

СОДЕРЖАНИЕ

Том 55, номер 6, 2021 г.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

- Моделирование перестройки конформационной структуры полиамфолитов на поверхности вытянутой сфероидальной металлической наночастицы в переменном электрическом поле
Н. Ю. Кручинин, М. Г. Кучеренко 423
-

ФОТОХИМИЯ

- Мультифотохромные системы на основе гибридных органо-неорганических наночастиц как “супер-фотохромы” для фотонных молекулярных логических вентилях
М. Ф. Будыка, П. А. Никулин 436
- Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства производных гидрированных фуоро- и тиенохинолинов
В. В. Шахматов, Е. Н. Ходот, Т. Д. Некипелова, В. А. Кузьмин 446
-

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

- Прямое и косвенное действие пучка электронов на N,N,N',N'-тетра-н-октил-дигликольамид в углеводородно-спиртовых растворах
Ю. В. Серенко, А. В. Пономарев, Е. В. Белова 455
- Адгезия облученных пленок диазохинонноволачного фоторезиста к монокристаллическому кремнию
С. А. Вабищевич, С. Д. Бринкевич, Н. В. Вабищевич, Д. И. Бринкевич, В. С. Просолович 461
- Влияние облучения ионами гелия на поверхностные свойства поливинилиденфторида “Купар”
И. Ф. Шаймухаметова, С. А. Богданова, С. Р. Аллаярв, Д. А. Диксон 469
-

ПЛАЗМОХИМИЯ

- Одномерное моделирование СВЧ разряда в газовом пузыре в воде
Ю. А. Лебедев, А. В. Татаринв, И. Л. Эпштейн, А. Ю. Титов 475
- Окисление азота в микроволновых разрядах атмосферного давления
А. И. Бабарицкий, М. Б. Бибииков, С. А. Дёмкин, А. С. Московский, Р. В. Смирнов, Ф. Н. Чебаньков 487
- Моделирование процесса синтеза углерода в СВЧ-разряде в смеси газов аргон–этанол при атмосферном давлении
О. Г. Напалков, А. И. Сайфутдинов, А. А. Сайфутдинова, Б. А. Тимеркаев 493
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ ФОТОХИМИЯ

- Влияние внешнего тяжелого атома на выходы продуктов фотоиндуцированной гетероциклизации 2-азидобензойной кислоты
А. В. Будруев, М. А. Гиричева, Д. А. Давыдов, А. В. Покровская, А. Л. Пронина 499
- Влияние растворителей на эффективность фотоиницируемого образования 2,3- и 2,7-замещенных 3Н-азепинов
М. А. Гиричева, А. В. Покровская, Д. А. Давыдов, А. В. Будруев 502
-
-

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕСТРОЙКИ КОНФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИАМФОЛИТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫТЯНУТОЙ СФЕРОИДАЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2021 г. Н. Ю. Кручинин^а, *, М. Г. Кучеренко^а

^аЦентр лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета, пр. Победы, 13, Оренбург, 460018 Россия

*E-mail: kruchinin_56@mail.ru

Поступила в редакцию 18.06.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

Методом молекулярной динамики исследована перестройка конформационной структуры полиамфолитов, адсорбированных на поверхности вытянутой сфероидальной металлической наночастицы с периодическим изменением во времени ее полярности вдоль большой оси со сверхвысокой частотой. Предложена аналитическая модель квазиравновесной структуры адсорбированной макроцепи в переменном электрическом поле. При низкой температуре наблюдалось образование кольцеобразной макромолекулярной опушки в экваториальной области наносфероида, ширина которой зависела от амплитуды внешнего поляризуемого переменного электрического поля. При высокой температуре в зависимости от расстояния между разноименными заряженными звеньями в макроцепи наблюдались либо изменения формы макромолекулярной опушки от плотно обволакивающей весь наносфероид к гантелеобразной дважды за период колебаний, либо образование макромолекулярного кольца вокруг наносфероида.

Ключевые слова: сфероидальная наночастица, полипептид, электрически индуцированные конформационные изменения, молекулярная динамика, сверхвысокочастотное электрическое поле

DOI: 10.31857/S0023119321060085

1. ВВЕДЕНИЕ

Плазмонные металлические нанобъекты, на поверхности которых адсорбированы макромолекулярные цепи в настоящее время находят широкое применение при создании различных химических сенсоров и нанозондов, а также в элементах устройств нанoeлектроники и нанofотоники [1–8]. При этом особый интерес вызывает управление изменениями конформационной структуры макромолекул, адсорбированных на поверхности нанобъектов, для создания и модификации наносистем с регулируемыми характеристиками. В качестве таких наносистем могут быть использованы макромолекулы полиамфолитов, адсорбированные на поверхности металлического нанобъекта, конформационная структура которых может изменяться под воздействием как статического электрического поля, так и электромагнитного излучения.

Ранее авторами в работах [9–17] была исследована перестройка конформационной структуры полипептидов, адсорбированных на плоской, цилиндрической и сферической поверхностях метал-

лических нанобъектов, под воздействием электрического поля, в том числе изменяющегося со сверхвысокой частотой. При этом конформационная структура адсорбированных на поверхности полипептидов, содержащих в макроцепи заряженные звенья, существенно зависела как от формы нанобъекта, так и от распределения электрических зарядов на его поверхности.

Особый интерес вызывает исследование металлических нанобъектов, имеющих форму вытянутых сфероидов [18–22]. Распределение поверхностной плотности зарядов на поверхности металлического сфероида, помещенного во внешнее электрическое поле, сильно отличается от распределения по закону косинуса поверхностной плотности зарядов поляризованной сферической наночастицы или поперечного поляризованного нанопровода [23].

На поверхности вытянутого сфероида, поляризованного в внешнем однородном электрическом поле, направленном вдоль большой оси, формиру-

ется распределение поверхностной плотности зарядов σ_p [23]:

$$\sigma_p = \frac{\sigma_{\max} y}{b^2 \sqrt{\left(\frac{x^2 + z^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4}\right)}}, \quad (1)$$

где b — длина большой полуоси, направленной вдоль оси y , a — длина малых полуосей, $\sigma_{\max} = \frac{p_y}{V}$ — значение поверхностной плотности заряда на полюсе вытянутого поляризованного сфероида, p_y — дипольный момент сфероида, V — объем сфероида.

Вследствие появления поля наведенной поляризации первичное электрическое поле, однородное в удаленной области, около поверхности вытянутого металлического наносфероида будет сильно искажено. Поэтому такое неоднородное распределение поверхностной плотности зарядов будет оказывать существенное влияние на конформационную структуру адсорбированных полиамфолитов, которая будет значительно отличаться от случаев адсорбции полиамфолитных полипептидов на поверхности поляризованных нанобъектов сферической и цилиндрической формы.

В случае воздействия электромагнитного излучения на вытянутую сфероидальную металлическую наночастицу, при котором переменный по длине вектор электрического поля остается направленным вдоль ее большой оси, будет происходить перестройка конформационной структуры адсорбированного полиамфолита в соответствии с колебаниями плотности индуцированных данным полем зарядов на поверхности наносфероида. Такие конформационные изменения адсорбированного полиамфолита становятся возможными при возбуждении в наносфероиде колебаний поля со сверхвысокой частотой, при которой будет успевать изменяться конформационная структура макромолекулы. Если частота поля будет слишком высока, то конформационная структура макроцепи не будет чувствовать изменений электромагнитного поля.

Таким образом, целью данной работы является исследование перестройки конформационной структуры полиамфолитных полипептидов на поверхности вытянутой сфероидальной металлической наночастицы под воздействием электромагнитного излучения, при котором вектор электрического поля направлен вдоль ее большой оси.

2. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование было произведено для молекулярной си-

стемы, в которой полиамфолитный полипептид располагался на поверхности вытянутой сфероидальной золотой наночастицы. Атомы сфероидальной наночастицы в процессе МД-моделирования оставались зафиксированными. Модель вытянутой сфероидальной золотой наночастицы была получена путем вырезания из кристалла золота эллипсоида вращения с большой полуосью длиной 6 нм и малыми полуосями длиной 1.5 нм.

Были рассмотрены три в целом нейтральных полиамфолитных полипептида с разным порядком расположения заряженных аминокислотных остатков:

1) полипептид A480R60D60, состоящий из 600 аминокислотных остатков с 480 звеньями Ala (A) с равномерно распределенными 60 звеньями Asp (D, заряд $-1e$) и 60 звеньями Arg (R, заряд $+1e$) — $(A_2DA_4RA_2)_{60}$;

2) полипептид A784R98D98, состоящий из 980 аминокислотных остатков с 784 звеньями Ala с равномерно распределенными 49 парами звеньев Asp и 49 парами звеньев Arg — $(A_4R_2A_8D_2A_4)_{49}$;

3) полипептид A880R54D54, состоящий из 988 аминокислотных остатков с 880 звеньями Ala с равномерно распределенными 27 парами звеньев Asp и 27 парами звеньев Arg — $A_8(A_8D_2A_{16}R_2A_8)_{27}A_8$.

МД-моделирование было произведено с использованием программного комплекса NAMD 2.14 [24]. Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM22 [25]. Нековалентные взаимодействия со сфероидальной золотой наночастицей описывались потенциалом Леннарда-Джонса, параметризованным в работе [26]. 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) [27] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами 24 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [28].

В начальный момент времени макромолекула полипептида располагалась в виде неравновесного клубка рядом с поверхностью неполяризованной вытянутой сфероидальной золотой наночастицы. МД-моделирование производилось 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). По результатам МД-моделирования были получены равновесные конформационные структуры для каждого рассмотренного полипептида, которые полностью обволакивали наносфероид. Эти кон-

формационные структуры были использованы в качестве стартовых конфигураций при МД-моделировании на поверхности золотого наносфероида при изменении направления его полярности вдоль большой оси с частотой, соответствующей сверхвысокочастотному электрическому полю.

Локальное электрическое поле поляризованно вдоль большой оси вытянутого сфероида задавалось через изменение величины зарядов атомов на поверхности согласно (1). Были рассмотрены следующие пиковые значения индуцированного дипольного момента сфероидальной наночастицы вдоль большой оси: $p_1^{\max} \approx 39$ кД и $p_2^{\max} \approx 78$ кД. При этих значениях дипольного момента наносфероида атомы на его положительно заряженном полюсе имели парциальные заряды: $+1e$ и $+2e$ соответственно.

В процессе МД-моделирования, плотности этих зарядов периодически изменялись во времени по закону синуса с периодом колебаний $T = 2.4$ нс (частота колебаний 416.7 МГц) в течение 4 периодов колебаний. 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 конфигурации полипептида, полученной на неполяризованном наносфероиде: $+0.69p^{\max}$ (среднее значение на участке колебаний от $\pi/8$ до $3\pi/8$), $+0.97p^{\max}$ (от $3\pi/8$ до $5\pi/8$), $+0.69p^{\max}$ (от $5\pi/8$ до $7\pi/8$), 0 (от $7\pi/8$ до $9\pi/8$), $-0.69p^{\max}$ (от $9\pi/8$ до $11\pi/8$), $-0.97p^{\max}$ (от $11\pi/8$ до $13\pi/8$), $-0.69p^{\max}$ (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 для каждого рассмотренного полипептида.

По результатам МД-моделирования рассчитывались радиальные распределения плотности атомов полипептидов вдоль большой оси вытянутого сфероида по слоям с шагом 1 нм от центра, а также распределения линейной плотности атомов полипептидов вдоль большой оси наносфероида.

3. ПОЛЯРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СФЕРОИДА В ПЕРЕМЕННОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ПОЛЕ

В переменном электромагнитном поле металл сфероида приобретает диэлектрические свойства в том смысле, что особенности поляризации металла в поле характеризуются функцией отклика –

диэлектрической проницаемостью $\epsilon^{(i)}(\omega)$ металла на частоте ω внешнего монохроматического поля $\mathbf{E}_0(\omega)$. В случае эллипсоидальной частицы между компонентами векторов напряженности и индукции поля внутри частицы $\mathbf{E}^{(i)}, \mathbf{D}^{(i)}$ – с одной стороны, и произвольно направленного вектора напряженности \mathbf{E}_0 однородного внешнего поля – с другой, выполняется соотношение [23]

$$(\delta_{lm} - n_{lm}) E_m^{(i)} + n_{lm} D_m^{(i)} = E_{0l}, \quad (2)$$

где $\mathbf{n} = \{n_{lm}\}$ – симметричный тензор второго ранга, с главными значениями $n^{(s)} (s = x, y, z)$.

Три компоненты $n^{(s)}$ называются коэффициентами деполяризации и определяются интегралами

$$n^{(s)} = \frac{ab^2}{2} \int_0^\infty \frac{d\sigma}{(\sigma + a_s^2)(\sigma + b^2)\sqrt{(\sigma + a^2)}}, \quad (3)$$

$$s = x, \quad a_s = a$$

$$s = y, \quad a_s = b.$$

$$s = z, \quad a_s = b$$

Кроме того, [23]

$$n^{(x)} + n^{(y)} + n^{(z)} = \frac{ab^2}{2} \int_{a^2/b^4}^\infty \frac{du}{u^{3/2}} = 1.$$

В записи интегралов (3) использованы эллипсоидальные координаты $\xi_1 = (r_1 + r_2)^2/4 - a^2$, $\eta_1 = (r_1 - r_2)^2/4 - a^2$. Для эллипсоидов вращения (сфероидов) все эллиптические интегралы (3) выражаются через элементарные функции. Для вытянутого эллипсоида вращения $a > b = c$. Тогда эксцентриситет сфероида $e = \sqrt{1 - b^2/a^2}$. Связанные с эллипсоидальными координатами ξ_1, η_1 вытянутые сфероидальные координаты (ВСК) ξ, η могут быть заданы соотношениями $\xi = (r_1 + r_2)/d$, $\eta = (r_1 - r_2)/d$ через фокальные радиусы r_1, r_2 и фокусное расстояние d . Тогда $\xi \in [1, \infty)$, $\eta \in [-1, 1]$, $\varphi \in [0, 2\pi)$. Угол φ – полярный, в плоскости, перпендикулярной оси сфероида, характеристики поля от этого угла не зависят. Тогда связь между эллипсоидальными и сфероидальными координатами $\xi_1 = \xi^2 d^2/4 - a^2$, $\eta_1 = \eta^2 d^2/4 - a^2$. Для точек поверхности сфероида, т.е. при $\xi = 2a/d$ получаем $\xi_1 = 0$.

