ali Ahsan, Fuwad Ahmed, Rafique Shahid, Hag Nawaz Muhammad, Shahid Kashif // Radiation Physics and Chemistry. 2022. V. 192. 109931.
32. Vdovenko S., Gerus V., Kukhar V.P. // Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc 2008. Dec 1; 71(3): P. 779.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПУЛЬСА ОТДАЧИ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ИК-ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПОЛИСТИРОЛА И КОМПОЗИТА ПОЛИСТИРОЛА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ПОЛУЧЕННЫХ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ СТИРОЛА

© 2022 г. И. А. Фролов^а, С. Р. Аллаяров^{а, *}, Л. А. Калинин^б, Е. М. Толстопятов^б,
П. Н. Гракович^б, Л. Ф. Иванов^б

^а Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^б Государственное научное учреждение “Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси”, Гомель, 246050 Беларусь

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

Поступила в редакцию 27.06.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 13.07.2022 г.

Исследован процесс формирования импульса отдачи продуктов лазерной абляции полистирола и его композита с углеродными нанотрубками (УНТ). Показана возможность использования малых доз предварительного γ -облучения (40–70 кГр) стирола для получения в нем устойчивых дисперсий УНТ. Вследствие повышения вязкости радиолитованного стирола в результате частичной олигомеризации время седиментации дисперсии УНТ в нем многократно увеличивается, что позволяет путем последующего дополнительного γ -облучения получать твердые гомогенные дисперсии для изготовления лазерных абляционных мишеней. Средняя скорость абляции индивидуального полимера при мощности лазерного излучения 40–45 Вт составляет 10.3 мг/с, и она линейно снижается пропорционально количеству введенного в матрицу полистирола УНТ. При этом наблюдается экстремальная зависимость удельного и максимального импульса отдачи от содержания УНТ в композите с минимумами, соответственно, при $C_{уд} = 4.01 \pm 0.05$ мкН с/Дж и $C_m = 38.66 \pm 0.10$ мкН с, наблюдаемыми при абляции композита, содержащего 0.04 \pm 0.10 вес. % УНТ. Удельный импульс отдачи продуктов лазерной абляции мишеней из индивидуального полистирола (5.8 мкН/Дж) и его композита с УНТ (7.6 мкН/Дж) по-разному зависят от дозы их предварительной γ -обработки. В отличие от радиолитованного композита, когда с дозой предварительного радиолитованного полистирола падает импульс отдачи, при абляции радиолитованного полистирола его значение повышается с дозой γ -обработки.

Ключевые слова: стирол, гамма-облучение, олигомеризация, полистирол, углеродные нанотрубки, лазерная абляция, импульс отдачи газообразных продуктов

DOI: 10.31857/S0023119322060067

ВВЕДЕНИЕ

Использование малых космических аппаратов существенно снижает затраты на их создание из-за меньшего количества компонентов, а также затраты на запуск. Кроме того, использование спутников меньшего размера приводит к снижению ущерба от их потери [1]. Создание эффективной тяги с использованием энергии направленного излучения лазера для орбитального маневра малых космических аппаратов в воздушном и космическом пространстве является актуальной научно-технической проблемой при разработке и создании аэрокосмических транспортных систем [2, 3]. Для этой операции могут быть использованы реактивные установки на основе химических и электроактивных двигателей, а также двига-

тели с лазерной тягой (ЛРД). Использование ЛРД для этой цели в ряде случаев является наиболее перспективным, поскольку, используя энергию удаленного источника и экологически безопасное рабочее вещество, обеспечивают невысокую энергетическую стоимость тяги и высокий уровень удельного и суммарного импульсов. Одной из важнейших и значимых задач при разработке ЛРД является выбор эффективного рабочего вещества.

В работе [4] сообщается о результатах исследования возможности формирования реактивной тяги, создаваемой потоком продуктов лазерной абляции (ЛА) политетрафторэтилена (ПТФЭ). Количественные характеристики реактивной тяги регистрировались с использованием электрон-

ных микровесов, на которых размещена лазерная мишень. Развивая данное направление, в рамках настоящей работы впервые исследован импульс отдачи продуктов ЛА полистирола (ПС) и композита на его основе с углеродными нанотрубками (УНТ).

Композиты ПС с УНТ в настоящее время представляют большой интерес для использования в широком спектре электронных, аэрокосмических и военных применениях [5–7]. Одним из важнейших задач при изготовлении таких композитов является обеспечение равномерного распределения УНТ в полимерной матрице, для чего используются методы смешивания УНТ в растворе или в расплаве полимера, полимеризация стирола *in situ* [5] или его радиационная твердофазная полимеризация [8], а также другие способы изготовления композитов ПС с УНТ. В большинстве случаев [8–10] для приготовления композитов ПС + УНТ добавляется третий компонент [7–9] с целью функционализации УНТ [9] или для мицеллообразования [9], что приводит к загрязнению композита остатками добавки. В настоящем сообщении рассматривается способ получения твердой гомогенной дисперсии УНТ в ПС путем радиационной блочной полимеризации устойчивой дисперсии УНТ в матрице олигомеров стирола. Известно, что при облучении малыми дозами радиации различных мономеров [9], в том числе стирола [10], происходит олигомеризация, приводящая к повышению вязкости состава. В представленной работе это использовано для увеличения стабильности дисперсии наночастиц в матрице радиализованного мономера. Такой способ использования предварительного облучения ионизирующей радиацией малыми дозами для повышения устойчивости дисперсии наночастиц в подобных системах в литературе не описан.

Результаты исследования совместного влияния ионизирующей радиации и лазерного излучения на отдельные полимеры (полиэтилен [11], поливиниловый спирт [12], полиамид [13], поливинилиденфторид [14], ПТФЭ [15]) показали, что γ -радиолиз может оказывать как ускоряющее [11–13, 15], так и замедляющее действие [14] на скорость ЛА. Причинами этого могут быть изменения молекулярного строения полимера, зависящие от его химической природы. Вторичными причинами, непосредственно имеющими отношение к взаимодействию полимера с лазерным излучением, могут быть изменения коэффициента поглощения и вязкости расплава, индуцированные облучением ионизирующей радиацией.

Таким образом, основная задача настоящей работы – всестороннее изучение импульса отдачи газообразных продуктов лазерной абляции ПС и композита ПС с УНТ, полученных радиационной полимеризацией стирола, а также влияние на

процесс абляции дозы предварительного γ -облучения твердой полимерной мишени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе были использованы углеродные нанотрубки газофазного синтеза марки УНТ-90Т, производства ООО OCSiAl [16] и стирол степени очистки: марки “ч.”. УНТ в работе использовались без дополнительной очистки.

Гамма-облучение

Радиолиз образцов проводился на воздухе γ -лучами Co^{60} на УНУ “Гамма-100” ИПХФ РАН при 30°C. Мощность дозы облучения 2.8 Гр/с. Перед облучением образцы были откачаны до остаточного давления 0.13 Па.

Облучение непрерывным ИК-излучением CO₂-лазера

Лазерные мишени формировали в виде прямоугольных брусков размером 12 × 12 × 3 мм из ПС и композитов ПС+УНТ, полученных радиационной подпучковой полимеризацией стирола при комнатной температуре при дозе облучения 200 кГр. При изготовлении мишеней использовался пресс, снабженный электрообогреваемыми плитами, подключенными к терморегулятору, позволяющему регулировать скорость нагрева плит и поддерживать постоянную температуру. Образцы ПС и его композита прогревались при температуре 160°C в течение 15 мин с последующим прессованием в пластинки в течение 5 мин под давлением 60 кг/см². Охлаждение образцов до 25°C производилось со скоростью 12°C/мин.

Облучение ИК-лазером проводилось в камере установки ВУП-4, подробно описанной ранее [15], дополнительно оборудованной газовым лазером ЛГН-703 (длина волны 10.6 мкм, диаметр луча на поверхности мишени 9 мм). Для ввода излучения в камеру абляции использовалось вакуум – плотное окно из монокристалла NaCl. Камера абляции откачивалась диффузионным насосом до начального давления не хуже 1 Па. Перед экспериментом лазер включался на “прогон” в течение 5 мин для стабилизации мощности и модовой структуры луча. Мощность лазерного луча на поверхности мишени составляла 40–45 Вт. Электронные микровесы регистрировали изменение усилия (комплексного параметра веса мишени и реактивной силы) на платформу с мишенью с временным шагом 0.1265 с передачей данных в компьютер.

Устойчивость дисперсии УНТ в среде стирола и стирольной смолы

Устойчивость дисперсной системы, содержащей УНТ, изучалась по времени их оседания в чистом стироле или в стирольной смоле, полученной после облучения стирола различными дозами γ -лучей ^{60}Co .

Перед введением в стирольную смолу или в чистый стирол навески УНТ смачивались в исходном стироле для приготовления маточной смеси, содержащей 1 г УНТ в 1 мл стирола. Видеофиксация процесса седиментации дисперсии УНТ в таких системах проводилась в стеклянных ампулах диаметром 1.5 см, наполненных стиролом или смолой, с добавкой 0.1 мг маточной смеси на 20 мл реакционной смеси. Из полученных данных по раскадровке снятого видео строились зависимости скорости седиментации частиц в образце от времени, обработкой которых были получены зависимости вязкости образца от предварительного γ -облучения по формуле Стокса [17]: $F = 6\pi\mu vr$, где F – сила сопротивления движению шарика, r – радиус шарика, μ – коэффициент вязкости жидкости, v – скорость поступательного движения шара. Полученные данные по вязкости дополнительно сверялись с экспериментальными данными из вискозиметрических измерений.

Далее определялась фазовая устойчивость (устойчивость по отношению к расслоению, при котором возникает система с другой концентрацией частиц, способная сосуществовать с исходной). Этот вид устойчивости аналогичен фазовой устойчивости обычных растворов [18]). В стирол и стирольную смолу вводились УНТ в концентрации 0.015 вес. %, перемешивая на ультразвуковой мешалке. В полученной системе через микроскоп марки “МБС-9” производилось наблюдение агрегативной устойчивости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Устойчивые дисперсии углеродных нанотрубок в радиоллизованном стироле

На рис. 1 приведены результаты, характеризующие устойчивость дисперсии УНТ в стироле от дозы γ -облучения. Оптимальная вязкость стирольной смолы, обеспечивающая устойчивость дисперсии системы стирол + УНТ более 30 ч, достигалась в образцах, облученных дозой 40–70 кГр. При вязкости радиоллизованного дозой выше 100 кГр стирола последующая обработка ультразвуком приводит к вспениванию смеси, а при дозе ниже 10 кГр происходит расслоение; оба крайних режима считаются неприемлемыми.

Таким образом, показана возможность получения дисперсии УНТ в матрице ПС с использованием предварительного облучения стирола малыми дозами радиации. Полученная при этом

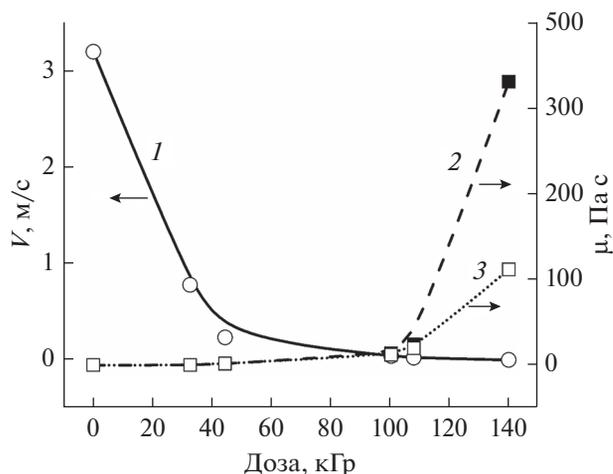


Рис 1. Зависимость скорости падения частиц УНТ в системе УНТ + стирол (1) и вязкости стирола (2, 3) от дозы предварительного γ -облучения. Вязкость стирола определялась методом Стокса (2) и седиментационной вискозиметрией (3).

стирольная смола обеспечивает фазовую устойчивость дисперсии УНТ + стирол с заданным составом. Дополнительное γ -облучение таких составов позволяет в дальнейшем перевести их в твердую дисперсию УНТ в полимерной матрице.

Лазерные мишени из ПС или ПС+УНТ для абляции были получены радиационной полимеризацией при комнатной температуре при дозе облучения 200 кГр.

Лазерная абляция ПС и ПС + УНТ до и после γ -облучения

Изменение нагрузки на электронные платформенные микровесы во время абляции ПС (кривая 1) и композита УНТ + ПС (кривые 2, 3) от момента включения (точка А) и до отключения лазера (точка Д) представлены на рис. 2. Регистрируемая нагрузка является результатом действия двух противоположно направленных сил – снижающегося в процессе абляции веса мишени и реактивной силы от выброса потока продуктов разложения, прижимающей мишень к платформе. После прекращения облучения (точка Д на рис. 2) реактивная сила исчезает, поэтому перепад показаний между точками Д и Е численно равен величине реактивной силы. Разница показаний прибора до подачи излучения на мишень (точка Б) и после отключения лазера (точка Е) численно равна убыли веса мишени за все время облучения (15 с). По этим данным вычислена средняя скорость абляции.

Введение в ПС УНТ изменяет как количественные, так и качественные характеристики абляции. Наиболее чувствительным параметром является

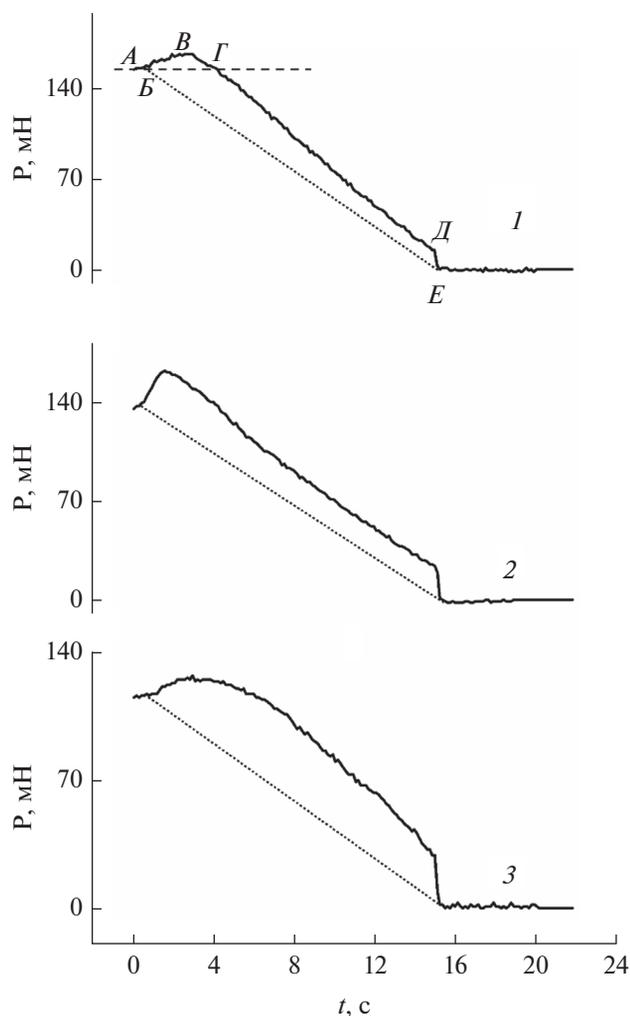


Рис. 2. Зависимость общей нагрузки на платформу микровесов от времени воздействия лазерного излучения на ПС (1) и ПС + УНТ (2, 3). Содержание УНТ в композите 0.11 вес. % (2) и 0.37 вес. % (3).

форма и величина начального выброса. При введении 0.11 вес.% УНТ в ПС время возникновения разворотной точки на кривой (точка *B*) укорачивается с 4 до 2 с, что обусловлено, по-видимому, изменением состава продуктов разложения и скорости их выброса из мишени. Причиной этого может быть изменение температуры вследствие повышения коэффициента поглощения лазерного излучения. В то же время в образце композита, содержащего 0.37 вес. % УНТ время возникновения разворотной точки увеличивается с 4 до 6 с. В этом случае можно предположить влияние сокращения глубины активной зоны абляции из-за высокого коэффициента поглощения излучения.

Для сравнительного анализа импульса силы, наблюдаемой в ходе ЛА различных материалов в работе [19] предложена следующая формула:

$$I = \int_0^t F_t(t) dt, \quad (1)$$

где I – импульс мкН с, F_t – создаваемое усилие на мишень мкН за время воздействия лазерного излучения t [с]. При оценке эффективности лазерного реактивного двигателя (ЛРД), особое внимание уделяется значению удельного импульса отдачи (C_m):

$$C_m = \frac{I}{E} = \frac{\int_0^t F_t(t) dt}{\int_0^t N_t(t) dt}, \quad (2)$$

где E – энергия лазерного излучения [Дж], N_t – мощность лазерного луча [Дж/с].

В случае непрерывного облучения с постоянной мощностью интеграл в знаменателе можно заменить произведением мощности луча P на время облучения t ,

$$E = Pt.$$

Следует отметить, что существуют работы, рассматривающие ПС в качестве топлива для ЛДР [20]. Однако в литературе отсутствует сведения об исследованиях влияния предварительного радиолитиза на импульс отдачи газообразных продуктов ЛА полимеров.

С использованием формул (1) и (2) был посчитан удельный импульс отдачи при лазерной абляции ПС и ПС + УНТ в зависимости от дозы предварительного γ -облучения. Полученные результаты представлены на рис. 3 в виде зависимости удельного (кривая 1) и максимального импульса реактивной отдачи (кривая 2) продуктов абляции при ЛА композита ПС + УНТ от содержания УНТ. Видна корреляция между удельным и максимальным импульсом газообразных продуктах ЛА в композите ПС с УНТ. Стоит заметить, что удельный импульс отдачи газообразных продуктов абляции ПС более чем в 2 раза больше, чем аналогичный параметр лазерной абляции ПТФЭ $C_m = 2.76 \pm \pm 0.06$ мкН/Дж [10].

На рис. 4 приведена зависимость средней скорости потери веса мишени из композита ПС + УНТ в ходе ЛА от массового содержания УНТ. Скорость абляции ПС без добавок составляет 10.3 мг/с и она линейно снижается пропорционально количеству введенного в образец полимера УНТ. В результате введения 0.027; 0.055; 0.11 и 0.37 вес. % УНТ в матрицу ПС средняя скорость ЛА полимера снижается на 3, 6, 10 и 30% соответственно.

На рис. 5 представлена зависимость удельного импульса отдачи газообразных продуктов лазерной абляции ПС (кривая 1) и композита ПС + УНТ, содержащего 0.37 вес. % УНТ (кривая 2), от дозы

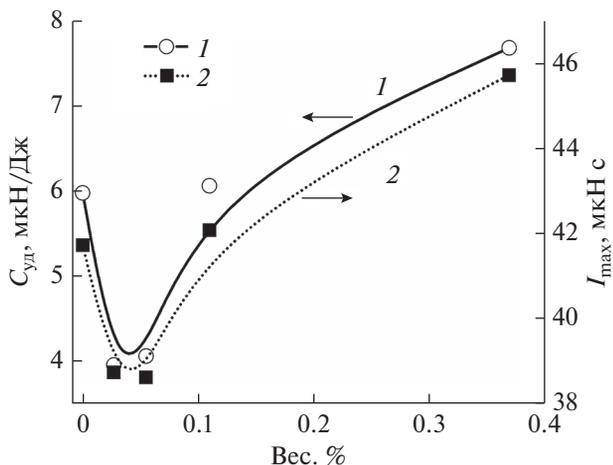


Рис. 3. Удельный (1) и максимальный (2) импульс отдачи газообразных продуктов лазерной абляции ПС + УНТ от массового содержания УНТ в композите. Время облучения лазером 15 с.

предварительного γ -облучения лазерных мишеней. Как видно, с увеличением дозы предварительного γ -облучения наблюдается незначительное повышение удельного импульса отдачи газообразных продуктов ЛА, а в случае абляции композита ПС + УНТ, наоборот, с повышением дозы его предварительного облучения происходит снижение удельного импульса отдачи. По-видимому, это обусловлено упомянутыми выше изменениями состава радиолитизированных мишеней и, соответственно, состава и скорости выброса продуктов абляции.

Известно [21], что в ходе радиолитизации чистого УНТ наблюдается отрыв атомов углерода, их распыление и осаждение на поверхности УНТ в виде аморфного углеродного слоя. Видимо, при γ -облучении композита ПС + УНТ также происходит аналогичный процесс образования радиолитических атомов углерода из УНТ, которые, накапливаясь с дозой радиолитизации мишени, повышают устойчивость композита к лучу лазера.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- малые дозы (40–70 кГр) γ -облучения стирола, повышая вязкость мономерной среды в результате частичной олигомеризации, позволяют многократно увеличить время седиментации дисперсии УНТ в жидком радиолитизованном стироле. Дополнительное γ -облучение таких дисперсий дозой около 200 кГр позволяет получать стабильные твердые гомогенные дисперсии УНТ в ПС для дальнейшего использования в качестве мишеней для ЛА;

- на примере ЛА мишеней из ПС и его композита с УНТ опробован способ определения импульса отдачи газообразных продуктов из кривой

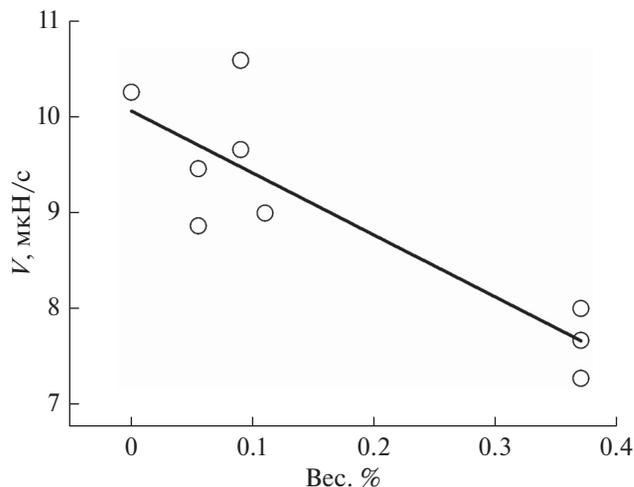


Рис. 4. Средняя скорость потери веса ПС + УНТ в ходе лазерной абляции в зависимости от массового содержания УНТ в композите. Время облучения лазером 15 с.

изменения нагрузки на платформу электронных микровесов от времени абляции, разработанный ранее для случая лазерной абляции ПТФЭ [10];

- удельный импульс отдачи газообразных продуктов ЛА индивидуального ПС и его композита с УНТ равен 5.80 и 7.6 мкН/Дж соответственно. С повышением предварительной дозы γ -облучения в композите снижается удельный импульс отдачи газообразных продуктов ЛА, а в стироле без УНТ его значение растет с дозой радиационной обработки мишени для ЛА.

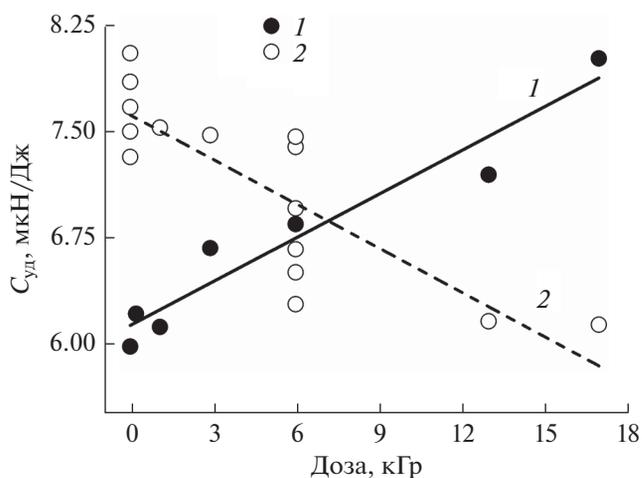


Рис. 5. Зависимость удельного импульса газообразных продуктов абляции ПС (1) и композита ПС+УНТ, содержащего 0.37 вес. % УНТ (2) от дозы предварительного γ -облучения. Время облучения лазером 15 с.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность доктору физико-математических наук А.В. Крестинину за оказанную помощь при проведении экспериментов на ультразвуковой мешалке.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90004 и частичной финансовой поддержке Госзадания АААА-А19-119041090087-4. С белорусской стороны работа поддержана ГПНИ “Многофункциональные и композиционные материалы”, подпрограмма 8.4 задание 4.2.2 НИР-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Micc M.M., Ketsdever A.D.* Micropropulsion for Small Spacecraft. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2000.
2. *Myrabo L.N., Lewis J.S.* Lightcraft. Flight handbook. Canada: Apogee Books, 2009. P. 284
3. *Резунков Ю.А.* // Изв. Вузов. Приборостроение. 2011. Т. 54. С. 712.
4. *Фролов И.А., Аллаяров С.Р., Толстопятов Е.М., Уткин А.В., Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Макаренко В.М.* // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. С. 64.
5. *Kaseem M., Hamad K., Ko Y. G.* // Eur. Polym. J. 2016.V. 79. P. 36.
6. *Zhao H., Sheng Q., Zheng J.* // Microchim. Acta. 2012. V.176. P. 177.
7. *Ilčíková M., Mrlík M., Sedláček T., Chorvát D., Krupa I., Šlouf M., Koynov K., Mosnáček J.* // Polymer. 2014. V. 55. P. 211.
8. *Osička J., Ilčíková M., Mrlík M., Ali M., Al-Maadeed S.A., Šlouf M., Tkac J., Kasák P.* // Materials & Design. 2016. V. 97. P. 300.
9. *Hua J., Wang Z., Xu L., Wang X., Zhao J., Li F.* // Materials Chemistry and Physics. 2013. V. 137. P. 694.
10. *Jelčić Ž., Ranogajec F.* // Polimeri. 2010. V. 31. P. 52.
11. *Allayarov S.R., Tolstopyatov E.M., Dixon D.A., Kalinin L.A., Grakovich P.N., Ivanov L.F., Belov G.P., Golodkov O.N.* // Journal of Russian Laser Research. 2017. V. 38. P. 369.
12. *Allayarov S.R., Confer M.P., Dixon D.A., Rudneva T.N., Kalinin L.A., Tolstopyatov E.M., Frolov I.A., Ivanov L.F., Grakovich P.N., Golodkov O.N.* // Polymer Degradation and Stability. 2020. V. 181. 109331.
13. *Frolov I.A., Allayarov S.R., Kalinin L.A., Dixon D.A., Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Ivanov L.F.* // Journal of Russian Laser Research. 2018. V. 39. P. 98.
14. *Allayarov S.R., Kalinin L.A., Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Ivanov L.F., Dixon D. A.* // Journal of Russian Laser Research. 2017. V. 38. P. 364.
15. *Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Толстопятов Е.М., Гракович П.Н., Калинин Л.А., Добровольский Ю.А., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. С. 65.
16. *Крестинин А.В., Дремова Н.Н., Кнерельман Е.И., Блинова Л.Н., Жигалина В.Г., Киселев Н.А.* // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. С. 30.
17. *Клопотов А.А., Тришкина Л.И., Солоницина Н.О.* Изучение движения тел при наличии сил вязкого трения. Основные представления о внутреннем трении: Методические указания. Томск: Издательство Томского государственного архитектурно – строительного университета, 2006. С. 14.
18. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986.
19. *Battocchio P., Terragni J., Bazzanella N., Cestari C., Orlandi M., Burger W.J., Battiston R., Miotello A.* // Measurement Science and Technology. 2021. V. 32. P. 015901.
20. *Phipps C., Birkan M., Bohn W., Eckel H.-A. Horisawa H., Lippert T., Michaelis M., Rezunkov Yu., Sasoh A., Schall W., Scharring S., Sinko J.* // Journal of Propulsion and Power. 2010. V. 26. P. 609.
21. *Banhart F.* // Rep. Prog. Phys. 1999. V. 62. P. 1181.

УДК 541.64+621.384.5

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕННАФТАЛАТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2022 г. М. С. Пискарев^{a, *}, А. В. Зиновьев^a, Е. А. Скрылева^b, Б. Р. Сенатулин^b,
А. Б. Гильман^{a, **, ***}, А. А. Кузнецов^a

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

^b Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский проспект, 4, Москва, 119049 Россия

*E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com

**E-mail: plasma@ispm.ru

***E-mail: gilmanab@gmail.com

Поступила в редакцию 06.07.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 13.07.2022 г.

Представлены результаты экспериментального исследования методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии химического состава поверхности пленок полиэтиленнафталата, модифицированных в разряде постоянного тока пониженного давления на аноде и катоде. В качестве рабочего газа использован фильтрованный атмосферный воздух. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии изучено изменение химической структуры модифицированных в плазме пленок и показано образование на поверхности полимера значительного количества кислородсодержащих групп.

Ключевые слова: полиэтиленнафталат, модифицирование поверхности, разряд постоянного тока, метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии, химический состав поверхности

DOI: 10.31857/S0023119322060158

Полиэтиленнафталат (ПЭН) – полиэфир, обладающий хорошими механическими свойствами и достаточной теплостойкостью (120°C), перерабатывается литьем под давлением, экструзией и раздувным формованием с двухосной ориентацией. В настоящее время гибкие и прозрачные пленки ПЭН с отличными газобарьерными свойствами востребованы в области электроники и являются перспективным материалом в качестве подложек для большинства картриджей Linear Tare-Open (LTO), гибких интегральных схем, дисплеев и органических светодиодов (OLED) [1–3], а также электрохимических сенсоров [4, 5]. Показана возможность получения на основе ПЭН трековых мембран [6].

Однако поверхность ПЭН, как и большинства полимеров, является гидрофобной, и для использования в электронике необходимо существенное улучшение контактных характеристик. В настоящее время одним из наиболее технологичных и экологически чистых методов, обеспечивающих существенное улучшение указанных свойств полимеров, является воздействие низкотемпературной плазмы [7, 8]. Как правило, улучшение кон-

тактных свойств полимеров связано с изменением морфологии – увеличением шероховатости поверхности, и при обработке в плазме с используемым в качестве рабочего газа кислорода или воздуха – с образованием значительного количества кислородсодержащих групп [9, 10].

Проведенные нами исследования показали, что после воздействия разряда постоянного тока пониженного давления с использованием в качестве рабочего газа фильтрованного атмосферного воздуха пленки ПЭН приобретают свойство гидрофильности, сохраняющееся на высоком уровне в течение 60 сут [11]. Методом атомно-силовой микроскопии было также установлено, что после обработки в плазме на аноде и катоде ($p \sim 15$ Па, $I = 50$ мА, $t = 60$ с) наблюдается значительное увеличение шероховатости поверхности пленок. Если для исходных образцов величины средней (R_a) и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) составляли 1.9 и 2.6 нм, соответственно, то после модифицирования на аноде шероховатость пленок возрастала до $R_a = 2.1$ и $R_{ms} = 2.8$ нм, а после обработки на катоде эти величины значительно

увеличивались и составляли $R_a = 2.5$ и $R_{ms} = 3.1$ нм [11].

В литературе представлен ряд исследований химического состава поверхности исходных и модифицированных в плазме пленок ПЭН методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [12–14].

В работе [12] пленки ПЭН (Teonex Q51) толщиной 250 мкм модифицировали в ВЧ-разряде (13.56 МГц, рабочий газ – воздух, 45 Вт, 1 мин). После такого воздействия величина краевого угла смачивания по воде уменьшалась от 80° до 10° . Методом РФЭС было показано, что содержание углерода на поверхности пленок уменьшалось от 78.7 до 73%, а количество кислорода возрастало от 21.3 до 28.5%. Авторы полагали, что после обработки в плазме увеличивалось количество кислородсодержащих групп $-\text{CH}_2\text{OH}$ и $-\text{CO}_2\text{H}$. В химическом составе поверхности модифицированных пленок был также найден N (1%).

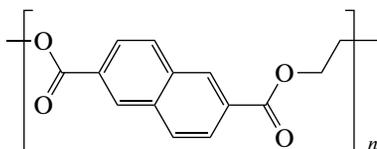
Пленки ПЭН (Imper. Chem. Ind.) толщиной 100 мкм модифицировали в плазме азота (40 кГц, 0.6–3 с, 60–600 Вт, 7–20 Па) [13]. Если для исходного образца наблюдали два основных пика C1s при 285 эВ и O1s при 532 эВ, то после воздействия плазмы в атмосфере азота появлялся новый интенсивный пик N1s при 400 эВ и одновременно уменьшалось количество углерода.