Соотношение (2) может быть записано в симметричном векторно-тензорном виде

$$(\vec{\mathbf{1}} - \vec{\mathbf{n}}) \mathbf{E}^{(i)} + \vec{\mathbf{n}} \mathbf{D}^{(i)} = \mathbf{E}_0. \quad (2a)$$

Заменяя в (2а) $\mathbf{D}^{(i)} = \varepsilon^{(i)}(\omega)\mathbf{E}^{(i)}$ получаем соотношение, связывающее векторы напряженности внешнего поля и поля внутри наночастицы

$$\left[\tilde{\mathbf{I}} - \tilde{\mathbf{n}}(1 - \varepsilon^{(i)}(\omega))\right]\mathbf{E}^{(i)}(\omega) = \mathbf{E}_0(\omega), \quad (4)$$

или, обращая равенство (4) посредством обратного тензора $[1 - \hat{\mathbf{n}}(1 - \varepsilon(\omega))]^{-1}$

$$\mathbf{E}^{(i)} = \left[\tilde{\mathbf{I}} - \tilde{\mathbf{n}}(1 - \varepsilon^{(i)}(\omega))\right]^{-1} \mathbf{E}_0. \quad (5)$$

Для эллипсоида вращения его объем $V = (4/3)\pi ab^2$ и тогда для вектора \mathcal{P} дипольного момента сфероида в бездисперсионной среде с постоянной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon^{(e)}$ получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \frac{ab^2}{3} (\varepsilon^{(i)}(\omega)/\varepsilon^{(e)} - 1) \times \\ &\times \left[\tilde{\mathbf{I}} - \tilde{\mathbf{n}}(1 - \varepsilon^{(i)}(\omega)/\varepsilon^{(e)})\right]^{-1} \mathbf{E}_0. \end{aligned} \quad (6)$$

Далее нас будут интересовать, в основном, характеристики поля в пространстве вне сфероида. Потенциал $\varphi_a^{(e)}$ поля вне эллипсоида на больших расстояниях от него, будет представлять собой сумму потенциалов однородного поля \mathbf{E}_0 и потенциала диполя (6)

$$\begin{aligned} \varphi_a^{(e)} &= -\mathbf{E}_0\mathbf{r} + \mathcal{P}\mathbf{r}/r^3 = -\mathbf{E}_0\mathbf{r} + \frac{ab^2}{3} (\varepsilon^{(i)}(\omega)/\varepsilon^{(e)} - 1) \times \\ &\times \left[\tilde{\mathbf{I}} - \tilde{\mathbf{n}}(1 - \varepsilon^{(i)}(\omega)/\varepsilon^{(e)})\right]^{-1} \mathbf{E}_0\mathbf{r}/r^3. \end{aligned} \quad (7)$$

Вблизи поверхности сфероида в однородном переменном поле (произвольной частоты ω , начиная от низких ее значений и вплоть до значений оптического диапазона, но при этом все еще удовлетворяющем условию квазистационарности), ориентированном вдоль его оси вращения $2a$, совмещенной с осью x , можем записать решение уравнения Лапласа в виде

$$\varphi^{(e)} = \varphi_0 \left[1 - A \int_{\xi_1}^{\infty} \frac{d\sigma}{(\sigma + a^2)R_\sigma} \right], \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} R_\sigma &= (\sigma + b^2) \sqrt{(\sigma + a^2)}, \\ \varphi_0 &= -E_0x = -E_0\xi\eta \frac{d^2}{4\sqrt{a^2 - b^2}}, \end{aligned}$$

а константа A подлежит определению на основе граничного условия. В сфероидальных координатах ξ, η, φ с учетом соотношения $\xi_1 = \xi^2 d^2 / 4 - a^2$ потенциал (8) соответствующим образом модифицируется

$$\varphi^{(e)} = \varphi_0(\xi, \eta) \left[1 - A \int_{\xi_1}^{\infty} \frac{d\sigma}{(\sigma + a^2)^{3/2}(\sigma + b^2)} \right]. \quad (8a)$$

На больших расстояниях от эллипсоида, когда $\xi_1 \rightarrow r^2$, точное решение (8) должно стремиться к асимптотической форме (7)

$$\int_{\xi_1}^{\infty} \frac{ds}{(\sigma + a^2)R_\sigma} \approx \int_{r^2}^{\infty} \frac{d\sigma}{s^{5/2}} = \frac{2}{3r^3}, \quad \varphi_a^{(e)} = \frac{E_0x ab^2}{3r^3 n^{(s)}}.$$

Расчет интеграла в (8а) дает следующий результат

$$\begin{aligned} &\int_{\xi_1}^{\infty} \frac{du}{(u + a^2)^{3/2}(u + b^2)} = \\ &= -\frac{1}{a^3 e^3} \left[\ln \frac{\sqrt{1 + \xi_1/a^2} + e}{\sqrt{1 + \xi_1/a^2} - e} - \frac{2e}{\sqrt{1 + \xi_1/a^2}} \right], \end{aligned}$$

где $e = \sqrt{1 - b^2/a^2}$ – эксцентриситет эллипса с полуосями a и b .

Результирующее поле внутри сфероида однородно. Потенциал поля внутри сфероида в случае, когда вектор \mathbf{E}_0 внешнего поля параллелен большой полуоси a вращения сфероида, направленной вдоль оси x , принимает вид

$$\begin{aligned} \varphi^{(i)}(x) &= -\frac{E_0x}{\left(1 + \frac{\varepsilon^{(i)}(\omega) - \varepsilon^{(e)}}{\varepsilon^{(e)}} n^{(x)}\right)} = \\ &= -\frac{d}{2ae} \frac{\sqrt{(\xi_1 + a^2)}}{\left(1 + \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}}{\varepsilon^{(e)}} n^{(x)}\right)} E_0\eta, \end{aligned} \quad (9)$$

с соответствующим коэффициентом деполяризации

$$\begin{aligned} n^{(x)} &= \frac{ab^2}{2} \int_0^{\infty} \frac{d\sigma}{(\sigma + a^2)^{3/2}(\sigma + b^2)} = \\ &= \frac{1 - e^2}{2e^3} \left[\ln \frac{1 + e}{1 - e} - 2e \right]. \end{aligned}$$

В другой, но эквивалентной форме [23]

$$n^{(x)} = \frac{1 - e^2}{e^3} (\text{Arth} e - e), \quad n^{(y)} = n^{(z)} = \frac{1}{2} (1 - n^{(x)}).$$

Для малого $e = \sqrt{1 - b^2/a^2} \ll 1$ получаем $n^{(x)} = \frac{1}{3} - \frac{2}{15} e^2$, $n^{(y)} = n^{(z)} = \frac{1}{3} + \frac{1}{15} e^2$.

На поверхности сфероида потенциал не терпит разрыва, поэтому постоянная A может быть определена из условия сшивки решений (8) и (9) на граничной поверхности

$$\varphi^{(in)}(\xi_1 = 0) = \varphi^{(e)}(\xi_1 = 0).$$

При этом для постоянной A получаем

$$A = \frac{ab^2 [\varepsilon^{(i)}(\omega) - \varepsilon^{(e)}]}{2 \{ \varepsilon^{(e)} + [\varepsilon^{(i)}(\omega) - \varepsilon^{(e)}] n^{(x)} \}}. \quad (10)$$

Тогда потенциал результирующего поля вне проводящего сфероида поляризованного в переменном внешнем однородном поле параллельном его большой оси $2a$ при ориентации вектора \mathbf{E}_0 вдоль оси x

$$\varphi^{(e)} = -E_0 x \left[1 - \frac{ab^2 [\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]}{2 \{ \varepsilon^{(e)} + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}] n^{(x)} \}} \times \int_{\xi_1}^{\infty} \frac{du}{(u+a^2)^{3/2} (u+b^2)} \right]. \quad (86)$$

или

$$\varphi^{(e)} = -E_0 x \left\{ 1 - \frac{[\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]}{\{ \varepsilon^{(e)} + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}] n^{(x)} \}} \frac{(1-e^2)}{2e^3} \times \left[\ln \frac{\sqrt{1+\xi_1/a^2} + e}{\sqrt{1+\xi_1/a^2} - e} - \frac{2e}{\sqrt{1+\xi_1/a^2}} \right] \right\}. \quad (8в)$$

$$\varphi_0 = -E_0 x = -E_0 \xi_1 \eta \frac{d^2}{4\sqrt{a^2 - b^2}},$$

$$\varphi_0 = -E_0 x = -E_0 \xi_1 \eta \frac{d^2}{4\sqrt{a^2 - b^2}} = -E_0 \eta \frac{d \sqrt{\xi_1 + a^2}}{2 \sqrt{a^2 - b^2}}.$$

$$\varphi_0 = -E_0 x = -E_0 \xi_1 \eta \frac{d^2}{4\sqrt{a^2 - b^2}}.$$

Потенциал поля на поверхности сфероида

$$\begin{aligned} \varphi^{(in)}(\xi_1 = 0) &= \varphi^{(e)}(\xi_1 = 0) = \\ &= -\frac{d}{2e \{ \varepsilon^{(e)} + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}] n^{(x)} \}} E_0 \eta. \end{aligned}$$

Напряженность поля в пространстве вне сфероида

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{(e)} &= -\nabla \varphi^{(e)} = \\ &= -\nabla \left\{ \varphi_0 \left[1 - A \int_{\xi_1}^{\infty} \frac{d\sigma}{(\sigma+a^2)^{3/2} (\sigma+b^2)} \right] \right\}. \quad (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{(e)} &= -\nabla \varphi^{(e)} = E_0 \frac{d}{2ae} \nabla \times \\ &\times \left(\sqrt{(\xi_1 + a^2)} \eta \left\{ 1 - \frac{[\varepsilon^{(i)}(\omega) - \varepsilon^{(e)}](1-e^2)}{\{ \varepsilon^{(e)} + [\varepsilon^{(i)}(\omega) - \varepsilon^{(e)}] n^{(x)} \}} \times \right. \right. \\ &\times \left. \left. \frac{1}{2e^3} \left[\ln \frac{\sqrt{1+\xi_1/a^2} + e}{\sqrt{1+\xi_1/a^2} - e} - \frac{2e}{\sqrt{1+\xi_1/a^2}} \right] \right\} \right). \quad (12) \end{aligned}$$

Для компактности записи в (12) использованы смешанные – эллипсоидальные и сфероидальные координаты, хотя в расчете градиента в сфероидальных координатах следует учесть значения коэффициентов Ламе в виде

$$\begin{aligned} h_\xi &= \frac{d}{2} \left(\frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1} \right)^{1/2}, \quad h_\eta = \frac{d}{2} \left(\frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2} \right)^{1/2}, \\ h_\varphi &= \frac{d}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (13)$$

Тогда градиент потенциала (12) в криволинейных координатах ξ, η, φ можно записать как [29]

$$\nabla \varphi^{(e)}(\xi, \eta, \varphi) = \frac{\mathbf{n}_\xi}{h_\xi} \frac{\partial \varphi^{(e)}}{\partial \xi} + \frac{\mathbf{n}_\eta}{h_\eta} \frac{\partial \varphi^{(e)}}{\partial \eta} + \frac{\mathbf{n}_\varphi}{h_\varphi} \frac{\partial \varphi^{(e)}}{\partial \varphi}.$$

Распределение поверхностного заряда на эллипсоиде, поляризованном в однородном поле определяется нормальной составляющей P_N вектора поляризации \mathbf{P}

$$\begin{aligned} \sigma &= P_N = \frac{3}{4\pi ab^2} \mathcal{P} \cdot \mathbf{N} = \frac{1}{4\pi} (\varepsilon^{(i)}(\omega) / \varepsilon^{(e)} - 1) \mathbf{N} \times \\ &\times [\mathbf{1} - \mathbf{n} (1 - \varepsilon^{(i)}(\omega) / \varepsilon^{(e)})]^{-1} \mathbf{E}_0. \end{aligned} \quad (14)$$

Вектор нормали \mathbf{N} к эллипсу, заданному в неявной форме $F(x, y) = 0$, полученному сечением сфероида, проходящим через ось его вращения в декартовой системе координат

$$\mathbf{N} = \frac{F'_x \mathbf{n}_x + F'_y \mathbf{n}_y}{\sqrt{(F'_x)^2 + (F'_y)^2}}, \quad F(x, y) = \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - 1.$$

Больцмановская аппроксимация полевого формирования равновесных конфигураций адсорбированной макроцепи

При помещении сфероидальной наночастицы в однородное электрическое поле \mathbf{E}_0 , возникает поле, создаваемое соответственно заряженной или поляризованной частицей. Тогда к адсорбционному потенциалу $V_1(\xi)$ добавляется потенциал $V_2(\xi, \eta)$ внешнего поля $\mathbf{E}_0 \mathbf{r}$ вместе с потенциалом V_p поля поляризованного сфероида. Адсорбционный потенциал поверхности сфероидальной наночастицы, в случае Ван-дер-Ваальсовой адсорб-

ции также может быть эффективно представлен комбинацией $V_1(\xi) = V_\infty(2a/d) - V_{attr}(\xi|(2a + \delta r_0)/d)$ простейших модельных потенциалов $V_\infty(2a/d) -$ “твердая стенка” и $V_{attr}(\xi|(2a + \delta r_0)/d) -$ пристенная потенциальная яма короткого радиуса действия δr_0 ($a -$ длина большой полуоси сфероида).

Тогда суммарная потенциальная энергия взаимодействия результирующего поля поляризованного сфероида с сегментом макроцепи адсорбированного на нем полиэлектролита, несущим заряд q_1 , может быть записана в виде

$$V(\xi, \eta) = V_1(\xi) + V_2(\xi, \eta) = V_\infty(2a/d) - V_{attr}(\xi|(2a + \delta r_0)/d) - q_1 E_0 r \cos \theta + V_p(\xi, \eta). \quad (15)$$

Потенциал внешнего квазистационарного монохроматического поля $\mathbf{E}_0(t)\mathbf{r}$ вместе с потенциалом V_p/q_1 поля поляризованного сфероида определен выражениями (8а), (9б), (9в), и тогда энергия взаимодействия электромагнитного поля с группой звеньев полиэлектролита принимает вид:

$$V_2(\xi_1, \eta) = q_1 \varphi^{(e)}(\xi_1, \eta) = -q_1 \frac{E_0 d}{2ae} \eta \sqrt{\xi_1 + a^2} \times \left\{ 1 - \frac{[\varepsilon^{(i)}(\omega) - \varepsilon^{(e)}](1 - e^2)}{\{\varepsilon^{(e)} + [\varepsilon^{(i)}(\omega) - \varepsilon^{(e)}]n^{(x)}\}} \frac{1}{2e^3} \times \left[\ln \frac{\sqrt{1 + \xi_1/a^2} + e}{\sqrt{1 + \xi_1/a^2} - e} - \frac{2e}{\sqrt{1 + \xi_1/a^2}} \right] \right\}. \quad (16)$$

Далее рассмотрим упрощенную модель формирования конформаций макроцепи при ее адсорбции на поляризованной сфероидальной наночастице ограничиваясь моделью несвязанных звеньев во внешнем поле. В такой модели квазистационарное поле (8а), (8б), (8в) для равновесных конформаций макромолекулы учитывается в виде бoльцмановского фактора с энергией взаимодействия звеньев с электрическим полем, а короткодействующий Ван-дер-Ваальсов потенциал $V_{attr}(\xi_1 = 0|\delta r_0)$ служит для закрепления на наночастице фрагментов полимера, контактирующих с поверхностью; потенциал твердой стенки $V_\infty(2a/d)$ обеспечивает непроницаемость поверхности сфероида для адсорбированных звеньев.

Факторы $W_q(\xi, \eta)$, $W_p(\xi, \eta)$, определяющие вероятности обнаружения полимерного звена в точке с координатами ξ, η в равновесной конфигурации опущенной системы в случаях полиэлектролитных и полиамфолитных макроцепей получаем на основе использования потенциала $V_2(\xi, \eta)$, заданного выражением (8а) для незаряженного сфероида в поляризующем поле. Больцмановский фактор $W(\xi, \eta) = \exp[-V_2(\xi, \eta)/kT]$ для цепи полиэлектролита с электрическим зарядом звена (группы зве-

ньев) q_1 в поле поляризованного сфероида определяется потенциалом (8а) и тепловой энергией kT

$$W_q(\xi, \eta) = \exp \left\{ -\frac{q_1}{kT} \left[\varphi_0(\xi, \eta) \left(1 - A \int_{\xi_1}^{\infty} \frac{d\sigma}{(\sigma + a^2)^{3/2}(\sigma + b^2)} \right) \right] \right\}. \quad (17)$$

Для макроцепи полиамфолита с характерным электрическим дипольным моментом \mathbf{p} сегмента (единичного звена или группы звеньев) можем записать

$$W_p(\xi, \eta) = \exp \left\{ -\frac{\mathbf{p}\nabla}{kT} \left[\varphi_0(\xi, \eta) \left(1 - A \int_{\xi_1}^{\infty} \frac{d\sigma}{(\sigma + a^2)^{3/2}(\sigma + b^2)} \right) \right] \right\}. \quad (18)$$

При частотах ω существенно меньших характерных частот конфигурационных переходов фрагментов макроцепи предполагается, что заряженные звенья, или звенья с дипольным моментом \mathbf{p} будут безынерционно успевать следовать адиабатически медленным изменениям поля. На частотах конформационного резонанса $\omega \sim 10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$ будут происходить переходы, индуцированные полем. Изменение конфигураций в переменном поле будет представлять собой сложную кинетическую картину с характерными неравновесными особенностями. В области надкритических частот изменения поля $> 10^{11} \text{ с}^{-1}$ смещения звеньев, вызванные действием поля, становятся малоамплитудными и не приводят к заметным масштабным изменениям конформаций. При частотах близких к частотам конформационного резонанса в качестве характеристики стационарной структуры опушки можно использовать среднее за период поля значение факторов (17) или (18), содержащие временные зависимости напряженности $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$

$$\langle W \rangle = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} W(\xi, \eta) E(t) dt = \langle \exp[-V_2(\xi, \eta)/kT] \rangle \quad (19)$$

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По результатам МД-моделирования с температурой 300 К полиамфолитных полипептидов на поверхности вытянутой сфероидальной золотой наночастицы при периодическом изменении ее полярности вдоль большой оси происходила такая перестройка конформационной структуры адсорбированной макромолекулы, при которой звенья макроцепи смешались из приполярных областей в ее центральную область (рис. 1).