СВЧ-разряд в парах аммиака (2.45 ГГц, 10 Па, 700 Вт, 77 с) использовали для гидрофилизации и образования азотсодержащих групп на поверхности пленок ПЭН (Goodfellow, ES 301 445) [14]. С помощью метода РФЭС было показано, что ~5% поверхности были покрыты функциональными группами, содержащими азот, и около 50% от общего количества этих функциональных групп составляли аминогруппы.

В данной работе будут представлены результаты исследования химического состава пленок ПЭН, модифицированных в разряде постоянного тока пониженного давления в среде рабочего газа–воздуха на катоде и аноде. Подобных исследований методом РФЭС ранее не проводилось.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований использовали пленки полиэтиленафталата (ПЭН) Teonex Q15 (Япония) толщиной 12 мкм. Структурная формула полимера приведена ниже.



Перед проведением экспериментов образцы пленок обезжиривали этиловым спиртом, сушили и хранили в эксикаторе.

Процесс модифицирования осуществляли по методике и на установке, подробно описанным нами в [15]. Образцы пленок помещали на аноде или катоде и модифицировали при оптимальных условиях, которые обеспечивали максимальную гидрофилизацию поверхности полимера (рабочий газ – фильтрованный атмосферный воздух, $p \sim 15$ Па, $I = 50$ мА, $t = 30$ с).

Исследование химического состава поверхности исходного и модифицированного в плазме образцов пленок ПЭН проводили методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры регистрировали с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI5500-VersaProbeII с монохроматическим излучением $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощностью 50 Вт, диаметр области анализа – 200 мкм. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности, а энергии связи спектров C1s, O1s и N1s – по спектрам высокого разрешения, снятым при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ/23.5 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/0.2 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца, калибровку шкалы энергии связи (E), проводили по $\text{Au}4f - 83.96$ эВ и $\text{Cu}2p3 - 932.63$ эВ. Шкалу энергий связи корректировали по $E_{\text{св}}$ пика спектра C1s от ароматических СН групп ПЭН (284.7 эВ) [16]. Погрешность определения энергий связи составляет ± 0.1 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения изменений химического состава поверхности пленок ПЭН под воздействием разряда постоянного тока был использован метод РФЭС. На рис. 1 приведены обзорные спектры исходной (а), обработанной в плазме на аноде (б) и катоде (в) пленок. Методом факторов относительной элементной чувствительности были определены атомные концентрации химических элементов на поверхности исходной и модифицированных пленок, полученные данные приведены в табл. 1.

Хорошо видно различие для исходной и модифицированных пленок – увеличение содержания кислорода и уменьшение содержания углерода. Было найдено также некоторое количество азота – 0.8% для образца, модифицированного на аноде, и 1.4% для пленки, обработанной на катоде. Этот результат коррелирует с данными, полученными для пленки ПЭН, модифицированной под воздействием ВЧ-разряда с рабочим газом – воздухом [12]. Наличие азота в количестве 1% авторы

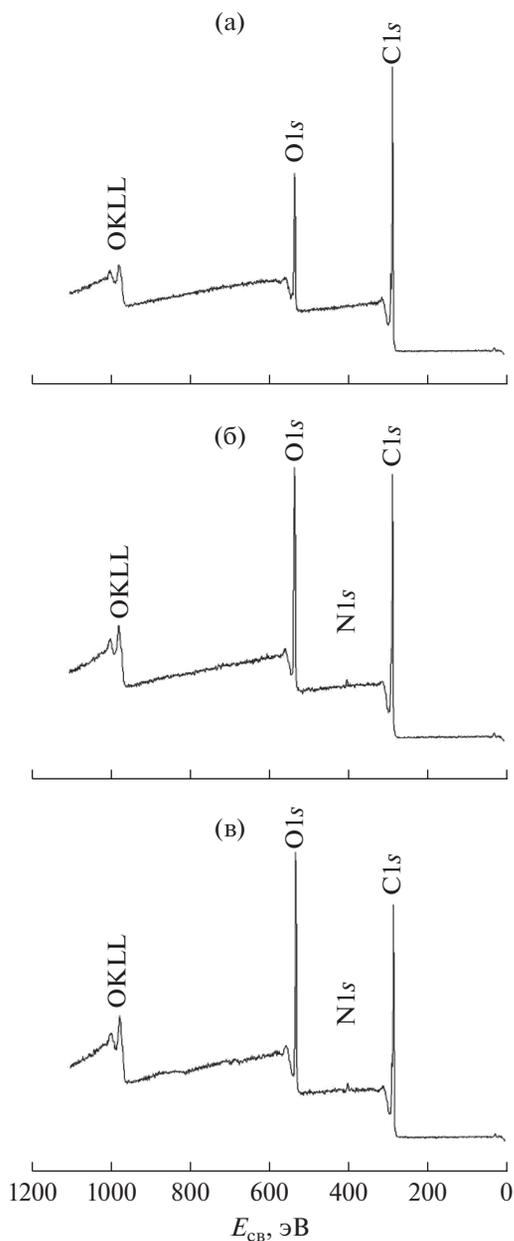


Рис. 1. Обзорные спектры РФЭС исходной (а) и обработанных в разряде постоянного тока в течение 30 с на аноде (б) и катоде (в) пленок ПЭН.

связывают с активностью образующихся в плазме ионов азота [17].

В спектрах наблюдалось также присутствие малых количеств алюминия, которое, вероятно, следует отнести за счет образования его соединений с кислородом при распылении алюминиевого электрода вследствие бомбардировки положительными ионами в процессе модифицирования в плазме. Подобные результаты наблюдались нами ранее при изучении процесса модифицирования пле-

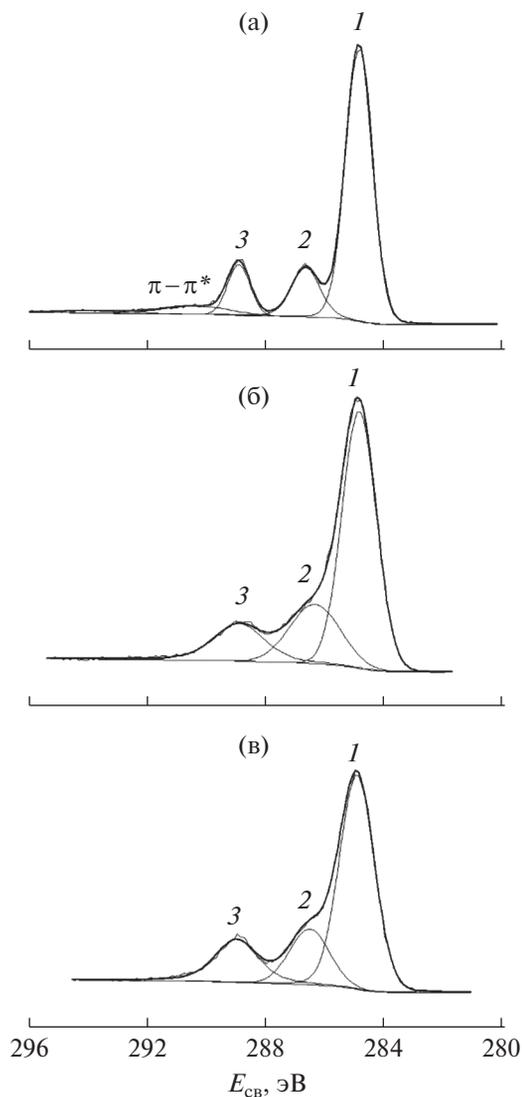


Рис. 2. Спектры C1s исходной (а) и модифицированной на аноде (б) и катоде (в) пленок ПЭН.

нок полиэтилентерефталата в разряде постоянного тока [18].

На рис. 2 представлены спектры высокого разрешения C1s, на рис. 3 для O1s исходного и обработанных в плазме пленок ПЭН, а в табл. 2 приведены параметры аппроксимации спектров высокого разрешения.

Разложение спектра C1s исходного полимера (рис. 2а) дает 3 пика: 1 – 284.7 эВ (69%) – атомы углерода в ароматических кольцах, 2 – 286.5 эВ (13%) – атомы углерода с одинарной связью с кислородом –O–CH₂–, 3 – 288.75 эВ (11%) – атомы углерода группы –COO–, а также характерные для ароматических полимеров пики сателлитов (shake-up) (7%). В спектре O1s (рис. 2б) присутствует 2 пика: 1 – 531.7 эВ (39.5%) – двойная связь O=C, 2 –

Таблица 1. Данные РФЭС для пленок ПЭН, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде при $p \sim 15$ Па, $I = 50$ мА, $t = 30$ с

Образец	Содержание элементов, ат. %			O/C
	C	O	N	
Исходный	79.0	21.0	–	0.27
Обработка на аноде	73.9	25.3	0.8	0.34
Обработка на катоде	71.4	27.1	1.5	0.38

533.4 эВ (56.6%) – одинарная связь – O–C–, а в области 539 эВ заметен спутник.

Обработка на аноде приводит к заметному изменению формы спектров C1s (рис. 2б) и O1s (рис. 3б). В спектре углерода ПШПВ всех пиков увеличилась, особенно для пика 2, его доля возросла с 13 до 20%. $E_{св}$ и доля пика 3, отвечающие

группе –COO–, не изменялись. Доля спутников уменьшилась, заметен только один спутник. Разложение спектра O1s показывает наличие пика 1 от связей O=C–. В результате наблюдается уменьшение количества двойных связей с кислородом и увеличение одинарных, при этом $E_{св}$ пика 2 от одинарных связей уменьшалась. Анализ спектров C1s и O1s указывает на образование групп –C–OH. Эти группы дают пики в спектре C1s, которые практически совпадают с положением пика 2 в исходном ПЭН, с чем вероятно и связано расширение и увеличение интенсивности данного пика.

После обработки пленки ПЭН на катоде в спектрах C1s (рис. 2в) и O1s (рис. 3в) происходят изменения, качественно и количественно похожие на результаты обработки на аноде, однако, следует отметить, что значения ПШПВ всех пиков увеличиваются в меньшей степени.

Таким образом, данные РФЭС свидетельствуют о том, что на поверхности пленки ПЭН, модифицированной в разряде постоянного тока на аноде и катоде, образуется значительное количество новых кислородсодержащих групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных методом РФЭС экспериментальных данных можно заключить, что модифицирование пленок ПЭН под действием разряда постоянного тока на аноде и катоде приводит к существенным изменениям химического состава поверхности полимера. После обработки пленок в плазме на аноде и катоде наблюдается увеличение количества кислородсодержащих групп, а также увеличение значений ПШПВ всех пиков. Следует, однако, отметить, что для пленок, модифицированных на катоде, величины ПШПВ увеличиваются в меньшей степени, а химическая структура поверхности, обработанной на аноде, отличается, по-видимому, за счет травления пленки, происходящего в плазме, с последующим осаждением продуктов на ее поверхность. Наблюдаемые изменения связаны с действием активных частиц плазмы, локализованным в тонком приповерхностном слое полимера [19, 20].

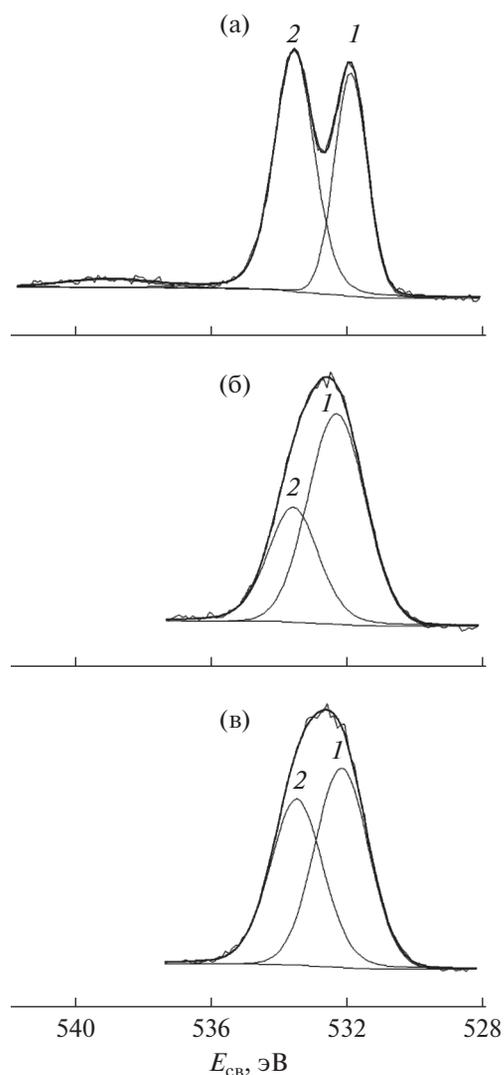


Рис. 3. Спектры O1s исходной (а) и модифицированной на аноде (б) и катоде (в) пленок ПЭН.

Таблица 2. Параметры аппроксимации спектров высокого разрешения исходной и обработанных в плазме на аноде и катоде пленок ПЭН ($p \sim 15$ Па, $I = 50$ мА, $t = 30$ с)

Образец	Параметры	C1s				O1s		
		1	2	3	спутники	1	2	спутники
Исходный	E_{CB} , эВ	284.7	286.5	288.75	290.2 293.5	531.7	533.4	538.9
	ПШПВ, эВ	1.07	1.13	0.89	2.7 и 3.0	1.14	1.38	2.9
	%	69	13	11	7	39.5	56.6	3.9
Обработанный на аноде	E_{CB} , эВ	284.7	286.3	288.71	290.2	531.7	533.0	—
	ПШПВ, эВ	1.37	2.0	1.5	2.7	1.66	2.0	—
	%	66	20	11	3	30	70	—
Обработанный на катоде	E_{CB} , эВ	284.7	286.3	288.74	290.1	531.7	533.0	—
	ПШПВ, эВ	1.38	1.69	1.4	2.7	1.67	2.0	—
	%	63	22	12	3	36	64	—

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ номер темы FFSM-2021-0006. Исследования методом РФЭС проведены на оборудовании центра коллективного пользования "Материаловедение и металлургия" НИТУ МИСиС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weltmann K.-D., Kolb J.F., Holub M., Uhrlandt D., Šimek M. // Plasma Proc. Polym. : Special Issue – The Future of Plasma Science. 2019. V. 16. № 1. 1800118.
2. Zardetto V., Brown T.M., Reale A., Di Carlo A. // Polym. Phys. 2011. V. 49. P. 638.
3. Souk J.H., Lee W. // J. Soc. Inform. Displ. 2010. V. 18. № 4. P. 258.
4. Steinberg M.D., Kassal P., Murkovicr-Steinberg I. // Electroanalysis. 2016. V. 28. № 6. P. 1149.
5. Lorwongtragool P., Sowade E., Watthanawisuth N., Baumann R.R., Kerdcharoen T. // Sensors. 2014. V. 14. № 10. P. 19700.
6. Molokanova L.G., Nechaev A.N., Apel P. // Colloid. Journ. 2014. V. 76. № 2. P. 170.
7. Modification of Polymer Properties / Eds. C.F. Jasso-Gastinel, J.M. Kenny, 2017. William Andrew. 232 p.
8. Plasma Science and Technology—Progress in Physical States and Chemical Reactions / Ed. by Mieno T., 2016. InTech. 574 p.
9. Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 2. С. 117. [Gilman A.B., Piskarev M.S., Kuznetsov A.A. // High Energy Chemistry. V. 55. № 2. P. 114].
10. Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. // Известия Академии наук, сер. химич. 2020. № 8. P. 1409. [Gilman A.B., Piskarev M.S., Kuznetsov A.A. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 8. P. 1409.]
11. Пискарев М.С., Шапран Ю.В., Зиновьев А.В., Кекекьян А.С., Гатин А.К., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Перспективные матер. 2022. № 4. С. 63.
12. Tamai T., Watanabe M., Kobayashi Y., Nakahara Y., Yajima S. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 33155.
13. Gerenser L.J., Grace J.M., Apai G., Thompson P.M. // Surf. Interface Anal. 2000. V. 29. P. 12.
14. Schroder K., Meyer-Plath A., Keller D., Besch W., Babucke G., Ohl A. // Contrib. Plasma Phys. 2001. V. 41. № 6. P. 562.
15. Demina T.S., Drozdova M.G., Yablokov M.Y., Gaidar A.I., Gilman A.B., Zaytseva-Zotova D.S., Markvicheva E.A., Akopova T.A., Zelenetskii A.N. // Plasma Proc. Polym. 2015. V. 12. № 8. P. 710.
16. Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ECA300 Database. 1992. N.Y.: Wiley.
17. Deshmukh R.R., Bhat N.V. // Mat. Res. Innovat. 2003. V. 7. P. 283.
18. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Гатин А.К., Гайдар А.И., Куркин Т.С., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 57. № 1. С. 64. [Piskarev M.S., Gilman A.B., Gatin A.K., Gaidar A.I., Kurkin T.S., Kuznetsov A.A. // High Energy Chemistry. 2019. V. 57. № 1. p. 76.]
19. Пискарев М.С., Скрялева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 4. С. 325. [Piskarev M.S., Skryleva E.A., Senatulin B.R., Gilman A.B., Kuznetsov A.A. // High Energy Chem. 2020. V. 54. № 4. P. 299.]
20. Piskarev M., Skryleva E., Gilman A., Senatulin B., Zinoviev A., Syrtsova D., Teplyakov V., Kuznetsov A. // Coatings. 2021. V. 11(11). 1317.

УДК 537.924

НУЛЬМЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЧ РАЗРЯДА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЭТАНОЛА

© 2022 г. Ю. А. Лебедев^а*, А. В. Татарин^а, И. Л. Эпштейн^а, А. Ю. Титов^а^аФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук»,
Ленинский просп., 29, Москва 119991 Россия

*E-mail: lebedev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 12.07.2022 г.

В нульмерном приближении проведено моделирование СВЧ разряда внутри пузыря, заполненного СВЧ плазмой в парах воды и этилового спирта при давлении одной десятой атмосферы. В качестве параметра использовалась удельная мощность, поглощаемая разрядом. Для описания процессов в разряде в набор реакций, разработанный для описания термических процессов горения и детонации, были добавлены реакции с заряженными частицами для воды, спирта и продуктов их разложения. Расчетные концентрации основных продуктов разложения водного раствора спирта хорошо согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными в широком диапазоне начального состава смеси и вложенной в разряд мощности.

Ключевые слова: СВЧ разряд в водном растворе этилового спирта, кинетические процессы в плазме

DOI: 10.31857/S0023119322060110

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время растет интерес к получению водорода и водородсодержащих газов. Предполагается, что водород станет безопасным и доступным источником энергии для устойчивого развития с точки зрения загрязнения воздуха, энергетической безопасности и изменения климата. Ответ на вопрос о том, может ли водород обеспечить мировые потребности в качестве энергоносителя не столь очевиден. Эта проблема детально рассматривается в [1]. Обосновывается вывод о том, что на начальном этапе развития водородной энергетики наиболее реальный путь преодоления сложных проблем транспортировки и хранения водорода — его рассредоточенное малотоннажное производство непосредственно в местах потребления.

В настоящее время проводятся широкие исследования по использованию водорода в качестве замены традиционных источников энергии. Водород удовлетворяет основному условию экологичности и в то же время имеет самую высокую теплотворную способность по сравнению с другими видами топлива (теплота, выделяющаяся при сгорании водорода, составляет 142 кДж/г по сравнению с 47 кДж/г для бензина, 29/7 кДж/г для этанола, 15 кДж/г для древесины, 27 кДж/г для угля и 54 кДж/г для природного газа [2]). Основными методами получения водорода из угле-

водородов (чаще других используется метан) являются паровая конверсия, углекислотная конверсия, парциальное окисление и пиролиз [3–5]. В последнее время большое внимание уделяется проблеме получения водорода с использованием низкотемпературной плазмы [6–9]. В задачах получения водорода используются разные типы электрических разрядов: барьерный, ВЧ, СВЧ, дуговые разряды.

Перспективным сырьем для получения водорода в плазме электрических разрядов являются спирты. В обзоре [10] рассмотрены физико-химические основы и механизмы плазменного риформинга этанола, получения водорода в условиях нетермической дуги, получение водорода в плазменно-каталитических системах, получение водорода в малагабаритных плазменных устройствах и др.

Интерес к спиртам в качестве исходного вещества для получения водорода вызвал появление публикаций по моделированию процессов в таких средах [11–14].

Одним из новых типов разряда, исследуемых с целью получения водорода, является СВЧ разряд в растворах спиртов.

В настоящей работе описаны результаты нульмерного моделирования процесса получения водорода в СВЧ разряде в водном растворе этанола. Результаты экспериментов описаны в [15, 16].

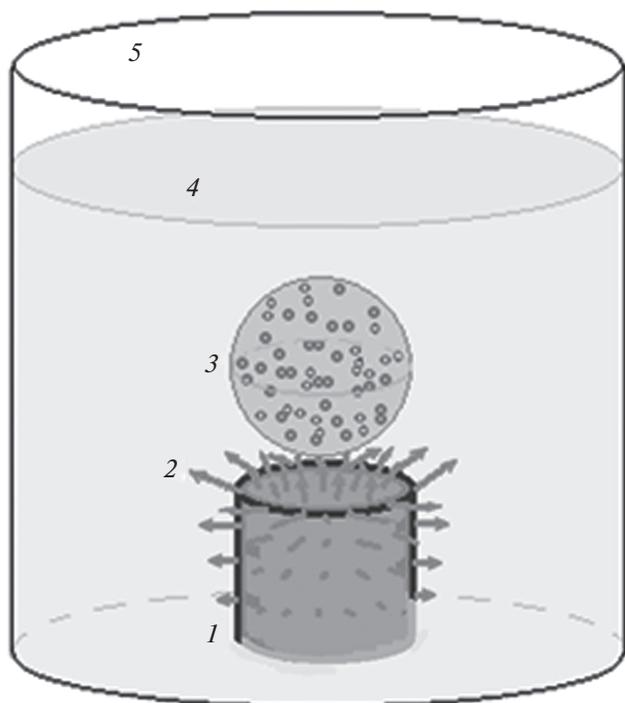


Рис. 1. Схема плазменного реактора. 1 – СВЧ антенна, 2 – линии напряженности СВЧ поля, 3 – пузырь с плазмой в парах жидкости, 4 – жидкая смесь воды и этилового спирта, 5 – стеклянный стакан.

Разряд нестационарный и плазмохимические процессы протекают в газовом пузыре, находящемся внутри жидкости на конце СВЧ антенны. По истечению определенного времени, необходимого для увеличения размеров пузыря, обеспечивающего равенство нулю равнодействующей сил тяжести, архимедовой и поверхностного натяжения, пузырь отрывается от антенны и плазма в нем исчезает. В [16] представлена модель, описывающая процессы в остывающем после отрыва от антенны газовом пузыре. В настоящей работе описана модель процессов в газовом пузыре при возникновении плазмы до его отрыва от антенны.

ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Рассчитывается покомпонентный состав и газовая температура внутри пузыря, заполненного СВЧ плазмой смеси паров воды и этилового спирта и их продуктов разложения (рис. 1). Пузырь окружен кипящей жидкостью, $T_0 = 320$ К. Давление p (Па) внутри пузыря постоянное, равное одной десятой атмосферы (соответствует условиям проведения экспериментов). Пузырь расположен на торце цилиндрической СВЧ антенны. Удельная мощность, поглощаемая разрядом от СВЧ источника ($f = 2.45$ ГГц) является за-

данным параметром. Начальные массовые доли паров воды и спирта задаются. Начальная температура газовой смеси внутри пузыря 320 К.

Для описания термических процессов используется набор реакций San Diego Mechanism (SDM) [17]. Кроме того, добавлены реакции с заряженными частицами (табл. 1).

Расчеты проводились для смеси воды со спиртом для 4 значений поглощенной удельной мощности: 0,5, 1, 1,5, 2 кВт/см³ и для 4 составов начальной смеси: 100, 80, 50 и 10 об. % спирта.

Моделирование проводилось при помощи программы Comsol 3.5a [18], использующей метод конечных элементов.

Проведено сравнение продуктов распада с экспериментальными данными из работы [16].

Уравнение баланса для массовой доли газообразных продуктов

В рамках нульмерной модели при постоянном давлении уравнения баланса для газообразных частиц записываются в виде

$$\frac{\rho}{M_i} \frac{dw_i}{dt} = R_i \tag{1}$$

Здесь w_i – безразмерная массовая доля i -й компоненты газовой смеси; ρ – плотность газовой смеси (кг/м³), M_i – масса моля i -й компоненты (кг/моль); а R_i описывает скорости реакций механизмов образования и потерь частиц газовой смеси (моль·м⁻³·с⁻¹). Связь между величинами w_i и ρ определяется выражением:

$$p = \rho RT \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{M_i},$$

где $R = 8.31$ (Дж · моль⁻¹ · К⁻¹) – универсальная газовая постоянная. Связь между мольной концентрацией i -го компонента газовой смеси c_i (моль/м³) и его массовой долей w_i определяется выражением:

$$c_i = \rho \frac{w_i}{M_i}.$$

Источниковый член в (1) записывается в виде:

$$R_i = \rho^2 \left(\frac{1}{\rho} k_I \frac{w_i}{M_i} + \dots + k_{II} \frac{w_k}{M_k} \frac{w_l}{M_l} + \dots + \rho k_{III} \frac{w_k}{M_k} \frac{w_l}{M_l} \frac{w_m}{M_m} + \dots \right),$$

где первая группа слагаемых в скобках относится к реакциям первого порядка, вторая группа – к реакциям второго порядка, а третья – к реакциям третьего порядка, а k_j – коэффициенты скоростей реакций j -го порядка ((м³/моль) ^{$j-1$} · с⁻¹).

Таблица 1. Схема плазмо-химических процессов в смеси паров воды и этилового спирта

№	Реакция	Тип реакции	Константы скоростей реакций ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$); T (К), T_e (эВ), если не отмечено в формуле отдельно	Литература
Вода				
(1)	$e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH} + e$	Диссоциация электронным ударом	$k(E/N)$	[25]
(2)	$e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2e + \text{H}_2\text{O}^+$	Ионизация электронным ударом	$k(E/N)$	[25]
(3)	$e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^- + \text{OH}$	Прилипание	$k(E/N)$	[25]
(4)	$e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2$		$k(E/N)$	[25]
(5)	$e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}$		$k(E/N)$	[25]
(6)	$e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}$		$6.44 \times 10^{14} T_e^{-1.391} e^{-6.26/T_e}$	[26]
(7)	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$	Перенос заряда	3.01×10^{14}	[25]
(8)	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}$		8.43×10^{14}	[25]
(9)	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$		9.03×10^{13}	[25]
(10)	$\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$		2.29×10^{15}	[25]
(11)	$\text{O}_2^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_5\text{O}_2^+ + \text{O}_2 + \text{OH}$		1.14×10^{15}	[25] ^a
(12)	$\text{H}^- + e \rightarrow 2e + \text{H}$	Отлипание	6.02×10^{17}	[27]
(13)	$\text{O}^- + e \rightarrow 2e + \text{O}$		2.40×10^{16}	[27]
(14)	$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Ион-ионная рекомбинация	6.20×10^{16}	[25]
(15)	$\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$		6.32×10^{16}	[25]
(16)	$\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$		1.86×10^{17}	[25]
(17)	$e + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$	Электронионная рекомбинация	9.79×10^{24}	[27]
(18)	$e + \text{H}_5\text{O}_2^+ \rightarrow \text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$		$1.44 \times 10^{18} (0.026/T_e)^{0.08}$	[25]
(19)	$e + \text{O}_2^+ \rightarrow 2\text{O}$		$1.20 \times 10^{16} (0.026/T_e)^{1/2}$	[25]
(20)	$\text{H}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + e$	Ассоциативное отлипание	7.26×10^{14}	[25]
(21)	$\text{O}^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + e$		9.03×10^{13}	[25]
(22)	$\text{OH}^- + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + e$		6.02×10^{14}	[25]
(23)	$\text{OH}^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + e$		6.02×10^{14}	[26]
(24)	$\text{H}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + e$		3.61×10^{14}	[25]

Таблица 1. Продолжение

№	Реакция	Тип реакции	Константы скоростей реакций ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$); T (К), T_e (эВ), если не отмечено в формуле отдельно	Литература
Этиловый спирт				
(25)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + e \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^+ + 2e + \text{CH}_3$	Ионизация электронным ударом	$k(E/N)$	[21]
(26)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+ + 2e + \text{H}$		$k(E/N)$	[21]
(27)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+ + 2e$		$k(E/N)$	[21]
(28)	$\text{CO} + e \rightarrow \text{CO}^+ + 2e$		$k(E/N)$	[28]
(29)	$\text{H}_2 + e \rightarrow \text{H}_2^+ + 2e$		$k(E/N)$	[28]
(30)	$e + \text{H} \rightarrow \text{H}^+ + 2e$		$k(E/N)$	[28]
(31)	$e + \text{C} \rightarrow \text{C}^+ + 2e$		$k(E/N)$	[28]
(32)	$e + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + 2e$		$k(E/N)$	[28]
(33)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + e \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 + e$	Диссоциация электронным ударом	$k(E/N)$	[22]
(34)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + e \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O} + e$		$k(E/N)$	[22]
(35)	$\text{C}_2\text{H}_4 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + e$		$k(E/N)$	[28]
(36)	$\text{C}_2\text{H}_4 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + e$		$k(E/N)$	[28]
(37)	$\text{C}_2\text{H}_2 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H} + e$		$k(E/N)$	[28]
(38)	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + e$		$k(E/N)$	[28]
(39)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + e \rightarrow \text{H}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$	Прилипание	$k(E/N)$	[23]
(40)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}^- + \text{H}_2$		$k(E/N)$	[23]
(41)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}$		$k(E/N)$	[23]
(42)	$e + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{CO}$		$k(E/N)$	[28]
(43)	$\text{CO} + e \rightarrow \text{O}^- + \text{C}$		$k(E/N)$	[28]
(44)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Ионийная рекомбинация	6.02×10^{16} (по аналогии)	
(45)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$		6.02×10^{16} (по аналогии)	
(46)	$\text{H}_3^+ + \text{H}^- \rightarrow 2\text{H}_2$		1.38×10^{17}	[29]
(47)	$\text{H}_2^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$		1.38×10^{17}	[29]
(48)	$\text{H}_2^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$		6.02×10^{16}	[29]
(49)	$\text{H}_2^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$		1.16×10^{17}	[29]
(50)	$\text{H}_2^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H} + \text{OH}$		6.02×10^{16}	[29]
(51)	$\text{H}_2^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H} + \text{O} + \text{H}_2$		6.02×10^{16}	[29]
(52)	$\text{H}_2^+ + \text{OH}^- \rightarrow 3\text{H} + \text{O}$		6.02×10^{16}	[29]
(53)	$\text{CO}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$		1.16×10^{17}	[29]