На рис. 1 видно, что произошло изменение формы макромолекулярной опушки полипептида A784R98D98 на поверхности сфероидальной наночастицы. В стартовой конформации макро-

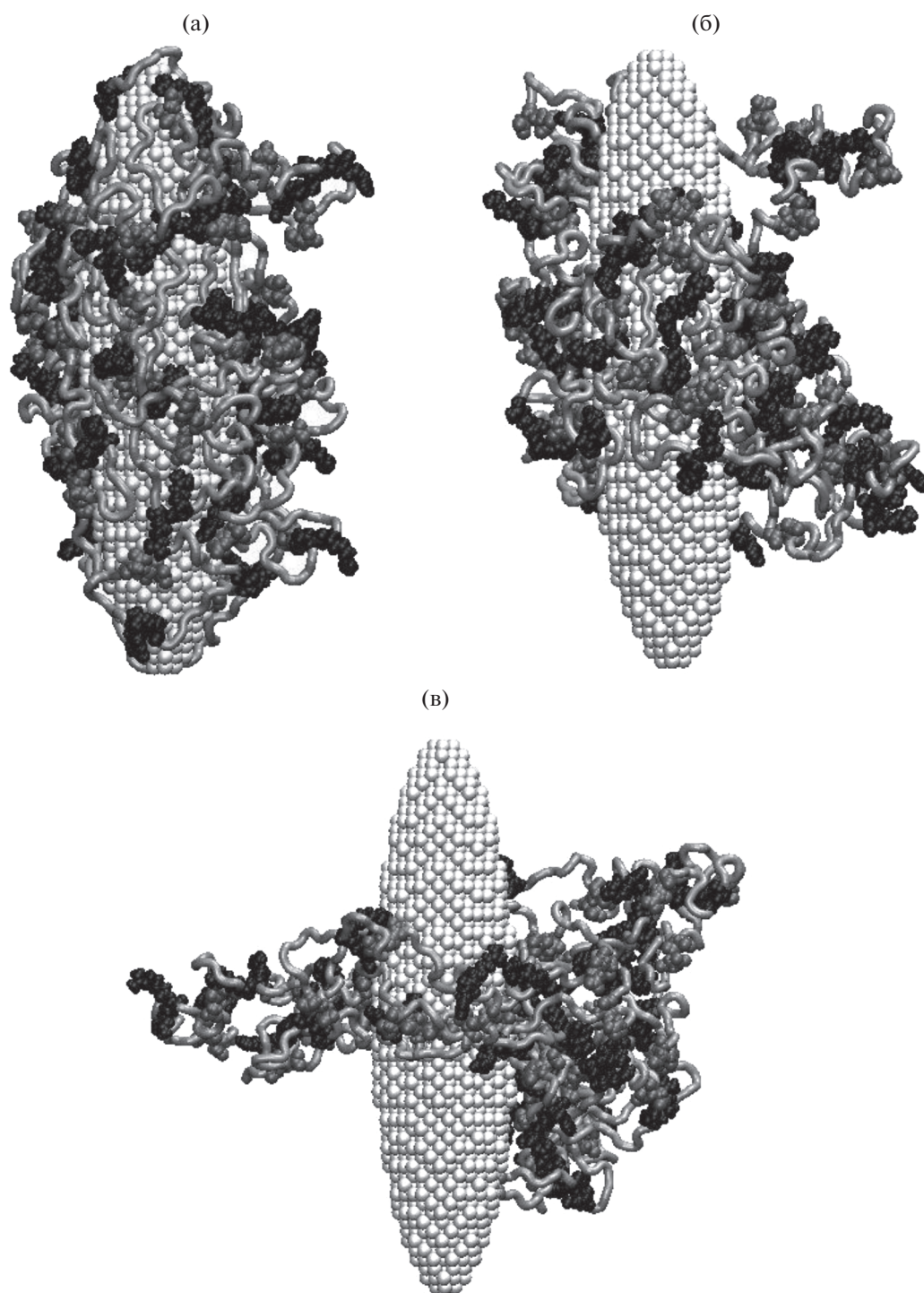


Рис. 1. Конформации полипептида A784R98D98 по окончании МД-моделирования с периодическим изменением полярности наносфероида вдоль большой оси при температуре 300 К с пиковым значением дипольного момента ρ_1^{\max} (б) и ρ_2^{\max} (в), а также стартовая (а) конформация (светло-серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Arg, а серым Asp).

молекулярная цепь полностью обволакивала золотой наносфероид (рис. 1а). Примерно через три периода изменения полярности сфероидальной

наночастицы вдоль большой оси макромолекулярная опушка приобретала кольцеобразную форму (рис. 1б и 1в), а ширина такого кольца зави-

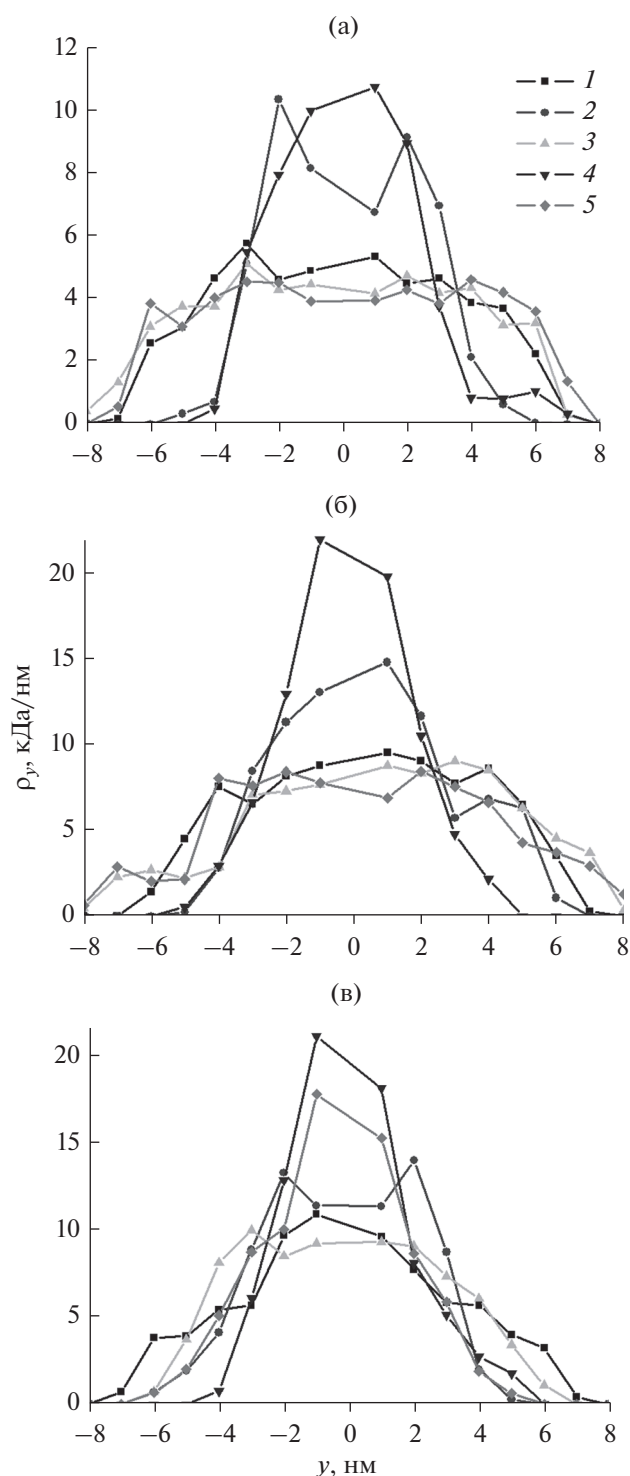


Рис. 2. Распределения линейной плотности атомов полипептидов A480R60D60 (а), A784R98D98 (б) и A880R54D54 (в) вдоль большой оси сферической золотой наночастицы по окончании МД-моделирования с периодическим изменением полярности наносфероидов с пиковым дипольным моментом наносфероидов p_1^{\max} (2 и 3) и p_2^{\max} (4 и 5) при разных температурах 300 К (2 и 4) и 900 К (3 и 5). Цифрой 1 обозначено распределение линейной плотности атомов полипептида в стартовой конформации.

села от величины наведенного дипольного момента наночастицы. Чем больше было пиковое значение дипольного момента (рис. 1в), тем тоньше было опоясывающее макромолекулярное кольцо. Такой эффект наблюдался для всех рассмотренных полиамфолитных полипептидов, но наиболее ярко был выражен у полипептидов A784R98D98 и A880R54D54 с наибольшим расстоянием между положительными и отрицательными звеньями в макроцепи. Это показано на рис. 2, где изображены распределения линейной плотности атомов полипептидов вдоль большой оси наносфероидов.

На рис. 2 видно, что на неполяризованной сферической наночастице (кривые 1) в стартовой конформации атомы макромолекулы в целом распределены равномерно вдоль большой оси сфероидов. Снижение линейной плотности атомов полипептида в приполярных областях связано с резким изменением радиуса поперечного сечения сфероидов. Кривые 2 и 4 на рис. 2 показывают распределение линейной плотности атомов полипептидов по окончании МД-моделирования при температуре 300 К с пиковыми значениями дипольного момента наносфероидов p_1^{\max} и p_2^{\max} соответственно. На рис. 2б и 2в (кривые 2 и 4) видно, что произошло резкое увеличение линейной плотности атомов полипептидов в центральной области наносфероидов. При этом, чем больше было значение дипольного момента сферической наночастицы, тем кривые линейной плотности атомов полипептидов были уже, а их пиковые значения в экваториальной области сфероидов были больше.

На рис. 3 изображены радиальные зависимости плотности атомов полипептидов в экваториальной области шириной 2 нм по окончании МД-моделирования с периодическим изменением полярности наносфероидов вдоль большой оси при температуре 300 К. На них видно, что радиальные зависимости плотности атомов полипептидов в экваториальной области, полученные по результатам МД-моделирования с пиковым значением дипольного момента сферической наночастицы p_1^{\max} , схожи радиальными распределениями плотности атомов в стартовой конформации макроцепи на поверхности неполяризованного наносфероидов. Однако при МД-моделировании с пиковым значением дипольного момента наносфероидов p_2^{\max} происходило набухание макромолекулярной опухи в экваториальной области сферической наночастицы (рис. 3, кривые 3). Этот эффект наиболее сильно выражен у полипептидов с большим расстоянием между положительными и отрицательными звеньями в макроцепи.

Такое образование макромолекулярной опухи кольцеобразной формы в протяженной централь-

ной области наносфероидов при МД-моделировании при температуре 300 К с периодическим изменением его полярности обусловлено тем, что в приполярных областях происходят сильные колебания поверхностной плотности заряда (1). В то же время в широкой центральной области сфероидальной наночастицы амплитуда колебаний поверхностной плотности заряда значительно ниже, чем на полюсах, а в районе экватора стремится к нулю. При изменении заряда на полюсах сфероидов заряженные звенья полипептида начинают смещаться от одного полюса к другому. Попадая в слабо заряженную протяженную центральную область наносфероидов, силы электрического поля наведенных поверхностных зарядов, действующие на заряженные аминокислотные остатки полипептида, снижаются. Поэтому их становится недостаточно для преодоления взаимного притяжения между звеньями макроцепи, а также Ван-дер-Ваальсова притяжения между макроцепью и поверхностью наночастицы. При этом в отличие от случая адсорбции полиамфолита на поверхности сферической наночастицы в сверхвысокочастотном электрическом поле [12], у которой распределение поверхностной плотности зарядов менялось более резко от полюса к экватору и образовывалось узкое макромолекулярное кольцо, у вытянутого сфероидов вследствие наличия протяженной центральной области ширина макромолекулярного кольца может изменяться в пределах размеров этой центральной области (рис. 1б и 1в) в зависимости от амплитуды внешнего переменного электрического поля. Чем выше значение амплитуды внешнего переменного поляризирующего электрического поля, тем уже становится область в центральной части сфероидов, где поверхностная плотность заряда меняется достаточно слабо для смещения заряженных звеньев макроцепи при реполяризации наночастицы. Поэтому происходит сужение кольцеобразной макромолекулярной опушки вокруг вытянутого наносфероидов и ее набухание в экваториальной области.

При МД-моделировании с периодическим изменением полярности сфероидальной наночастицы вдоль большой оси при температуре 900 К для полипептидов A480R60D60 и A784R98D98 (рис. 4а) образования кольцеобразной макромолекулярной опушки в центральной области сфероидов не происходило. Температура МД-моделирования была достаточно высокой для преодоления потенциальных барьеров взаимодействия между звеньями макроцепи. Поэтому конформационная структура полипептида периодически изменялась в зависимости от величины наведенного дипольного момента наночастицы. На временных отрезках МД-моделирования, когда дипольный момент наносфероидов был равен нулю, полипептид плотно обволакивал сфероидальную наночастицу схожим образом со стартовой кон-

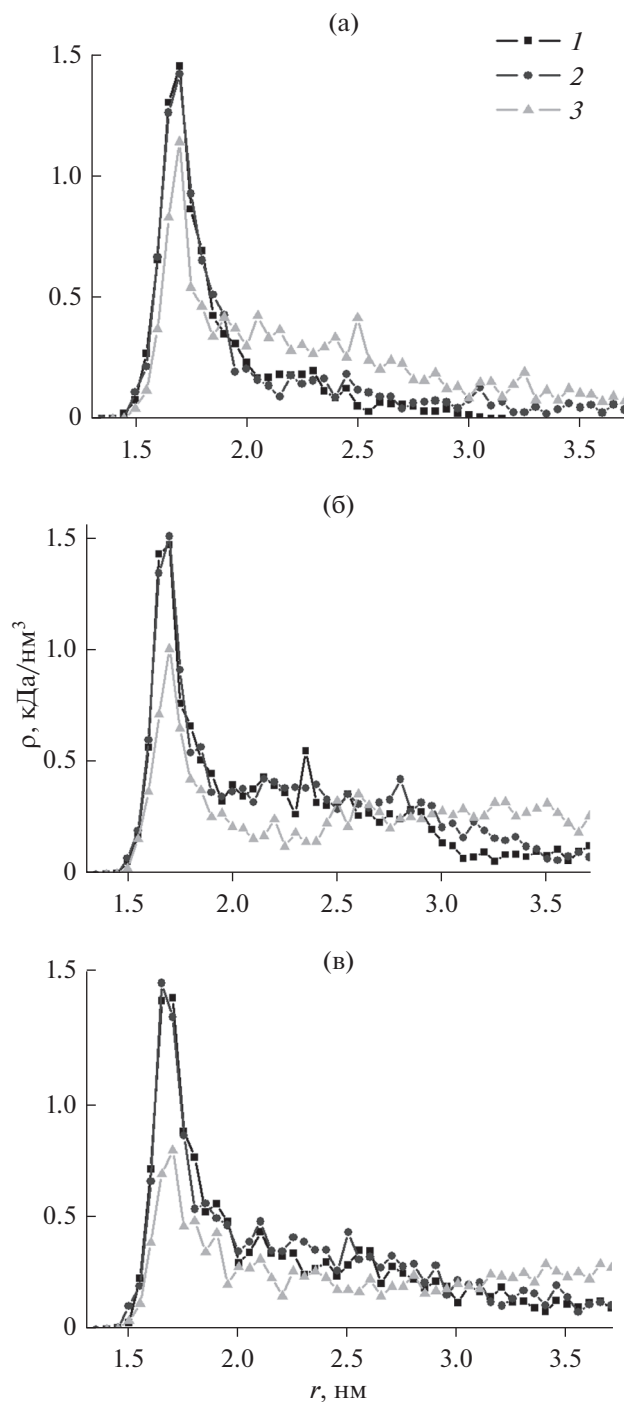


Рис. 3. Радиальные зависимости плотности атомов полипептидов A480R60D60 (а), A784R98D98 (б) и A880R54D54 (в) в экваториальной области наносфероидов по окончании МД-моделирования при 300 К с периодическим изменением полярности наносфероидов вдоль продольной оси с пиковым значением дипольного момента p_1^{\max} (2) и p_2^{\max} (3), а также в стартовой конформации (1).