Таблица 1. Продолжение

№	Реакция	Тип реакции	Константы скоростей реакций ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$); T (К), T_e (эВ), если не отмечено в формуле отдельно	Литература	
(54)	$\text{CO}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{O} + \text{CO} + \text{H}$	Ионионная рекомбинация	6.02×10^{16}	[29]	
(55)	$\text{H}_3^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{H}_2$		6.02×10^{16}	[29]	
(56)	$\text{H}_3^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{O} + 2\text{H} + \text{H}_2$		6.02×10^{16}	[29]	
(57)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}$		6.02×10^{16} (по аналогии)		
(58)	$\text{H}^+ + \text{H}^- \rightarrow 2\text{H}$		1.385×10^{17}	[29]	
(59)	$\text{H}^- + \text{O}^+ \rightarrow \text{H} + \text{O}$		1.385×10^{17}	[29]	
(60)	$\text{O}^+ + \text{O}^- \rightarrow 2\text{O}$		2.40×10^{16}	[29]	
(61)	$\text{O}_2^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$		1.60×10^{16}	[29]	
(62)	$\text{O}_2^+ + \text{O}^- \rightarrow 3\text{O}$		1.60×10^{16}	[29]	
(63)	$\text{O}_2^+ + \text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$		7.25×10^{16}	[29]	
(64)	$\text{O}_2^+ + \text{O}_2^- \rightarrow 2\text{O}_2$		1.20×10^{17}	[29]	
(65)	$\text{O}_2^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{O}$		6.02×10^{16}	[29]	
(66)	$\text{O}_2^+ + \text{O}_3^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3$		1.20×10^{17}	[29]	
(67)	$\text{O}_2^+ + \text{O}_3^- \rightarrow 3\text{O} + \text{O}_2$		6.02×10^{16}	[29]	
(68)	$\text{H}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$		1.20×10^{17}	[29]	
(69)	$\text{H}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{H} + 2\text{O}$		6.02×10^{16}	[29]	
(70)	$\text{OH}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$		1.20×10^{17}	[29]	
(71)	$\text{OH}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{O}$		6.02×10^{16}	[29]	
(72)	$\text{OH}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{H} + 3\text{O}$		6.02×10^{16}	[29]	
(73)	$\text{OH}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow 2\text{O} + \text{OH}$		6.02×10^{16}	[29]	
(74)	$\text{CH}_3\text{O}^+ + e \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$		Электронионная рекомбинация	6.02×10^{16} (по аналогии)	
(75)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+ + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$			6.02×10^{16} (по аналогии)	
(76)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+ + e \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}$			6.02×10^{16} (по аналогии)	
(77)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+ + e \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3$	6.02×10^{16} (по аналогии)			
(78)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+ + e \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$	6.02×10^{16} (по аналогии)			
(79)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+ + e \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	6.02×10^{16} (по аналогии)			
(80)	$\text{H}_2^+ + e \rightarrow \text{H} + \text{H}$	6.02×10^{16}		[29]	
(81)	$\text{H}_3^+ + e \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	6.02×10^{16}		[29]	

Таблица 1. Продолжение

№	Реакция	Тип реакции	Константы скоростей реакций ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$); T (К), T_e (эВ), если не отмечено в формуле отдельно	Литература
(82)	$\text{CO}^+ + e \rightarrow \text{C} + \text{O}$	Электронноионная рекомбинация	$3.81 \times 10^{18}(1/T_e)^{0.55}$	[29]
(83)	$\text{H}^+ + 2e \rightarrow e + \text{H}$		$3.20 \times 10^{-3}T_e^{-4.5}$	[29]
(84)	$\text{O}^+ + 2e \rightarrow e + \text{O}$		$2.60 \times 10^4(T_e [\text{K}]/300)^{-4.5}$	[29]
(85)	$e + \text{O}^+ + \text{M} \rightarrow \text{M} + \text{O}$		$2.20 \times 10^9(T_e [\text{K}]/300)^{-1.5}$	[29]
(86)	$e + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$		$8.43 \times 10^3T_e^{-0.7}$	[29]
(87)	$e + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{OH} + 2\text{H}$		$3.60 \times 10^4T_e^{-0.7}$	[29]
(88)	$e + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$		$1.5 \times 10^4T_e^{-0.7}$	[29]
(89)	$\text{CO}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2^+$		Перенос заряда	7.2×10^{13}
(90)	$\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$	1.20×10^{15}		[29]
(91)	$\text{H}_2^+ + \text{CO} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{H}_2$	3.88×10^{14}		[29]
(92)	$\text{O}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}$	1.80×10^{13}		[29]
(93)	$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$	6.02×10^{13}		[29]
(94)	$\text{O}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2$	$9.00 \times 10^{13}(T/300)^{0.5}$		[29]
(95)	$\text{O}^- + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3^- + \text{M}$	$4.00 \times 10^{13}(300/T)$		[29]
(96)	$\text{O}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_3^-$	3.18×10^{14}		[29]
(97)	$\text{O}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3^-$	2.40×10^{14}		[29]
(98)	$\text{O}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2^-$	1.92×10^{14}		[29]
(99)	$\text{C}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^+ + \text{CO}$	3.73×10^{14}		[29]
(100)	$\text{C}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}$	2.29×10^{14}		[29]
(101)	$\text{C}^+ + \text{OH} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{H}$	4.64×10^{14}		[29]
(102)	$\text{C}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}^+ + \text{CO}$	6.62×10^{14}		[29]
(103)	$\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{O}_2^+$	1.20×10^{15}		[29]
(104)	$\text{H}^+ + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}^+$	2.10×10^{14}		[29]
(105)	$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}$	4.15×10^{15}		[29]
(106)	$\text{O}^+ + \text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}$	3.50×10^{14}		[29]
(107)	$\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{O}$	1.20×10^{13}		[29]
(108)	$\text{O}^+ + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{H}$	2.20×10^{14}		[29]
(109)	$\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}$	1.90×10^{15}		[29]

Таблица 1. Окончание

№	Реакция	Тип реакции	Константы скоростей реакций ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$); T (К), T_e (эВ), если не отмечено в формуле отдельно	Литература	
(110)	$\text{O}_2^+ + \text{C} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}$	Перенос заряда	3.10×10^{13}	[29]	
(111)	$\text{O}_2^+ + \text{C} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}_2$		3.10×10^{13}	[29]	
(112)	$\text{O}_2^+ + \text{C}_2 \rightarrow \text{CO}^+ + \text{CO}$		2.50×10^{14}	[29]	
(113)	$\text{O}^- + \text{H} \rightarrow \text{OH} + e$	Ассоциативное отлипание	3.00×10^{14}	[29]	
(114)	$\text{O}^- + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + e$		3.90×10^{14}	[29]	
(115)	$\text{O}_3^- + \text{O} \rightarrow 2\text{O}_2 + e$		1.80×10^{14}	[29]	
(116)	$\text{O} + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2 + e$		9.00×10^{13}	[29]	
(117)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + e$		6.02×10^{13}	[29]	
(118)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + e$		6.02×10^{13}	[29]	
(119)	$\text{C}_2\text{H} + \text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2 + \text{H}_2\text{O}$		Дополнит. реакции с нейтралами	3.00×10^{13}	[30]
(120)	$\text{C} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}$			5.00×10^{13}	[30]
(121)	$\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{O}$	$1.20 \times 10^{14} \exp(-2014/T)$		[30]	
(122)	$\text{C} + \text{T-CH}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	5.00×10^{13}		[30]	
(123)	$\text{C}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	$6.62 \times 10^{13} \exp(-4002/T)$		[30]	
(124)	$\text{C}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}$	3.60×10^{14}		[30]	
(125)	$\text{C}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$	$8.97 \times 10^{12} \exp(-493/T)$		[30]	
(126)	$\text{C}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{O} + \text{H}$	5.00×10^{13}		[30]	
(127)	$\text{H}_2\text{O} + \text{C} \leftrightarrow \text{CH} + \text{OH}$	$7.83 \times 10^{11} T^{0.67} \exp(-19785/T)$		[30]	
(110)	$2\text{CH} \leftrightarrow \text{C}_2 + \text{H}_2$	5.00×10^{11}		[30]	
(128)	$\text{T-CH}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2 + \text{M}$	$9.64 \times 10^{25} \exp(-32220/T)$		[30]	
(129)	$\text{CH} + \text{O} \leftrightarrow \text{C} + \text{OH}$	$1.52 \times 10^{13} \exp(-2381/T)$		[30]	
(130)	$\text{CH} + \text{H} \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2$	$7.89 \times 10^{13} \exp(-81/T)$		[30]	
(131)	$\text{C} + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	5.00×10^7		[30]	
(132)	$2\text{C} + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2 + \text{M}$	$3.00 \times 10^2 \exp(503/T)$		[30]	
(133)	$\text{C} + \text{CH} \leftrightarrow \text{C}_2 + \text{H}$	5.00×10^{13}	[30]		

^a Ион H_5O_2^+ образуется в результате последовательности реакций: $\text{O}_2^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O}_3^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_4\text{O}_2^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_5\text{O}_2^+$. Анализ показал, что первый шаг в этой последовательности является самым медленным. Мы записали образование иона в результате реакции с константой скорости второго порядка, соответствующей первому шагу приведенной выше последовательности [31].

Уравнение баланса энергии газовой смеси

Для идеальной газовой смеси энергетический баланс реактора равен

$$V_r \rho \sum_{i=1}^N \left(\frac{w_i}{M_i} C_{p,i} \right) \frac{dT}{dt} = Q + \alpha V_r \left(P - \sum_k Q_{ek} r_k \right) - \frac{8V_r}{R^2} \lambda(T)(T - T_0). \quad (2)$$

Здесь T – газовая температура (К), а V_r – объем плазменного пузыря. Теплоемкость каждой компоненты $C_{p,i}$ (Дж · моль⁻¹ · К⁻¹) вычисляется на основе термодинамических полиномов:

$$C_{p,i} = R(a_{0i} + a_{2i}T + a_{3i}T^2 + a_{4i}T^3 + a_{5i}T^4),$$

где $a_{0i} - a_{5i}$ известные полиномиальные коэффициенты i -й компоненты, Q – тепло, выделяемое или поглощаемое химическими реакциями (Дж/с):

$$Q = -V_r \sum_{k=1}^L r_k (H_k - Q_{ek}).$$

Здесь r_k – скорость k -й химической реакции (моль · м⁻³ · с⁻¹). $H_k = -\sum_{l=1}^L \nu_{lk} h_l$ – энтальпия k -й реакции (Дж/моль), где ν_{lk} – стехиометрический коэффициент l -й компоненты в k -й реакции, определяемый как положительный для реагентов и отрицательный для продуктов. Второй член в правой части уравнения (2) описывает энергию, идущую на нагрев газа от СВЧ-поля, α – доля СВЧ-энергии, уходящая в тепло без учета энергии уходящей на диссоциацию, ионизацию и прилипание. В расчетах величина α варьировалась от 0.7 до 0.9. Величина Q_{ek} учитывается для реакций, идущих под электронным ударом. Мы предполагали, что на эти процессы уходит энергия, требуемая для преодоления порога этих реакций. Для Q_{ek} использовалось выражение $u_k e N_A$ [18], где e – заряд электрона, $e = 1.60 \times 10^{-19}$ (Кл), u_k – порог k -й реакции под электронным ударом (eV), $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ (моль⁻¹) – число Авогадро.

Энтальпия i -й компоненты газовой смеси h_i (Дж/моль) связана с температурой термодинамическим полиномом (К):

$$h_i = R \left(a_{0i} T + \frac{a_{2i}}{2} T^2 + \frac{a_{3i}}{3} T^3 + \frac{a_{4i}}{4} T^4 + \frac{a_{5i}}{5} T^5 + a_{6i} \right),$$

В нашем случае удельная мощность P (Вт/м³), поглощаемая в плазме, является заданным параметром.

В задаче учитывалась потеря тепла за счет теплопроводности с помощью приближенного выра-

жения $\frac{8V_r}{R^2} \lambda(T)(T - T_0)$, где R – радиус пузыря (м). Для простоты считалось, что коэффициенты теплопроводности всех компонент газовой смеси одинаковы и равны коэффициенту теплопроводности $\lambda(T)$ (Дж · с⁻¹ · м⁻¹ · К⁻¹) для молекулярного водорода. Такое допущение соответствует максимальному отводу тепла.

Вычисление среднего поля в плазме

Будем считать, что величина P постоянна во времени

$$P = \sigma E^2, \quad (3)$$

где σ – электронная проводимость плазмы (Ом⁻¹ · с⁻¹), а E – некоторое однородное по пространству пузыря поле внутри плазмы (В · м⁻¹). Проводимость плазмы [19]

$$\sigma = \frac{e^2 n_e \nu}{m(\omega^2 + \nu^2)},$$

определяется электронной плотностью $n_e = c_e N_A$ (м⁻³), частотой СВЧ поля ω (Гц) и частотой столкновений электронов с тяжелыми нейтральными частицами плазмы ν (Гц). Здесь $m = 9.1 \times 10^{-31}$ (кг) масса электрона.

СВЧ поле в плазме вычисляется из (3): $E = \sqrt{P\sigma^{-1}}$ (В/м) и используется для вычисления приведенного поля E/N , которое необходимо для вычисления констант скоростей реакций под электронным ударом.

Уравнение Больцмана

Для определения функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) используется уравнение Больцмана, записанное в двучленном приближении разложения ФРЭЭ по сферическим гармоникам. Константы скорости реакций электронных процессов рассчитываются с помощью набора соответствующих сечений реакций и ФРЭЭ и являются функциями значений приведенного поля E/N . Для упрощения расчетов ФРЭЭ рассчитывалась для состава смеси Н₂ – 66 об. %, СО – 34 об. %, приведенного в работе [16]. В данной работе ФРЭЭ была рассчитана с помощью программы BOLSIG+ [20] и набора сечений столкновений электронов с молекулами смеси.

Процессы в плазме

Список нейтральных компонент, учитываемый при моделировании процессов в плазме следующий: Н, О₂, ОН, О, Н₂, Н₂О, НО₂, Н₂О₂, СО,

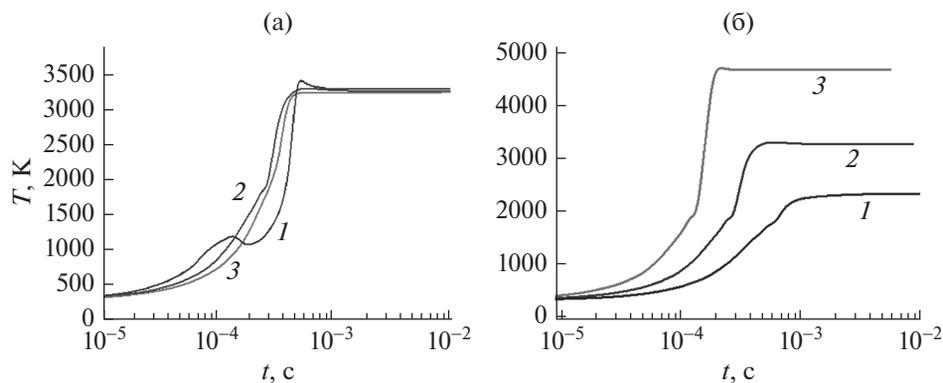


Рис. 2. Зависимости температуры газа от времени: (а) при постоянной удельной мощности $P_{уд} = 1$ кВт/см³; 1 – 10 об. % спирта; 2 – 50 об. %; 3 – 80 об. %; (б) при постоянном составе 50 об. % спирта: 1 – $P_{уд} = 0.5$ кВт/см³; 2 – $P_{уд} = 1$ кВт/см³; 3 – $P_{уд} = 2$ кВт/см³.

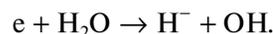
CO₂, HCO, CH₃, CH₄, CH₂O, T–CH₂, S–CH₂, C₂H₄, CH₃O, C₂H₅, C₂H₆, CH, C₂H₂, СНСНО, C₂H₄ООН, ОС₂Н₃ООН, C₂H₃, CH₂СНО, C₂H₄O, HССО, CH₂СО, C₂H, CH₂ОН, CH₃ОН, CH₃СНО, CH₃СО, C₂H₅ОН, CH₂CH₂ОН, CH₃СНОН, CH₃CH₂O, C₃H₄, C₃H₃, C₃H₅, C₃H₆, C₃H₈, I–C₃H₇, N–C₃H₇, C₃H₆ООН, ОС₃Н₅ООН, C₄H₁₀, P–C₄H₉, S–C₄H₉, C₄H₈, S–C₄H₉O₂ [CH₃CH₂CH(CH₃)OO], C₄H₈ООН–1-3 [CH₂CH₂CH(CH₃)ООН], N–C₄КЕТ–1-3 [СНОСН₂СН(CH₃)ООН], O₃, С, С₂, С₂O.

Список учитываемых заряженных частиц: H₂O⁺, H₃O⁺, H₅O₂⁺, CO⁺, C₂H₅ОН⁺, C₂H₅O⁺, CH₃O⁺, H⁺, H₂⁺, H₃⁺, O⁺, O₂⁺, C⁺, e, H⁻, O⁻, O₂⁻, O₃⁻, OH⁻, C₂H₅O⁻, C₂H₄O⁻, CH₃O⁻.

Схема кинетических процессов, добавленных нами к набору реакций SDM представлена в табл. 1. В набор нейтральных продуктов разложения были добавлены С и С₂.

В качестве электронных процессов нами рассматривались: прямая ионизация, диссоциация, прилипание, отлипание и электрон-ионная рекомбинация. Если для воды сечения всех электронных процессов известны, то для этилового спирта данных мало. В частности, есть данные для парциальных и полного сечения ионизации [21]. Для сечения диссоциации этанола нами использовались данные, полученные в работе [22] для возбуждения нижних электронных состояний этанола. В работе [23] при исследовании диссоциативного прилипания электрона в метиловом и этиловом спиртах было показано, что зависимости выхода иона H⁻ от энергии электронов имеют одинаковую резонансную структуру с максимумами 6.3 и 7.9 эВ. Аналогичная структура наблюдается и в воде при диссоциативном прилипании электрона с отрывом атома Н от гидроксильной группы. Поэтому для сечения реакции диссоциа-

тивного прилипания этилового спирта использовали сечение реакции



Значение константы отлипания для отрицательных ионов спирта нам не известны, в расчете константа отлипания взята типичной для подобных процессов равная 6×10^{13} см³/моль с.

В схему процессов добавлен набор ион-молекулярных реакций, позволяющий точнее определить ионный состав плазмы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены зависимости температуры газа от времени при различном начальном составе смеси и при различном энергокладе. Температура начинает расти на временах 10^{-5} – 10^{-4} с. С увеличением удельной мощности рост температуры начинается на меньших временах, ее рост более резкий и ее установившееся значение выше. Влияние начального состава смеси незначительно. Оно, очевидно, обусловлено тепловыми эффектами различных химических процессов.

Основными продуктами разложения смеси воды и спирта являются (рис. 3а) водород и СО. При таких удельных мощностях вода и спирт полностью разлагаются на временах порядка 10^{-3} с.

На рис. 3б показана эволюция ионного состава. На временах менее 10^{-4} с основными заряженными частицами являются ионы OH⁻ и C₂H₅O⁺. При больших временах отрицательный заряд сформирован электронами, а положительный ионами H⁺. При удельной мощности менее 1 кВт/см³ на временах больших 10^{-3} с электроны компенсируются ионом H₃O⁺.

Описанная эволюция ионного состава характерна для любого начального состава смеси. Кон-

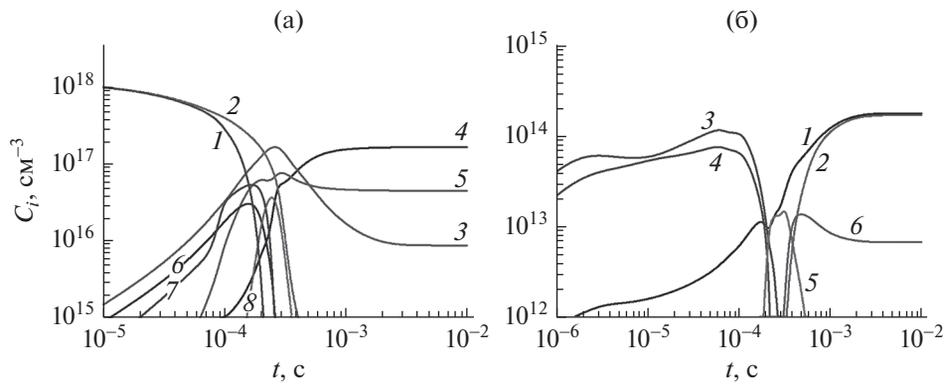


Рис. 3. Изменение концентраций по времени: (а) газовых продуктов разложения, где 1 – C₂H₅OH; 2 – H₂O; 3 – H₂; 4 – H; 5 – CO; 6 – CH₄; 7 – C₂H₄; 8 – C₂H₂; (б) заряженных частиц, где 1 – электроны, 2 – H⁺, 3 – OH⁻, 4 – C₂H₅O⁺, 5 – H₃⁺, 6 – C⁺. Начальная концентрация этилового спирта – 50 об. %, P_{уд} = 1 кВт/см³.

центрация электронов растет с увеличением вложенной мощности в интервале 2 × 10¹³–10¹⁵ см⁻³.

СВЧ поле отслеживает поведение электронов. Так как концентрация электронов растет, то значение поля падает от 2000 до 150 В/см. Приведенное поле E/N пропорционально E и T, поэтому оно имеет максимум. Последний находится на временах порядка 3–5 × 10⁻⁴ с. В этом интервале будет находиться и максимум процессов под электронным ударом. Интервал изменения E/N – в пределах 50–150 Тд (рис. 4).

Влияние электронных процессов на характеристики разряда

На рис. 5 и 6 представлены результаты расчетов полной схемы с учетом кинетических процессов с заряженными частицами и схемы, включающей чисто термические процессы, без электронных и ионных процессов.

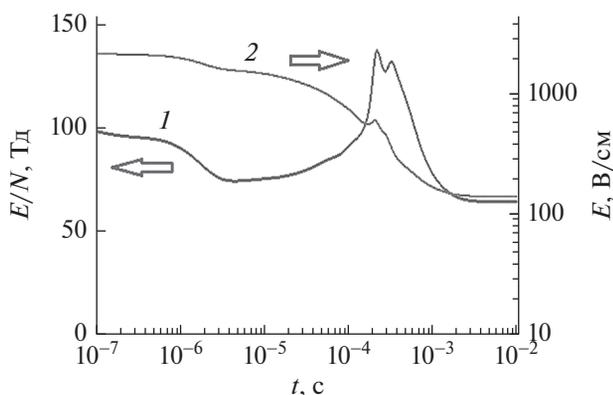
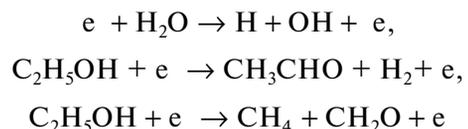
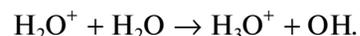


Рис. 4. Изменение: 1 – приведенного поля E/N и 2 – СВЧ поля E по времени. P_{уд} = 1 кВт/см³, начальная концентрация этилового спирта – 50 об. %.

Наличие СВЧ разряда в пузырьке газа на начальных временах приводит к двум эффектам: к росту газовой температуры и к протеканию химических процессов с заряженными частицами. На временах до 10⁻⁷ с температура газа практически не меняется. На этих временах происходит небольшое разложение воды за счет процессов с заряженными частицами. Основные из них это процессы диссоциации под электронным ударом и ион-молекулярной реакции



и ион-молекулярная реакция



Эти процессы приводят к появлению радикалов H, OH, CH₃ (рис. 5), которые вызывают протекание различных процессов с нейтральными молекулами наряду с электронными процессами. Основная диссоциация начинается на временах, превышающих 10⁻⁴ с. Для разложения спирта на этих временах имеют значения как реакции с электронами, так и реакции с нейтральными частицами, причем наличие электронных процессов увеличивает степень разложения спирта. Аналогичный эффект мы видим и для диссоциации паров воды (рис. 6).

Основные процессы образования водорода и окиси углерода

Рассмотрим теперь основные каналы получения водорода и окиси углерода. Проведенный анализ показал, что на временах до 10⁻⁴ с основными процессами образования водорода являются реакции диссоциации спирта

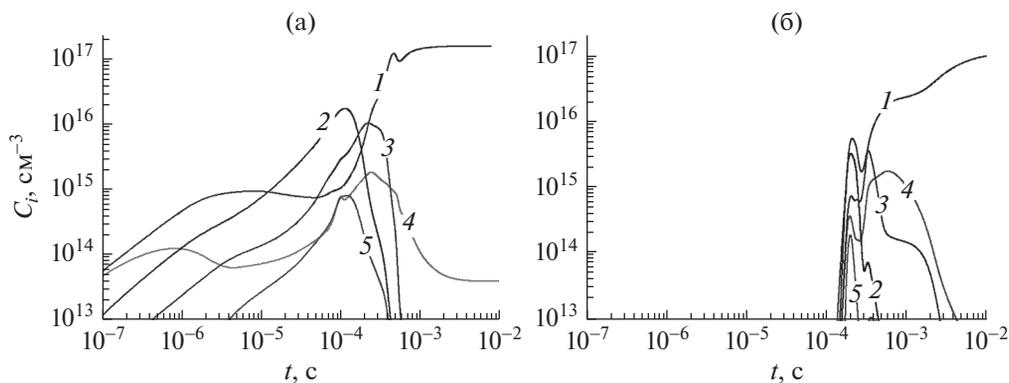


Рис. 5. Основные радикалы в продуктах разложения смеси воды и спирта: (а) – полная схема, включающая процессы под электронным ударом, (б) – схема пиролиза той же смеси, не включающая процессы под электронным ударом. 1 – H, 2 – CH₂O, 3 – CH₃, 4 – OH, 5 – HCO. Начальное значение – 50 об. % этилового спирта при значении поглощенной удельной мощности 1 кВт/см³.

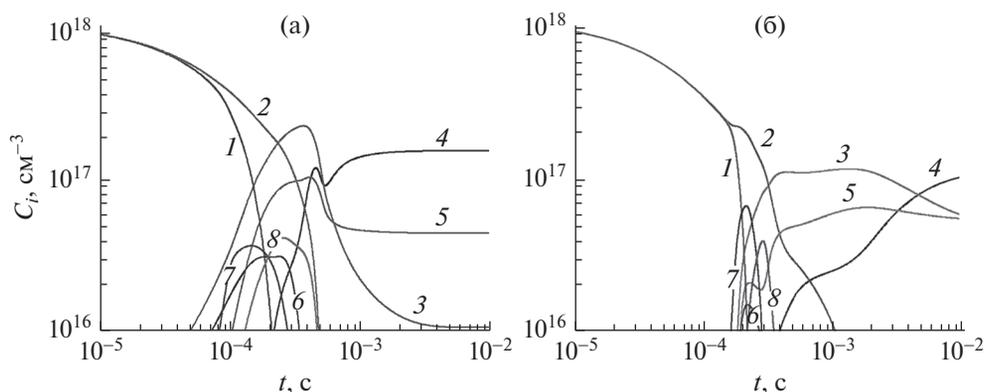
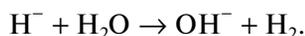


Рис. 6. Основные газовые продукты разложения смеси воды. Слева – полная схема, включающая процессы под электронным ударом, справа – схема пиролиза той же смеси, не включающая процессы под электронным ударом. 1 – C₂H₅OH, 2 – H₂O, 3 – H₂, 4 – H, 5 – CO, 6 – CH₄, 7 – C₂H₄, 8 – C₂H₂. Начальное значение – 50 об. % этилового спирта при значении поглощенной удельной мощности 1 кВт/см³.



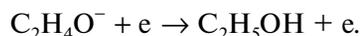
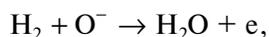
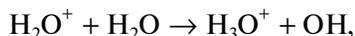
и реакция переноса заряда



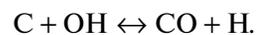
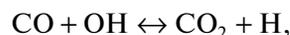
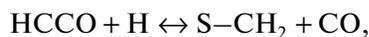
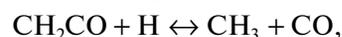
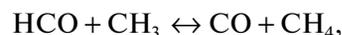
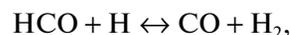
На временах порядка 10⁻⁴ с, наряду с приведенными выше реакциями с заряженными частицами, важными являются реакции взаимодействия атома H с продуктами распада спирта и воды: C₂H₄, C₂H₆, CH₂O, C₂H₃ и т.д. Основной реакцией гибели молекулярного водорода являются реакция



и реакции



Таким образом на временах, превышающих 10⁻⁴ с, на концентрацию водорода влияют как процессы с заряженными частицами, так и процессы с нейтральными молекулами. Основными процессами, приводящими к образованию окиси углерода, являются реакции



Причем первые две реакции являются основными реакциями образования CO на временах меньших 10⁻⁴ с. Все эти процессы протекают при на-

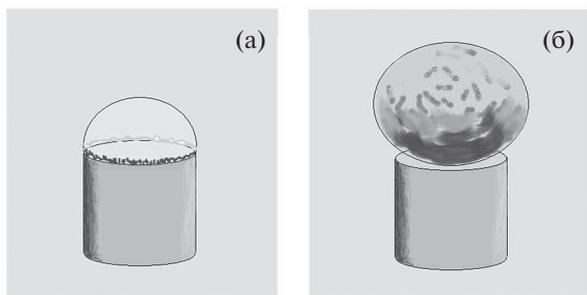
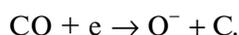
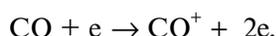


Рис. 7. Схематическое изображение кипящего пузыря: (а) в момент зажигания разряда; (б) в момент отрыва от антенны.

личии радикалов Н, НСО, СН₃. Так как учет электронных процессов приводит к появлению этих радикалов на малых временах, то образование СО начинается на более ранних временах при учете процессов с заряженными частицами. Гибель СО происходит в основном в реакциях



В работе [16] проведены результаты хроматографических измерений продуктов распада в СВЧ ($f = 2.45$ ГГц) плазме смеси воды и этилового спирта при пониженном давлении 0.1 атм. Диапазон вкладываемой в разряд мощности составлял 900–1500 Вт. Измерения продуктов распада проводились для различного начального состава газовой смеси. Ниже на рис. 8 результаты измерений показаны отдельными символами.

Сравнение результатов нульмерного расчета с данными эксперимента достаточно сложная задача. Сразу нужно отметить, что сравнение с ре-

зультатами экспериментов показывает, что стационарный состав продуктов, полученный при кинетических расчетах, и результаты термодинамических расчетов не согласуются с данными экспериментов. Это может означать, что пузырь отрывается от антенны на временах, меньших времени достижения стационара. Предположим, что экспериментальные данные о компонентном составе соответствуют составу продуктов разложения в пузыре в момент его отрыва от антенны. Для определения момента отрыва мы использовали данные работы [16], в которой отмечено, что максимальный диаметр плазменного образования порядка 1 см.

Предположим, также, что зажигание плазмы соответствует моменту, когда диаметр расширяющегося кипящего пузыря становится порядка диаметра цилиндрического торца антенны (рис. 7а). Обоснованием такого предположения являются наши расчеты структуры СВЧ поля у торца цилиндрической антенны [24]. В этом случае максимальное поле, сконцентрированное вблизи кромки антенны и именно там происходит пробой газа. В настоящей работе диаметр антенны соответствовал эксперименту и был равен 4 мм [15]. Поэтому начальный объем пузыря в нашем расчете определяется размером антенны. Из условия сохранения массы смеси, зная начальный и конечный диаметр пузыря, мы находили момент времени отрыва пузыря. Именно в этот момент производится сравнение с экспериментальными данными (рис. 7б). По результатам расчетов время отрыва пузыря от антенны для всех режимов находится в интервале 0.1–0.6 мс.

Мы понимаем, что используемый нами алгоритм связи результатов расчетов с данными экспериментов не вполне корректен и основан на

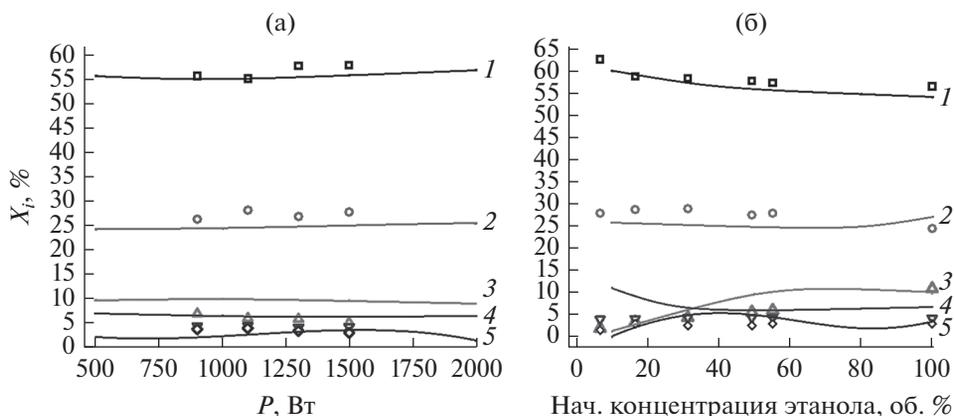


Рис. 8. (а) Зависимости содержания газовых продуктов разложения в экспериментах (символы) и расчетах (линии) от поглощенной мощности. □, 1 – водород; ○, 2 – СО; △, 3 – С₂Н₂; ▽, 4 – СН₄; ◇, 5 – С₂Н₄. Начальная концентрация этилового спирта 50 об. %. (б) Зависимости содержания газовых продуктов разложения в экспериментах (символы) и расчетах (линии) от начальной концентрации этанола. □, 1 – водород, ○, 2 – СО, △, 3 – С₂Н₂, ▽, 4 – СН₄, ◇, 5 – С₂Н₄. Поглощенная мощность $P = 1500$ Вт.