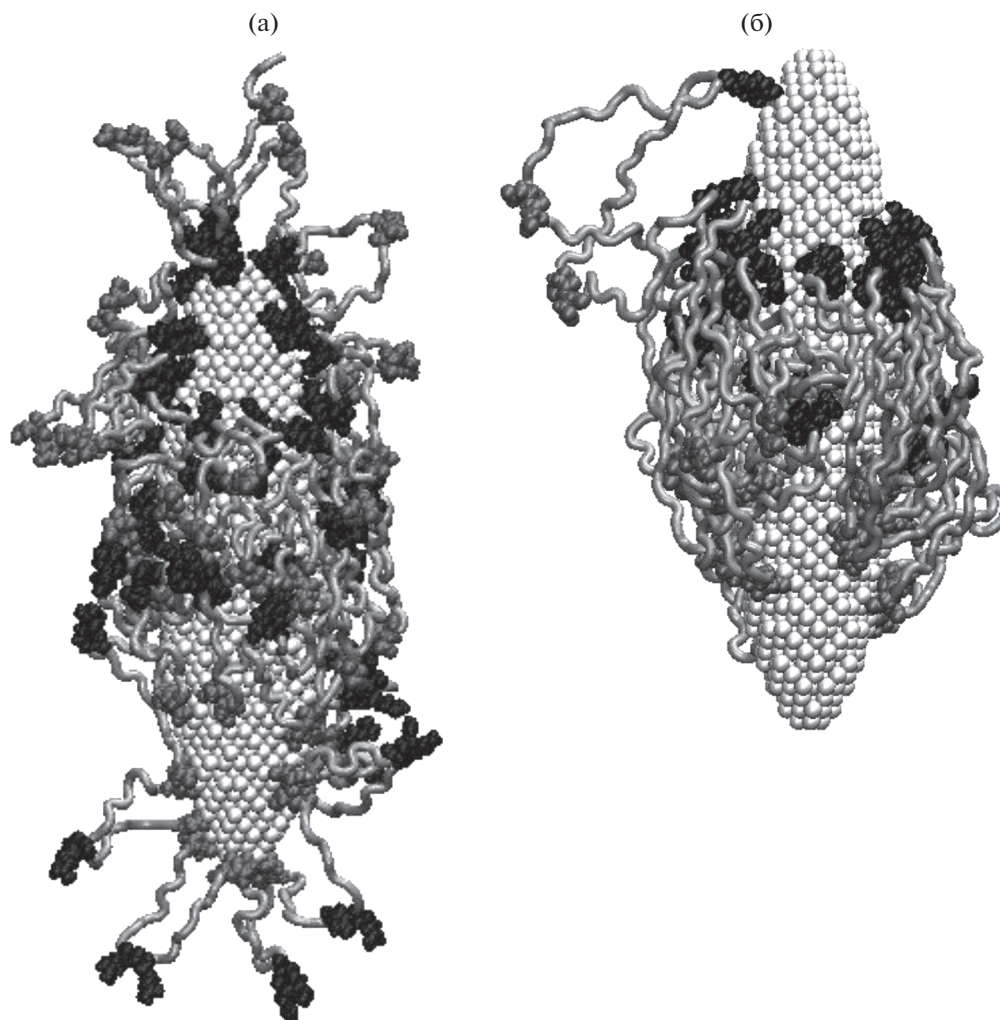


Рис. 4. Конформации полипептидов A784R98D98 (а) и A880R54D54 (б) по окончании МД-моделирования при температуре 900 К на временном отрезке последнего периода колебаний полярности наносфероида, когда он поляризован с дипольным моментом $-0.97p_1^{\max}$ (а) и $-0.97p_2^{\max}$ (б). На рисунке: светло-серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Arg, а серым Asp.

формационной структурой (рис. 1а). А на временных отрезках, когда дипольный момент наносфероида достигал пикового значения полиамфолитная опушка приобретала гантелеобразную форму (рис. 4а). В этом случае в центральной части сфероида макромолекулярная опушка оставалась плотной, а в приполярных областях наблюдалось выбрасывание петель макроцепи вдоль нормали к поверхности. При этом на поверхности сфероидальной наночастицы в приполярных областях находились звенья макроцепи, несущие заряд противоположный знаку заряда поверхности, а на концах петель макроцепи находились звенья одного знака с зарядом поверхности сфероида. При изменении направления полярности наносфероида в приполярных областях расположение заряженных звеньев на полюсах менялось зеркально. Та-

ким образом форма макромолекулярной опушки изменялась дважды за период колебаний дипольного момента наносфероида от плотно обволакивающей всю сфероидальную наночастицу к гантелеобразной.

На рис. 2 изображены распределения линейной плотности атомов рассмотренных полипептидов (кривые 3 и 5), полученные по результатам МД-моделирования при температуре 900 К. Видно, что распределения линейной плотности атомов полипептидов A480R60D60 (а) и A784R98D98 (б) для их конечных конформаций имеют схожий вид с распределениями, полученными для стартовых конформаций. Это говорит о том, что смещения звеньев в центральную область наносфероида и образования кольцеобразной опушки не произошло.

На рис. 5 изображены радиальные зависимости плотности атомов полипептида A784R98D98 в экваториальной области (рис. 5а) и в приполярной области (рис. 5б) наносфероида, усредненные по окончанию МД-моделирования при температуре 900 К на временных отрезках, когда наносфероид был не поляризован (кривая 2), а также поляризован с дипольным моментом $+0.97p_1^{\max}$ (кривая 3) и $-0.97p_1^{\max}$ (кривая 4). На рис. 5а видно, что в экваториальной области сфероида радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида при разных значениях дипольного момента наночастицы практически не отличаются от стартового распределения. В то же время в приполярной области сфероида (рис. 5б) кривые радиальных распределений средней плотности атомов полипептида на временных отрезках МД-моделирования с пиковыми значениями дипольного момента наночастицы $+0.97p_1^{\max}$ и $-0.97p_1^{\max}$ значительно отличаются от распределений в моменты времени, когда наносфероид был не поляризован. На тех временных отрезках МД-моделирования, когда дипольный момент наносфероида имеет максимальные по модулю значения (рис. 5б, кривые 3 и 4), радиальные распределения средней плотности атомов полипептида в приполярной области значительно ниже, чем в моменты времени, когда сфероидальная наночастица не поляризована.

Другая картина конформационных изменений при МД-моделировании с температурой 900 К наблюдалась для полипептида A880R54D54 с наибольшим расстоянием между положительными и отрицательными звеньями в макроцепи. В этом случае при реполяризации сфероидальной наночастицы происходило перемещение заряженных звеньев полипептида из одной половины сфероида в другую. На рис. 4б изображена конформационная структура полипептида A880R54D54 после МД-моделирования на временном отрезке со значением дипольного момента $-0.97p_1^{\max}$ (направлен вниз). Видно, что большая часть звеньев Arg находится на поверхности наносфероида в верхней отрицательно заряженной половине, а большая часть звеньев Asp в его нижней положительно заряженной половине. При этом в экваториальной области наносфероида находятся в основном только нейтральные звенья Ala, а заряженных аминокислотных остатков Arg и Asp практически нет. На рис. 4б видно, что расстояние между областями адсорбции заряженных звеньев полипептида ограничено расстоянием между разноименно заряженными звеньями в макроцепи. При смене направления дипольного момента наносфероида расположение заряженных звеньев адсорбированного полиамфолита менялось зеркально относительно экватора. Такие перемещения заряженных аминокислотных остатков были схожи со случаем МД-моделирова-

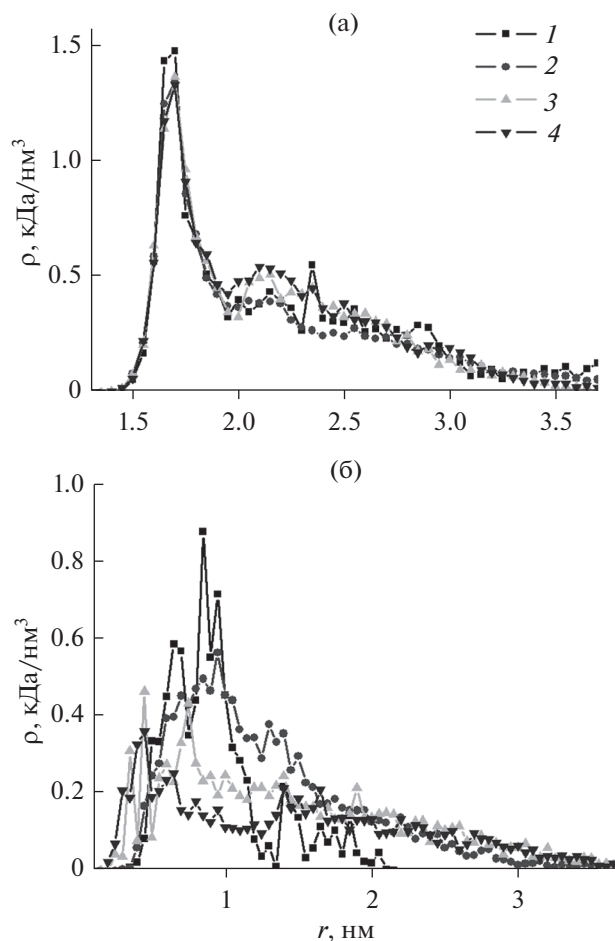


Рис. 5. Радиальные зависимости плотности атомов полипептида A784R98D98 в центральной области (а) и в области верхнего (рис. 4) полюса (б) сфероидальной наночастицы, усредненные по окончанию МД-моделирования при температуре 900 К на всех временных отрезках, когда наносфероид не поляризован (кривая 2), а также поляризован с дипольным моментом $+0.97p_1^{\max}$ (кривая 3) и $-0.97p_1^{\max}$ (кривая 4). Цифрой 1 обозначены распределения для полипептида в стартовой конформации.

ния на поверхности сферической золотой наночастицы в сверхвысокочастотном электрическом поле [12] при температуре 900 К для полиамфолитов с последовательностью звеньев, совпадающей с полипептидами A784R98D98 и A880R54D54. Однако в отличие от рассмотренной в работе [12] сферической наночастицы, у наносфероида из-за его вытянутой формы положения заряженных звеньев полипептида A880R54D54 на поверхности были ограничены расстоянием между разноименно заряженными звеньями в макроцепи и поэтому заряженные аминокислотные остатки не могли адсорбироваться на полюсах сфероида.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате МД-моделирования полиамфолитных полипептидов на поверхности вытянутой сфероидальной металлической наночастицы с периодическим изменением во времени ее полярности со сверхвысокой частотой наблюдаются значительные конформационные изменения адсорбированной макромолекулы. При МД-моделировании при температуре 300 К наблюдалась перестройка формы макромолекулярной опушки от плотно обволакивающей всю поверхность наносфероида к кольцеобразной в его центральной области. Ширина такого макромолекулярного кольца вокруг наносфероида зависит от амплитуды внешнего поляризуемого переменного электрического поля и может изменяться в пределах длины наносфероида вдоль его большой оси. Чем больше амплитуда переменного электрического поля, тем меньше будет ширина образовавшегося полиамфолитного кольца вокруг сфероидальной наночастицы. Стационарная кольцеобразная структура макроцепной опушки будет соответствовать усредненной по времени конформационной характеристике, определенной выражением (19), с фактором (18) для взаимодействия поляризованного наносфероида с цепью полиамфолита.

При МД-моделировании с температурой достаточно высокой для преодоления межзвенных потенциальных барьеров адсорбированной на вытянутом металлическом наносфероиде полиамфолитной макромолекулы в зависимости от расстояния между разноименными заряженными звеньями в макроцепи наблюдались два возможных случая колебаний конформационной структуры в переменном электрическом поле. При сравнительно небольшом расстоянии между разноименно заряженными аминокислотными остатками в полипептиде форма макромолекулярной опушки дважды за один период изменения дипольного момента наносфероида изменялась от плотно обволакивающей всю поверхность наночастицы к гантелеобразной форме, при которой в центральной области сфероида опушка оставалась плотной, а в его приполярных областях происходило выбрасывание значительных по длине петель макроцепи вдоль к нормали к поверхности. Если же расстояние между разноименно заряженными звеньями полипептида было достаточно большое, то при переполаризации наносфероида происходило перемещение заряженных аминокислотных остатков из одной его половину в другую. При этом образовывалась кольцеобразная полиамфолитная опушка, ширина которой определялась расстоянием между разноименно заряженными звеньями в адсорбированном полипептиде. Образовавшаяся кольцеобразная полиамфолитная опушка при пиковых

значениях дипольного момента сфероидальной наночастицы имела четкое разделение по типам аминокислотных остатков вдоль большой оси сфероида: посередине в экваториальной области всегда находились нейтральные звенья макроцепи, а по краям макромолекулярного кольца находились заряженные аминокислотные остатки, которые при переполаризации наносфероида зеркально меняли свое расположение относительно экватора.

Такие изменения формы макромолекулярной опушки адсорбированного на поверхности вытянутой сфероидальной металлической наночастицы полиамфолита могут быть использованы в люминесцентно-оптическом измерителе концентрации молекулярного (в том числе – синглетного) кислорода [30], в ближнепольной оптической микроскопии, а также при создании различных нанозондов и химических сенсоров на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния с регулируемыми под воздействием электромагнитного излучения параметрами.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Y., Cruz-Chu E.R., Woodard J., Gartia M.R., Schulten K., Liu L.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 10. P. 8847.
2. *Walsh T.R.* // Accounts of Chemical Research. 2017. V. 50. P. 1617.
3. *Bridonneau N., Noel V., Zrig S., Carn F.* // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. № 5. P. 900.
4. *Dahal U., Dormidontova E.E.* // Macromolecules. 2020. V. 53. P. 8160.
5. *Knittel L.L., Zhao H., Nguyen A., Miranda A., Schuck P., Sousa A.A.* // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. № 19. P. 3892.
6. *Nguyen M., Kherbouche I., Braik M., Belkhir A., Boubekeur-Lecaque L., Aubard J., Mangeney C., Felidj N.* // ACS Omega. 2019. V. 4. № 1. P. 1144.
7. *Wang M., Hoff A., Doebler J.E., Emory S.R., Bao Y.* // Langmuir. 2019. V. 35. № 51. P. 16886.
8. *Khandelia R., Jaiswal A., Ghoshbc S.S., Chattopadhyay A.* // J. Mater. Chem. B. 2014. V. 2. P. 6472.
9. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid J. 2019. V. 81. № 2. P. 110.
10. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid J. 2020. V. 82. № 2. P. 136.
11. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Biophysics. 2020. V. 65. № 2. P. 186.
12. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid J. 2020. V. 82. № 4. P. 392.

13. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Russian J. Physical Chemistry A. 2020. V. 94. № 7. P. 1433.
14. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid J. 2021. V. 83. № 1. P. 79.
15. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G., Neyasov P.P.* // Russian J. Physical Chemistry A. 2021. V. 95. № 2. P. 362.
16. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Eurasian Physical Technical J. 2021. V. 18. № 1. P. 16.
17. *Кручинин Н.Ю.* // Коллоидный журн. 2021. Т. 83. № 3. С. 302.
18. *Liaw J., Wu H., Huang C., Kuo M.* // Nanoscale Research Letters. 2016. V. 11. № 26.
19. *Chandra S., Doran J., McCormack S.J.* // J. Colloid and Interface Science. 2015. V. 459. P. 218.
20. *Klimov V.V., Ducloy M., Letokhov V.S.* // Chemical Physics Letters. 2002. V. 358. P. 192.
21. *Piralaee M., Asgari A., Siahpoush V.* // Optik. 2018. V. 172. P. 1064.
22. *Norton S.J., Vo-Dinh T.* // IEEE Trans Nanotechnol. 2007. V. 6. № 6. P. 627.
23. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
24. *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.
25. *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., Kuchnir 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.
26. *Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17281.
27. *Darden T., York D., Pedersen L.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089.
28. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
29. *Морс Ф.М., Феубах Г.* Методы теоретической физики. Т. 1. М.: ИЛ, 1958.
30. *Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Yu., Chmireva T.M.* // High Energy Chem. 2009. V. 43. P. 592.

УДК 514.14

МУЛЬТИФОТОХРОМНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ КАК “СУПЕР-ФОТОХРОМЫ” ДЛЯ ФОТОННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛОГИЧЕСКИХ ВЕНТИЛЕЙ

© 2021 г. М. Ф. Будыка^{а, *}, П. А. Никулин^{а, 1}

^аИнститут проблем химической физики Российской академии наук,
просп. Академика Семенова, 11, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 31.05.2021 г.

После доработки 31.05.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

При функционировании фотохромов в качестве фотонных молекулярных логических вентилях (МЛВ) на уровне одной молекулы возникает проблема неопределенности конечного состояния вентиля, поскольку фотоизомеризация фотохрома представляет собой вероятностный процесс. Для решения этой проблемы в качестве МЛВ предложено использовать самоорганизующиеся мультифотохромные системы (МФС) на основе гибридных органо-неорганических наночастиц (ГНЧ) – конъюгатов коллоидных квантовых точек (КТ) и органических фотохромов. КТ в ГНЧ является платформой для координации фотохромного лиганда (ФЛ), содержащего специальные “якорные” группы. ФЛ имеет, как минимум, 2 спектрально различимых изомера. МФС, содержащая n молекул ФЛ, представляет собой “супер-фотохром”, имеющий, как минимум, $(n + 1)$ спектрально различимых изомеров. Впервые показано, что МФС на основе КТ CdS и антрилхинолилэтиленового ФЛ, переключающаяся по механизму обратимой *транс-цис* фотоизомеризации, способна функционировать как полностью фотонный МЛВ, поскольку выходной сигнал считывается по флуоресценции ФЛ или КТ. Гомогенность входных и выходных сигналов, которыми являются кванты света, открывает новые возможности для дизайна и создания молекулярных фотонных устройств, в том числе средств обработки цифровой информации на молекулярном уровне.

Ключевые слова: квантовая точка, гибридная наночастица, фотохром, диарилэтилен, фотоизомеризация, квантовый выход, люминесценция, молекулярный логический вентиль

DOI: 10.31857/S0023119321060036

Гибридные органо-неорганические наночастицы (ГНЧ) – конъюгаты – активно исследуются в последнее время, как для выявления фундаментальных закономерностей, так и с точки зрения возможного практического применения [1–5]. Как правило, ГНЧ представляет собой коллоидную полупроводниковую квантовую точку (КТ), содержащую в органической оболочке “функциональный” лиганд, который способен определенным образом реагировать на внешнее воздействие, т.е. выполняет функцию рецептора. В зависимости от состояния лиганда, в ГНЧ возможен перенос энергии (ПЭ) и/или фотоиндуцированный перенос электрона (ФПЭ) между КТ и лигандом, оба процесса приводят к тушению КТ. Благодаря этому люминесцентными свойствами

КТ в составе ГНЧ можно управлять путем внешнего воздействия на функциональный лиганд. При этом меняется состояние лиганда и условия для ПЭ и/или ФПЭ между КТ и лигандом, что приводит к включению–выключению люминесценции КТ. Этот эффект активно применяется в хемо- и биосенсорах [4–7].

Особый интерес привлекают ГНЧ, в которых функциональным является фотохромный лиганд (ФЛ), поскольку управлять свойствами таких ГНЧ можно с помощью света, переводя ФЛ из одной изомерной формы в другую за счет реакции фотоизомеризации, меняя длину волны света, его интенсивность, время облучения [1, 8–15]. Фотоуправляемые люминесцентные ГНЧ представляют интерес для флуоресцентной микроскопии, систем хранения и обработки информации, разных оптических устройств [1, 7, 16]. Несмотря на то, что имеются примеры двухцветных фотопере-

¹ Текущий адрес: Institute for Molecules and Materials, Radboud University Heyendaalseweg 135, 6525 AJ Nijmegen, The Netherlands.

ключаемых ГНЧ, в которых используется люминесценция как КТ, так и ФЛ [13, 15], в преобладающем большинстве случаев основным “функциообразующим” элементом фотоуправляемой ГНЧ является КТ, а фотохром выполняет лишь вспомогательную роль, модулируя свойства КТ [17–20].

В настоящей работе предложен принципиально другой подход к использованию ГНЧ на основе КТ и фотохромов. При таком подходе основным функцию-образующим элементом ГНЧ является фотохром, а КТ выступает как платформа для самосборки мультифотохромной системы (МФС); кроме того, люминесценцию КТ можно использовать как дополнительный канал считывания информации. В МФС многократно повышается вероятность переключения фотохрома, поэтому она способна полноценно функционировать на уровне единичной частицы как фотонный МЛВ и таким образом решить проблему вероятности переключения единичной молекулы фотохрома.

Фотохромы, благодаря свойству обратимо переходить под действием света между двумя состояниями, сами по себе активно исследуются как фотонные молекулярные переключатели (МП) и молекулярные логические вентили (МЛВ) [21–26]. Преимуществом таких устройств по сравнению с применяемыми в настоящее время полупроводниковыми аналогами является малый размер, определяемый размером молекулы, и быстрая переключения, определяемая скоростью фотоизомеризации.

Однако при использовании фотохромов в качестве МП и МЛВ возникает ряд фундаментальных проблем [24]. Одна из них – проблема квантового выхода и связанная с ней проблема вероятности переключения фотонного молекулярного устройства. Эта проблема возникает при переходе от модельных исследований массива молекул фотохрома к исследованию единичных молекулы. При облучении единичной молекулы происходит неконтролируемое (внезапное) переключение фотохрома из одного состояния в другое, причем наблюдается довольно широкое распределение времен переключения [27]. Из-за этого нельзя точно предсказать, в каком состоянии окажется фотохром после внешнего воздействия.

Рассмотрим эту проблему на примере обратимой реакции *транс-цис* фотоизомеризации, схема 1, которая, наряду с другими реакциями фотохромов, применяется для моделирования функций фотонных МП и МЛВ [24].

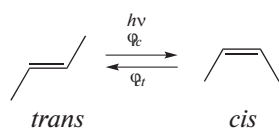


Схема 1. Обратимая реакция *транс-цис* фотоизомеризации.

Квантовый выход реакции (ϕ), например, в направлении *транс* \rightarrow *цис* (ϕ_{tc}) определяется отношением константы скорости реакции изомеризации в возбужденном состоянии (k_{tc}) к сумме констант скоростей (k_i) всех процессов, происходящих в этом состоянии (без учета фактора расщепления) [28]:

$$\phi_{tc} = \frac{k_{tc}}{\sum_i k_i}$$

На уровне единичной молекулы квантовый выход ϕ – это вероятность изомеризации фотохрома, т.е. вероятность переключения фотонного МП из одного состояния в другое. Поглотив квант света, МП с вероятностью ϕ может переключиться в другое состояние и с вероятностью $(1 - \phi)$ может остаться в исходном состоянии. Предельное значение $\phi = 1$, но обычно оно меньше. Например, при изомеризации диарилэтиленов по диабатическому механизму предельное значение ϕ равно 0.5, а для некоторых фотохромов ϕ имеет порядок величины 10^{-4} – 10^{-3} [28]. Здесь следует отметить, что значение $\phi = 1$ является идеальным для переключения МП только в одну сторону. Потому что, если прямая и обратная фотоизомеризация происходят по одному и тому же пути, то для обратной реакции $\phi = 0$, и такой МП невозможно под действием света вернуть в исходное состояние, т.е. переключатель перестает быть полностью фотонным.

Большинство исследований фотохромов проводится в растворах, полимерных пленках или кристаллах с участием больших ансамблей молекул, и на этом уровне квантовый выход – это статистический параметр, который экспериментально определяется как отношение числа прореагировавших (или образовавшихся) молекул к числу поглощенных квантов света или как отношение скоростей соответствующих процессов.

Поскольку спектры *транс*- и *цис*-изомеров частично или полностью перекрываются, при облучении фотохрома светом в области поглощения обоих изомеров одновременно протекают обе реакции, показанные на схеме 1. Поэтому какой бы из изомеров не был взят в качестве субстрата, при облучении, в конце концов, достигается фотостационарное состояние (ФС), в котором скорости прямой и обратной реакций равны, и концентрации изомеров перестают меняться. В ФС всегда присутствуют оба изомера, а состав $\Phi_{c\lambda}$ зависит от длины волны λ действующего света и определяется уравнением (1).

$$(\phi_{tc}\epsilon_t(c_t))_{\lambda} = (\phi_{ct}\epsilon_c(c_c))_{\lambda}, \quad (1)$$

где c_i – концентрация изомера i (c_t , *транс*-изомера, или c_c , *цис*-изомера), а ϵ_i – его молярный показатель поглощения (МПП) на длине волны

облучения λ . Обычно состав ФС характеризуется параметром α — долей *цис*-изомера в смеси, $\alpha_\lambda = (c_c / (c_t + c_c))_\lambda$.

При моделировании функций МП и МЛВ с ансамблями молекул переключение происходит не между чистыми *транс*- и *цис*-изомерами, а между ФС, различающимися по содержанию этих изомеров. В стандартном спектроскопическом образце — кювете, содержащей 2 мл 10^{-5} М раствора, содержится 1.2×10^{16} молекул фотохрома. Чувствительность переключения зависит от оптических свойств фотохрома. При считывании выходного сигнала по оптической плотности, при различии МПП *транс*- и *цис*-изомеров на $\sim 10^3$ $M^{-1} \text{ см}^{-1}$ и чувствительности спектрофотометра 0.001, можно различить два ФС, различающиеся по составу на 10%, что для ансамбля в кювете составляет 1.2×10^{14} молекул фотохрома. При считывании выходного сигнала по люминесценции чувствительность выше, и размер ансамбля молекул можно уменьшить. Минимальный возможный размер ансамбля для этого примера равен 10 молекулам, потому что различие ФС на 10% соответствует всего 1 молекуле — минимально возможному различию. При переходе от ансамбля молекул на уровень одной молекулы, на котором должен функционировать фотонный МП, понятие ФС неприменимо, поэтому результаты, полученные с ансамблями молекул, могут быть неприменимы для предсказания поведения одной молекулы.

Таким образом, при действии входного сигнала (кванта света) на МП, состоящий из единичной молекулы, неизвестно, какой будет выходной сигнал, т.к. на выходе может быть любой из изомеров — *транс*- или *цис*-изомер. Увеличение времени облучения не решает проблему, на выходе все равно будет неопределенность, т.к. вероятность оказаться в той или иной изомерной форме не зависит от числа последовательно поглощенных квантов. Действительно, в эксперименте с одной молекулой при непрерывном облучении наблюдались внезапные неконтролируемые переключения между изомерами, причем время переключения варьировалось в широком интервале [29]. В этом смысле изомеризация одной молекулы — это стохастический (случайный) процесс.

В отличие от этого, при облучении массива молекул при достаточной дозе (интенсивности света и времени облучения) на выходе всегда будет ФС с определенным соотношением *транс*- и *цис*-изомеров, поэтому изомеризация массива — это детерминированный процесс.

Из этого следует, что перейти от стохастического к детерминированному режиму переключения фотонного МП можно путем использования не единичной молекулы фотохрома, а ансамбля параллельно работающих молекул [24]. Даже в

сравнительно небольшом ансамбле можно существенно повысить вероятность переключения. Так, при вероятности переключения одной молекулы фотохрома ϕ , вероятность переключения хотя бы одной молекулы в ансамбле из n молекул равна $1 - (1 - \phi)^n$, поэтому, например, при $\phi = 0.3$ и $n = 10$ вероятность переключения составляет уже 0.97, а вероятность остаться в исходном состоянии, соответственно, 0.03, вместо 0.7 для одной молекулы. Для ансамбля из 1000 молекул вероятность остаться в исходном состоянии равна 1.3×10^{-157} , для ансамбля молекул в кювете вероятность можно считать равной 0. Переключение ансамбля — детерминированный процесс.

Ансамбль из нескольких (десятков) молекул фотохрома, т.е. МФС — это наноконтейнер (нано-реактор). Функцию такого наноконтейнера для сборки МФС могут выполнять мицеллы, нанопористые материалы, ГНЧ, и т.п.

Отметим, что фотохимические свойства массива молекул фотохрома и массива наночастиц МФС совпадают — для них можно получить любой состав ФС в пределах возможных значений, определяемых уравнением (1). Однако на уровне единичной молекулы или наночастицы свойства фотохрома и МФС принципиально различаются: для молекулы фотохрома понятие ФС неприменимо, в то время как для МФС можно получить набор дискретных ФС с минимальной разницей между ними в 1 молекулу фотохрома, и использовать это свойство для моделирования фотонных МЛВ.

В настоящей работе в качестве фотонных МЛВ — самоорганизующихся МФС — использованы ГНЧ на основе КТ CdS размером 3.5 нм, стабилизированные олеиновой кислотой (и октадеценем), содержащие в органической оболочке ФЛ, в качестве которого использован фотохром 1-(9-антрил)-2-(2-хинолил)этилен (AQE) с карбоксильной группой в положении 6, схема 2. В AQE-ФЛ карбоксильная группа выполняет роль “якорной” группы для связывания с поверхностью КТ. Под действием света AQE-ФЛ подвергается фотоизомеризации между *транс*- (*E*-) и *цис*- (*Z*-) изомерами, схема 2. Размер КТ и структура AQE-ФЛ подобраны таким образом, чтобы обеспечить оптимальное соотношение между спектральными свойствами компонентов ГНЧ, а именно, перекрывание полосы излучения КТ (417 нм) и полосы поглощения *E*-AQE-ФЛ (409 нм), что является необходимым условием для Фёрстеровского резонансного ПЭ (FRET) от КТ на *E*-AQE-ФЛ.

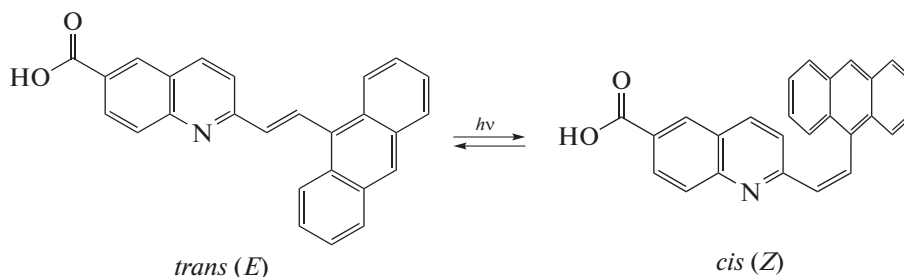


Схема 2. Реакция фотоизомеризации AQE-ФЛ.

Как показали исследования, предложенный подход позволил получить МФС, способную функционировать в качестве фотонного МЛВ и выполнять такие важные функции, как логическое сложение “ИЛИ” (OR) и логическое умножение “И” (AND), а также некоторые другие. Переключение между разными состояниями МЛВ происходит по механизму обратимой *транс-цис* фотоизомеризации ФЛ, а выходной сигнал считывается по флуоресценции ФЛ (*транс*-изомера) или КТ. В последнем случае модулирование люминесценции КТ происходит за счет разной эффективности FRET от КТ на ФЛ в зависимости от изомерного состояния (*транс*- или *цис*-) ФЛ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез КТ, AQE-ФЛ и ГНЧ на их основе описан ранее [15]. Диаметр синтезированных КТ CdS 3.5 нм, максимум длинноволновой полосы поглощения (ДВП) 403 нм, молярный показатель поглощения (МПП) в максимуме $\epsilon_{\text{QD, max}} = 3.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, максимум и квантовый выход флуоресценции 417 нм и 0.12 соответственно [15]. Функциональный лиганд AQE-ФЛ в форме *транс*-изомера имеет максимум ДВП при 409 нм и МПП $1.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, для *цис*-изомера эти параметры равны 392 нм и $8.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, соответственно. Максимум и квантовый выход флуоресценции *транс*-изомера 520 нм и 0.02 соответственно, *цис*-изомер не люминесцирует [15].

Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Spexord M-400 с шагом 1 нм, спектры эмиссии сняты на спектрофлуориметре фирмы PerkinElmer LS-55 в Аналитическом центре коллективного пользования ИПХФ РАН.

Все исследования выполнены при комнатной температуре в воздушно-насыщенных растворах в хлороформе в кварцевых кюветках с длиной оптического пути $l = 1$ см при красном свете. В качестве источников света использовали светодиоды LED-371 ($\lambda_{\text{max}} = 371$ нм, ширина на полувысоте FWHM = 8 нм) и LED-462 ($\lambda_{\text{max}} = 462$ нм, FWHM = 20 нм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны спектры *транс*- и *цис*-изомеров AQE-ФЛ, а также зависимость состава ФС – параметра α – от длины волны облучения. Как видно, максимальное содержание *цис*-изомера в ФС 90% достигается при облучении лиганда светом в диапазоне длин волн 450–455 нм, минимальное содержание 46% – при облучении светом в диапазоне 297–310 нм. Для этого фотохрома можно получить ФС, различающиеся на 40%, что для ансамбля с $n = 10$ соответствует 4 молекулам ФЛ. Минимальное различие в 1 молекулу для этого ансамбля соответствует различию в составе ФС 10%. Такие дискретные ФС, различающиеся на заданное количество молекул ФЛ, можно использовать для построения фотонных МЛВ.

По сравнению с органическими ковалентно-связанными МФС, например, диадами и триадами [21], состав которых точно известен, в ГНЧ трудно контролировать точное число молекул лиганда на конкретной наночастице. В то же время для ГНЧ состава QDL_n , где QD – это КТ, L – это ФЛ, а n – это среднее число молекул ФЛ в ГНЧ, параметр n легко определить путем аппроксимации экспериментальных спектров поглощения спектрами чистых КТ и ФЛ. Предполагается, что при связывании этих компонентов в единую гибридную наносистему их спектры не изменяются. Для исходной ГНЧ, включающей только *транс*-изомер ФЛ, оптическая плотность A_{QDL} определяется как

$$A_{\text{QDL}} = \epsilon_{\text{QDL}} cl = (\epsilon_{\text{QD}} + n\epsilon_t) cl, \quad (2)$$

где ϵ_{QDL} , ϵ_{QD} , ϵ_t – молярные показатели поглощения (МПП) ГНЧ, КТ и *транс*-изомера ФЛ соответственно, c – концентрация ГНЧ (равная концентрации КТ), l – оптический путь. После облучения светом оболочка ГНЧ состоит из смеси *транс*- и *цис*-изомеров ФЛ в соотношении $(1 - \alpha)/\alpha$, в этом случае в уравнении (2) член $n\epsilon_t$ необходимо заменить на $n((1 - \alpha)\epsilon_t + \alpha\epsilon_c)$, где ϵ_c – МПП *цис*-изомера.

Запишем спектры компонентов в виде матрицы МПП $\mathbf{E} = [\mathbf{E}_{\text{QD}}, \mathbf{E}_t, \mathbf{E}_c]$, где \mathbf{E}_i – вектор-столбец значений МПП компонента i (КТ, *транс*- и *цис*-изомера) в заданном диапазоне длин волн. Для

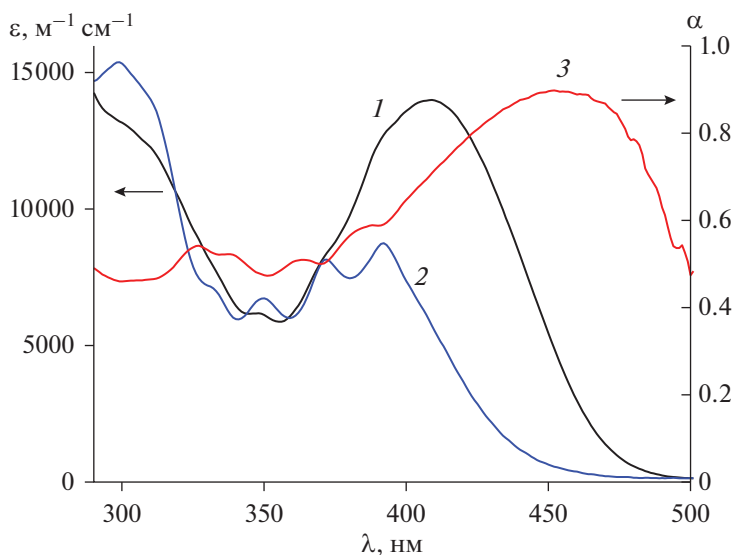


Рис. 1. Спектры поглощения AQE-ФЛ, *транс*-изомер (1) и *цис*-изомер (2); зависимость состава ФС (параметра α) от длины волны облучения.

определения параметра n необходимо найти матрицу (вектор-столбец) концентраций $\mathbf{C} = [c_{\text{QD}}; c_t; c_c]$, где c_{QD} , c_t и c_c – концентрация КТ, *транс*-изомера и *цис*-изомера ФЛ соответственно.

В матричном виде закон Бугера–Ламберта–Бера выглядит так:

$$\mathbf{A} = \mathbf{E}\mathbf{C}l,$$

где \mathbf{A} – это спектр поглощения, представляющий собой вектор-столбец оптических плотностей в заданном диапазоне длин волн. Тогда матрицу концентраций компонентов легко найти путем обратного (левого) деления:

$$\mathbf{C} = \mathbf{E}l/\mathbf{A}.$$

Среднее число молекул ФЛ на одной КТ рассчитывали по формуле $n = (c_t + c_c)/c_{\text{QD}}$. В качестве критерия точности разложения использовали среднеквадратичную ошибку оптической плотности $\Delta A = (\sum (A_{\text{calc}} - A_{\text{exp}})^2/m)^{1/2}$, где A_{calc} – оптическая плотность, рассчитанная как сумма поглощения компонентов, A_{exp} – измеренная оптическая плотность ГНЧ, m – число экспериментальных точек (длин волн) в спектре поглощения. Эта ошибка должна быть сопоставима с точностью измерения прибора $\Delta A = 0.001$.

ГНЧ облучали светом 371 нм до получения ФС371, и светом 462 нм до ФС462. Спектры ФС подвергали процедуре разложения на компоненты (аппроксимации спектрами компонентов). В качестве примера, на рис. 2 показано разложение спектра поглощения исходной ГНЧ на компоненты. Полученные параметры разложения: c_{QD} – концентрация КТ (равная концентрации ГНЧ), n – количество молекул AQE-ФЛ

в оболочке ГНЧ, α_λ – содержание *цис*-изомера в ФС $_\lambda$, ΔA – ошибка разложения – приведены в табл. 1.

Спектр исходной ГНЧ аппроксимировали в двух вариантах, используя урезанную матрицу МПП – только из спектров КТ и *транс*-изомера (в предположении отсутствия *цис*-изомера), а также без этого ограничения, используя полную матрицу МПП с *цис*-изомером. Как видно из табл. 1, эти варианты – примеры 1 и 2 – различаются ошибками аппроксимации лишь в шестом

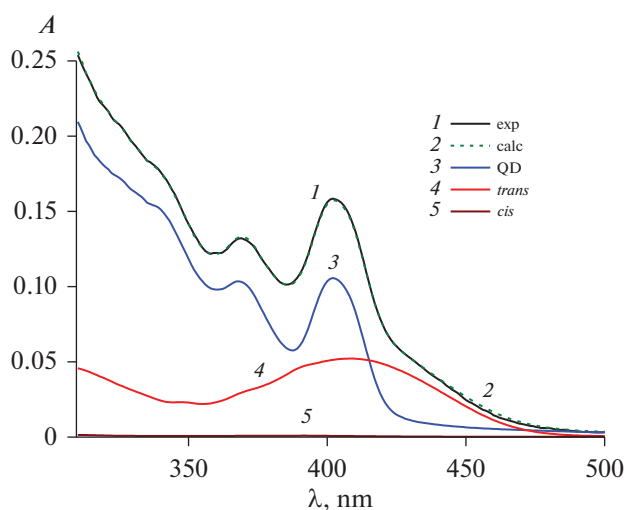


Рис. 2. Разложение спектра поглощения исходной ГНЧ (1) на спектры КТ (3), *транс*-изомера (4) и *цис*-изомера (5) с использованием полной матрицы МПП (см. текст); (2) – рассчитанный спектр ГНЧ.

Таблица 1. Параметры разложения спектров поглощения ГНЧ: концентрация КТ (c_{QD}), количество молекул AQE-ФЛ в оболочке ГНЧ (n), содержание *цис*-изомера в ФС $_{\lambda}$ (α_{λ}), ошибка разложения (ΔA)

| № | образец | $c_{QD}, 10^{-7} \text{ M}$ | n | α_{λ} | ΔA |
|----------------|-------------------|-----------------------------|------|--------------------|------------|
| 1 ^a | ГНЧ | 3.42 | 10.9 | 0 | 0.000932 |
| 2 | ГНЧ | 3.40 | 11.2 | 0.023 | 0.000925 |
| 3 | ФС ₃₇₁ | 3.42 | 11.5 | 0.542 | 0.001399 |
| 4 | ФС ₄₆₂ | 3.44 | 11.3 | 0.793 | 0.001483 |

^a В предположении отсутствия *цис*-изомера, см. текст.

знаке после запятой, менее, чем на 10^{-5} , что на два порядка меньше точности измерений (10^{-3}). Наличие в исходной ГНЧ *цис*-изомера может свидетельствовать о засветке образца, несмотря на предпринимаемые предосторожности. Другое возможное объяснение – при объединении КТ и ФЛ в единую ГНЧ допущение о неизменности спектров компонентов, в целом, выполняется, однако небольшое возмущение спектров все же происходит, поэтому добавление при аппроксимации к двум спектрам (КТ и *транс*-изомера) третьего спектра (*цис*-изомера) немного уменьшает ошибку, которая ниже точности прибора. В таком случае расчетное содержание *цис*-изомера 2.3% в образце, где это изомер должен отсутствовать, является характеристикой точности расчета состава ФС. Без ущерба для дальнейшего рассмотрения полученные значения n можно округлить до $n = 11$.

Значение параметра α (содержания *цис*-изомера в ФС) при фотоизомеризации чистого ФЛ составляет 50% для ФС₃₇₁ и 89% для ФС₄₆₂, см. рис. 1, кривая 3. Значение этого параметра при облучении ФЛ в составе ГНЧ равно 54% для ФС₃₇₁ и 79% для ФС₄₆₂, Табл. 1. Наблюдаемые различия в составах ФС при фотоизомеризации ФЛ в растворе и в оболочке ГНЧ, очевидно, связаны со сдвигом фотостационарного равновесия. Причиной сдвига может быть наличие в ГНЧ сенсibilизированной фотоизомеризации ФЛ вследствие FRET от КТ [15], дополнительно к прямому возбуждению изомеров; кроме того, возможны пространственные ограничения вследствие нахождения ФЛ в оболочке ГНЧ.

Следует подчеркнуть, что расчет состава ГНЧ (параметра n в QDL _{n}) по спектру поглощения дает среднее число молекул ФЛ в ГНЧ. Реально, в растворе находится смесь ГНЧ разного состава. В предположении, что в данном случае применимо распределение Пуассона [30], можно рассчитать, что при $n = 11$ одинаковая доля ГНЧ – по 12% имеет состав QDL₁₀ и QDL₁₁, а более половины ГНЧ (55%) имеют в своей оболочке от 9 до 13 молекул ФЛ.

Под действием света, в результате фотоизомеризации AQE-ФЛ, образуются ГНЧ, содержащие

смесь *транс*- и *цис*-изомеров фотохрома. Для детализации этого процесса, запишем общую бруттоформулу исходной ГНЧ QDL₁₁, содержащую только *транс*- (E) изомер фотохрома, в виде QDE₁₁. По мере фотоизомеризации и накопления в оболочке ГНЧ *цис*- (Z) изомера фотохрома последовательно образуются ГНЧ состава QDE₁₀Z, QDE₉Z₂, и т.д. Последняя в этом ряду ГНЧ, содержащая только *цис*-изомер фотохрома, имеет состав QDZ₁₁ и не может быть получена фотохимически из QDE₁₁ вследствие обратимости фотоизомеризации.

Как отмечалось выше, в отличие от органических ковалентно-связанных МФС, все молекулы которых одинаковы и имеют один и тот же состав, наночастицы гибридных МФС на основе КТ распределены по составу. Это же замечание относится и к структуре фотолизованной ГНЧ. Даже при одном и том же составе, например, QDE₉Z₂, конкретные наночастицы могут различаться по структуре, поскольку два Z -изомера могут по-разному располагаться друг относительно друга в оболочке ГНЧ – находиться рядом, или быть разделенными одним или несколькими E -изомерами.

Для целей использования ГНЧ в качестве МФС различие в структуре одинаковых по составу ГНЧ не существенно, поскольку предполагается, что спектр ГНЧ определяется составом, а структурно-различающиеся, но одинаковые по составу ГНЧ спектрально неразличимы. С учетом различия спектров изомеров только по составу ГНЧ, а не по структуре при одинаковом составе, для ГНЧ QDL₁₁ существует 12 изомеров, которые можно различить спектрально, т.к. они содержат разное соотношение *транс*- и *цис*-изомеров ФЛ, от 11 : 0 в QDE₁₁ до 0 : 11 в QDZ₁₁. Следовательно, МФС состава QDL₁₁ можно рассматривать как супрамолекулярный “супер-фотохром”, имеющий 12 спектрально различимых изомеров, в отличие от “простых” молекулярных фотохромов, имеющих 2 таких изомера (*транс*- и *цис*-изомеры для ФЛ).

Теперь мы можем, исходя из полученных данных по составу ФС, рассчитать содержание в реакционной смеси конкретных изомеров супер-фото-

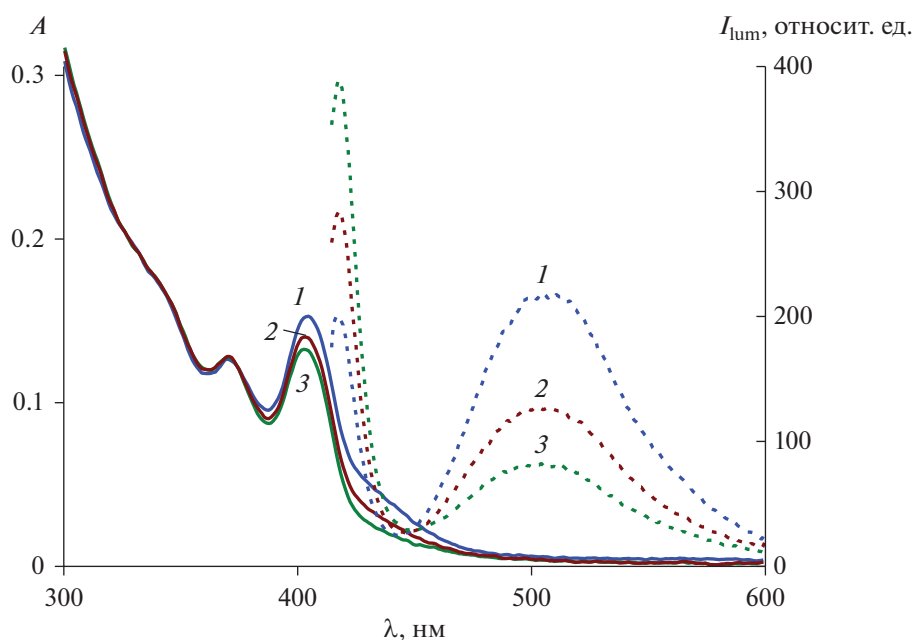


Рис. 3. Спектры поглощения (сплошные линии) и люминесценции (штриховые линии, возбуждение на 404 нм) исходной ГНЧ (1), FC_{371} (2) и FC_{462} (3).