ряде предположений. Для более точного соотношения расчетных и экспериментальных результатов требуется по меньшей мере одномерная модель.

Поскольку при хроматографическом анализе пары воды не учитывались, то приводимые на графиках объемные проценты всех компонент рассчитывались без учета воды. Концентрации каждого из основных получаемых нами углеводородов (ацетилена, метана и этилена) не превышают 10 об. %. Концентрации указанных углеводородов не изменяются при повышении мощности. Концентрация ацетилена растет с увеличением начальной доли этилового спирта, что подтверждается экспериментом.

Основными продуктами для всех режимов являются водород и СО в примерном отношении 2 : 1. Их концентрации слабо зависят от вложенной мощности и начального состава смеси (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нульмерном приближении проведено моделирование СВЧ разряда внутри пузыря, заполненного СВЧ плазмой в парах воды и этилового спирта при давлении одной десятой атмосферы. Пузырь окружен кипящей жидкостью, $T_0 = 320$ К. В качестве параметра использовалась удельная мощность, поглощаемая разрядом. Для описания процессов в разряде в набор реакций, разработанный для описания термических процессов горения и детонации [17], были добавлены реакции с заряженными частицами для воды, спирта и продуктов их разложения (табл. 1).

Основные результаты могут быть сформулированы следующим образом.

1. Влияние на нагрев газа тепловых эффектов различных химических процессов намного меньше влияния СВЧ поля.

2. Сравнение с данными экспериментов показывает, что стационарный состав продуктов, полученный при кинетических расчетах, и результаты термодинамических расчетов не согласуются с данными экспериментов. Это объясняется тем, что из экспериментов известно, что разряд является нестационарным (разряд отрывается от антенны) и полученные в экспериментах результаты соответствуют меньшим временам, чем время выхода на стационар. Нами был предложен способ определения времени отрыва от антенны пузыря, позволивший провести сравнение нашего расчета с экспериментальными данными [16].

3. Основными продуктами разложения водного раствора спирта являются водород и окись углерода. Их расчетные концентрации хорошо согласуются с экспериментальными данными [16] и слабо зависят от вложенной мощности и начального состава смеси.

4. Электронные и ионные процессы особенно важны на начальных временах, когда температура газа близка к температуре кипения начальной смеси и термические процессы не проходят. На этих временах за счет процессов с заряженными частицами образуются радикалы, наличие которых обеспечивает протекание термических процессов. На временах больших 10^{-4} – 10^{-3} с процессы с заряженными частицами также влияют, так как на этих временах наблюдается максимум приведенного поля (рис. 5) и скорости их по величине сравнимы со скоростями термических процессов.

5. Рассчитанная концентрация электронов находится в диапазоне от 2×10^{13} до 10^{15} см $^{-3}$. Основным отрицательным ионом был ион OH^- , а основными положительными ионами были ионы $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$, H_3O^+ и H^+ .

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХС РАН при частичной поддержке гранта РФФИ № 21-52-53012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С. // Горение и плазмохимия. 2021. Т. 19. С. 245.
2. Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y. // Catal. Today. 2009. V. 139. P. 244.
3. Abbas H.F., Wan Daud W.M.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 1160.
4. Dincer I., Acar C. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 11094.
5. Nikolaidis P., Poullikkas A. // Renew. Sustain Energy Rev. 2017. V. 67. P. 597.
6. Словецкий Д.И. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 2. С. 112.
7. Burlica R., Shih K.Y., Hnatiuc B., Locke B.R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 9466.
8. Mizeraczyk J., Urashima K., Jasinski M., Dors M. // Int. J. of Plasma Envir. Sci. & Technol. 2014. V. 8. № 2.
9. Mizeraczyk J., Jasinski M. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2016. V. 75. P. 24702.
10. Yan Y. and Du C. Hydrogen Generation from Ethanol using Plasma Reforming Technology. Zhejiang University Press, Hangzhou and Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2017.
11. Bundaleska N., Tsyganov D., Tatarova E., Dias F.M., Ferreira C.M. // International Energy of Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 5663.
12. Levko D.S., Tsybalyuk A.N., Shchedrin A.I. // Physics Reports. 2012, V. 38. № 11. P. 913.
13. Щедрин А.И., Левко Д.С., Черняк В.Я., Юхименко В.В., Наумов В.В. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. С. 107.
14. Wenju Wang, Chunying Zhu, Yingyu Cao // International Journal of hydrogen energy. 2010. V. 35. P. 1951.
15. Sun Bin, Zhao Xiaotong, Xin Yanbin, Zhu, Xiaomei // Int. J. Hydr. Energy. 2017. V. 42. P. 24047.

16. *Liu Jing-Lin, Zhu Tong Hui, Sun Bing.* // Int. J. Hydr. Energy. 2022. V. 47. P. 12841.
17. <https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html> – UC San Diego Combustion Research Group, San Diego Mechanism
18. <https://www.comsol.ru/model/thermal-plasma-8658>
19. *Ра́зсер Ю.П.* Физика газового разряда М.: Наука, 1987. 591 с.
20. *Hagelaar G., Pitchford L.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. P. 722.
21. *Nixon K.L., Pires W.A.D., Neves R.F.C., Duque H.V., Jones D.B., Brunger M.J., Lopes M.C.A.* // International Journal of Mass Spectrometry. 2016. V. 404. P. 48.
22. *Hargreaves L.R., Khakoo M.A., Winstead C.* // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. 2016. V. 49. P. 18.
23. *Prabhudesai V.S., Kelkar A.H., Nandi D., Krishnakumar E.* // Physical Review Letters. 2005. V. 95. P. 143202.
24. *Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epshtein I.L.* // High Temperature. 2011. V. 49. № 6. P. 775.
25. *Avtaeva S., General A., Kel'man V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 315201.
26. *Aoki H., Kitano K., Hamaguchi S.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2008. V. 17. P. 025006.
27. *Rehman F., Lozano-Parada J.H., Zimmerman W.B.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 17678.
28. *Pancheshnyi S., Biagi S., Bordage M., Hagelaar G., Morgan W., Phelps A., Pitchford L.* // Chem. Phys. 2012. V. 398. P. 148.
29. *Wang W., Snoeckx R., Zhang X., Cha M., Bogaerts A.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 8704.
30. *Tsyganov D., Bundaleska N., Tatarova E. et al.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2016. V. 25. P. 015013.
31. *Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epshtein I.L., Titov A.Yu.* // High Energy Chemistry, 2021. V. 55. № 6. P. 490.

УДК 541.64+621.384.5

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2022 г. А. Б. Гильман^{а, *}, **, А. В. Зиновьев^{а, ***}, А. А. Кузнецов^а^аИнститут Синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия

*E-mail: gilmanab@gmail.com

**E-mail: plasma@ispm.ru

***E-mail: zinovev.97@inbox.ru

Поступила в редакцию 08.06.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 13.07.2022 г.

Проведен анализ литературных данных по воздействию низкотемпературной плазмы на полидиметилсилоксан. Представлены результаты изменения контактных свойств, химической структуры и морфологии модифицированной поверхности полимера, полученные с помощью современных методов исследования (измерение контактных углов смачивания, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, Фурье-ИК-спектроскопия, атомно-силовая и сканирующая электронная микроскопия). Показано, что в результате модифицирования в плазме образуется гибридный материал, поверхностный слой которого состоит, в основном, из оксида кремния. Рассмотрены PECVD процессы полимеризации гексаметилдисилоксана на различных подложках и показано образование подобных гибридных материалов с содержанием значительного количества оксида кремния. Приведены данные по использованию таких материалов в биологии, медицине, мембранах, датчиках влажности и других областях науки и техники.

Ключевые слова: полидиметилсилоксан, модифицирование поверхности, низкотемпературная плазма, гидрофильность, химическая структура, морфология поверхности пленок, гексаметилдисилоксан, полимеризация в плазме, оксид кремния, гибридные материалы

DOI: 10.31857/S0023119322060079

Так называемые “гибридные” органико-неорганические материалы нашли широкое применение в различных областях, в том числе в медицине, биологии, в процессах мембранного разделения и т.д. [1–6]. Интересной их разновидностью являются гибридные материалы (ГМ), состоящие из кремнийсодержащей полимерной основы и тонких поверхностных градиентных слоев типа SiO₂, SiOC, SiOCN и т.п., полученных путем модифицирования кремнийорганических полимеров под воздействием различного рода разрядов или методом химического осаждения из газовой фазы кремнийорганических прекурсоров в низкотемпературной плазме на подложку (PECVD). Такие материалы в настоящее время перспективны для использования в различных областях медицины. В частности, изучается их цитотоксичность, адсорбция и пролиферация на них клеток и т.п. [7–9]. Среди кремнийорганических поли-

меров, используемых для получения ГМ, особый интерес представляет полидиметилсилоксан, обладающий ценным комплексом свойств и уже нашедший применение в медицине [10–12]. В качестве прекурсоров для создания ГМ в процессах плазмохимической полимеризации используют различные силаны, например, триметилсилан, диметилсилан, винилтриметоксисилан и др. [13–15], а также особенно активно гексаметилдисилоксан [16–18]. Применяют различные виды разрядов пониженного и атмосферного давления – тлеющий низкочастотный разряд (НЧ), высокочастотный разряд (ВЧ, 13.56 МГц), микроволновый разряд (СВЧ, 2.45 ГГц) и диэлектрический барьерный разряд (БР) [10–18]. В данной работе будет проведен анализ литературных данных по получению указанных выше гибридных материалов и покрытий на основе плазмохимических методов моди-

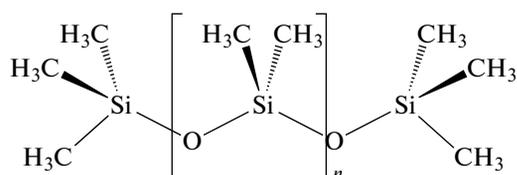
Таблица 1. Изменение величины краевого угла смачивания по воде (θ_v , град) для ПДМС после модифицирования и хранения на воздухе при комнатных условиях

Образец, толщина, мм	θ_v , град			Условия обработки в плазме	Ссылка
	исходный	обработан	хранение 24 ч		
M3090, 0.4	110	32	94	O ₂ , 13.56 МГц, 50 Вт, 50 Па, 3 мин	[20]
Sylgard 184, 2.0	111	41.3 ± 0.99	70	O ₂ , 13.56 МГц, 600 Вт, 15 Па, 5 мин	[21]
Sylgard 184, 1.3	113 ± 4	9 ± 3	23	O ₂ , 13.56 МГц, 150 Вт, 67 Па, 30 мин	[24]
Si-302060, 3.0	115 ± 4.8	84 ± 3.9	—	Воздух, 13.56 МГц, 80 Вт, 12 Па, 2 мин	[22]
M3090, 2.0	118	35	—	O ₂ , 13.56 МГц, 400 Вт, 5 мин	[10]

фицирования полидиметилсилоксана и полимеризации в плазме гексаметилдисилоксана.

ОБРАЗОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Полидиметилсилоксан (ПДМС) – один из наиболее известных кремнийорганических полимеров, имеющий обширную область использования от фармакологии и медицины до диэлектрического материала при производстве различных радиотехнических устройств, бытовой химии, лакокрасочного производства и косметических средств. Структурная формула полимера приведена ниже.



Для модифицирования ПДМС под воздействием низкотемпературной плазмы используют, в основном, ВЧ-разряд в атмосфере кислорода, воздуха или аргона [10, 12, 19–25], а также БР [26]. Следует отметить, что, несмотря на широкое применение модифицированного ПДМС, экспериментальных работ по изучению воздействия плазмы на этот полимер в научной литературе сравнительно немного, хотя во всех обзорных работах полимер упомянут.

Контактные свойства ПДМС

Поверхность ПДМС является гидрофобной, а величина краевого угла смачивания по воде (бидистилляту) согласно разным источникам составляет 111°–118°. Как правило, обработку образцов полимера в плазме проводили с использованием ВЧ-разряда (13.56 МГц) в атмосфере кислорода, воздуха, аргона или его смеси с кислородом [10, 19–24], а также в разряде пониженного давления

при частоте 40 кГц [12] и с помощью БР [25]. Следует отметить, что в работах далеко не всегда приводятся полностью условия воздействия плазмы, в том числе один из определяющих параметров – величина давления рабочего газа.

Важнейшей характеристикой поверхности, которая существенно изменяется под воздействием плазмы, является величина краевого угла смачивания (θ_v), характеризующая контактные свойства поверхности – ее гидрофильность или гидрофобность. В табл. 1 приведены данные для образцов ПДМС различных фирм и разной толщины, исходная поверхность является гидрофобной, θ_v составляет 110°–118°. Представленные результаты измерений величины θ_v для модифицированных образцов свидетельствуют об увеличении гидрофильности поверхности, однако полученные значения θ_v сильно различаются и в значительной степени зависят от времени воздействия плазмы – при увеличении времени обработки величина угла, как правило, становится значительно меньше.

Хранение модифицированных образцов на воздухе при комнатных условиях приводит к заметному увеличению θ_v , однако такие экспериментальные данные присутствуют далеко не во всех работах.

Исследование модифицированных пленок ПДМС методом рентгенофотозлектронной спектроскопии

Для изучения химического состава и структуры поверхности ПДМС до и после модифицирования в плазме используют метод рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС) [12, 21, 23]. В табл. 2 представлены данные по содержанию основных элементов (С, О, Si) на поверхности исходных и модифицированных образцов. Видно, что воздействие плазмы в атмосфере кислорода, аргона и смеси аргона с кислородом приводит к увеличению содержания кислорода в модифицированных образцах. Этот эффект более выражен при воздействии плазмы в кислородсодержащей атмосфере. Наибольшие изменения во всех случаях

Таблица 2. Содержание основных элементов на поверхности исходных и модифицированных в плазме образцов ПДМС

Образец ПДМС	Обработка	Содержание элементов, ат. %				Отношения		Ссылка
		O1s	C1s	Si2p	N1s	C/Si	O/Si	
Исходный	–	26.03	43.74	30.23	–	1.45	0.86	[21]
Обработанный	13.56 МГц, O ₂ , 15 Па, 500 Вт, 5 мин	42.50	35.20	21.40	0.90	1.64	1.99	
Исходный	–	25	51	22	–	2.3	1.1	[23]
Обработанный	13.56 МГц, Ag, 100 Вт, 1 мин	33	48	17	1	2.8	1.9	
	13.56 МГц, Ag + O ₂ , 100 Вт, 1 мин	48	24	27	–	0.9	1.8	
Исходный	–	27.5	48.5	24	–	2.0	1.13	[12]
Обработанный	40 кГц, Ag, 80 Вт, 20 Па, 3 мин	39.9	35.1	25	–	1.4	1.6	

характерны для отношения O/Si. По-видимому, под воздействием как ВЧ, так и более низкочастотного разрядов (40 кГц), происходят химические реакции окисления углеродсодержащих фрагментов, преимущественно с образованием газообразных продуктов, и конденсация кремнийорганических фрагментов с образованием связей Si–O–Si, входящих в состав соединений, близких к оксиду кремния. Образуется гибридный материал, основу которого составляет ПДМС, а поверхностный слой подобен оксиду кремния.

Разложение спектров Si2p и C1s обработанного в ВЧ-разряде образца демонстрирует явный сдвиг в сторону обогащения кислородом (SiO₃C, SiO₄ и CO) [23]. Установлено, что по атомному составу окружение Si для исходного образца ПДМС можно описать формулой – SiO₂C₂, в то время как в спектрах модифицированных образцов формулами – SiO₃C и SiO₄. Разложение C1s спектров показывает постепенный переход химического состава от исходного Si–CH₃ к C–O и C=O. Состав Si(–O)₃ и Si(–O)₄ на этой поверхности образцов составляет около 70%, таким образом, модифицированный в плазме ПДМС представляет собой, по-видимому, гибридный материал, включающий поверхностный слой оксидов кремния и частично сшитого ПДМС.

Изучение химической структуры поверхности методом ИК-спектроскопии

Для изучения химической структуры поверхности модифицированных в плазме образцов ПДМС используют также метод ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО) [20, 24]. В указанных работах проводили обработку поверхности в ВЧ-разряде и наблюдали уменьшение количества метильных групп и одновременное значительное увеличение содержания гидроксильных групп. Следует отметить, что информация, которую получают с ис-

пользованием метода ИК МНПВО, не относится только к тонкому поверхностному слою, но отражает усредненную концентрацию в слое толщины образца порядка нескольких микрон. Авторы полагают, что глубина этой области связана с глубиной проникновения инфракрасного излучения в ПДМС. При этом глубина, анализируемая при использовании в экспериментах германиевых отражающих элементов МНПВО, составляет ~0.5–1 мкм. Поэтому метод ИК-спектроскопии МНПВО не является в данном случае в такой же степени информативным, как метод РФЭС. Кроме того, следует заметить, что изменения на указанной глубине ПДМС могут быть связаны, с нашей точки зрения, с воздействием не основных активных компонентов плазмы, а “хвоста” высокоэнергетических электронов, которые всегда присутствуют в качестве активных частиц в ВЧ-разрядах.

Исследование изменения морфологии поверхности ПДМС методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии

Для изучения морфологии модифицированной в плазме поверхности ПДМС используют метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) [5, 10, 21]. Было показано, что воздействие плазмы в зависимости от условий модифицирования может приводить к существенному росту шероховатости поверхности. Например, при обработке образца ПДМС Sylgard 184 толщиной 2.0 мм в ВЧ-разряде (13.56 МГц, 600 Вт) в атмосфере кислорода (15 Па) в течение 5 мин величина средней шероховатости R_a возросла от 2.62 ± 1.64 нм до 39.10 ± 6.81 нм, а значение среднеквадратичной шероховатости R_{ms} увеличилось от 5.42 ± 4.12 нм до 47.30 ± 8.65 нм [21].

Для изучения морфологии модифицированной в плазме поверхности ПДМС используют также метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [10, 20]. В работе [20] было показано,

что первоначально поверхность образцов ПДМС (М3090, 0,4 мм) достаточно гладкая и однородная, а воздействие ВЧ-разряда (13,56 МГц, 50 Вт, 3 мин) в атмосфере кислорода (50 Па) приводит к увеличению шероховатости и возникновению трещин. Авторы полагают, что это связано с хрупкостью тонкого верхнего слоя, образующегося под действием кислородной плазмы и состоящего из SiO_2 . Последующая прививка акриламида закрывает трещины, а верхний слой, возникший за счет полимеризации акриламида, обладает значительно большей шероховатостью, чем исходный и обработанный в плазме образцы.

Использование ПДМС в биологии и медицине

Возможность использования ПДМС в медицине и биологии отмечена во многих обзорных работах, однако, конкретных исследований представлено немного. ПДМС обладает хорошими механическими свойствами для биомедицинских применений, но высокая гидрофобность ограничивает его использование. В работе [20] модифицировали поверхность ПДМС (М3090) с помощью ВЧ-разряда в атмосфере кислорода (50 Вт, 60 Па) и затем проводили прививку акриламида в растворе. Изучали прикрепление и рост клеток фибробластов мыши L929 на исходной и модифицированной поверхностях. Методом оптической микрофотографии было показано, что на исходной поверхности ПДМС способность к прикреплению и росту клеток незначительна, тогда как после модифицирования в плазме и после прививки она существенно возрастает вплоть до образования однородного покрытия. Легкость, с которой можно формовать ПДМС, и доступность разработки микрофлюидных устройств делают этот полимер предпочтительным материалом для многих исследований. Авторы обнаружили, что ПДМС можно использовать в качестве материала для изготовления проточных ячеек для экспериментов с подвижностью, если его поверхность сначала окислить до SiO_x для предотвращения диффузии кислорода.

Одним из важных направлений в медицине является развитие методологии трансплантации клеток пигментного эпителия сетчатки (ПЭС) — это возможное лечение возрастной макулярной дегенерации, представляющей собой повреждение центральной части сетчатки и приводящее к необратимому снижению зрительных функций, в первую очередь, остроты зрения. Поскольку доставка изолированных клеток ПЭС может вызвать серьезные осложнения, необходим подходящий мембранный трансплантат, который мог бы поддерживать неповрежденный функционирующий монослой ПЭС. ПДМС обладает физическими свойствами, необходимыми для использования при трансплантации и применяется в клинической практике. В работе [22] исследовали

использование ПДМС в качестве потенциальной поверхности для роста здоровых монослоев ПЭС. Диски ПДМС (Si303060, Goodfellows) диаметром 3 мм, модифицировали в ВЧ-разряде в атмосфере рабочего газа воздуха (80 Вт, 2 мин, поток газа 12 мл/мин), а затем проводили обработку в ВЧ-плазме аммиака (80 Вт, 2 мин, 1,2 Па). Непосредственно перед использованием для культивирования клеток образцы стерилизовали с помощью УФ-излучения в течение 3 мин. На исходные и модифицированные гидрофильные поверхности ПДМС высевали клетки ПЭС человека. Оценка количества клеток, образование монослоя и цитотоксичность показали существенный рост клеток, достигающий слияния в однородный слой в течение 7 сут. С помощью иммунофлуоресценции было выявлено четкое образование монослоя и показана высокая жизнеспособность клеток на обработанной в плазме поверхности, а также продемонстрирована важнейшая функция клеток ПЭС *in vivo*.

Следует также отметить использование ПДМС в качестве перспективного хладоносителя, разрешенного для применения в медицине — низкомолекулярный полидиметилсилоксан с концевыми триметилсилильными группами. ПДМС разной вязкости и модификаций широко применяют в тканевой инженерии для покрытия скаффолдов природного и синтетического происхождения с целью улучшения адгезии клеток в медицине и фармакологии. ПДМС является также перспективным для потенциального использования в качестве протекторного вещества во время криоконсервации, так как он выдерживает радиационную стерилизацию в дозах до 30 кГр без образования поперечных сшивок и может быть использован для стерилизации аллогraftов [26].

Выводы

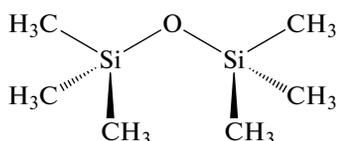
Резюмируя изложенное выше, можно заключить, что обработка ПДМС в низкотемпературной плазме позволяет получить гибридные материалы, включающие органическую основу ПДМС и верхний модифицированный слой, представляющий собой преимущественно оксиды кремния. Такие материалы могут найти широкое применение в медицине и биологии.

ОБРАЗОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА

Гибридные материалы, в составе которых присутствует оксид кремния, могут быть получены с помощью метода плазмохимической полимеризации (PECVD) ряда кремнийорганических соедине-

ний. К таким соединениям относятся, например, диметилсилан, триметилсилан, винилтриметоксисилан, тетраметилсилоксан, этилсилан, гексаметилдисилазан, тетраэтилортосиликат и др. [28–31].

Однако, особый интерес представляет использование в качестве прекурсора гексаметилдисилосана (ГМДСО), химическая структура которого приведена ниже.



При полимеризации этого соединения в плазме в зависимости от условий проведения процесса может быть получен широкий спектр составов, в том числе как структуры, близкие к полидиметилсилоксану, так и близкие к оксиду кремния [6]. Процесс осаждения таких покрытий с высокой адгезией к полимерным, металлическим, тканевым и мембранным подложкам приводит к созданию новых, в том числе гибридных, материалов с широким спектром поверхностно-термодинамических, антикоррозионных, барьерных, механических, оптических и других свойств. Процесс PECVD в плазме является эффективным, экономичным и экологически чистым методом нанесения пленок и покрытий, он открывает широкие возможности для разработки новых материалов с интересными свойствами для применения в биомедицинских, разделительных, оптических, сенсорных и других системах [7, 32, 33].

*Нанесение пленок и покрытий
из гексаметилдисилоксана с использованием
низкотемпературной плазмы*

Для нанесения тонких покрытий из гексаметилдисилоксана (ГМДСО) плазмохимическими методами используют процессы осаждения из плазмы (PECVD), генерированной в электрических разрядах различных типов и различной частоты. В основном, это разряды пониженного давления – высокочастотный разряд (ВЧ, 13.56 МГц) [34–48], разряд постоянного тока (РПТ) [49], разряды средней (кГц) [50, 51] и промышленной частоты (50 Гц) [53], микроволновый разряд (СВЧ, 2.45 ГГц) [53], а также диэлектрический барьерный разряд при атмосферном давлении (БР) [54–57]. В качестве материала подложки, на котором проводится осаждение и который является частью образующегося гибридного материала, используют полиэтилентерефталат, полиэтилен, полиимид Картона, полиамид, поливинилхлорид, полиэфир, амилон, кремний, сталь, алюминий, стекло и др. Процесс PECVD осуществляют, как правило, из смеси паров ГМДСО с газами O_2 и Ar. В зависимости от количества газов в значительной степени зависит

химический состав осаждаемого слоя, который изменяется от полимерного до SiO_x .

Для характеристики образующегося слоя используют комплекс физико-химических методов исследования, в том числе, определение гидрофильности или гидрофобности поверхности методом измерения краевого угла смачивания, методы ИК-спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии для изучения химического состава и строения, методики сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии для исследования морфологии покрытий. Изучают также барьерные свойства образующихся материалов, в том числе газопроницаемость, проницаемость по воде, твердость и другие механические свойства, диэлектрические характеристики. Проводятся исследования по адсорбции и пролиферации клеток и возможности использования такого рода материалов в биологии и медицине.

Исследования показали, что в зависимости от используемой методики PECVD, условий и состава газовой фазы, можно получить покрытия различного состава и свойств.

В работе [46] изучали процесс полимеризации ГМДСО в ВЧ-разряде на золотых электродах в широком интервале условий: давление прекурсора от 50 до 200 Па, мощность разряда от 50 до 150 Вт и время процесса от 300 до 1800 с (с интервалом 300 с). Было установлено, что оптимальными условиями для получения пленки, состав которой наиболее близок к ПДМС, были $W = 150$ Вт и $p = 100$ Па. Полученные в таких условиях пленки характеризовались величиной краевого угла смачивания по воде $\theta_b = 104.5^\circ$, а их ИК-спектры были близки к спектрам ПДМС.

Супергидрофобная пленка с $\theta_b = \sim 158^\circ$ была получена путем полимеризации ГМДСО в ВЧ-разряде (45 Па, 70 Вт, 30 мин) на подложке из оксида алюминия [34]. Исследование ее химического состава методом РФЭС показало присутствие атомов кремния, углерода и кислорода в количестве 14, 21 и 52 ат. %, соответственно, то есть состав, близкий к SiO_x .

В табл. 3 приведены данные по содержанию элементов и предполагаемой формуле полученных из ГМДСО покрытий с использованием ВЧ-разряда [42, 47]. Видно, что при проведении процесса, в котором в качестве газа-носителя используется O_2 , образуются пленки с очень малым содержанием углерода, которые по своему химическому составу близки к SiO_x [42]. По-видимому, это связано с отрывом метильных групп и процессами травления ионами кислорода с последующим окислением и удалением продуктов из зоны плазмы.

Роль кислорода как газовой среды особенно заметна при сравнении с процессом, в котором в качестве газа-носителя использовали азот [47]. В

Таблица 3. Состав пленок, полученных методом PECVD из ГМДСО в смесях с O₂ и N₂ в ВЧ-разряде

Условия PECVD	Содержание элементов, ат. %				Формула	Ссылка
	Si	O	C	N		
13.56 МГц, ГМДСО + O ₂ , 30 Вт, 10 мин, 13 Па	27.49	69.36	3.19	0.40	Близка к SiO _x	[42]
13.56 МГц, ГМДСО + N ₂ , 200 Вт, 10 мин, 0.13 Па	31.4	47.9	19.7	1.0	SiO _{1.5} C _{0.6} N _{0.03}	[47]
13.56 МГц, ГМДСО, 200 Вт, 10 мин, 0.13 Па	18.7	28.5	52.8	–	SiO _{1.5} C _{2.8}	[47]

табл. 3 приведены результаты, полученные в процессе PECVD в парах ГМДСО и в смеси ГМДСО с N₂. При полимеризации паров прекурсора образуется полимер, близкий по составу к ПДМС, тогда как присутствие в плазме ионов азота приводит к удалению метильных групп, однако столь же активного окисления и удаления продуктов, как в случае смеси с O₂, не наблюдается, а азот входит в состав образующегося покрытия.

Осажденные на подложке методом PECVD покрытия являются частью гибридного материала и для изучения их состава с успехом используют метод Фурье-ИК-спектроскопии. Такое исследование состава образующегося покрытия на пленке из поливинилхлорида (90 мкм) в разряде пониженного давления частотой 40 кГц в смеси ГМДСО с O₂ и Ag (в качестве газа-разбавителя) было проведено в [50]. Пленки осаждали при мощности разряда 50 Вт и общем давлении в системе 20 Па, отношение давления O₂ и паров ГМДСО изменяли в пределах от 0.5 до 8, толщина слоя составляла ~100 нм. Состав полученного покрытия определяли методом деконволюции полосы поглощения, характерной для Si–O–Si. Полоса поглощения при 1135 см⁻¹ отвечает связи Si–O–Si в структуре мономера, поглощение при 1063 см⁻¹ относится к аналогичной связи в сшитой структуре, тогда как полоса при 1023 см⁻¹ характерна для оксида кремния. Проведенные расчеты спектров показывают, что количество оксида возрастает с увеличением участвующего в процесса O₂, а при малом содержании кислорода в реакционной смеси образуется покрытие, состав которого близок к ПДМС.

Проведенное нами изучение представленных в литературе данных показывает, что трудно проводить сравнение результатов, полученных разными исследователями, поскольку практически никогда авторами полностью не приводятся условия осаждения покрытий.

Для исследования морфологии поверхности осажденного слоя используют, как правило, метод АСМ. Так как формирование гибридного материала осуществляют на подложках различной природы (органической, например, полиэтилен, полиимид, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат и т.п., и неорганической – сталь, алюминий

кремний, стекло и т.п.), можно ожидать существенно различный характер образующейся поверхности, зависящий, возможно, от морфологии поверхности, на которой проводили осаждение.

Исследования методом АСМ показали, что морфология поверхности осажденных пленок зависит как от состава газовой фазы в процессе PECVD, так и от условий проведения процесса.

Различие в характере поверхности осажденных пленок было отмечено в [53]. В процессе PECVD в СВЧ-разряде (2.46 ГГц, 15 Па) на подложке из полиэтилентерефталата из ГМДСО и смеси ГМДСО + O₂ были синтезированы пленки, которые различались как по морфологии, так и по химическому составу. Гладкой и однородной поверхностью с $R_{ms} = 0.7 \pm 0.1$ нм характеризовалось покрытие, химический состав которого близок к SiO_x. Такое покрытие осаждали из смеси паров прекурсора с кислородом. Пленка, полученная без добавления кислорода, имела состав SiOCH и более грубую и зернистую топографию поверхности с $R_{ms} = 8.7 \pm 0.7$ нм.

В работе [42] осаждение покрытия проводили на пленке полилактида в ВЧ-разряде в атмосфере смеси ГМДСО с Ag или O₂ при мощности 10 и 50 Вт. Исходная пленка полилактида имела достаточно гладкую поверхность, величина R_{ms} составляла 2.99 нм и мало изменялась после осаждения пленки из смеси ГМДСО с Ag при мощности разряда 10 Вт. Следует отметить, что в химический состав осажденной пленки SiO_xC_yH_z входило значительное количество углерода и водорода. Существенные изменения наблюдались при увеличении мощности до 50 Вт – поверхность становилась шероховатой с крупнозернистой текстурой и трещинами, величина R_{ms} возрастала до 37.70 нм. Такая структура могла быть, по-видимому, связана с бомбардировкой ионами Ag во время роста пленки, что может способствовать высокой шероховатости поверхности и большему количеству дефектов – точечных отверстий, пустот и микротрещин. У пленки из смеси O₂/ГМДСО, полученной при мощности разряда 10 Вт, поверхность была гладкой с незначительным количеством случайных выступов, а увеличение мощности до 50 Вт приводило к обра-

зованию химической структуры близкой к SiO_x и гладкой практически бездефектной поверхности.