хрома, представляющих собой ГНЧ разного состава. По данным табл. 1, FC_{371} содержит 54% *цис*-изомера, т.е. имеет брутто-формулу $\text{QDE}_{5,1}\text{Z}_{5,9}$, что формально соответствует смеси ГНЧ 90% QDE_5Z_6 и 10% QDE_6Z_5 . Для упрощения обсуждения, здесь и далее указан средний состав ГНЧ, без учета распределения Пуассона. FC_{462} содержит 79% *цис*-изомера, т.е. имеет брутто-формулу $\text{QDE}_{2,3}\text{Z}_{8,7}$, что формально соответствует смеси ГНЧ 70% QDE_2Z_9 и 30% QDE_3Z_8 . Различие в составе ФС на 25% при $n = 11$ формально соответствует 2.7 молекулам АQE-ФЛ, т.е. в среднем 30% ФС различаются на 2 молекулы, а 70% ФС – на 3 молекулы. Такое различие позволяет получить как минимум еще одно дискретное промежуточное состояние, отличающееся на 1 молекулу, если при переходе, например, от QDE_5Z_6 к QDE_3Z_8 переключать последовательно по одной молекуле АQE-ФЛ с промежуточным образованием QDE_4Z_7 . Помолекулярное переключение было использовано нами для моделирования функций фотонных МЛВ.

На рис. 3 показаны спектры поглощения и люминесценции исходной ГНЧ QDE_{11} и фотостационарных состояний FC_{371} и FC_{462} . Узкая полоса излучения с максимумом 417 нм характеризует зон-зонную флуоресценцию КТ, широкая полоса излучения с максимумом 505 нм относится к АQE-ФЛ, небольшой вклад в эту полосу вносит ловушечная флуоресценция КТ. Как показано выше, переход от FC_{371} к FC_{462} и обратно соответствует фотоизомеризации 2–3 молекул АQE-ФЛ в оболочке ГНЧ. Различие в структуре двух молекул

ФЛ, входящих в МФС – минимально необходимое для функционирования двухадресного фотонного МЛВ, т.к. каждый входной сигнал должен переключать не менее 1 молекулы.

Для моделирования функций МЛВ мы использовали FC_{462} , которое в этом случае соответствовало исходному состоянию МЛВ (0,0). Двухадресный логический вентиль имеет два входных сигнала (input, in1 и in2), функцию которых выполняло облучение светом 371 нм в течение 3 мин. Однократное облучение ГНЧ переключало 1 молекулу АQE-ФЛ из *цис*- в *транс*-форму и соответствовало подаче сигнала на один из входов, in1 или in2, при этом достигались состояния МЛВ (1,0) или (0,1). Для возврата в исходное состояние – осуществления функции “сброс” (reset) – использовали облучение светом 462 нм в течение 16 мин. Двукратное воздействие, т.е. облучение светом 371 нм в течение 6 мин, переключало 2 молекулы АQE-ФЛ из *цис*- в *транс*-форму, что соответствовало подаче сигнала на оба входа и приводило к состоянию МЛВ (1,1). Выходной сигнал (output, out) измерялся по люминесценции АQE-ФЛ на длине волны 505 нм. Полученные значения интенсивности люминесценции в зависимости от воздействия на ГНЧ, т.е. в зависимости от состояния МЛВ показаны на рис. 4 в виде диаграммы.

Интенсивность люминесценции – это аналоговый сигнал, который при переходе от FC_{462} к FC_{371} , согласно рис. 3, может принимать любое значение в диапазоне от 81 до 126 отн. ед. Для пе-

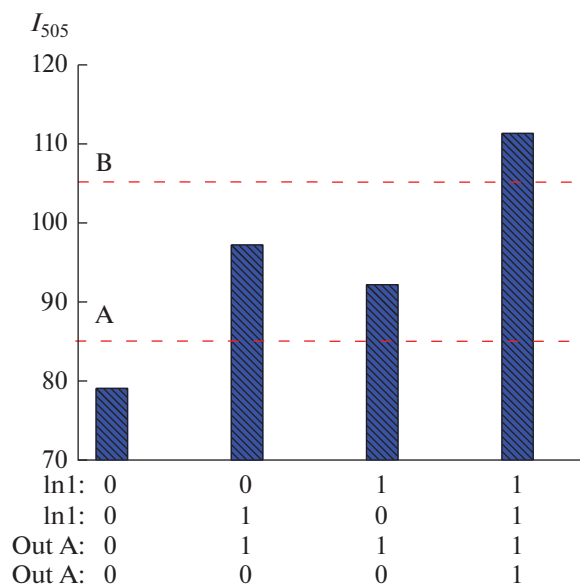


Рис. 4. Диаграмма изменения интенсивности люминесценции на длине волны 505 нм (возбуждение на 404 нм) при воздействии на ГНЧ QDL₁₁. Исходным состоянием является ФС₄₆₂, входные сигналы in1 и in2 – облучение светом 371 нм в течение 3 мин, функция “сброс” (reset) – облучение светом 462 нм в течение 16 мин. Горизонтальными линиями показаны пороговые значения интенсивности для разных логических вентилей: А – “ИЛИ” (OR), В – “И” (AND).

ревода аналогового сигнала в цифровой, который может принимать только значения “0” и “1”, необходимо установить пороговое значение (ПЗ), при значении интенсивности ниже и выше которого (при положительной логике) выходной сигнал будет иметь значение “0” и “1” соответственно [22]. На рис. 4 пунктирными горизонтальными линиями показаны два ПЗ, ПЗ-А = 85 отн. ед. и ПЗ-В = 105 отн. ед.

Как видно на рис. 4, при использовании ПЗ-А только в исходном состоянии МЛВ (0,0) интенсивность флуоресценции ниже ПЗ, т.е. выходной сигнал имеет значение “0”. Во всех остальных состояниях МЛВ – (0,1), (1,0) и (1,1) – интенсивность флуоресценции выше ПЗ, т.е. выходной сигнал имеет значение “1”. Согласно таблице состояний (истинности) различных логических

функций, табл. 2, это соответствует функции логического сложения (дизъюнкции) “ИЛИ” (OR). Аналогичное рассмотрение показывает, что при использовании ПЗ-В только в конечном состоянии МЛВ (1,1) выходной сигнал имеет значение “1”. Во всех остальных состояниях МЛВ – (0,0), (0,1) и (1,0) – выходной сигнал имеет значение “0”. Согласно табл. 2, это соответствует функции логического умножения (конъюнкции) “И” (AND).

При отрицательной логике при переводе аналогового сигнала в цифровой соотношение между выходными сигналами выше и ниже ПЗ обратное: ниже ПЗ выходной сигнал имеет значение “1”, выше ПЗ – “0”. Таким образом, при использовании ПЗ-А получаем логическую функцию “ИЛИ-НЕ” (NOR), а для ПЗ-В получаем “И-НЕ” (NAND).

Стоит отметить, что имеется еще два ЛВ, функции которых может выполнять ГНЧ, как, впрочем, и любой люминофор, не обязательно даже, чтобы он обладал фотохромными свойствами. Если установить ПЗ меньше минимально возможного, в данном случае, например, 70 отн. ед. (рис. 4), то в любом состоянии МЛВ, независимо от внешнего воздействия, выходной сигнал будет равен “1”, что соответствует ЛВ “PASS 1”. А если установить ПЗ больше максимально возможного, в данном случае, например, 120 отн. ед., то в любом состоянии МЛВ выходной сигнал будет равен “0”, что соответствует ЛВ “PASS 0”. На рис. 5 дано символическое изображение всех шести двухадресных ЛВ, функции которых способна выполнять ГНЧ QDL₁₁.

Равенство входных сигналов in1 и in2 ограничивает функционирование данной ГНЧ как МЛВ лишь такими логическими функциями, которые имеют одинаковый сигнал в состояниях ЛВ (0,1) и (1,0) – либо оба “0”, либо оба “1”. Из 16 возможных двухадресных ЛВ этим свойством обладают 8 вентилей [31]. Кроме шести рассмотренных выше, это вентили “исключающее ИЛИ” (XOR) и “исключающее ИЛИ-НЕ” (XNOR). Однако эти два вентиля требуют, чтобы выходные сигналы в состояниях (0,0) и (1,1) были одинаковы – оба “0” или оба “1”, и отличались бы от выходных сигналов в состояниях (0,1) и (1,0), что невыполнимо в случае ГНЧ QDL₁₁.

Таблица 2. Таблица состояний (истинности) различных логических вентилей

| вход (input) | | выход (output) | | | | | |
|--------------|-----|----------------|----|------|-----|--------|--------|
| in1 | in2 | AND | OR | NAND | NOR | PASS 0 | PASS 1 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 |
| 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 |

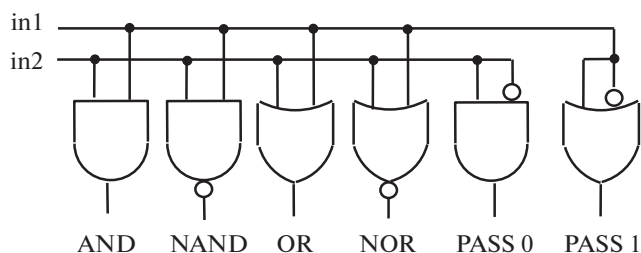


Рис. 5. Символьное изображение логических вентилей, которые моделирует ГНЧ QDL₁₁.

До сих пор мы рассматривали КТ лишь как платформу для самоорганизации МФС, и функцию такой платформы может выполнять любая наночастица, способная координировать ФЛ. Однако, как показано во введении, ГНЧ привлекают внимание, прежде всего благодаря люминесцентным свойствам полупроводниковых КТ и возможности управления этими свойствами при воздействии на ФЛ. Для исследуемых ГНЧ QDL₁₁ было показано наличие индуктивно-резонансного (Фёрстеровского) ПЭ от КТ на AQE-ФЛ, который приводил к тушению КТ и сенсбилизации ФЛ [15]. Эффективность ПЭ зависела от изомерного состояния AQE-ФЛ, что позволило модулировать флуоресценцию КТ при фотоизомеризации ФЛ и создать фотоуправляемые двухцветные люминофоры [15].

Модулирование флуоресценции КТ при воздействии на AQE-ФЛ хорошо видно на рис. 3, где интенсивность полосы КТ при 417 нм меняется при переходе от одного ФС к другому. Вследствие этого излучение КТ можно использовать как дополнительный канал считывания информации. Поскольку полоса флуоресценции КТ при 417 нм меняется антибатно по отношению к полосе флуоресценции AQE-ФЛ при 505 нм, при считывании выходного сигнала по флуоресценции КТ можно построить те же МЛВ, нужно лишь положительную логику заменить на отрицательную и наоборот.

Следует отметить, что недостатком считывания информации по люминесценции КТ является необходимость возбуждения ГНЧ более энергоемким коротковолновым светом. Кроме того, недостатком КТ как люминофора является мерцание [32], связанное с периодическим неконтралируемым переходом КТ в “темное” состояние, когда КТ становится невидимой по люминесценции.

Еще больше возможностей для вариации входных и выходных каналов будут иметь МФС, содержащие разные фотохромы, которые можно будет возбуждать светом с разной длиной волны. Создание таких МФС является предметом дальнейших исследований, однако представляет сложную зада-

чу, т.к. при этом возникает проблема тушения фотохрома, имеющего более высокий терм возбужденного S₁ состояния, за счет переноса энергии на фотохром с более низким уровнем S₁.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый подход к функциям гибридных органо-неорганических наночастиц (ГНЧ), при котором ГНЧ, состоящая из коллоидной квантовой точки (КТ) и координированного на ней фотохромного лиганда (ФЛ), рассматривается как самоорганизующаяся мультифотохромная система (МФС), в которой КТ является платформой для координации ФЛ, содержащего специализированные “якорные” группы.

Такая ГНЧ-МФС, содержащая n молекул фотохрома, представляет собой супрамолекулярный “супер-фотохром”, имеющий как минимум $(n + 1)$ спектрально различимых изомеров и способный под действием света переходить из одного изомера в другой. Использование МФС в качестве фотонных молекулярных логических вентилей (МЛВ) позволяет преодолеть проблему вероятности переключения, которая возникает при функционировании фотохромов в качестве фотонных переключателей и МЛВ на уровне одной молекулы.

Исследования показали, что ГНЧ-МФС на основе КТ CdS, содержащая 11 молекул антрилхинолилэтиленового ФЛ, функционирует как МЛВ. Переключение между разными состояниями МЛВ происходит по механизму обратимой *транс-цис* фотоизомеризации ФЛ, а выходной сигнал считывается по флуоресценции ФЛ или КТ. МЛВ способен выполнять такие важные функции, как логическое сложение “ИЛИ” (OR) и логическое умножение “И” (AND), а также некоторые другие. И входными, и выходными сигналами для МЛВ являются кванты света, поэтому исследованная МФС представляет собой полностью фотонное устройство, способное функционировать на уровне единичной наночастицы. Тем самым удовлетворяется требование гомогенности входных и выходных сигналов, выполнение которого необходимо для построения из отдельных МЛВ более сложных цепей, способных осуществлять более сложные логические функции. Предложенный подход открывает новые возможности для дизайна и создания молекулярных фотонных устройств, в том числе средств обработки цифровой информации на молекулярном уровне.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Credi A.* // *New J. Chem.* 2012. V. 36. P. 1925.
2. *Klajn R., Stoddart J.F., Grzybowski B.A.* // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 2203.
3. *Чащухин О.В., Будыка М.Ф.* // *Химия высоких энергий.* 2017. Т. 51. С. 449.
4. *Silvi S., Credi A.* // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 4275.
5. *Freeman R., Willner I.* // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 4067.
6. *Medintz L., Mattoussi H.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. P. 17.
7. *Avellini T., Lincheneau C., Vera F., Silvi S., Credi A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 263–264. P. 151.
8. *Medintz I.L., Trammell S.A., Mattoussi H., Mauro J.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 30.
9. *Zhu L., Zhu M., Hurst J.K., Li A.D.Q.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 8968.
10. *Erno Z., Yildiz I., Gorodetsky B., Raymo F.M., Branda N.R.* // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010. V. 9. P. 249.
11. *Diaz S.A., Menendez G.O., Etchehon M.H., Giordano L., Jovin T.M., Jares-Erijman E.A.* // *ACS Nano.* 2011. V. 5. P. 2795.
12. *Algar W.R., Kim H., Medintz I.L., Hildebrandt N.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 263–264. P. 65.
13. *Diaz S.A., Gillanders F., Susumu K., Oh E., Medintz I.L., Jovin T.M.* // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. P. 263.
14. *Chashchikhin O.V., Budyka M.F., Gavrishova T.N., Nikulin P.A.* // *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 696. P. 135.
15. *Budyka M.F., Nikulin P.A., Gavrishova T.N., Chashchikhin O.V.* // *ChemPhotoChem.* 2021. V. 5. P. 582.
16. *Yano N., Yamauchi M., Kitagawa D., Kobatake S., Masuo S.* // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. P. 17423.
17. *Akaishi Y., Pramata A.D., Tominaga S., Kawashima S., Fukaminato T., Kida T.* // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 8060.
18. *Seto Y., Yamada R., Kitagawa D., Kim D., Kobatake S.* // *Chem. Lett.* 2019. V. 48. P. 1394.
19. *Karpach P.V., Scherbovich A.A., Vasilyuk G.T., Stisapura V.I., Ayt A.O., Barachevsky V.A., Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Maskevich S.A.* // *J. Fluoresc.* 2019. V. 29. P. 1311.
20. *Padgaonkar S., Eckdahl C.T., Sowa J.K., Lopez-Arteaga R., Westmoreland D.E., Woods E.F., Irgen-Gioro S., Nagasing B., Seideman T., Hersam M.C., Kalow J.A., Weiss E.A.* // *Nano Lett.* 2021. V. 21. P. 854.
21. *Будыка М.Ф.* // *Химия высоких энергий.* 2010. Т. 44. С. 154.
22. *Будыка М.Ф.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. С. 1656.
23. *Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Лу В.М.* // *Российские нанотехнологии.* 2012. Т. 7. С. 89.
24. *Будыка М.Ф.* // *Успехи химии.* 2017. Т. 86. С. 181.
25. *Gust D., Andreasson J., Pischel U., Moore T.A., Moore A.L.* // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. P. 1947.
26. *Kortekaas L., Browne W.R.* // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. P. 3406.
27. *Irie M., Fukaminato T., Sasaki T., Tamai N., Kawai T.* // *Nature.* 2002. V. 420. P. 759.
28. *Будыка М.Ф.* // *Успехи химии.* 2012. Т. 81. С. 477.
29. *Fukaminato T., Sasaki T., Kawai T., Tamai N., Irie M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 14843.
30. *Morris-Cohen A.J., Frederick M.T., Cass L.C., Weiss E.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 10146.
31. *de Silva A.P., Uchiyama S.* // *Nat. Nanotechnol.* 2007. V. 2. P. 399.
32. *Осадько И.С.* // *Успехи физ. наук.* 2016. Т. 186. С. 489.