Морфологию покрытий, осажденных на медной фольге в БР (11.5 кГц, 10 кВ, время 15–75 с) изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и АСМ [56]. Результаты АСМ и СЭМ хорошо согласуются между собой. При осаждении образца в течение 15 с морфология поверхности покрытия по данным СЭМ была регулярной с некоторым количеством зерен агломерата. Увеличение времени осаждения приводило к укрупнению агломератов, которые становились преобладающими при формировании микро-наноструктурированной поверхности с высокой шероховатостью. Средняя шероховатость R_a возростала с увеличением времени осаждения. При увеличении времени осаждения от 15 до 45 с R_a резко возростала от 52.7 до 125.4 нм, что связано, по-видимому, с эволюцией осаждающихся мелких частиц, образовавшихся в газовой фазе, до агломератов размером в несколько сотен нанометров. По мере увеличения времени осаждения до 75 с увеличение шероховатости замедлилось, и величина R_a достиг значения 153.2 нм. Такое покрытие было супергидрофобным, величина θ_w составляла $\sim 168^\circ$.

Изучение морфологии пленок, полученных на подложке из полилактида в ВЧ-разряде из смеси $\text{Ag}/\text{ГМДСО}$, показало, что их поверхность была гладкой и, по-видимому, эпитаксиально повторяла поверхность подложки [42]. Напротив, в пленках, полученных из смеси $\text{O}_2/\text{ГМДСО}$, было много трещин, а также наблюдалось их частичное отслоение. По-видимому, эти процессы связаны с несоответствием между механическими свойствами пленки и подложки и возникающими внутренними напряжениями во время роста и микро-структурирования покрытия. Пленка, полученная из смеси $\text{O}_2/\text{ГМДСО}$ имеет состав близкий к SiO_x и, вероятно, несоответствие между механическими свойствами приводит к разрыву и образованию трещин.

Применение гибридных материалов, полученных в плазме с использованием гексаметилдисилоксана

Как правило, тонкие слои SiO_x , полученные в процессах PECVD в разрядах различной частоты на подложках различной природы, имели толщину в пределах от ~ 30 до ~ 740 нм, но обладали высокими барьерными свойствами.

Изучение свойств гибридных материалов, полученных путем осаждения в процессе PECVD ГМДСО тонких пленок типа SiO_x на основах из поликарбоната, полипропилена и поливинилхлорида показало существенное улучшение их барьерных свойств [39, 50].

Тонкие пленки (~ 100 нм) были нанесены на поликарбонатную (ПК) подложку из смеси $\text{ГМДСО}/\text{O}_2$ в трехступенчатом плазмохимическом процессе при комбинировании СВЧ-разряда с поверхностной волной (2.45 ГГц) с дополнительным ВЧ смещением (13.56 МГц) [39]. Изучали барьерные свойства такого материала по отношению к проникновению кислорода в зависимости от условий получения слоя SiO_x . Было установлено, что коэффициент улучшения барьерных свойств (препятствие проникновению кислорода) увеличивался от ~ 30 для исходного ПК до 337 для материала с оптимальным покрытием. На основании полученных результатов авторы предлагают использовать такого рода материалы для применения в упаковке пищевых продуктов.

В работе [50] изучали барьерные свойства покрытий из SiO_x , нанесенных методом PECVD в разряде частотой 40 кГц из смесей $\text{ГМДСО}/\text{O}_2$ на подложки из полипропилена и поливинилхлорида. Исследовали миграцию пластификатора диэтилгексилфталата из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами. Было установлено, что при оптимальных условиях осаждения слоя SiO_x (~ 100 нм, 50 Вт, $\text{ГМДСО}/\text{O}_2 = 1/4$) полученные ГД материалы эффективно блокировали 71.2% пластификатора.

Осажденные пленки характеризуются высокой адгезией к поверхности субстрата. Например, для пленок, полученных в ВЧ-разряде на подложке из нержавеющей стали 316LSS, критическая нагрузка, необходимая для ее полного расслаивания составляла 28.5–29.6 Н [47]. Пленки имели гладкую поверхность без точечных отверстий, высокую коррозионную стойкость и хорошую биосовместимость. Для исследования биосовместимости была использована линия клеток остеосаркомы человека (MG-63) и показано, что покрытие типа SiO_x является перспективным кандидатом в качестве пермиссивного поверхностного слоя на стали 316LSS для биомедицинского применения.

В работе [55] были проведены исследования устойчивости пленок типа SiO_x , полученных в плазме из ГМДСО, к многократному кипячению для использования в качестве покрытий хирургических инструментов. Покрытия на медных подложках были получены в БР атмосферного давления (20.5 кГц) из смеси ГМДСО с O_2 и Ag . Методами РФЭС и Фурье-ИК-спектроскопии было показано, что покрытия, полученные в оптимальных условиях, по химическому составу близки к SiO_x . Исследования показали, что в процессе первого цикла (кипячение/охлаждение), часть верхнего олигомерного слоя быстро удаляется. Остальная пленка стабильна даже после четырех циклов кипячения/охлаждения — не происходит ни изменения состава, ни изменения морфологии по

сравнению с образцом после первого цикла воздействия.

Была изучена возможность получения газоразделительных мембран методом PECVD из ГМДСО в ВЧ-разряде с емкостным зажиганием [43]. В качестве подложек были выбраны ультрафильтрационная мембрана из ацетата целлюлозы и микрофильтрационная мембрана из полиамида. Оптимальная толщина покрытия из ГМДСО составляла 500 нм, а химическая структура близка к SiO_x . Морфология полученной после осаждения покрытия поверхности в значительной степени зависела от морфологии исходной мембраны. В случае полиамида она была более гладкой, а поры закрыты полусферическими образованиями. Газопроницаемость полученных мембран была достаточно высокой, а селективность в лучшем случае (ГМДСО на полиамиде, 10 Па, 60 Вт) достигала 3.8 по паре He/N_2 .

Данные, полученные при изучении адсорбции воды пленками, синтезированными из ГМДСО в плазме, показали возможность их использования для создания датчиков влажности [27, 51, 52]. В работе [27] были исследованы датчики резистивного типа на основе тонких слоев ГМДСО на относительную влажность (ОВ). Слой ГМДСО осаждали в процессе PECVD при следующих условиях: частота 19 кГц, мощность 6–16 Вт, давление 40 Па, толщина пленки изменялась от 150 до 740 нм. Рабочий слой наносили на стеклянную подложку с гребенчатыми алюминиевыми электродами (встречно-штыревая структура). Осажденные пленки демонстрировали отклик на ОВ в диапазоне от 30 до 95% с низким гистерезисом, хорошей воспроизводимостью и стабильностью при длительном использовании. Пленки большей толщины демонстрировали значительное снижение чувствительности к влажности. Увеличение адсорбционных характеристик слоев ГМДСО, полученных в плазме, по отношению к молекулам воды, наблюдали при полимеризации паров прекурсора с добавлением аммиака. Это привело к лучшей производительности датчиков влажности [51].

Выводы

Приведенные данные показывают широкие возможности использования гибридных материалов, полученных с помощью метода PECVD на основе гексаметилдисилоксана. В значительной степени такие материалы обладают свойствами, близкими к модифицированному в плазме полидиметилдисилоксану. Однако в случае ГМДСО существует возможность осаждения покрытий состава SiO_x с хорошей адгезией, высокими механическими, барьерными и газоселективными свойствами на различных подложках, что значительно расширяет области их использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании вышеизложенного можно заключить, что кремнийорганические соединения могут быть с успехом использованы для получения на их основе гибридных материалов, верхний слой которых по своему химическому составу близок к SiO_x . Такие материалы можно получить с помощью двух видов процессов в низкотемпературной плазме – модифицирования кремнийсодержащих полимеров, например, ПДМС, и PECVD кремнийорганических прекурсоров, например, ГМДСО, в кислородсодержащей плазме. Особенности плазмохимических процессов дают возможность создания верхнего слоя гибридного материала необходимой толщины с высокими адгезионными и хорошими барьерными свойствами. Полученные гибридные материалы могут найти широкое применение в биологии и медицине.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны академику РАН А.М. Музафарову за идею написания данной работы.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ номер темы FFSM-2021-0006 и гранта РФФИ (№ 20-08-00655).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Faustini M., Nicole L., Ruiz-Hitzky E., Sanchez C. // Adv. Funct. Mater. 2018, V. 28. № 27. 1704158.
2. De Freitas A.S.M., Maciel C.C., Rodrigues J.S., Ribeiro R.P., Delgado-Silva A.O., Rangel E.C. // Vacuum. 2021. V. 194. 110556.
3. Гильман А.Б. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. P. 20. [Gilman A. // High Energy Chem. 2003. V. 37. № 1. P. 17.]
4. Wang G., Li A., Zhao W., Xu Z., Ma Y., Zhang F., Zhang Y., Zhou J., He Q. // Adv. Mater. Interf. 2021. V. 8. № 1. 2001460.
5. Biomaterials Surface Science / Eds. by Taubert A., Mano J.F., Rodriguez-Cabello J.C. // Guney A., Kara F., Ozgen O., Aksoy E.A., Hasirci V., Hasirci N. Ch.5. Surface Modification of Polymeric Biomaterials: 2013, Wiley-VCH. 581 p.
6. Mercuri L.G. // Brit. J. Oral Maxillofacial Surg. 2013. V. 51. P. 584.
7. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 2013 / Ed. by Mark H.S. // Mera G., Ionescu E. Silicon-containing preceramic polymers. P. 1–33, John Wiley & Sons. Inc. 12344 p.
8. Ibrahim J. Al-Bataineh S.A., Michelmoro A., Whittle J.J.D. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2021. V. 41. № 1. P. 47.
9. Mandracci P., Ceruti P., Ricciardi C., Mussano F., Carossa S. // Chem. Vap. Depos. 2010. V. 6. P. 29.
10. Amerian M., Amerian Mah., Sameti M., Seyedjafari E. // J. Biomed. Mater. Res. 2019. V. 107A. P. 2806.

11. Jofre-Reche J.A., Pulpytel J., Fakhouri H., Arefi-Khonsari F., Martin-Martinez J.M. // Plasma Proc. Polym. 2016. V. 13. P. 459.
12. Wang Z., Luo Y., Zheng F., Zhang N., Yin C., Li J., He C., Peng X., Huang Z., Fang P. // Surf. Interf. Anal. 2018. V. 50. № 8. P. 819.
13. Zambov L., Shamamian V., Weidner K., Loboda M. // Chem. Vapor Depos. 2011. V.17. P. 253.
14. Wrobel A.M., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Uznanski P., Glebocki B. // Chem.Vapor Depos. 2013. V. 19. P. 1.
15. Wrobel A.M., Uznanski P., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Glebocki B., Bryszewska E. // Chem.Vapor Depos. 2015. V. 21. P. 88.
16. Supiot P., Vivien C., Blary K., Rouessac V. // Chem. Vapor Depos. 2011. V. 17. P. 321.
17. Supiot P., Vivien C., Granier A., Bousquet A., Mackova A., Escaich D., Clergereaux R., Raynaud P., Stryhal Z., Pavlik J. // Plasma Proc. Polym. 2006. V. 3. P. 100.
18. Topka K.C., Diallo B., Samelot D., Laloo R., Sadowski D., Genevois C., Sauvage T., Senocq F., Vergnes H., Turq V., Pellerin N., Caussat B., Vahlas C. // Surf. Coat. Techn. 2021. V. 407. 126762.
19. Lycans R.M., Higgins C.B., Tanner M.S., Blough E.R., Day B.S. // Colloid. Surf. B: Biointerfaces. 2014. V. 116. P. 687.
20. Parvin A., Mirzadeh H., Khorasani M.T. // Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. № 4. P. 2343.
21. Kaczorowski W., Szymanski W., Batory D., Niedzielski P. // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 132. № 11. 41635.
22. Krishna Y., Sheridan C.M., Kent D.L., Grierson I., Williams R.L. // J. Biomed. Mater. Res. 2007. V. 80 A. № 3. P. 669.
23. Aerts S., Vanhulsel A., Buekenhoudt A., Weyten H., Kuypers S., Chen H., Bryjak M., Gevers L.E.M., Vankelecom I.F.J., Jacobs P.A. // J. Membr. Sci. 2006. V. 275. P. 212.
24. Chen I.-J., Lindner E. // Langmuir. 2007. V. 23. № 6. P. 3118.
25. Jofre-Reche J.A., Pulpytel J., Fakhouri H., Arefi-Khonsari F., Martin-Martinez J.M. // Plasma Proc. Polym. 2016. V. 13. № 4. P. 459.
26. Лаук-Дубицкий С.Е., Астрелина Т.А., Брумберг В.А., Федюнин А.А., Камышников О.Ю., Вострухин С.В., Гордеев А.В., Паклина О.В., Кобзева И.В., Никитина В.А., Сучкова Ю.Б., Усупжанова Д.Ю., Брунчуков В.А., Карасева Т.В., Бушманов А.Ю., Самойлов А.С. // Саратовский научно-медиц. журн. 2016. Т. 12. № 4. С. 662.
27. Múgica-Vidal R., Mercadal-Guillén J., Alba-Elías F., Sainz-García E. // Plasma Proc. Polym. 2021. V. 18. № 9. 2100046.
28. Wrobel A.M., Uznanski P., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Glebocki B., Bryszewska E. // Chem. Vapor Depos. 2015. V. 21. P. 88.
29. Wrobel A.M., Uznanski P., Walkiewicz-Pietrzykowska A. // Chem. Vapor Depos. 2015. V. 21. P. 307.
30. Wrobel A.M., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Uznanski P., Glebocki B. // Chem. Vapor Depos. 2013. V. 19. P. 1.
31. Supiot P., Vivien C., Blary K., Rouessac V. // Chem. Vapor Depos. 2011. V. 17. P. 321.
32. De Freitas A.S.M., Maciel C.C., Rodrigues J.S., Ribeiro R.P., Delgado-Silva A.O., Rangel E.C. // Vacuum. 2021. V. 194. 110556.
33. Ibrahim J., Al-Bataineh S.A., Michelmor A., Whittle J.D. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2021. V. 41. № 1. P. 47.
34. Mobarakeh L.F., Jafari R., Farzaneh M. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 284. P. 459.
35. Wróbel A.M., Wickramanayaka S., Kitamura K., Nakanishi Y., Hatanaka Y. // Chem. Vapor Depos. 2000. V. 6. № 6. P. 315.
36. Sifuentes-Nieves I., Hernández-Hernández E., Neira-Velázquez G., Morales-Sánchez E., Mendez-Montealvo G., Velázquez G. // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 124. P. 651.
37. Wang Y., Zhang J., Shen X. // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 96. P. 498.
38. Gosar Ž., Kovač J., Mozetič M., Primc G., Vesel A., Zaplotnik R. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2020. V. 40. № 1. P. 25.
39. Shafaei S., Yang L., Rudolph M., Awakowicz P. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2020. V. 40. P. 607.
40. Supiot P., Vivien C., Granier A., Bousquet A., Mackova A., Escaich D., Clergereaux R., Raynaud P., Stryhal Z., Pavlik J. // Plasma Proc. Polym. 2006. V. 3. P. 100.
41. Hegemann D., Bülbül E., Hanselmann B., Schütz U., Amberg M., Gaiser S. // Plasma Proc. Polym. 2020. V. 18. № 2. 2000176.
42. Chaiwong C., Rachtanapun P., Sarapirom S., Boonyawan D. // Surf. Coat. Techn. 2013. V. 229. P. 12.
43. Li K., Meichsner J. // Surf. Coat. Techn. 1999. V. 116–119. P. 841.
44. Liao W.-B., Chang Y.-C., Lin Y.-A., Chen H.-L., Chen H.-P., Wei H.-S., Kuo C.-C. // Thin Solid Films. 2018. V. 660. P. 678.
45. Lee S.H., Lee D.C. // Thin Solid Films. 1998. V. 325. P. 83.
46. Kurosawa S., Choi B.-G., Park J.-W., Aizawa H., Shim K.-B., Yamamoto K. // Thin Solid Films. 2006. V. 506–507. P. 176.
47. Lou B.-S., Wang S.-B., Hung S.-B., Wang C.-J., Lee J.-W. // Thin Solid Films. 2018. V. 660. P. 637.
48. Mu H., Wang X., Li Z., Xie Y., Gao Y., Liu H. // Vacuum. 2019. V. 165. P. 7.
49. Van Ooij W.I., Eufinger S., Guo S. // Plasma Chem. Plasma Proc. 1997. V. 17. № 2. P. 123.
50. Fei F., Qiang C., Zhongwei L., Fuping L., Solodovnyk A. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2012. V. 32. P. 755.
51. Guermat N., Bellel A., Sahli S., Segui Y., Raynaud P. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 4455.
52. Tsankov D., Radev E., Hinrichs K., Rfseler A., Korte E.-H. // Thin Solid Films. 2005. V. 476. P. 174.
53. Jaritz M., Alizadeh P., Wilski S., Kleines L., Dahlmann R. // Plasma Proc. Polym. 2021. V. 18. № 8. 2100018.
54. Malekzad H., Galligani T., Barletta F., Gherardi M., Colombo V., Duday D. // Plasma Proc. Polym. 2021. V. 18. № 2. 2000044.
55. Mohammadi H.R., Taghvaei H., Rabiee A. // Plasma Proc. Polym. 2021. V. 18. № 2. 2000209.
56. Trinh Q.H., Nguyen D.B., Hossain M.M., Mok Y.S. // Surf. Coat. Techn. 2019. V. 361. P. 377.
57. Asadollahi S., Profili J., Farzaneh M., Stafford L. // Thin Solid Film., 2020, V. 714. 138369.

УДК 536.421

ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОЛОВЯННЫХ И ИНДИЙ-ОЛОВЯННЫХ НАНОПРОВОЛОКАХ, ОБРАЗОВАННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В СВЕРХТЕКУЧЕМ ГЕЛИИ

© 2022 г. А. В. Карабулин^{a, d, *}, В. И. Матюшенко^b, И. И. Ходос^c^aИнститут проблем химической физики РАН, просп. Акад. Семенова, 1,
Черноголовка, Московской обл., 142432 Россия^bФилиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН в г. Черноголовке,
просп. Акад. Семенова, 1/10, Черноголовка, Московской обл., 142432 Россия^cИнститут проблем технологии и микроэлектроники РАН, просп. Акад. Осипяна, 6,
Черноголовка, Московской обл., 142432 Россия^dОбъединенный институт высоких температур РАН, Ижорская улица, 13/2, Москва, 125412 Россия

*E-mail: avkarabulin@gmail.com

Поступила в редакцию 28.05.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 17.07.2022 г.

Лазерной абляцией в сверхтекучем гелии были синтезированы нанопроволоки диаметром менее 10 нм из олова и сплава индий-олово ($\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$). С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовались морфология, структура и возможность окисления нанопроволок под воздействием сфокусированного электронного пучка. Показано, что оловянные нанопроволоки претерпевали только структурные изменения, трансформируясь из аморфного в поликристаллическое состояние. Нанопроволоки $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ окислялись, взаимодействуя с остаточным кислородом в камере электронного микроскопа. Учитывая отсутствие окисления олова под действием электронного пучка, состав образующегося монокристаллического оксида можно выразить формулой $(\text{In}_{90}\text{Sn}_{10})_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: металлические нанопроволоки, фазовые переходы, лазерная абляция

DOI: 10.31857/S0023119322060080

ВВЕДЕНИЕ

Метод лазерной абляции погруженной в сверхтекучий гелий (He II) мишени, впервые предложенный в [1], был реализован на практике в наших работах для получения нанопроволок диаметром 2–10 нм из более чем двух десятков различных металлов и сплавов [2–5]. Диаметр получаемых данным методом нанопроволок не зависит от условий эксперимента, а целиком определяется термодинамическими свойствами аблируемого металла. Тем не менее, указанный диапазон размеров счастливым образом лежит в области, в которой можно ожидать повышенную химическую активность нанопроволок [6]. Действительно, нами было показано [7], что под действием высокоэнергетичного сфокусированного пучка электронов с энергией 200 кэВ в высоковакуумной камере электронного микроскопа JEM-2100 в течение нескольких минут происходит окисление индиевых

нанопроволок с образованием монокристаллического оксида In_2O_3 .

Анализ литературы показывает, что наибольшее внимание приковано в настоящий момент не к оксиду индия, а к оксиду индий-олово. Оксид индий-олово является ключевым компонентом производства LCD и OLED матриц экранов мобильных устройств и телевизоров [8, 9], используется в оптике для производства жидких линз [10], в солнечной энергетике [11], а также в качестве газоанализаторов [12]. Обычно оксид индий-свинец используется в форме пленок, однако, из-за ограниченность мировых запасов индия в настоящее время активно ищутся альтернативные варианты его использования, в частности, в виде наночастиц [13] или нанопроволок [14]. Последний вариант удобен тем, что позволяет создать проводящую поверхность, состоящую из пересекающихся проволок, которые можно включать в электрические цепи.

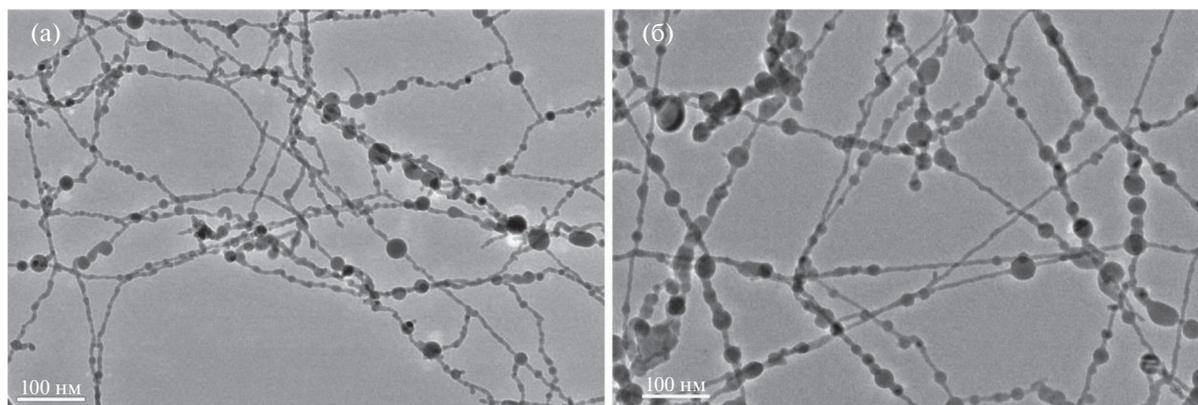


Рис. 1. Морфология структур, получаемых при абляции погруженной в сверхтекучий гелий металлической мишени: (а) олово, (б) сплав $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) широко используется в исследованиях наноматериалов [15, 16] для *in situ* исследования фазовых переходов [17–22]. Однако в перечисленных работах фазовые переходы происходят без изменения химического состава, в отличие от работы [7], в которой показано, что под действием пучка ускоренных электронов проходит химическая реакция окисления нанопроволок из индия.

Целью данной работы являлось исследование методом ПЭМ способности к окислению Sn и InSn нанопроволок, полученных лазерной абляцией соответствующих мишеней в сверхтекучем гелии.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез нанопроволок проводился в оптическом заливном гелиевом криостате. Охлаждение жидкого гелия осуществлялось откачкой его паров связкой форвакуумного и бустерного насосов, что позволяло охлаждать сверхтекучий гелий до температуры $T \approx 1.2$ К. Для ввода паров металла в объем сверхтекучего гелия использовалась импульсная лазерная абляция (ИЛА). Наличие в криостате сапфировых окон позволяло проводить абляцию мишени непосредственно в объеме жидкости. Параметры используемого лазера: длина волны $\lambda = 1064$ нм, длительность импульса $\tau_p = 0.6$ нс, энергия в импульсе $E_p = 0.1$ мДж, частота повторений – 4 кГц. Во время эксперимента выполнялось непрерывное сканирование луча по поверхности мишени с помощью моторизованной подвижки, скорость перемещения составляла порядка 1 мм/с. Ввиду сверхнизких температур проведения эксперимента ($T < 1.5$ К) и отсутствия химических реагентов, получаемые образцы не загрязняются никакими посторонними примесями, и их чистота определяется только чистотой исходного материала мишени. Мишень

из сплава $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ (твердый раствор) была получена сплавлением чистых (чистота 99.99) индия и олова в лабораторной вакуумной печи. Элементный анализ сплава проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Перед началом эксперимента верхний слой поверхности мишени удалялся механическим образом. Образующиеся в объеме сверхтекучего гелия нанопроволоки под действием силы тяжести оседали на дно ячейки, на котором располагались обычно используемые в просвечивающей электронной микроскопии сеточки диаметром 3 мм, покрытые перфорированной углеродной пленкой, диаметр отверстий в которой был 2 мкм. Образовавшиеся сетки нанопроволок изучались в ПЭМ JEM-2100 при давлении 10^{-6} мбар и ускоряющем напряжении 200 кВ. Облучение нанопроволок выполнялось сфокусированным электронным пучком в несколько этапов, длительностью несколько минут каждый, в перерывах между которыми исследовалась структура нанопроволок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рисунок 1 демонстрирует типичный вид получаемых сетчатых структур Sn и InSn. Видно, что помимо нанопроволок диаметром 6–8 нм, сетки содержат сферы диаметром от 10 до 200 нм.

Начальное состояние Sn нанопроволок – аморфное (рис. 2а), вследствие чего в центральной части электронограммы видно интенсивное гало (рис. 3а). Часть сфер – кристаллические, поэтому на электронограмме присутствует множество точечных отражений (рис. 3а). При облучении сфокусированным пучком электронов в каждой нанопроволоке возникает ряд центров кристаллизации, возникшие кристаллиты постепенно разрастаются (рис. 2б), и в итоге каждая нанопроволока в интенсивно облученной области становится поликристаллической (рис. 2в), и яркое свечение гало

в центре электронограммы практически исчезает (рис. 3б).

Примечательно, что после облучения Sn наносеток диаметр и расположение дифракционных колец на электронограммах сохраняются неизменными: вновь возникшие после облучения дифракционные точки располагаются на тех же самых дифракционных кольцах, что и отражения от кристаллических сфер, образовавшихся еще в He II. Таким образом, новая кристаллическая фаза не образуется, следовательно, не происходит и окисление нанопроволок под действием электронного пучка, наблюдавшееся при облучении In нанопроволок [7].

Как показывают рис. 4а и 4в, полученные $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ нанопроволоки образованы кристаллическими кластерами размером не более 1–2 нм. Об отсутствии аморфной составляющей свидетельствует отсутствие гало на электронограмме рис. 4в. В отличие от Sn нанопроволок $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ нанопроволоки подвержены влиянию электронного пучка. При облучении сфокусированным электронным пучком происходит увеличение размеров кристаллических кластеров. Видно, как кристаллический участок размером около 10 нм растет и распространяется по нанопроволоке. Кроме того, в левой части нанопроволоки видно появление новой кристаллической области, расположенной по всему сечению нанопроволоки (рис. 4б). В результате нанопроволоки становятся состоящими из нескольких рекристаллизованных областей либо монокристаллическими. Довольно часто область сетки, включающая узел сетки и прилегающие к ней нанопроволоки, становится монокристаллической (рис. 5). При этом, в отличие от индия, для начала рекристаллизации проволоочек требуется более длительное облучение (3–4 дозы по 5 мин).

Нужно отметить, что в чисто индиевых нанопроволоках процесс кристаллизации происходит путем распространения фронта по всему поперечному сечению нанопроволоки вдоль оси нанопроволоки.

В табл. 1 приведены рассчитанные межплоскостные расстояния в облученных электронным пучком наноструктурах InSn и табличные значения межплоскостных расстояний в In и кубическом и ромбоэдрическом оксидах In_2O_3 [23]. В [7] было показано, что получаемые индиевые нанопроволоки имеют кубическую гранецентрированную решетку (ГЦК), а монокристаллы оксида индия – кубическую структуру.

Анализ электронограмм показывает, что положение дифракционных колец необлученных $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ образцов близко к положению дифракционных колец чистого индия, но есть небольшие отклонения разного знака от линий In, что может свидетельствовать о некоторых различиях в их кристаллических решетках, по-видимому,

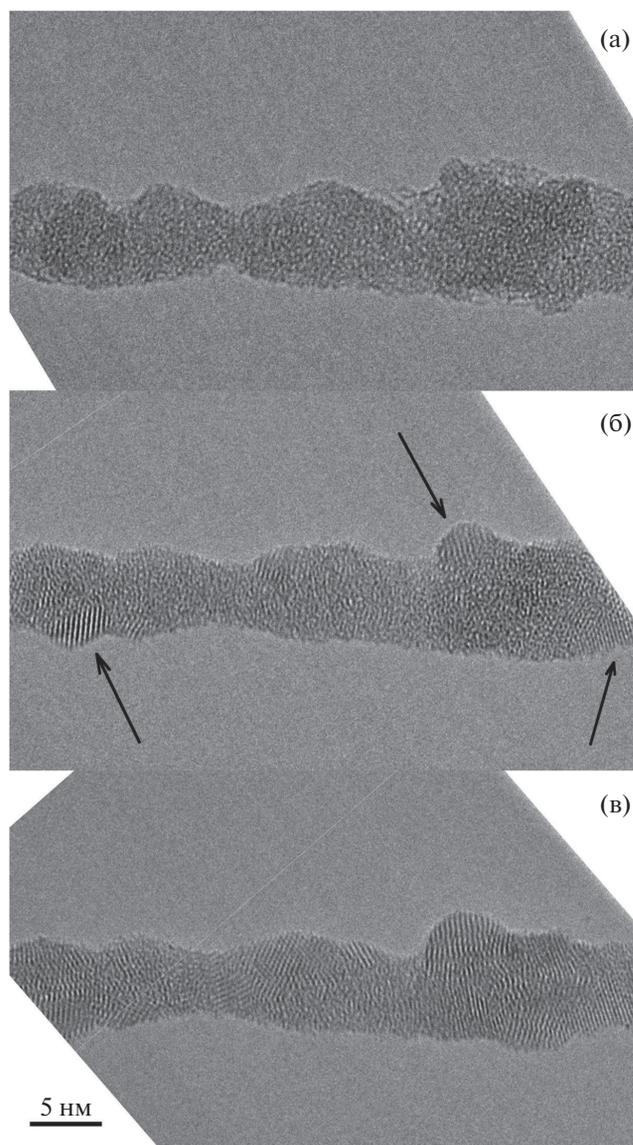


Рис. 2. (а–в) Последовательные стадии кристаллизации оловянной нанопроволоки под действием электронного пучка. Стрелками отмечены “зародыши” кристаллизации.

вызванных легированием индия оловом. Отметим отсутствие дополнительных дифракционных колец олова или какой-либо фазы InSn . Это свидетельствует о том, что полученные лазерной абляцией структуры представляют собой твердый раствор олова в индии. Вывод об образовании твердого раствора при введении олова в индий и отсутствии образования в этом сплаве новой фазы сделан также в работе [24].

В облученном InSn расположение линий существенно отличается от необлученного InSn (рис. 4г): в центральной области электронограмм появляются кольца, соответствующие большим межплоскостным расстояниям d ($d = 0.51$ и $d =$

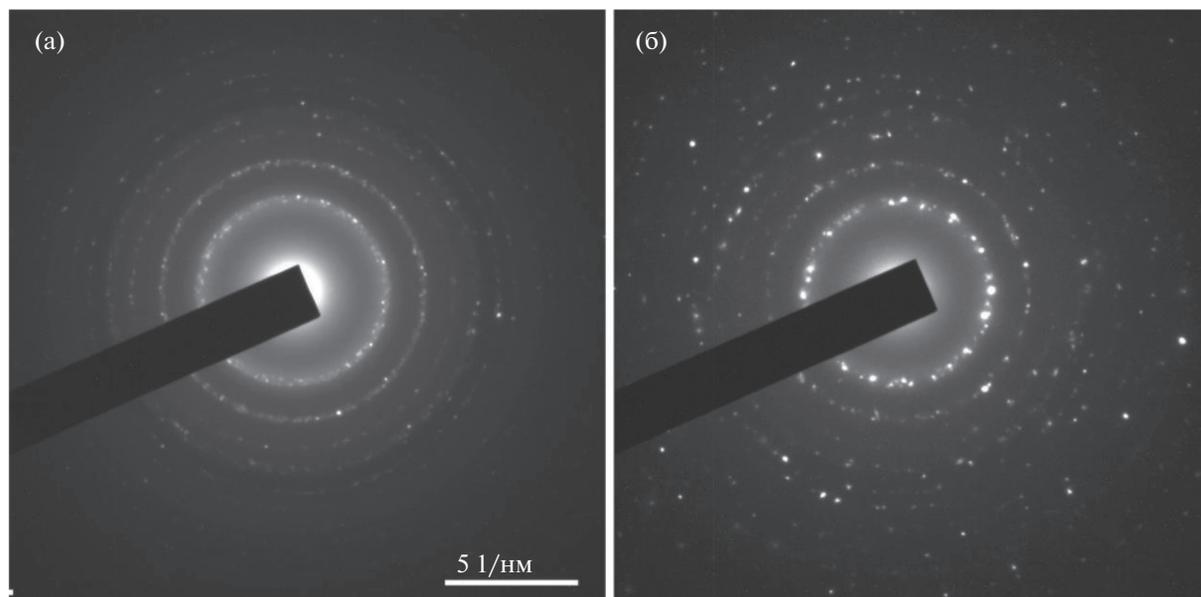


Рис. 3. Электронограммы оловянных образцов до (а) и после (б) облучения электронным пучком.

= 0.41 нм), которые отсутствуют в необлученных In и InSn структурах. Согласно [23] линия $d = 0.41$ нм выявлена рентгенографически как в ромбоэдрическом In_2O_3 , так и в кубическом. Линия $d = 0.51$ нм (очень слабая) характерна лишь для кубического In_2O_3 . Кроме того, кубический In_2O_3 дополнительно отличается от ромбоэдрического In_2O_3 наличием линий $d = 0.072$, $d = 0.32$ нм, нами не зафиксированных, однако эти линии, согласно [23], очень слабые и могут не выявляться на электронограммах. Таким образом, положение дифракционных колец облученного InSn хорошо соответствуют оксиду In_2O_3 , причем следует отдать предпочтение кубическому In_2O_3 , т.к. выявлена отвечающая лишь этому оксиду линия $d = 0.51$ нм. От-

метим, что межплоскостные расстояния в этих двух модификациях различаются практически лишь в пределах экспериментальных погрешностей их определения. Так, в облученном InSn наиболее интенсивному кольцу соответствует межплоскостное расстояние 0.29 нм, а в оксидах In_2O_3 с кубической и ромбоэдрической решетками – практически совпадающие с ними в пределах погрешности измерения линии соответственно 0.292 и 2.88 нм. Следует также учитывать наличие в наших образцах 10% олова, которое должно влиять на кристаллическую решетку In в случае образования твердого раствора InSn. В пользу образования такого твердого раствора в результате облучения свидетельствует однофазность полу-

Таблица 1. Рассчитанные межплоскостные расстояния в облученных наноструктурах InSn и литературные данные о значениях межплоскостных расстояний в In и кубическом и ромбоэдрическом оксидах In_2O_3

InSn облученный (InSn–O)	In_2O_3				In	
	кубическая решетка		ромбоэдрическая решетка		ГЦК решетка	
d эксп.	d табл.	I	d табл.	I	d табл.	d эксп.
	0.7156	2.5				
0.514	0.506	1.06				
0.416	0.4132	30	0.3975	196		
	0.3202	4.5				
0.29	0.2921	1000	0.2883	1000	0.272	0.274
2.73	0.2705	104	0.2744	15	0.236	0.231
2.54	0.2530	281	0.2428	43	0.167	0.166
0.247	0.2385	60	0.2386	45	0.142	0.143

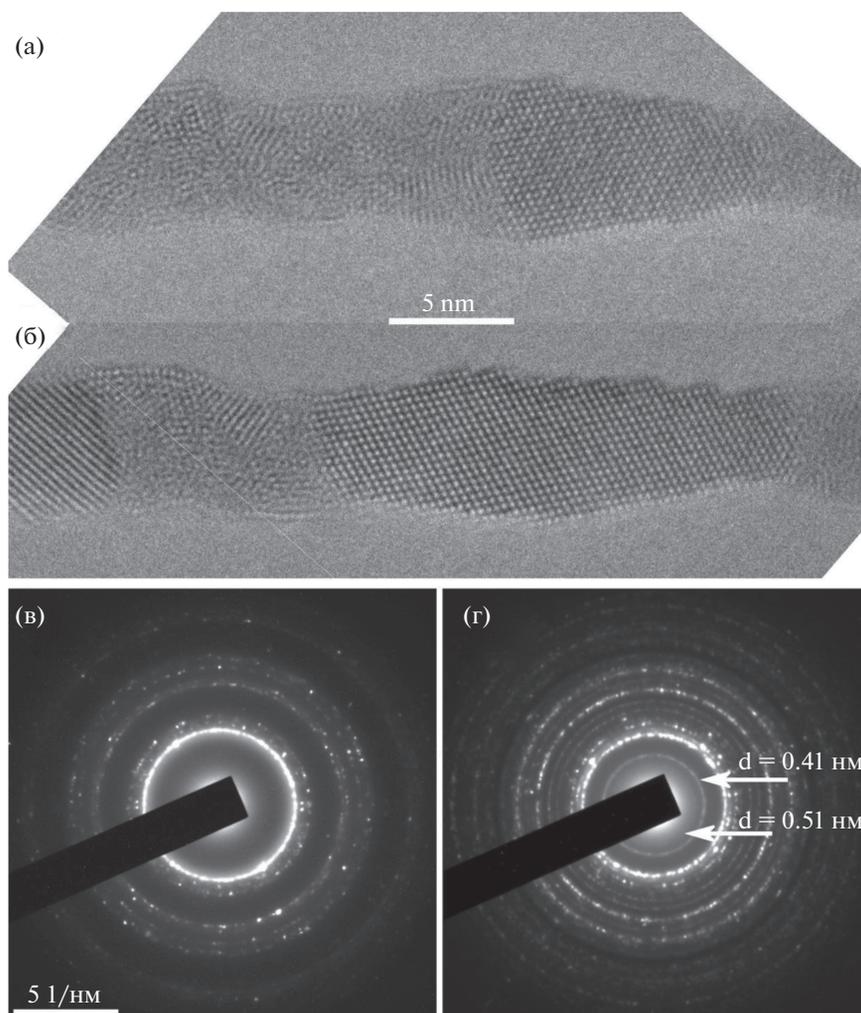


Рис. 4. (а, б) Рост кристаллической области вдоль оси $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ нанопроволоки под действием электронного пучка. Электронограммы образцов, полученных лазерной абляцией сплава $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$, до (в) и после (г) облучения электронным пучком.

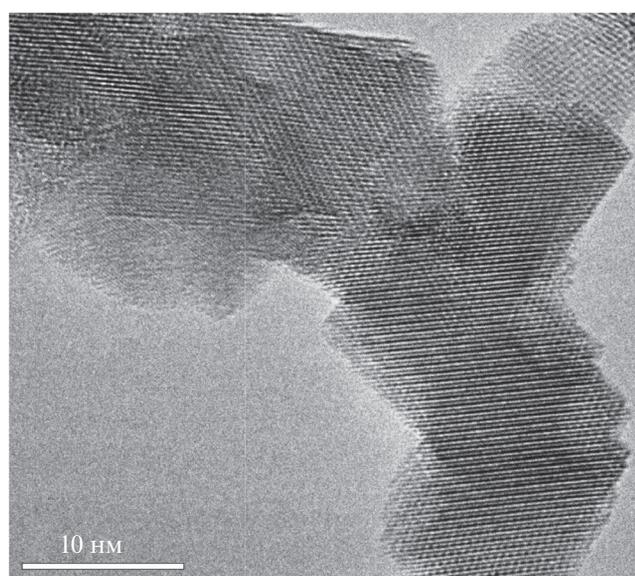


Рис. 5. Образование монокристаллической области, состоящей из нескольких структурных элементов.

ченных образцов. С этим можно связать некоторые различия в измеренных величинах межплоскостных расстояний в чистом In_2O_3 и облученных образцах $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$. Эти различия можно считать несущественными с точки зрения вывода об окислении образцов $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ под действием электронного пучка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лазерной абляцией Sn and $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ мишеней в сверхтекучем гелии получены сетки Sn and InSn нанопроволок, образованные одномерными участками с поперечным диаметром 6–8 нм и сферами большего диаметра (10–200 нм). Изначально нанопроволоки и большая часть оловянных сфер – аморфные; нанопроволоки из $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ сплава состоят из нанокристаллических кластеров размером не более нескольких нанометров.

Под воздействием сфокусированного электронного пучка происходит изменение структуры как оловянных, так и индий–оловянных нанопроволок. При этом оловянные нанопроволоки и сферы претерпевают только структурные изменения, трансформируясь в поликристаллические на протяжении между узлами сетки. Их кристаллическая структура соответствует решетке олова, которую имеет часть кристаллических сфер до облучения.

Мелкокристаллическая структура сплава InSn также изменяется под действием электронного пучка. В отличие от Sn нанопроволок InSn нанопроволоки окисляются, взаимодействуя с остаточным кислородом в камере электронного микроскопа. В результате вся нанопроволока становится состоящей всего лишь из нескольких кристаллов или же превращается в монокристалл. Кристаллическая решетка рекристаллизованных InSn нанопроволок удовлетворительно соответствует решетке оксида In_2O_3 , хотя имеются и различия в межплоскостных расстояниях, составляющие 5–8%. Такое различие логично связать с влиянием на кристаллическую структуру сплава наличия в нем 10% олова. Учитывая отсутствие окисления олова под действием электронного пучка, состав образующегося оксида можно выразить формулой $(\text{In}_{90}\text{Sn}_{10})_2\text{O}_3$.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по темам Государственного задания: № государственной регистрации №АААА-А19-119071190040-5, №122040500073-4, № 075003552100.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центр коллективного пользования Научного центра РАН в г. Черноголовка за предоставленную возможность выполнения исследований на электронном микроскопе JEM-2100.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gordon E.B., Nishida R., Nomura R., Okuda Y. // JETP Lett. (2007). V. 85. № 11. P. 581–584.
- Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Sizov V.D., Khodos I.I. // J. Exp. Theor. Phys. (2011). V. 112. № 6. P. 1061–1070.
- Gordon E.B., Karabulin A.V., Morozov A.A., Matyushenko V.I., Sizov V.D., Khodos I.I. // J. Phys. Chem. Lett. (2014). V. 5. № 7. P. 1072–1076.
- Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Khodos I.I. // J. Phys. Chem. A. (2015). V. 119. № 11. P. 2490–2501.
- Gordon E.B., Karabulin A.B., Matyushenko V.I., Stepanov M.E., Khodos I.I. // High Energy Chem. (2020). V. 54. № 3. P. 6.
- Cárdenas-Lizana F., Keane M.A. // J. Mater. Sci. (2013). V. 48. № 2. P. 543–564.
- Karabulin A., Matyushenko V., Khodos I., Nikolaichik V., Stepanov M. // Mater. Lett. (2020). V. 260. P. 126946.
- Betz U., Kharrazi Olsson M., Marthy J., Escolá M.F., Atamny F. // Surf. Coat. Technol. (2006). V. 200. № 20–21. P. 5751–5759.
- Park M., Chon B.H., Kim H.S., Jeoung S.C., Kim D., Lee J.-I., Chu H.Y., Kim H.R. // Opt. Lasers Eng. (2006). V. 44. № 2. P. 138–146.
- Hsu C.J., Agrahari K., Selvaraj P., Chiang W.F., Huang C.Y., Manohar R., Huang C.Y. // Opt. Laser Technol. (2019). V. 119. P. 105603.
- Georgieva V., Ristov M. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. (2002). V. 73. № 1. P. 67–73.
- Soulantica K., Erades L., Sauvan M., Senocq F., Maisonnat A., Chaudret B. // Adv. Funct. Mater. (2003). № 7. P. 5.
- Yarema M., Pichler S., Kriegner D., Stangl J., Yarema O., Kirchschrager R., Tollabimazraehno S., Humer M., Häringer D., Kohl M., Chen G., Heiss W. // ACS Nano. (2012). V. 6. № 5. P. 4113–4121.
- Ye S., Rathmell A.R., Chen Z., Stewart I.E., Wiley B.J. // Adv. Mater. (2014). V. 26. № 39. P. 6670–6687.
- Wang Z.L. // Adv. Mater. (2003). V. 15. № 18. P. 1497–1514.
- Taheri M.L., Stach E.A., Arslan I., Crozier P.A., Kabius B.C., LaGrange T., Minor A.M., Takeda S., Tanase M., Wagner J.B., Sharma R. // Ultramicroscopy. (2016). V. 170. P. 86–95.
- Fan H.J., Marks L.D. // Ultramicroscopy. (1989). V. 31. № 4. P. 357–364.
- Kobayashi K., Yasuda H. // Chem. Phys. Lett. (2012). V. 547. P. 9–12.
- Zheng H., Sadtler B., Habenicht C., Freitag B., Alivisatos A.P., Kisielowski C. // Ultramicroscopy. (2013). V. 134. P. 207–213.
- Zhou D., Wu L., Wen L., Ma L., Zhang X., Li Y., Guo Q., Song Z. // Jpn. J. Appl. Phys. (2018). V. 57. № 4. P. 041401.
- Heo J., Dumett Torres D., Banerjee P., Jain P.K. // Nat. Commun. (2019). V. 10. № 1.
- Huang C.-W., Kuo S.-S., Hsin C.-L. // CrystEngComm. (2018). V. 20. № 43. P. 6857–6860.
- Downs R.T., Hall-Wallace M. // Am. Mineral. (2003). V. 88. P. 247–250.
- Крылов И.В. Дисс. на соискание ученой степени к.ф.-м.н., МГУ, (2019).

ОБЩИЕ
ВОПРОСЫ

УДК 539.199,544.723.2

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛИАМФОЛИТНЫХ
МАКРОЦЕПЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛЮСНУТОГО
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАНОСФЕРОИДА В ПЕРЕМЕННОМ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ© 2022 г. Н. Ю. Кручинин^а, *, М. Г. Кучеренко^а^а Центр лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета,
пр. Победы 13, Оренбург, 460018 Россия

*E-mail: kruchinin_56@mail.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 12.07.2022 г.

С использованием метода молекулярной динамики исследованы конформационные изменения полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхности сплюснутого металлического наносфероида с периодическим изменением во времени его полярности вдоль оси вращения. Предложена аналитическая модель формирования конформационной структуры звеньев цепи полиамфолита, взаимодействующих со сплюснутым наносфероидом, поляризующимся во внешнем переменном электрическом поле. Построены радиальные распределения атомов полипептидов, а также распределения линейной плотности атомов полипептидов вдоль оси вращения наносфероида. Произведено сравнение полученных конформационных структур полиамфолитов в присутствии и в отсутствие ионов натрия и хлора в воде. При низкой температуре наблюдалось образование узкого макромолекулярного кольца вокруг наносфероида около экватора, которое набухло при увеличении амплитуды внешнего переменного электрического поля, а при дальнейшем увеличении амплитуды происходила десорбция полиамфолита. При высокой температуре на поверхности сплюснутого металлического наносфероида наблюдались периодические изменения конформационной структуры адсорбированных полиамфолитных полипептидов с частотой внешнего поляризуемого переменного поля.

Ключевые слова: молекулярная динамика, адсорбция, сплюснутый наносфероид, конформационные изменения, полиамфолит

DOI: 10.31857/S0023119322060109

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время конъюгаты золотых наночастиц с полимерными молекулами широко применяются в различных биофизических и биохимических исследованиях, а также в сенсорах, основанных на эффектах поверхностного плазмонного резонанса или гигантского комбинационного рассеяния [1–9]. Вместе с тем большой интерес вызывает использование золотых наночастиц сферической формы с различной анизотропией для получения наносистем с настраиваемыми плазмонными характеристиками [10–13]. В таких гибридных наносистемах на поверхности золотого наносфероида могут быть размещены макромолекулы полиэлектролитов. В этом случае становится возможным управление конформационной структурой адсорбированных макромолекулярных цепей под воздействием либо статического электрического

поля [14–24], либо электромагнитного излучения, в том числе сверхвысокой частоты [15, 25–28].

Авторами в работах [25–28] была исследована перестройка конформационной структуры полиамфолитов или однородно заряженных полиэлектролитов на поверхности сферических и цилиндрических золотых нанообъектов, а также на поверхности вытянутого золотого наносфероида под воздействием внешнего переменного электрического поля. При этом форма поляризованного во внешнем электрическом поле нанообъекта и, соответственно, различное распределение зарядов на его поверхности оказывало значительное влияние на перестройку конформационной структуры адсорбированных макромолекул [19–28]. Во внешнем электрическом поле распределение зарядов на поверхности сплюснутого металлического наносфероида будет отличаться от ранее рассмотренных нанообъектов других форм. А по-

этому также будет отличаться и конформационная структура адсорбированных полиамфолитов на поверхности сплюснутого металлического наносфероида, находящегося во внешнем переменном электрическом поле.

Поэтому целью данной работы является исследование конформационных изменений полиамфолитных макромолекул, адсорбированных на поверхности сплюснутого металлического наносфероида, под воздействием внешнего переменного электрического поля, изменяющегося вдоль оси вращения наносфероида.

МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Формирование конформационной структуры звеньев цепи полиамфолита, взаимодействующих со сжатым наносфероидом, поляризующимся во внешнем переменном электрическом поле

Особенности формирования объемной структуры полиамфолитной опушки макроцепи, адсорбированной на поверхности наночастицы, могут быть рассмотрены на основе обобщенной модели гауссовой цепи, взаимодействующей с адсорбентом посредством потенциальных полей двух типов [23]. Первое из них – поле Ван-дер-Ваальсового типа, а второе возникает в результате поляризации наночастицы во внешнем электрическом поле.

В общем случае конфигурационная функция $\psi(\mathbf{r})$ идеальной гауссовой макроцепи (т.е. цепи без объемных межзвенных взаимодействий) в потенциальном поле $V(\mathbf{r})$ удовлетворяет параболическому уравнению, формально схожему с уравнением шрёдингеровского типа [29], но имеющему иную – статистическую природу

$$\frac{a^2 kT}{6} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = [V(\mathbf{r}) - \varepsilon] \psi(\mathbf{r}). \quad (1)$$

В (1) a – длина звена цепи, kT – тепловая энергия при температуре T системы, ε – постоянная с размерностью энергии. Энтропийные особенности в формировании конформаций цепи могут быть учтены в результате интегрирования уравнения (1), т.е. нахождения конформационной функции $\psi(\mathbf{r})$, зависящей от радиус-вектора \mathbf{r} . В случае переменного внешнего электрического поля $E_0(t)$, при достаточно медленном изменении его амплитуды с характерной частотой ω , может быть применен квазистационарный принцип, если частота ω не будет превышать, а лучше – будет оставаться существенно меньшей типичной частоты $\omega_n = 2\pi n^2 / \tau_1 = 3\pi k T n^2 / (2N^2 a^2 \beta)$ раузовой n -й моды макроцепи, где $n = 1, 3, 5, \dots$ номер такой моды, N – число звеньев цепи, β – коэффициент трения звеньев о растворитель. В этом случае возможен анализ квазиравновесных конформаций адсорбированной макромолекулы. В модели свободных зве-

ньев макроцепи учет взаимодействия с полем поляризации наночастицы в описании структуры полимерной опушки сводится к введению больцмановского фактора W для равновесной плотности звеньев цепи в результирующем поле поляризации и внешнем поле $E_0(t)$. Для полиамфолитов, которые и рассматриваются в данной работе, перенормировка такого параметра модели свободной гауссовой цепи как персистентная длина макромолекулы (отождествляемая с длиной a сегмента в модели свободно-сочлененной цепи) дает возможность лишь частичного опосредованного учета распределенных вдоль цепи чередующихся электрических зарядов противоположного знака. В то же время взаимодействие дипольных звеньев полимера с заряженной поверхностью наночастицы и внешним квазистационарным электрическим полем учитывается в такой модели во всех деталях, включая и перераспределение поверхностного заряда адсорбента при изменении характеристик внешнего переменного поля.

Для описания поля заряженных или поляризованных осесимметричных эллипсоидальных тел (эллипсоидов вращения, для которых полуоси $a = b > c$) часто используются сфероидальные координаты [30] $\xi = (r_1 + r_2)^2 / 4 - a^2$, $\eta = (r_1 - r_2)^2 / 4 - a^2$, φ , некоторой точки, где r_1 , r_2 – минимальное и максимальное расстояния от этой точки до окружности радиуса $\sqrt{a^2 - c^2}$ в плоскости xu , a – наибольший радиус окружности на поверхности сплюснутого эллипсоида вращения, или длина большой полуоси эллипса в сечении, содержащем ось z . Угол φ – полярный, который изменяется в плоскости, перпендикулярной оси сфероида $\varphi \in [0, 2\pi)$. Связь декартовых координат с полярными $x = \rho \cos \varphi$, $y = \rho \sin \varphi$ и двумя другими

сфероидальными $z = \pm \left[\frac{(\xi + c^2)(\eta + c^2)}{c^2 - a^2} \right]^{1/2}$, $\rho =$

$= \left[\frac{(\xi + a^2)(\eta + a^2)}{a^2 - c^2} \right]^{1/2}$. В однородном поле, направ-

ленном вдоль оси вращения сфероида, характеристики поля от угла φ не зависят. Для сфероидов точное решение уравнения Лапласа для потенциала квазистационарного поля выражается через элементарные функции [30]. Для сплюснутого сфероида его эксцентриситет $e = \sqrt{a^2/c^2 - 1}$. Для точек поверхности сфероида получаем $\xi = 0$.

Адсорбционный потенциал поверхности незагруженной сфероидальной наночастицы, в случае Ван-дер-Ваальсовой адсорбции на ней звеньев полимерной цепи, может быть эффективно представлен комбинацией простейших модельных

потенциалов “твердая стенка–дельта-функциональная яма” [23]:

$$V_1(\xi) = V_\infty(0) - \alpha\delta(\xi - \delta r_0^2), \quad (2)$$

где δr_0 – толщина макроцепного опущечного слоя, $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака, $\alpha = \text{const}$.

При помещении незаряженной сфероидальной наночастицы в стационарное однородное электрическое поле \mathbf{E}_0 возникает дополнительное поле электронейтральной, но поляризованной частицы. Тогда потенциал $V_2(\xi, \eta)$ внешнего поля $\mathbf{E}_0\mathbf{r}$ вместе с потенциалом V_p поля поверхности поляризованного сфероида добавляются к потенциалу $V_1(\xi)$, представленному в (2). В случае ориентации вектора \mathbf{E}_0 напряженности вдоль малой оси z сфероида можем записать

$$V(\xi, \eta) = V_1(\xi) + V_2(\xi, \eta) = V_\infty(0) - \alpha\delta(\xi - \delta r_0^2) - \mathbf{p}\mathbf{E}_0 + V_p(\xi, \eta). \quad (3)$$

Сумма потенциала $\mathbf{E}_0\mathbf{r}$ внешнего однородного статического поля \mathbf{E}_0 , параллельного оси z , с потенциалом V_p поля поверхности поляризованного сфероида определена выражением [23, 28]

$$\varphi(\xi, \eta) = -E_0z \times \left[1 - \frac{e(1 + \xi/c^2)^{-1/2} - \text{arctg} \left[e(1 + \xi/c^2)^{-1/2} \right]}{e - \text{arctg}e} \right]. \quad (4)$$

В переменном электрическом поле, гармонически изменяющемся с частотой ω , металл из которого состоит наночастица, характеризуется диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$. Тогда потенциал результирующего поля вне проводящего незаряженного сфероида, поляризованного в *переменном* внешнем однородном поле параллельном его оси симметрии z , может быть записан в следующем виде

$$\varphi^{(e)}(\xi, \eta) = \varphi_0(\xi, \eta) \times \left\{ 1 - \frac{[\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]a^2c}{\{\varepsilon^{(e)} + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]n^{(z)}\}} \int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi'}{(\xi' + c^2)^{3/2}(\xi' + a^2)} \right\}. \quad (5)$$

$$n^{(z)} = \frac{1 + e^2}{e^3} (e - \text{arctg}e), \quad (6)$$

$$\varphi_0(\xi, \eta) = -E_0z = -E_0 \left[\frac{(\xi + c^2)(\eta + c^2)}{c^2 - a^2} \right]^{1/2}.$$

Энергия взаимодействия суммарного электрического поля с группой звеньев полиамфолита с характерным электрическим дипольным моментом \mathbf{p} отдельного сегмента (единичного звена или группы звеньев) принимает вид:

$$V_p(\xi, \eta) = -\mathbf{p}\nabla \left[\varphi^{(e)}(\xi, \eta) \right]. \quad (7)$$

Итоговое радиально-угловое распределение плотности $n_{seg}(\xi, \eta)$ звеньев макроцепи полиамфолита, адсорбированной сплюснутым поляризованным наносфероидом в приближении независимого проявления энтропийного и силового факторов [31] принимает следующий вид

$$n_{seg}(\xi, \eta) = \left\{ \begin{array}{l} \Psi_I^2(r), \quad R < r < r_0 \\ \Psi_{II}^2(r), \quad r_0 < r < \infty \end{array} \right\} \exp \left[-\frac{V_p(\xi, \eta)}{kT} \right]. \quad (8)$$

То есть равновесное распределение плотности сегментов цепи формируется в (8) двумя факторами. Первый из них – энтропийный (фигурная скобка) отражает особенности кривизны поверхности адсорбирующей наночастицы и Ван-де-Ваальсова потенциала. Второй – больцмановский фактор потенциального поля (7), является ключевым в модели независимых звеньев.

Больцмановский фактор $W_p(\xi, \eta)$, определяющий вероятность обнаружения полимерного звена в точке с координатами ξ, η в равновесной конфигурации опущечной системы в случае полиамфолитных макроцепей получаем на основе использования потенциала $V_p(\xi, \eta)$, заданного выражением (7) для сфероида в поляризуемом поле и тепловой энергии kT

$$W_p(\xi, \eta) = \exp \left\{ -\frac{\mathbf{p}\nabla \left[\varphi^{(e)}(\xi, \eta) \right]}{kT} \right\}. \quad (9)$$

Его роль в формировании конформаций макроцепи при ее адсорбции на поляризованной вытянутой сфероидальной наночастице, в рамках модели несвязанных звеньев во внешнем поле была исследована в [23, 24, 28]. В рамках такой модели вклад квазистационарного поля (7) в появление равновесных конформаций макромолекулы учитывался исключительно посредством введения этого фактора с энергией взаимодействия звеньев с этим полем, а короткодействующий Ван-дер-Ваальсов потенциал $V_1(\xi; \delta r_0)$ служил лишь для закрепления на наночастице фрагментов полимера, контактирующих с ее поверхностью. Потенциал твердой стенки $V_\infty(0)$ обеспечивал непроницаемость поверхности сфероида для адсорбированных звеньев.

При $\omega \rightarrow 0$ получаем $|\varepsilon(\omega)| \rightarrow \infty$ и потенциал (5) внешнего гармонически изменяющегося квазистатического поля $\mathbf{E}_0(i\omega t)\mathbf{r}$ вместе с потенциалом $V_p(i\omega t)$ поля поляризованного сфероида переходит в потенциал (4) внешнего результирующего статического поля в окрестности проводящей наночастицы. Для расчета конформационного фактора в (8) с целью получения более простой и удобной для ис-

пользования модели в работе [31] вместо решения уравнения (1) с потенциалом (3) был использован другой, приближенный метод. Сжатый сфероид аппроксимировался двуденным сферическим сегментом радиуса $R = (a^2 + c^2)/(2c)$.

Решения уравнения (1) Гросберга–Хохлова [29] для сферической наночастицы радиуса R и дельта-функционального потенциала притяжения на радиусе r_0 с отталкивающей стенкой $V_I(r) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0)$ имеет вид [31] ($A = \text{const}$)

$$\begin{cases} \psi_I(r) = A \left[\frac{I_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}} - \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)} \frac{K_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}} \right], & R < r < r_0, \\ \psi_{II}(r) = A \left[\frac{I_{1/2}(qr_0)}{K_{1/2}(qr_0)} - \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)} \right] \frac{K_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}}, & r_0 < r < \infty, \end{cases} \quad (10)$$

где параметр q является корнем уравнения

$$\frac{a^2 kT}{6\alpha r_0} = I_{1/2}(qr_0)K_{1/2}(qr_0) - K_{1/2}^2(qr_0) \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)}. \quad (11)$$

Сферически-симметричные функции (10) представлены через функции Бесселя $I_{1/2}(qr)$ и $K_{1/2}(qr)$ мнимого аргумента с индексом $1/2$. С помощью (10) легко представить конформационные функции на поверхности сферического сегмента, как это было сделано в [31].

Молекулярно-динамическое моделирование

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование полиамфолитных полипептидов на поверхности сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы было произведено с использованием программного комплекса NAMD 2.14 [32]. Модель сплюснутого золотого наносфероида была получена путем вырезания из кристалла золота эллипсоида вращения с большими полуосями длиной 3 нм и малой полуосью длиной 1.5 нм, а его атомы в процессе МД-моделирования оставались зафиксированными.

Были рассмотрены четыре в целом нейтральных полиамфолитных полипептида:

1) полипептид P1, состоящий из 402 аминокислотных остатков с 268 звеньями Ala (A) с равномерно распределенными 67 звеньями Asp (D, заряд $-1e$) и 67 звеньями Arg (R, заряд $+1e$) – $(ADA_2RA)_{67}$;

2) полипептид P2, состоящий из 400 аминокислотных остатков с 320 звеньями Ala с равномерно распределенными 40 звеньями Asp и 40 звеньями Arg – $(A_2DA_4RA)_{40}$;

3) полипептид P3, состоящий из 400 аминокислотных остатков с 320 звеньями Ala с равномерно распределенными 20 парами звеньев Asp и 20 парами звеньев Arg – $(A_4R_2A_8D_2A_4)_{20}$;

4) полипептид P4, состоящий из 412 аминокислотных остатков с 368 звеньями Ala с равно-

мерно распределенными 11 парами звеньев Asp и 11 парами звеньев Arg – $A_8(A_8D_2A_{16}R_2A_8)_{11}A_8$.

Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM36 [33, 34], а нековалентные взаимодействия с золотым наносфероидом описывались потенциалом Леннард-Джонса, параметризованным в работе [35], который широко применяется для исследования адсорбции пептидов на поверхностях золотых нанообъектов различной формы [14, 36–38]. Потенциал Ван-дер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 нм с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Электростатические взаимодействия рассчитывались непосредственно на расстоянии 1.2 нм, а на большем расстоянии использовался метод “частица–сетка” Эвальда (PME) [39] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами 24 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [40]. Было произведено МД-моделирование без добавления ионов в воду, а также с добавлением ионов натрия и хлора, которые были распределены случайным образом по всей ячейке моделирования с концентрацией 0.15 моль/л.

Сначала были получены конформационные структуры полипептидов, адсорбированных на нейтральной поверхности сплюснутого наносфероида, которые в дальнейшем были использованы при МД-моделировании на поверхности наносфероида с периодическим изменением его полярности. Для этого макромолекула полипептида располагалась в виде неравновесного клубка рядом с поверхностью неполяризованного сплюснутого наносфероида и производилось МД-моделирование при постоянной температуре (термостат Берендсена) при 900 К с последующим снижением до 300 К. Длина временной траектории достигала 15 нс. Для контроля получения равновесных конформаций осуществлялось наблюдение за изменением среднеквадратичного расстояния между атомами полипептида в различных конформациях (RMSD). В результате были получены равновесные конформационные структуры для каждого рассмотренного полипептида, которые полностью обволакивали сплюснутый наносфероид.

Во внешнем однородном электрическом поле, направленном вдоль оси вращения сплюснутого наносфероида, поверхностная плотность индуцированных зарядов σ_p будет распределена по формуле [30]:

$$\sigma_p = \frac{\sigma_{\max} z}{c^2 \sqrt{\left(\frac{x^2 + y^2}{a^4} + \frac{z^2}{c^4} \right)}}, \quad (12)$$

где a — длина больших полуосей, а c — длина малой полуоси, направленной вдоль оси z , которая совпадает с осью вращения сфероида, $\sigma_{\max} = \frac{p_z}{V}$ — значение поверхностной плотности заряда на полюсе вытянутого поляризованного сфероида, p_z — дипольный момент сфероида, V — объем сфероида.

Были рассмотрены следующие пиковые значения индуцированного дипольного момента поляризованного наносфероида: $p_1 \approx 7.7$, $p_2 \approx 15.4$ и $p_3 \approx 30.8$ кД. При таких значениях дипольного момента сплюснутого наносфероида атомы на поверхности его положительно заряженного полюса имели парциальные заряды $+0.25 |q_e|$, $+0.5 |q_e|$ и $+1.0 |q_e|$. Плотности этих зарядов в процессе МД-моделирования периодически изменялись во времени по закону синуса с периодом колебаний $T = 2.4$ нс в течение 3–5 периодов колебаний. При этом каждый период колебания был разбит на 8 равных временных отрезков по 0.3 нс в течение которых поле не изменялось, а значение дипольного момента наносфероида на выбранном отрезке задавалось путем его усреднения по всей длине отрезка. Дипольный момент сфероидальной наночастицы изменялся в следующей последовательности, начиная со стартовой конформации полипептида (p — пиковое значение дипольного момента): $+0.69p$ (среднее значение на участке колебаний от $\pi/8$ до $3\pi/8$), $+0.97p$ (от $3\pi/8$ до $5\pi/8$), $+0.69p$ (от $5\pi/8$ до $7\pi/8$), 0 (от $7\pi/8$ до $9\pi/8$), $-0.69p$ (от $9\pi/8$ до $11\pi/8$), $-0.97p$ (от $11\pi/8$ до $13\pi/8$), $-0.69p$ (от $13\pi/8$ до $15\pi/8$), 0 (от $15\pi/8$ до $17\pi/8$). МД-моделирование было произведено при постоянных температурах 300 и 900 К.

По результатам МД-моделирования рассчитывались распределения линейной плотности атомов полипептидов вдоль оси вращения сплюснутого наносфероида, а также радиальные распределения плотности атомов полипептидов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате МД-моделирования полиамфолитных полипептидов на поверхности сплюснутого золотого наносфероида с периодическим изменением его полярности вдоль оси вращения при температуре 300 К как с ионами, так и без

них, происходило смещение звеньев макроцепи в экваториальную область наносфероида. Наблюдался схожий характер перестройки конформационной структуры для всех рассмотренных полиамфолитных полипептидов с различным расстоянием между положительными и отрицательными звеньями в макроцепи.

На рис. 1а [41] изображена стартовая конформация полипептида Р2, полученная в результате МД-моделирования на поверхности неполяризованного сплюснутого наносфероида. Видно, что макромолекулярная цепь плотно обволакивает всю поверхность сфероидальной наночастицы. Схожие обволакивающие конформации были получены для всех рассмотренных полипептидов. На рис. 1б изображена конечная конформация полипептида Р3, полученная по окончании МД-моделирования с периодическим изменением полярности сплюснутого наносфероида вдоль оси вращения с температурой 300 К без ионов при пиковом значении дипольного момента наночастицы p_1 . Звенья макроцепи сосредоточены в основном вблизи экваториальной области сплюснутого наносфероида. Как видно из формулы (12), у поляризованного вдоль оси вращения сплюснутого наносфероида слабо заряженная область вблизи экватора очень узкая, в отличие от случая поляризованной сферической наночастицы [25] и, особенно, в отличие от случая вытянутой сфероидальной наночастицы, поляризованной вдоль ее большей оси, где данная область занимала большую часть ее поверхности [28].

На поверхности поляризованного сплюснутого сфероида при смещении от его центра вдоль оси вращения поверхностная плотность заряда меняется резко, достигая значений близких к максимальным на небольшом расстоянии от нейтрального экватора. Поэтому образуются обширные приполярные области, в которых поверхностная плотность заряда незначительно отличается от максимальной на полюсах, и они простираются почти до края наносфероида, если смотреть на наносфероид вдоль оси вращения. Поэтому на поверхности поляризованного сплюснутого наносфероида звенья макроцепи, заряженные противоположно заряду приполярной области, адсорбируются на ней, а одноименно заряженные звенья смещаются от данной области на максимально возможное расстояние, в том числе и в слабо заряженную экваториальную область. При периодическом изменении поляризации сплюснутого наносфероида заряженные звенья полиамфолита в приполярных областях меняют свое положение зеркально, при этом часть из них смещается в экваториальную область. В экваториальной области сплюснутого наносфероида воздействие электрического поля на заряженные звенья слабое, а температура МД-моделирования была достаточно низкой для преодоления потенциаль-

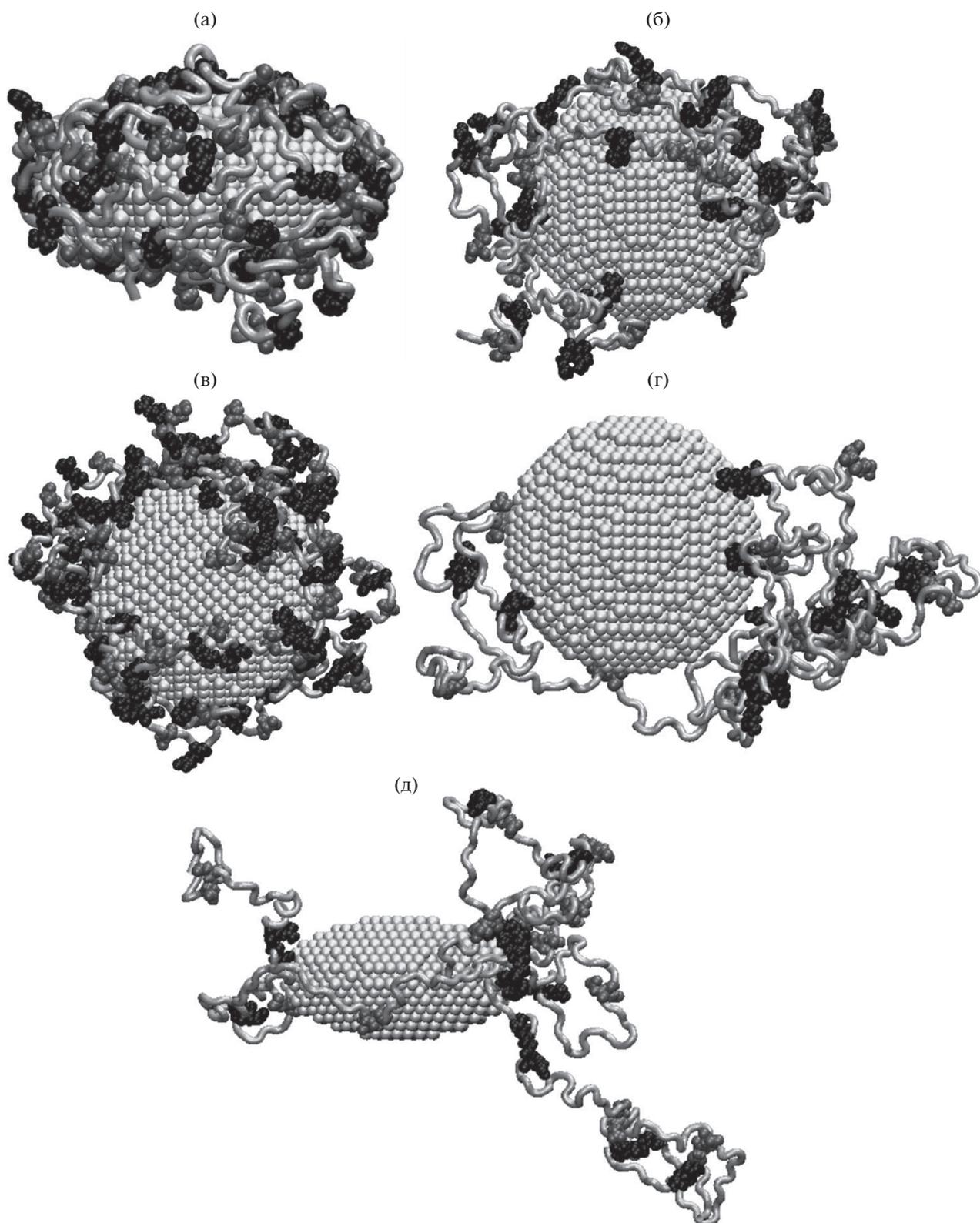


Рис. 1. Стартовая конформация полипептида P2 (а), а также конформации полипептидов по окончании МД-моделирования с периодическим изменением полярности сплюснутого наносфероида при температуре 300 К: (б) полипептид P3, пиковое значение дипольного момента наносфероида p_1 , без ионов; (в) полипептид P1, пиковое значение дипольного момента наносфероида p_1 , в присутствии ионов; (г, д) полипептид P4, пиковое значение дипольного момента наносфероида p_2 , без ионов (светло-серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Arg, серым – Asp; (а, д) – вид сбоку, (б–г) – вид вдоль оси вращения).

ных барьеров и перемещения звеньев макроцепи из экваториальной области в приполярные. Поэтому там постепенно происходит все большее накопление аминокислотных остатков полипептида, а приполярные области при этом постепенно оголяются (рис. 1б). Таким образом формируется кольцеобразная полиамфолитная опушка, которая сосредоточена около экватора по краю сплюснутого наносфероида, если смотреть вдоль его оси вращения.

На рис. 1в изображена конечная конформационная структура полипептида P1 на поверхности сплюснутого золотого наносфероида, полученная по результатам МД-моделирования с ионами натрия и хлора в воде. Большая часть ионов была в целом равномерно распределена по всему объему ячейки моделирования. Небольшое количество ионов, находящихся вблизи поверхности наносфероида, адсорбировалось на противоположно заряженных приполярных областях. При этом результирующие конформационные структуры полиамфолитных полипептидов, полученные при МД-моделировании с ионами (рис. 1в), в целом оказались схожими с конформациями тех же полипептидов, полученными по результатам МД-моделирования без ионов.

По мере увеличения пикового значения дипольного момента сплюснутого наносфероида при МД-моделировании с периодическим изменением полярности наночастицы происходит увеличение площади сильно заряженных приполярных областей и, соответственно, сужение слабо заряженной экваториальной области. На рис. 1г и 1д изображен полипептид P4 по окончании МД-моделирования при пиковом значении p_2 сплюснутого золотого наносфероида. Видно, что произошло набухание опушки макроцепи в экваториальной области со значительным выбросом петель макроцепи. Это связано с тем, что уменьшилась площадь слабо заряженной экваториальной области, где могли бы адсорбироваться выталкиваемые при переполяризации звенья макроцепи. Кроме того, такое выталкивание при увеличении поверхностной плотности заряда в приполярных областях становится более интенсивным и происходит десорбция части звеньев макроцепи. При увеличении пикового значения дипольного момента сплюснутого наносфероида до значения p_3 при МД-моделировании с температурой 300 К происходила десорбция всех рассмотренных полипептидов с поверхности наночастицы.

На рис. 2 изображены распределения линейной плотности атомов полипептида P3 вдоль направления оси вращения сплюснутого золотого наносфероида по окончании МД-моделирования без ионов (рис. 2а) и с ионами (рис. 2б) с периодическим изменением полярности наносфероида. Как видно из рис. 2 (кривая 1), в стартовой

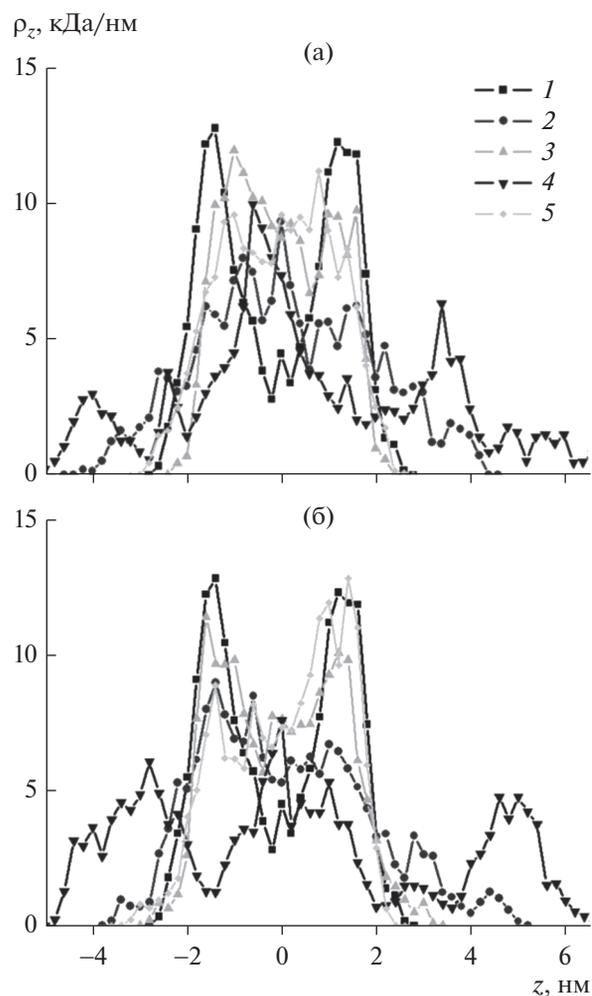


Рис. 2. Распределения линейной плотности атомов полипептида P3 вдоль направления оси вращения сплюснутого золотого наносфероида по окончании МД-моделирования с периодическим изменением полярности наносфероида без ионов (а) и с ионами (б). Цифрой 1 обозначено распределение линейной плотности атомов полипептида в стартовой конформации, 2 – при пиковом значении дипольного момента наносфероида p_1 и температуре 300 К, 3 – p_1 и 900 К, 4 – p_2 и 300 К, 5 – p_2 и 900 К.

конформации полипептида, адсорбированного на поверхности неполяризованного наносфероида, наблюдаются характерные пики линейной плотности по обе стороны от начала координат. Появление таких пиков связано с тем, что при, в целом, равномерном распределении макроцепи по поверхности нейтрального сплюснутого наносфероида в расчетный слой линейной плотности вдоль оси вращения в приполярной области попадает больше атомов макромолекулы. Поэтому эти пики (рис. 2, кривая 1) соответствуют адсорбции полипептида в верхней и нижней (рис. 2а) приполярных областях наносфероида.

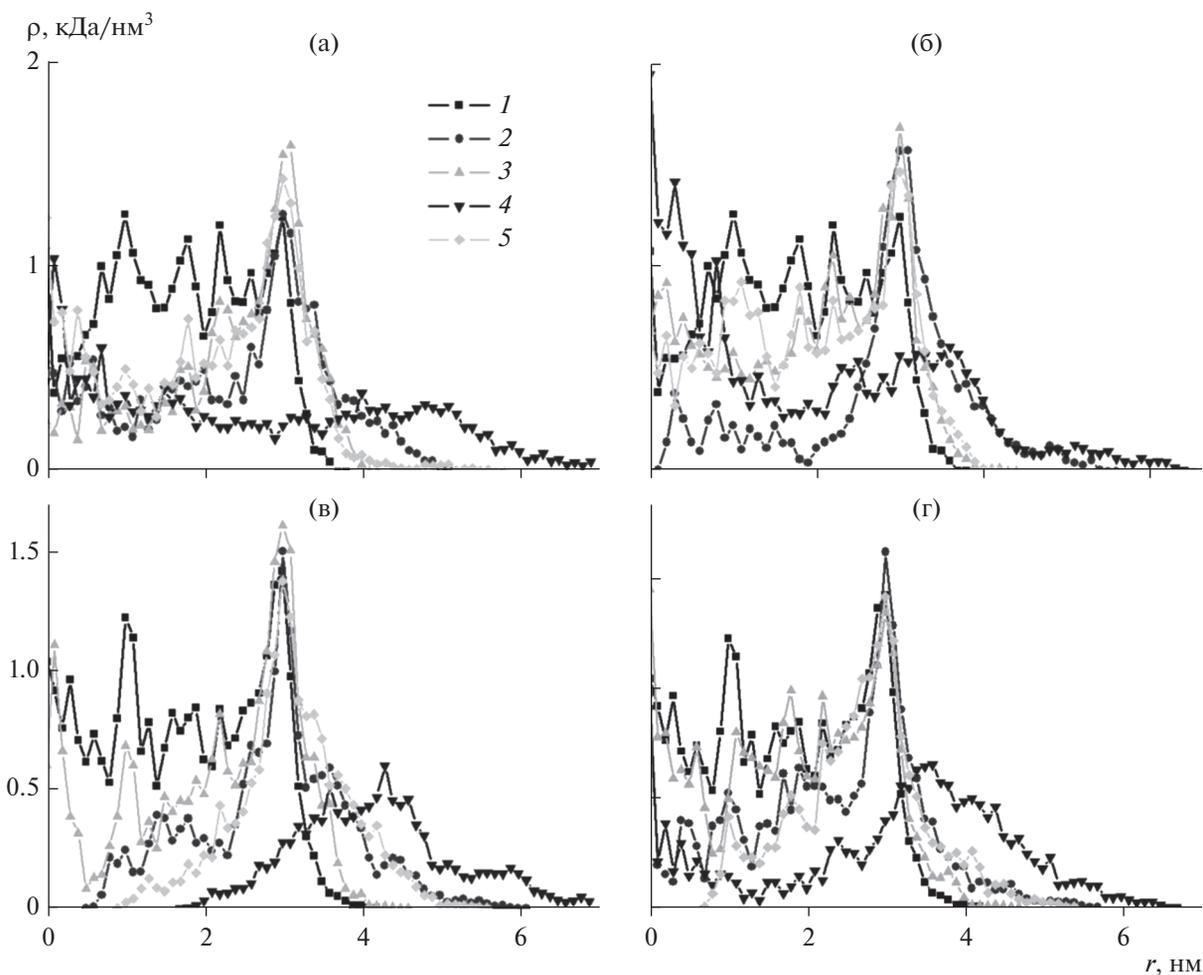


Рис. 3. Радиальные зависимости плотности атомов полипептида Р3 (а, б) и Р4 (в, г) на поверхности сплюснутого золотого наносфероида по окончании МД-моделирования с периодическим изменением полярности наносфероида без ионов (а, в) и с ионами (б, г). Цифрой 1 обозначено распределение плотности атомов полипептида в стартовой конформации, 2 – при пиковом значении дипольного момента наносфероида p_1 и температуре 300 К, 3 – p_1 и 900 К, 4 – p_2 и 300 К, 5 – p_2 и 900 К.

По окончании МД-моделирования без ионов с периодическим изменением полярности наносфероида при температуре 300 К и при пиковом значении дипольного момента наносфероида p_1 наблюдается увеличение линейной плотности атомов полипептида в начале координат (рис. 2а, кривая 2), что соответствует образованию макромолекулярного кольца в экваториальной области. В случае МД-моделирования при тех же условиях, но с ионами, также происходит увеличение линейной плотности в центральной области, но менее яркое за счет того, что ионы частично нейтрализуют поверхность наносфероида в процессе переполаризации. Схожий характер увеличения линейной плотности имеет место и при МД-моделировании с температурой 300 К и при пиковом значении дипольного момента наносфероида p_2 (рис. 2, кривая 4). Но из-за того, что произошло набухание макромолекулярной опушки и выброс

значительных по длине петель макроцепи, кривая распределения линейной плотности стала ниже, а также наблюдаются дополнительные пики линейной плотности вдали от поверхности сплюснутого наносфероида вдоль оси вращения.

На рис. 3 изображены радиальные зависимости плотности атомов полипептидов Р3 и Р4 на поверхности сплюснутого золотого наносфероида по окончании МД-моделирования без ионов (рис. 3а и 3в) и с ионами (рис. 3б и 3г) с периодическим изменением полярности наносфероида. Радиальная зависимость плотности атомов полипептида в стартовой конформации (рис. 3, кривая 1) на участке от оси вращения до экватора имеет флуктуации, но в целом пики распределения имеют примерно одинаковую величину для полипептида Р3 (рис. 3а и 3б), а для полипептида Р4 наблюдался максимум плотности вблизи экватора (рис. 3в и 3г). Далее плотность атомов макро-

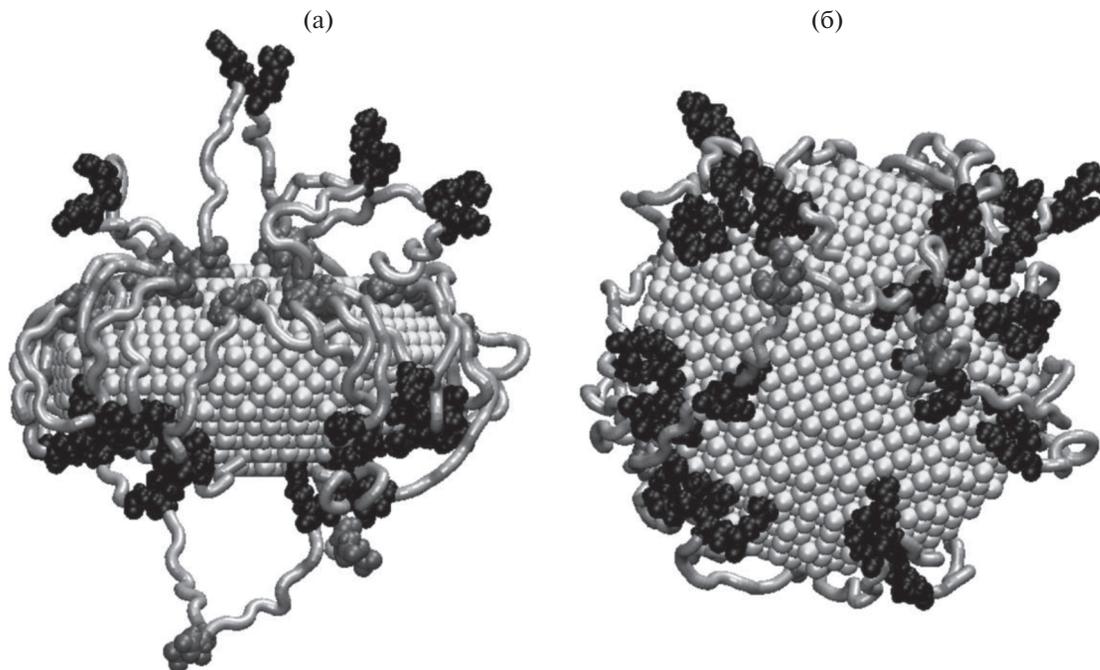


Рис. 4. Конформационная структура полипептида P3 на поверхности сплюснутого золотого наносфероида на последнем периоде МД-моделирования с периодическим изменением полярности наносфероида без ионов при температуре 900 К в момент времени, когда дипольный момент имеет максимальное значение: (а) вид сбоку, дипольный момент наносфероида направлен снизу вверх; (б) вид вдоль направления вектора дипольного момента (светло-серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Arg, а серым – Asp).

цепи на расстоянии от 3 до примерно 4 нм плавно уменьшается до нуля.

По окончании МД-моделирования с периодическим изменением полярности наносфероида при температуре 300 К и при пиковом значении дипольного момента наносфероида p_1 в случаях с ионами и без них наблюдается уменьшение плотности атомов в приполярных областях, а затем резкое ее увеличение вблизи экватора (рис. 3, кривые 2) с последующим более плавным (по сравнению со стартовой конфигурацией) снижением до нуля на расстоянии 5–6 нм, что также говорит об образовании макромолекулярного кольца вокруг сплюснутого наносфероида вблизи экватора. При МД-моделировании без ионов с температурой 300 К и при пиковом значении дипольного момента наносфероида p_2 (рис. 3а, кривая 4) профиль радиального распределения плотности атомов полипептидов уширился примерно до 7 нм, а кривая радиального распределения стала значительно ниже. Это говорит о том, что произошло сильное набухание макромолекулярной опушки в экваториальной области сплюснутого наносфероида. Также можно отметить, что для полипептида P3 (рис. 3а, кривая 4) наблюдается пик радиального распределения плотности атомов макроцепи вблизи оси вращения. Данное увеличение плотности атомов не связано с адсорбцией звеньев в приполярных областях, а обусловлено выбросом петель макроцепи, концы которых нахо-

дятся в экваториальной области. При этом петли макроцепи, вследствие значительной длины и перемещения в воде, могут оказаться около оси вращения наносфероида, но на значительном расстоянии от его поверхности, что приводит к резкому увеличению плотности при расчете в радиальном слое на небольшом расстоянии от оси. В случае МД-моделирования с ионами при температуре 300 К и при пиковом значении дипольного момента наносфероида p_2 (рис. 3б, кривая 4) изменения имеют схожий характер, но менее ярко выражены за счет компенсации части заряда на поверхности наносфероида адсорбированными ионами противоположного знака при переполяризации наночастицы.

В случае МД-моделирования полиамфолитных полипептидов на поверхности сплюснутого золотого наносфероида с периодическим изменением его полярности вдоль оси вращения при температуре 900 К происходили колебания конформационной структуры адсорбированных полиамфолитных полипептидов. В моменты пиковых значений дипольного момента наносфероида заряженные звенья полипептида в основном были адсорбированы на противоположно заряженных приполярных областях поляризованного наносфероида, что особенно хорошо видно для полипептидов P3 и P4 с наибольшим расстоянием между заряженными звеньями в макроцепи (рис. 4а). При этом большая часть заряженных аминокислот-

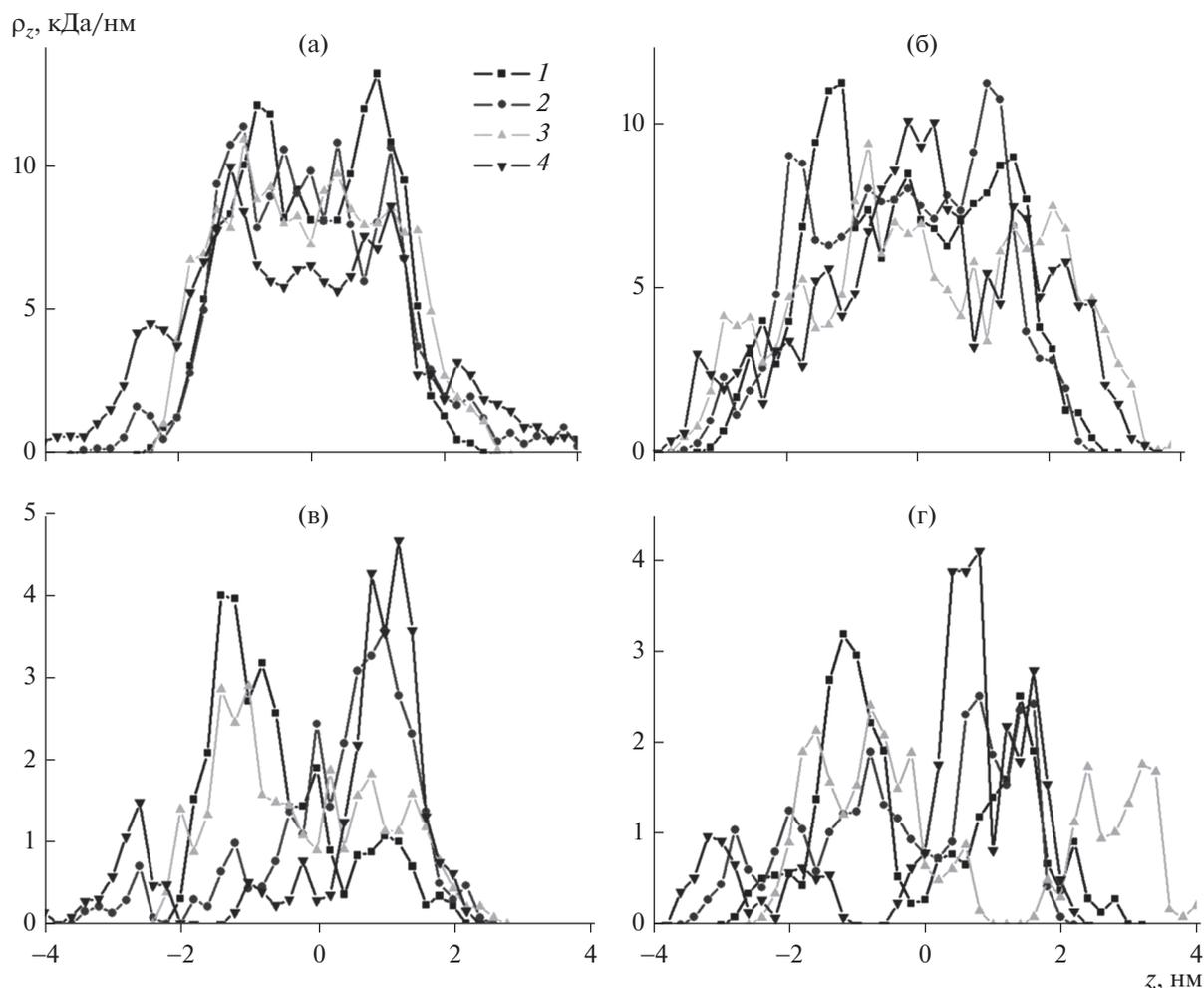


Рис. 5. Распределения линейной плотности атомов полипептида P3 по всем атомам (а, б), а также по аминокислотным остаткам Arg (в, г) вдоль направления оси вращения сплюснутого золотого наносфероида на последнем периоде МД-моделирования с периодическим изменением полярности наносфероида при температуре 900 К без ионов (а, в) и с ионами (б, г). Цифрами обозначены распределения линейной плотности атомов по окончании временного отрезка с дипольным моментом: 1 $+0.97p_1$, 2 $-0.97p_1$, 3 $+0.97p_2$, 4 $-0.97p_2$.

ных остатков полипептида находилась на краю приполярной области вблизи экваториальной области сплюснутой сфероидальной наночастицы (рис. 4б). А когда заряженные звенья были адсорбированы непосредственно вблизи полюса поляризованного наносфероида, наблюдалось выбрасывание петель макроцепи, схожее со случаем поляризованной сферической наночастицы [25]. При переполаризации наносфероида картина расположения заряженных звеньев полипептида изменялась зеркально.

Такой характер накопления заряженных аминокислотных остатков на краю сильно заряженных приполярных областей (рис. 4б) связан с тем, что при переполаризации сплюснутого наносфероида заряженные звенья макроцепи, вследствие легкого преодоления потенциальных барьеров при высокой температуре МД-моделирования, перемещаются из одной половины наносфероида

в другую через экватор. А когда заряженный аминокислотный остаток достигает края противоположно заряженной приполярной области он прекращает свое перемещение, так как при дальнейшем смещении к полюсу наносфероида поверхностная плотность заряда почти не меняется (12). В моменты времени, когда дипольный момент наносфероида был равен нулю, конформационная структура полипептида принимала форму близкой к стартовой. На рис. 2 (кривые 3 и 5) видно, что распределения линейной плотности полипептида по окончании МД-моделирования при 900 К близки к стартовому, в отличие от МД-моделирования при температуре 300 К.

На рис. 5 изображены распределения линейной плотности атомов полипептида P3 вдоль направления оси вращения сплюснутого золотого наносфероида на последнем периоде МД-моделирования при температуре 900 К с периодиче-

ским изменением полярности наносфероидов по всем атомам полипептида (рис. 5а и 5б), а также по аминокислотным остаткам Arg (рис. 5в и 5г). На рис. 5а видно, что в моменты времени, когда при МД-моделировании без ионов дипольный момент сплюснутого наносфероидов имеет максимальные по модулю значения, звенья полипептида распределены вблизи поверхности наночастицы. При этом по мере увеличения пикового значения дипольного момента наносфероидов (кривые 3 и 4) наблюдается небольшое уширение профиля распределения линейной плотности атомов полипептида, обусловленное все большим выбросом петель макроцепи вдоль направления вектора дипольного момента наночастицы. В случае МД-моделирования с ионами (рис. 5б) кривые распределений линейной плотности атомов полипептида были ниже, чем без ионов, а профиль данного распределения уширялся. Это связано с адсорбцией ионов на противоположно заряженных приполярных областях, что приводит к уменьшению количества адсорбированных заряженных звеньев макроцепи.

На рис. 5в видно, что при различных направлениях дипольного момента сплюснутого наносфероидов при МД-моделировании без ионов заряженные аминокислотные остатки Arg перемещаются из одной половины наносфероидов в другую, следуя за изменением поверхностной плотности заряда наночастицы. А в случае МД-моделирования с ионами пики линейной плотности атомов аминокислотных остатков Arg вблизи противоположно заряженной приполярной области были немного ниже, чем при МД-моделировании без ионов (рис. 5г). Кроме того, линейная плотность атомов звеньев Arg на стороне наносфероидов с одноименно заряженной приполярной областью при МД-моделировании с ионами была значительно выше, что говорит о большем количестве образовавшихся петель макроцепи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в рамках приближения квазистационарного поля произведено построение аналитической модели формирования конформационной структуры звеньев цепи полиамфолита, взаимодействующих с поверхностью сплюснутого наносфероидов, поляризуемого во внешнем переменном электрическом поле. Показано, что при достаточно высоких частотах изменения внешнего поля (но не нарушающих условия его квазистационарности) необходимо учитывать временную дисперсию диэлектрической проницаемости металла наночастицы. В области низких частот $\omega \ll \omega_{pl}$, существенно меньших плазменной частоты металла ω_{pl} , можем считать $|\epsilon(\omega)| \rightarrow \infty$ и для потенциала поля поляризованного наносфероидов становится справедливой формула, полученная в

условиях постоянного внешнего поля. В итоговом выражении модели для распределенной плотности звеньев цепи полиамфолита выделены в виде отдельных факторов величины, ответственные за энтропийные эффекты формирования конформаций и эффекты дистанционного взаимодействия диполей полиамфолитных звеньев с протяженным внешним полем и полем поляризации сфероидов. Расчет энтропийного фактора произведен приближенным способом посредством аппроксимации поверхности сфероидов фрагментами сферы. При этом обеспечивался правильный учет кривизны адсорбирующей поверхности на большей части сжатого сфероидов.

При выполнении МД-моделирования с периодическим изменением во времени полярности сплюснутого металлического наносфероидов вдоль оси вращения происходят значительные изменения конформационной структуры макромолекул полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на его поверхности. При низкой температуре и самом низком рассмотренном пиковом значении дипольного момента сплюснутого наносфероидов в отсутствие и присутствии ионов натрия и хлора конформационная структура полиамфолита изменялась от стартовой обволакивающей наночастицу к конформации в виде узкого кольца вокруг наносфероидов около экватора. При более высоких значениях пикового значения дипольного момента наносфероидов происходило сужение и набухание макромолекулярного кольца вокруг наночастицы, а при дальнейшем увеличении амплитуды поляризуемого переменного электрического поля происходила десорбция полиамфолита. Результирующие конформационные структуры полиамфолитных полипептидов, полученные при МД-моделировании с ионами, оказались схожими с конформациями тех же полипептидов, полученными по результатам МД-моделирования без ионов. При этом на кривых распределений линейной и радиальной плотностей атомов полипептидов наблюдались изменения, связанные с частичной нейтрализацией ионами заряженных приполярных областей наносфероидов.

При МД-моделировании с высокой температурой наблюдались периодические изменения конформационной структуры адсорбированных полиамфолитных полипептидов на поверхности сплюснутого металлического наносфероидов с частотой внешнего поляризуемого переменного поля. В моменты времени, когда дипольный момент наносфероидов был равен нулю, конформационная структура полипептида была близкой к стартовой конформации, полностью обволакивающей наносфероид. А в моменты времени, когда значения дипольного момента наносфероидов были максимальными по модулю, большая часть заряженных звеньев полипептида адсорбировалась на противоположно заряженных приполярных областях поляризованного наносфероидов. При

этом большинство из адсорбированных заряженных аминокислотных остатков находилась на краю обширной приполярной области вблизи экватора. Также наблюдалось выбрасывание петель макроцепи вдоль направления вектора дипольного момента сплюснутого наносфероида.

Такая перестройка конформационной структуры полиамфолитных макромолекул на поверхности сплюнутого металлического наносфероида под воздействием внешнего переменного электрического поля может найти применение при создании и усовершенствовании чувствительных к воздействию электромагнитного излучения химических сенсоров и нанозондов, а также элементов некоторых устройств наноэлектроники.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2020-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fuller M.A., Köper I. // Nano Convergence. 2019. V. 6. P. 11.
2. Szekeres G.P., Montes-Bayón M., Bettmer J., Kneipp J. // Analytical Chemistry. 2020. V. 92. P. 8553.
3. Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A., Burov A.M., Le Ru E.C., Khlebtsov N.G. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 10647.
4. Xu X., Liu Y., Yang Y., Wu J., Cao M., Sun L. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. V. 640. P. 128491.
5. Farcas A., Janosi L., Astilean S. // Computational and Theoretical Chemistry. 2022. V. 1209. P. 113581.
6. Guo Q., Ding L., Li Y., Xiong S., Fang H., Li X., Nie L., Xiong Y., Huang X. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2022. V. 364. P. 131872.
7. Ma F., Wang Q., Xu Q., Zhang C. // Anal. Chem. 2021. V. 93. P. 15124.
8. Wu Y., Wang X., Wen X., Zhu J., Bai X., Jia T., Yang H., Zhang L., Qi Y. // Physics Letters A. 2020. V. 384. P. 126544.
9. Mazzotta F., Johnson T.W., Dahlin A.B., Shaver J., Oh S., Höök F. // ACS Photonics. 2015. V. 2. P. 256.
10. Klimov V.V., Ducloy M., Letokhov V.S. // Chemical Physics Letters. 2002. V. 358. P. 192.
11. Liaw J., Wu H., Huang C., Kuo M. // Nanoscale Research Letters. 2016. V. 11. № 26.
12. Chandra S., Doran J., McCormack S.J. // Journal of Colloid and Interface Science. 2015. V. 459. P. 218.
13. Piralaee M., Asgari A., Siahpoush V. // Optik. 2018. V. 172. P. 1064.
14. Chen Y., Cruz-Chu E.R., Woodard J., Gartia M.R., Schulten K., Liu L. // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 8847.
15. Radhakrishnan K., Singh S.P. // Macromolecules. 2021. V. 54. P. 7998.
16. Netz R.R., J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 8208.
17. Mahinthichaichan P., Tsai C., Payne G.F., Shen J. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 12016.
18. Qi S., Lin M., Qi P., Shi J., Song G., Fan W., Sui K., Gao C. // Chemical Engineering Journal. 2022. V. 444. P. 136541.
19. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // Biophysics. 2020. V. 65. № 2. P. 186.
20. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // Colloid Journal. 2021. V. 83. № 1. P. 79.
21. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G., Neyasov P.P. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2021. V. 95. № 2. P. 362.
22. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // Surfaces and Interfaces. 2021. V. 27. P. 101517.
23. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // Colloid Journal. 2021. V. 83. № 5. P. 591.
24. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2022. V. 96. №. 3. P. 622.
25. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // Colloid Journal. 2020. V. 82. № 4. P. 392.
26. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // Eurasian Physical Technical Journal. 2021. V. 18. № 1. P. 16.
27. Kruchinin N.Yu. // Colloid Journal. 2021. V. 83. № 3. P. 326.
28. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 6. P. 442.
29. Гросберг А.Ю., Хохлов А.П. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
30. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
31. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // Коллоидный журнал. 2022. V. 84. № 2. P. 171.
32. Phillips J.C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R.D., Kale L., Schulten K. // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. P. 1781.
33. MacKerell A.D. Jr., Bashford D., Bellott M., Dunbrack Jr. R.L., Evanseck J.D., Field M.J., Fischer S., Gao J., Guo H., Ha S., Joseph-McCarthy D., Kuchmir L., Kuczera K., Lau F.T.K., Mattos C., Michnick S., Ngo T., Nguyen D.T., Prodhom B., Reiher III W.E., Roux B., Schlenkrich M., Smith J.C., Stote R., Straub J., Watanabe M., Wiorkiewicz-Kuczera J., Yin D., Karplus M. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3586.
34. Huang J., Rauscher S., Nawrocki G., Ran T., Feig M., de Groot B.L., Grubmüller H., MacKerell Jr. A.D. // Nature Methods. 2016. V. 14. P. 71.
35. Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17281.
36. Walsh T.R. // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. P. 1617.
37. Bellucci L., Corni S. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 11357.
38. Cannon D.A., Ashkenasy N., Tuttle T. // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6. P. 3944.
39. Darden T., York D., Pedersen L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089.
40. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
41. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // J. Molec. Graphics. 1996. V. 14. P. 33.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОНИКА

УДК 544.174.2;544.5

О МОДЕЛИРОВАНИИ ОРБИТАЛЬНЫХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛОЦЕНОВ© 2022 г. Г. В. Лукова^а, *, А. А. Милов^б^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, проспект Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия^бЮжный научный центр Российской Академии наук, проспект Чехова, 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*E-mail: gloukova@mail.ru

Поступила в редакцию 14.06.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принята к публикации 12.07.2022 г.

DOI: 10.31857/S0023119322060122

Металлоценовые комплексы подгруппы титана ($\eta^5\text{-RCp})_2\text{MX}_2$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf, Cp}$ – циклопентадиенил и его производные) являются перспективными полифункциональными прекурсорами в каталитических системах органических реакций [1], для фото- и электролюминофоров, фотосенсоров, фосфоресцентных и полифункциональных материалов нового поколения [2]. Это класс металлоорганических соединений, который обладает редчайшими и наименее изученными возбужденными состояниями с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ), в том числе уникальными фосфоресцентными ³ПЗЛМ [2–9].

Моделирование спектральных свойств координационных соединений, в особенности металлоорганических, является сложной, иногда невыполнимой задачей. Существуют большие проблемы моделирования полос переноса заряда (ПЗ) даже в случае более простых органических систем [10]: в теоретических спектрах появляются полосы ПЗ, не существующие в экспериментальных спектрах, ошибочно относятся переходы, некорректно оцениваются силы гармонических осцилляторов и энергии электронных переходов и т.д. Все эти проблемы встречаются в полной мере при моделировании спектров ПЗЛМ. В немногочисленных исследованиях ПЗЛМ обнаруживаются значительные ошибки в методах и методиках проведения расчетов, а также некорректная интерпретация и теоретических, и экспериментальных данных (в частности, в недавней работе [11]). Например, в рамках расчетов [12] использованы самые примитивные базисы, для которых в случае соединений переходных металлов надежность результатов использования вызывает большие сомнения, нет топологических характеристик структур, для которых моделировались спектры, и т.д. [12]. Недавно нами продемонстрирована [13, 14] возможность мо-

делирования спектров ПЗЛМ и геометрии структурно сложных d^0 -металлоценов на примере комплексов с карборанильными σ -лигандами $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$: $M(\eta^5 : \eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ ($M = \text{Ti, Zr}$ и Hf).

В настоящей работе на основе систематического анализа (применены популярные методы теории функционала плотности (DFT), Хартри–Фока и TDDFT различного уровня с использованием программных комплексов GAUSSIAN 09 [15] и GAUSSIAN 16 [16]) определены базовые принципы верификации результатов квантово-химических расчетов электронно-структурных, орбитальных и спектральных (ПЗЛМ) характеристик сложных d^0 -металлокомплексов. Все обсуждаемые результаты получены для структур, соответствующих минимумам на соответствующих поверхностях потенциальной энергии. Показано, что в случае принципиальной серии: Cr_2MCl_2 , Cr_2MMe_2 и $M(\eta^5 : \eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) – первые электронные переходы связаны с переносом заряда с лиганда на металл.

DFT-методами систематически оценены зарядовые характеристики представительных d^0 -металлоценов ($\eta^5\text{-RCp})_2\text{MX}_2$ с варьируемыми σ -лигандами X в ряду: дихлориды, диметилы и дикарборанилы. В табл. 1 продемонстрирована тенденция изменения зарядовых характеристик (по Малликену) на примере данных расчетов с использованием популярного гибридного функционала B3LYP и высокого базисного набора QZVP. Интересно, что расчеты с использованием этого же функционала и псевдопотенциального базиса CEP-121G в случае дикарборанилов предоставляют некорректные данные о распределении электронной плотности: на металле оказывается отрицательный, а на Cr-лигандах – положительный заряды. По данным наших расчетов разного

Таблица 1. Зарядовые характеристики d^0 -металлоценов (Ti, Zr, Hf): дихлоридов Cr_2MCl_2 , диметиллов Cr_2MMe_2 и дикарборанилов $\text{M}(\eta^5: \eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ (B3LYP/QZVP)

M	Cr_2MCl_2			Cr_2MMe_2			$\text{M}(\eta^5: \eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$			
	$q(\text{M})$	$q(\text{Cp})$	$q(\text{Cl})$	$q(\text{M})$	$q(\text{Cp})$	$q(\text{Me})$	$q(\text{M})$	$q(\text{Cp})$	$q(\text{Carb})$	$q(>\text{CMe}_2)$
Ti	+1.743	-0.327	-0.545	+2.037	-0.511	-0.448	+1.921	-0.749	+0.021	-0.194
Zr	+1.635	-0.327	-0.490	+1.751	-0.515	-0.360	+1.718	-0.731	+0.192	-0.322
Hf	+1.899	-0.369	-0.516	+2.134	-0.669	-0.398	+1.988	-0.948	+0.148	-0.196

Carb – карборанил $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. $>\text{CMe}_2$ – мостик между лигандами: Cp и $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. В ряде случаев суммарный заряд молекул отличается от нуля, что связано с округлением малликеновских зарядов на соответствующих молекулярных фрагментах.

Таблица 2. Граничные молекулярные орбитали d^0 -металлоценов: дикарборанилов $\text{M}(\eta^5: \eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ и дихлоридов Cr_2MCl_2 (метод B3LYP/QZVP)

Дикарборанил	ВЗМО	НСМО	Дихлорид	ВЗМО	НСМО
Hf	0.12	0.68	Hf	0.05	0.62
Cr_2	0.70	0.18	Cr_2	0.75	0.24
Carb_2	0.04	0.08	Cl_2	0.20	0.14
Zr	0.10	0.62	Zr	0.05	0.65
Cr_2	0.66	0.18	Cr_2	0.73	0.21
Carb_2	0.06	0.02	Cl_2	0.22	0.14
Ti	0.16	0.72	Ti	0.08	0.75
Cr_2	0.62	0.10	Cr_2	0.60	0.13
Carb_2	0.02	0.08	Cl_2	0.32	0.12

Расчеты для дикарборанилов и Cr_2TiCl_2 при использовании GAUSSIAN 09 [15], Cr_2MCl_2 (Zr, Hf) – GAUSSIAN 16 [16]. Carb – карборанил. В случае дикарборанилов сумма вкладов атомных орбиталей (АО) в граничные МО < 100% вследствие учета АО с вкладом $\geq 1\%$ (АО с близким к нулю вкладами в суммировании не участвуют).

уровня теории с верификацией имеющимися электрохимическими данными (в т.ч. [2, 3, 5]), заряд на d^0 -ионе металла в комплексах $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{MX}_2$ оценен в диапазоне от +1.5 до +2.5, металл хорошо передает электронные взаимодействия лигандов.

Локализация граничных орбиталей (ВЗМО и НСМО) и близких к ним МО является острым дискуссионным вопросом в случае d^0 -металлокомплексов. Данные наших расчетов широким набором методов DFT и Хартри–Фока свидетельствуют о том, что в случае d^0 -металлоценов дихлоридов и дикарборанилов ВЗМО локализована на лигандах Cp-типа (на 60–70%), а НСМО – преимущественно на металле (на 60–80%). Между тем, высокий метод расчета B3LYP/QZVP с использованием GAUSSIAN 09 в случае простейшего цирконоцена дихлорида Cr_2ZrCl_2 дает неожиданно некорректный результат: 30% локализации НСМО на Zr, при этом в случае родственных d^0 -металлоценов дихлоридов (см. также [2, 8]) и дикарборанилов результаты расчетов (табл. 2) этим же программным комплексом оказываются точными и хорошо согласующимися с экспери-

ментальными данными (РСА, фотофизические и электрохимические данные [2–5] и т.д.). Подобные ошибки нередки в современной литературе. В табл. 2 для Cr_2ZrCl_2 даны результаты расчетов этим же методом с использованием GAUSSIAN 16 [16]: 65% локализации НСМО на Zr, и эти данные находятся в хорошем соответствии с подавляющим большинством наших расчетных и экспериментальных данных, а также общей логикой [2, 5, 8, 9]. Данные табл. 2 отражают тенденцию локализации граничных орбиталей в комплексах в ряду Ti → Zr → Hf.

По данным наших систематических расчетов большим набором популярных TDDFT методов (функционалы: CAM-B3LYP, B3LYP, M06, M06-2X, M11, PBE0, TPSSH и т.д., базисные наборы: QZVP, aug-cc-pVTZ, 6-311++G**, TZVP, 6-311G**, 6-31G**, DGDZVP, CEP-121G, SDD, 3-21G и LANL2DZ), выбор метода моделирования электронных спектров d^0 -металлоценов зависит от природы металла, при этом нет оптимальных методов расчета. В целевой триаде переходных металлов комплексы титана имеют максимальный выбор методов расчета. Для каждого соединения необходимо проводить исследо-

вания набором методов, поскольку даже высокие методы могут давать некорректные результаты и требуют обязательной верификации фотофизическими данными и другими расчетами. Использование более поздней программной версии – GAUSSIAN 16 – приводит к хорошему совпадению с экспериментом. В случае d^0 -металлоценов целевой серии расчеты TDDFT/ВЗLYP/QZVP показали хорошее совпадение с фотофизическими данными. По данным наших систематических расчетов широким набором методов, во всех изученных случаях первые электронные переходы связаны с переносом заряда с лиганда на металл.

Таким образом, современные DFT и TDDFT расчеты высокого уровня теории позволяют получать достоверные данные об электронно-структурных и орбитальных характеристиках сложных d^0 -металлоорганических комплексов и переходах ПЗЛМ, тем не менее, необходима их строгая верификация в рядах сходных соединений с привлечением других расчетов и максимального числа экспериментальных данных (РСА, редокс-потенциалы и электрохимические процессы, спектры поглощения и люминесценции и т.д.).

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием 0089-2019-0003 (№ госрегистрации АААА-А19-119070790003-7), Госзаданием ЮНЦ РАН 01201354239 и работами НОЦ по химии высоких энергий химического факультета МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metallocene Complexes as Catalysts for Olefin Polymerization, Ed. Alt H.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. № 1–2.
2. Loukova G.V. // “Springer Handbook of Inorganic Photochemistry”. Chapter 19 / Eds.: D. Bahnemann, A. O. T. Patrocinio. Springer Handbooks. 2022. P. 465.
3. Loukova G.V. // “Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties”. Chapter 4 / Ed.: H.F. Chin. N. Y.: Nova Sci. Pub. 2010. P. 159.
4. Loukova G.V., Smirnov V.A. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 329. № 5–6. P. 437.
5. Loukova G.V. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 353. № 3–4. P. 244.
6. Loukova G.V., Huhn W., Vasiliev V.P., Smirnov V.A. // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 20. P. 4117.
7. Loukova G.V., Starodubova S.E., Smirnov V.A. // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 43. P. 10928.
8. Loukova G.V., Vasiliev V.P., Milov A.A., Smirnov V.A., Minkin V.I. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2016. V. 327. P. 6.
9. Loukova G.V., Milov A.A., Vasiliev V.P., Minkin V.I. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 17822.
10. Dreuw A., Head-Gordon M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 4007.
11. Dunlop D., Večeřa M., Gyepes R. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 10. P. 7315.
12. Wang X., Chen L., Endou A., Kubo M., Miyamoto A. // *J. Organomet. Chem.* 2003. V. 678. P. 156.
13. Лукова Г.В., Милов А.А., Васильев В.П., Минкин В.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. С. 218.
14. Лукова Г.В., Милов А.А. // *Химия высоких энергий.* 2022. Т. 56. С. 81.
15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // GAUSSIAN 09, Revision D.01; Gaussian Inc., Wallingford CT, 2013.
16. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // GAUSSIAN 16, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2016.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОНИКА

УДК 53.096+541.64+544.77+537.226.1

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГИБЕЛИ ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ
НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CdSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$)© 2022 г. Е. В. Рабенко^{а, *}, Д. Р. Каллимулина^б, М. В. Гапанович^{а, б}^аИнститут проблем химической физики Российской академии наук,
проспект академика Семенова д. 1, Черноголовка, 142432 Россия^бМосковский государственный университет им. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической
инженерии, Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991 Россия

*E-mail: evgenia-r@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 14.07.2022 г.

DOI: 10.31857/S002311932206016X

Несмотря на то, что тонкопленочные солнечные элементы (ТСЭ) на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ в последние годы продемонстрировали многообещающую эффективность преобразования энергии, до сих пор их производительность по-прежнему уступает устройствам на основе CIGS или CdTe. Одним из важнейших вопросов на пути создания ТСЭ с высоким КПД является контроль дефектной структуры и времен жизни носителей тока, которые определяют фотовольтаические характеристики ТСЭ. В литературе имеются предположения, что замена иона Zn^{2+} на Cd^{2+} в решетке $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ в перспективе может повысить эффективность фотоэлектрического преобразования [1, 2].

При этом сведений об оптоэлектронных свойствах материалов $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ [3, 4] очень мало. Так, например, в работе [5] такой материал исследовался методом время-разрешенной люминесценции. Однако заметим, что данный метод не позволяет контролировать безызлучательные процессы с участием фотогенерированных носителей тока. Этому недостатка лишены методы, основанные на измерениях электропроводности. Так, метод время-разрешенной микроволновой фотопроводимости (TRMP) [6, 7] позволяет контролировать изменение концентрации носителей тока, что дает возможность более полно следить за процессами рождения и гибели носителей тока.

В данной работе проведены исследования кинетики гибели фотогенерированных носителей тока методом TRMP (36 ГГц) в порошках $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CdSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$). Временное разрешение электрической цепи было ~ 5 нс. Фотопроводимость возбуждали азотным лазером ЛГИ 505 (длина волны $\lambda = 337$ нм, длительность импульса 8 нс). Максимальная плотность светового потока, падающего

на образец была 10^{16} фотон/см² за импульс. Интенсивность света в экспериментах изменяли светофильтрами.

Высокочистые порошки $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CdSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$) были впервые синтезированы методом твердофазного синтеза из металлов меди, олова, кадмия и элементной серы в вакуумированных ($p_{\text{ост}} = 2 \times 10^{-3}$ мм. рт. ст.) кварцевых ампулах в несколько этапов. На первом этапе металлы меди, олова, кадмия и элементной серы отжигали при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 48 ч в карбонизированной кварцевой ампуле, запаянной под вакуумом. Затем образец гомогенизировали и отжигали под вакуумом при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 600 ч. Согласно проведенным исследованиям методами рентгенофазового анализа и комбинационного рассеяния порошки не содержали примесных фаз.

При включении света, отраженная от резонатора микроволновая мощность, сначала резко возрастала, а затем постепенно возвращалась к исходному состоянию – “фотоотклик”. Для примера на рис. 1 приведены нормированные спады микроволновой фотопроводимости в порошках $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (кривая 1) и $\text{Cu}_{1.6}\text{CdSnS}_4$ (кривая 2). Из рисунка видно, что при уменьшении содержания меди в образцах наблюдается уменьшение характеристического времени спада микроволновой фотопроводимости. Зависимости амплитуды фотоотклика от интенсивности падающего света, $\Delta P_{\text{max}}(I)$, были нелинейны для всех исследуемых образцов, при этом характеристические времена спадов не зависели от I .

Детальный анализ экспериментальных данных показал, что спады микроволновой фотопроводимости хорошо аппроксимировались одной или двумя экспоненциальными компонентами: “быстрой” и “медленной”. В табл. 1 приведены

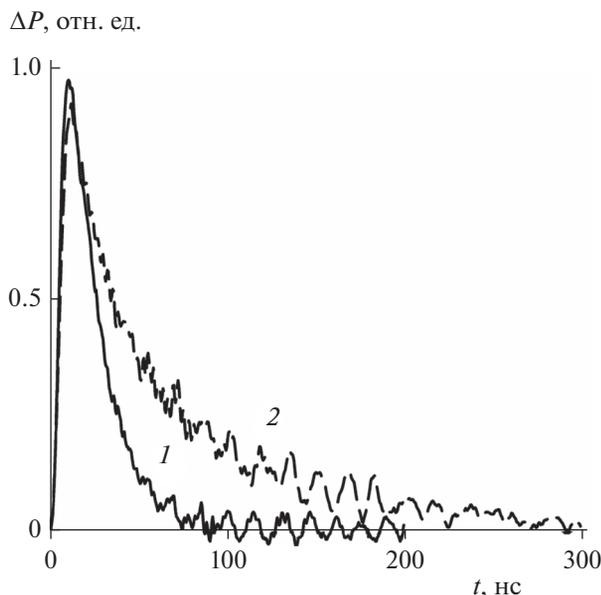


Рис. 1. Нормированные спады микроволновой фотопроводимости в порошках $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (1) и $\text{Cu}_{1.6}\text{CdSnS}_4$ (2). Спады сглажены с помощью линейного фильтра по 9 точкам. $I = 10^{16}$ фотон/см² за импульс.

сводные экспериментальные данные по характеристическим временам спадов “быстрой” и “медленной” компонент микроволнового фотоотклика в порошках $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CdSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$).

Из таблицы видно, что характеристические времена “быстрой” компоненты микроволнового фотоотклика не меняются с увеличением количества меди в соединении. Кроме того наблюдался нелинейный рост $\Delta P_{\text{max}}(I)$ для “быстрой” компоненты фотоотклика, что характерно для процесса электрон-дырочной рекомбинации [8], для которого времена до рекомбинации свободных электронов и дырок не зависят от концентрации имеющихся в образцах акцепторных ловушек и определяются формулой $\tau_{\text{rec}} = 1/k_{\text{rec}}k\beta I$, где τ_{rec} — время реакции электрон-дырочной рекомбинации, k_{rec} — констан-

Таблица 1. Характеристические времена спада “быстрой” и “медленной” компонент микроволнового фотоотклика в порошках $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CdSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$)

Образец	Время спада “быстрой” компоненты, нс	Время спада “медленной” компоненты, нс
$\text{Cu}_{1.6}\text{CdSnS}_4$	15 ± 5	60 ± 10
$\text{Cu}_{1.7}\text{CdSnS}_4$	15 ± 5	70 ± 10
$\text{Cu}_{1.8}\text{CdSnS}_4$	25 ± 5	150 ± 10
$\text{Cu}_{1.9}\text{CdSnS}_4$	20 ± 5	—
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	13 ± 5	—

та скорости реакции электрон-дырочной рекомбинации, k — коэффициент поглощения, β — квантовый выход.

В отличие от характеристических времен спада “быстрой” компоненты фотоотклика, времена спада “медленной” компоненты растут с увеличением количества меди, причем максимум наблюдается для образца $\text{Cu}_{1.8}\text{CdSnS}_4$. Скорее всего, в этом случае “медленная” компонента отражает либо процесс захвата носителей тока акцепторными ловушками, либо так называемые “вторичные” процессы, которые обусловлены термическим выходом носителей тока из ловушек. Таким образом, рост характеристического времени спада “медленной” компоненты фотоотклика может быть связано не только с уменьшением концентрации акцепторных ловушек, но и с уменьшением их глубины. В работе [5] было показано, что с ростом δ в тонких пленках $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CdSnS}_4$ наблюдается уменьшение времен спадов, обусловленное подавлением за счет взаимодействия вакансиями меди кластеров $2\text{Cu}_{\text{Cd}} + \text{Sn}_{\text{Cd}}$, которые являются глубокими ловушками. Таким образом, можно предположить, что уменьшение характеристического времени спада “медленной” компоненты микроволновой фотопроводимости может отражать процессы захвата носителей тока и быть связано с увеличением акцепторных ловушек в образце, а не с изменением их глубины.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

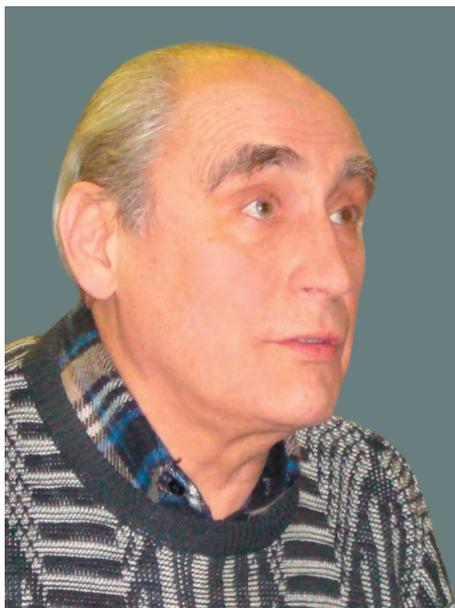
Работа выполнена с использованием УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц” в рамках Государственного задания № АААА-А19-119070790003-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shin D., Saparov B., Mitzi D.B. // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. P. 1602366.
2. Гапанович М.В., Ракитин В.В., Новиков Г.Ф. // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 3.
3. Pilvet M., Kauk-Kuusik M., Grossberg M., Raadik T. et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 723. P. 820.
4. Hao Guan, Jingchuan Zhao, Xu Wang, Fangli Yu // Chalcogenide Letters. 2013. V. 10. № 10. P. 367.
5. Shreyash Hadke, Sergiu Levchenko, Gopalakrishnan Sai Gautam, Charles J. Hages, et al. // Adv. Energy Mater. 2019. P. 1902509.
6. Новиков Г.Ф., Маринин А.А., Рабенюк Е.В. // Приборы и техника эксперимента. 2010. № 2. С. 83.
7. Novikov G.F. // Journal of Renewable and Sustainable Energy. 2015. V. 7. P. 011204.
8. Гапанович М.В., Рабенюк Е.В., Голованов Б.И., Седловец Д.М., Новиков Г.Ф. // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55. С. 1176.

ВИКТОР АДЛЬФОВИЧ БЕНДЕРСКИЙ

DOI: 10.31857/S0023119322060195

**26.06.1937–03.07.2022**

3 июля 2022 года на 86-м году ушел из жизни доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник ИПХФ РАН

Виктор Адольфович родился 26 июня 1937 года в Ленинграде. Отец — инженер-строитель, мать — врач. В 1954 году окончил с золотой медалью среднюю школу в Москве и поступил на химический факультет МГУ. Дипломную работу по микроволновой спектроскопии выполнял в Физическом институте им. Лебедева в лаборатории Нобелевского лауреата академика М.А. Прохорова. В 1960 году был направлен на работу в Институт химической физики в лабораторию биофизики, руководимую Л.А. Блюменфельдом, где занимался квадрупольным резонансом и магнитными характеристиками биополимеров, обладавших аномальными магнитными и электрическими свойствами. В 1964 г. уже в Черногоровке защитил кандидатскую диссертацию “Состояние с переносом заряда в органических по-

лупроводниках”. Дальнейшая научная жизнь В.А. Бендерского была тесно связана с ИПХФ РАН. Здесь был изучен механизм фотопроводимости органических кристаллов и установлены пути повышения квантового выхода фотоэлектрического эффекта, разработан метод двойного электронного резонанса. Он руководил работами по изучению механизма криохимических реакций в молекулярных кристаллах при гелиевых температурах и коротких временах фотонакачки. В 1972 г. защитил докторскую диссертацию “Взаимодействие возбужденных состояний в молекулярных кристаллах и растворах”, в которую вошли работы по двойному резонансу, по фотопроводимости и флуоресценции молекулярных кристаллов. Цикл его совместных с коллегами работ по фотоэмиссии из металлов в растворы электролитов в 1977 г. был признан открытием. В 1988 г. за исследования магнитных свойств твердых органических веществ, их оптических и фотоэлектрических характеристик вместе с работами Я.С. Лебедева и Ю.Д. Цветкова был удостоен Государственной премии.

Автор более 450 научных работ Виктор Адольфович представлял собой пример целеустремленного изучения сложных фундаментальных физических процессов, что приводило его к установлению важных закономерностей и открытию природы новых явлений. Энциклопедическая эрудиция и талант полемиста позволяли Виктору Адольфовичу быть своим на любом институтском семинаре, где после жарких дискуссий маститые коллеги зачастую меняли мнение по, казалось бы, устоявшимся понятиям. Спектр его интересов был необычайно широк — он знал многое о многом: от философских проблем квантовой механики до древнерусской живописи.

На протяжении многих лет Виктор Адольфович был активным автором журнала Химия Высоких Энергий и членом редколлегии. Безвременный уход Виктора Адольфовича Бендерского — огромная потеря для науки и нашего журнала.