УДК 535.71

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРИРОВАННЫХ ФУРО- И ТИЕНОХИНОЛИНОВ

© 2021 г. В. В. Шахматов^а, Е. Н. Ходот^б, Т. Д. Некипелова^{а, *}, В. А. Кузьмин^а

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

^бИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

*E-mail: nekip@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 10.06.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

Синтезированы новые производные гидрированных фууро- и тиенохинолинов и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства и фотохимические превращения. С использованием метода импульсного фотолиза доказана триплетная природа короткоживущих состояний при фотовозбуждении и получены спектрально-кинетические характеристики триплетных состояний синтезированных фууро- и тиенохинолинов и образующихся аминильных радикалов. Процессы с участием триплетного состояния исследованных соединений являются важными для использования исследуемых соединений в фотодерматологии.

Ключевые слова: фууро- и тиенодигидрохинолины, фууротетрагидрохинолины, спектры поглощения и флуоресценции, триплетные состояния, стационарный фотолиз, импульсный фотолиз

DOI: 10.31857/S0023119321060139

В последнее время гетероциклические соединения с аннелированной фууро-группой привлекают пристальное внимание в связи с потенциальной возможностью их использования в качестве биологически активных веществ и лекарственных препаратов [1, 2]. Фуурокумарины или псоралены широко используются в фотодерматологии при лечении кожных заболеваний [3]. Лечебный эффект фуурокумаринов обусловлен образованием триплетного состояния при поглощении света УФ-диапазона с последующим взаимодействием их триплетного состояния с тиминовым основанием ДНК с образованием циклобутанового цикла между двойной связью фууранового кольца и связью C(5)=C(6) тимина. Псоралены используются в фотодерматологии более 60 лет, и за это время проявились побочные отрицательные последствия терапевтического применения этих соединений, а именно: образование кросс-сшивков в молекуле ДНК за счет возможности протекания реакции не только по двойной связи фууранового кольца, но и по двойной связи кумарина, что может приводить к развитию локальных злокачественных образований. В этой связи, поиск новых соединений, способных образовывать моноаддукты с тиминовым основанием ДНК и не способных образовывать диаддукты, представляется актуальной задачей. Для замены фуурокума-

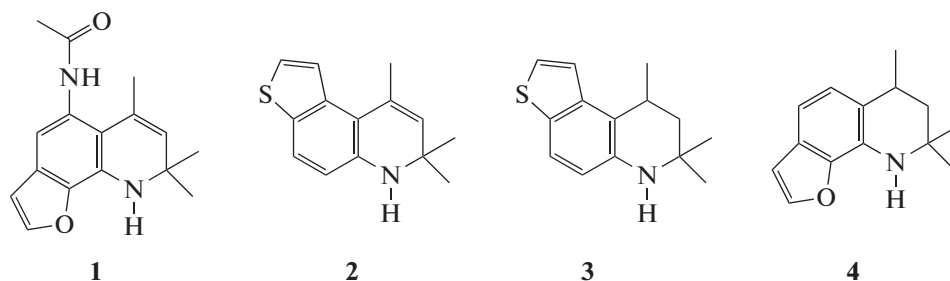
ринов в фотодерматологии было предложено использовать фуурохинолоны [4, 5] в качестве потенциальной замены псораленам при аналогичном механизме терапевтического действия.

В современной фармакологической и агрохимической индустрии широко и интенсивно используются производные хинолинов [6]. Хинолины представляют интерес в качестве исходных структур для синтеза на их основе новых соединений путем введения в их структуру фууранового цикла, что приводит к увеличению электронного сопряжения в молекуле и способствует получению соединений удовлетворяющим требованиям PUVA-терапии.

Соединения, которые активны в фотодерматологии, должны удовлетворять следующим требованиям: быть нетоксичными без облучения, образовывать при фотовозбуждении с высоким квантовым выходом триплетные состояния, вступать в реакции с тиминовым основанием ДНК, образуя при этом моноаддукты, и не образовывать диаддукты. 1,2-Дигидрохинолины (ДГХ) хорошо известны как эффективные нетоксичные антиоксиданты [7], их фотохимические и фотофизические свойства в зависимости от заместителей в гетероцикле и ароматическом кольце, а также от природы растворителя детально исследованы [8–13]. Известно, что выход три-

плетного состояния у этих соединений невелик [8]. Ранее на примере 7,7,9-триметил-6,7-дигидрофууро[3,2-*f*]хинолина было показано, что введение фуранового кольца в структуру дигидрохинолина увеличивает выход триплетного состояния с сохранением антиоксидантных свойств этих соединений и их низкой токсичности [14–18].

В данной работе продолжено исследование спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств новых производных гидрированных хинолинов с аннелированной фууро- или тиено-группой: ацетамидного производного фууродигидрохинолина (1), тиенодигидрохинолина (2) и фуротетрагидрохинолинов (3) и (4).



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез *N*-(6,8,8-триметил-8,9-дигидрофууро[3,2-*h*]хинолин-5-ил)ацетамида (1) описан в [19]. ^1H ЯМР (DMSO-d_6) δ , м.д.: 9.40 (1H), 7.90 (d, J 8 Hz, 1H), 6.78 (d, J 8 Hz, 1H), 6.60 (s, 1H), 6.04 (s, 1H), 5.23 (s, 1H), 2.03 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.24 (s, 6H).

Принципиальная схема синтеза 7,7,9-триметил-6,7-дигидротиено[3,2-*f*]хинолина (2) включает 4 стадии (схема 1). Исходный 1-бензотиофен-5-амин (7) для синтеза (2) по реакции Скраупа был получен по описанной методике [20].

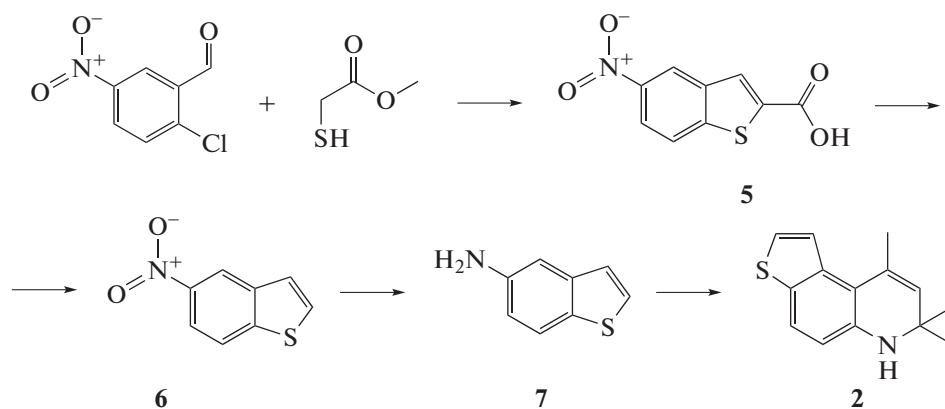


Схема 1.

Соединение 2 было выделено в виде стеклообразной массы, выход 30%; ^1H ЯМР (CDCl_3) δ , м.д.: 7.65 (уш.с., 1H), 7.53 (д, J 8 Hz, 1H), 7.40 (д, J 8, Hz, 1H), 6.69 (уш.с., 1H), 5.42 (уш.с., 1H), 4.32 (уш.с., 1H), 2.37 (с, 3H), 1.31 (с, 6H); МСВР: $(M + H^+)/z$ 230.0996.

7,7,9-триметил-6,7,8,9-тетрагидрофууро[3,2-*f*]хинолин (3) получали восстановлением 7,7,9-триметил-6,7-дигидрофууро[3,2-*f*]хинолина (8), синтез которого был описан ранее [14], с использованием Pd/C катализатора (схема 2).

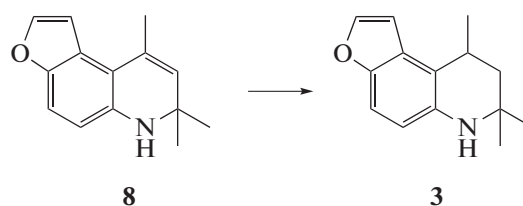


Схема 2.

Целевой продукт (3) получали в виде зеленоватых кристаллов, Выход 25%. ^1H ЯМР (CDCl_3) δ , м.д.: 7.55 (д, J 2.1 Hz, 1H), 7.17 (дд, J 8.7, 1.0 Hz, 1H), 6.79 (дд, J 2.1, 1.0 Hz, 1H), 6.51 (д, J 8.7 Hz, 1H),

3.27 уш.с., 1Н), 3.22 (м, 1Н), 1.94 (м, 1Н), 1.51 (м, 1Н), 1.47 (д, J 8 Hz, 3Н), 1.29 (с, 3Н), 1.17 (с, 3Н).

Синтез 6,8,8-триметил-6,7,8,9-тетрагидрофуоро[3,2-*h*]хинолина (**4**) проводили аналогично восстановлением соответствующего фуородигидрохинолина. Однако этот синтез осложняется тем, что соответствующий фуородигидрохинолин подвергается самопроизвольной олигомеризации. Это приводит к тому, что выход целевого продукта не превышает 16%.

В качестве растворителей использовали метанол (Merck, for spectrophotometry), этанол, гексан, ацетонитрил (Компонент Реактив, для ВЭЖХ).

Спектры поглощения и флуоресценции регистрировали на спектрофотометре “Shimadzu UV-3101 PC” в области 200–500 нм и спектрофлуориметре “Shimadzu RF-5301 PC” в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см. Квантовые выходы флуоресценции (Φ^{fl}) измеряли методом сравнения со стандартом [20], в качестве которого использовали 1,4-ди-[2-(5-фенилоксазолил)]-бензол (РОРОР) с квантовым выходом флуоресценции в гексане 0.97, максимумы поглощения и испускания которого близки к соответствующим максимумам анализируемых веществ. Квантовые выходы флуоресценции (Φ^{fl}) вычисляли по уравнению (1), которое учитывает изменение свойств растворителя через соотношение их показателей преломления [21].

$$\Phi_1^{\text{fl}} = \Phi_2^{\text{fl}} n_1^2 I_1 A_2 / n_2^2 I_2 A_1, \quad (1)$$

где I – относительная интенсивность флуоресценции, равная площади под спектром флуоресценции; A – поглощение на длине волны возбуждения, которое не превышало 0.08; n – показатель преломления растворителя; индексы 1 и 2 относятся к одному из анализируемых соединений и РОРОР соответственно. Ошибка в определении квантовых выходов составляет 10%.

Стационарный фотолиз соединений **1** и **2** проводили в растворе спирта и ацетонитрила при облучении светодиодным источником ($\lambda_{\text{ex}} = (365 \pm \pm 10)$ нм), а соединений **3** и **4** при облучении ртутной лампой ДРШ-1000. Для исследования методом стационарного фотолиза использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см, эксперименты проводили на воздухе или после продувки аргоном в течение 15 мин, для удаления следов кислорода.

Импульсный фотолиз соединений **1** и **3** осуществляли в кварцевой кювете с длиной оптического пути 20 см с использованием Хе лампы (75 Дж, 20 мкс) на установке импульсного фотолиза, описанной ранее [16]. Изменения в поглощении после импульса света измеряли в диапазоне 400–720 нм системой, состоящей из лампы накаливания (75 Вт), монохроматора ЗМР-3, фотоумножителя ФЭУ-38 и осциллографа на базе

PCI Bordo 211. Удаление кислорода в экспериментах по импульсному фотолизу проводили путем вакуумирования. Концентрация фуорогидрохинолинов **1** и **3** в ацетонитриле составляла 4×10^{-4} мол/л. Обработку экспериментальных данных импульсного фотолиза проводили методом глобального анализа путем аппроксимации экспериментальных кривых гибели промежуточного поглощения мультиэкспоненциальным уравнением (2).

$$\Delta A^\lambda = \Sigma \Delta A_i^\lambda \exp(-k_i t) + \Delta A_{\text{res}}^\lambda, \quad (2)$$

где ΔA^λ – суммарное поглощение на длине волны λ , ΔA_i^λ – поглощение i -го интермедиата на длине волны λ , $\Delta A_{\text{res}}^\lambda$ – суммарное поглощение на длине волны λ при $t \rightarrow \infty$ и k_i – константа скорости гибели i -го интермедиата.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектрально-люминесцентные свойства соединений 1–4

Спектры поглощения соединений **1** и **2** на основе дигидрохинолинов имеют три полосы поглощения в УФ-области спектра с максимумом длинноволновой полосы в области 340–370 нм (рис. 1 спектры 1 и 2, табл. 1). Спектры поглощения соединений **3** и **4** на основе тетрагидрохинолина сдвинуты в коротковолновую область и имеют длинноволновый максимум поглощения около 300 нм (рис. 1 спектры 3 и 4, табл. 1). Длинноволновые и коротковолновые максимумы поглощения этих соединений близки к соответствующим максимумам исходных гидрированных хинолинов. В случае соединения **4** длинноволновая полоса поглощения имеет вид плеча полосы поглощения в области 250–300 нм. Коротковолновый сдвиг этой полосы, по-видимому, обусловлен водородной связью между кислородом фуранового цикла и водородом группы NH. Максимумы поглощения в области 250–300 нм являются характерными для соединений с аннелированными фуорогруппами [16, 18].

На рис. 2 представлены нормированные спектры поглощения и флуоресценции. Квантовые выходы флуоресценции для соединений **1–3** (табл. 1) близки к полученным ранее для других фуородигидрохинолинов [16, 18] и дигидрохинолинов [22]. Для соединения **4** квантовый выход флуоресценции несколько ниже, при этом наблюдается относительно большой Стоксов сдвиг, что, видимо, также обусловлено особенностями его строения.

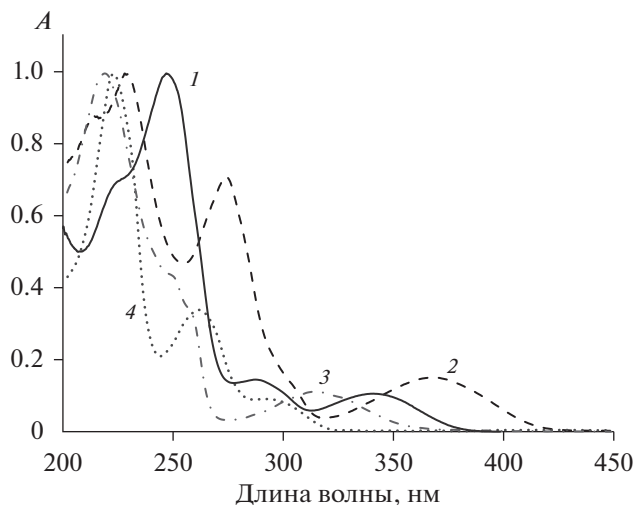


Рис. 1. Нормированные по коротковолновой полосе спектры поглощения соединений: 1 – 1 (сплошная линия), 2 – 2 (пунктир), 3 – 3 (пунктир-точка), 4 – 4 (точки); растворитель: MeOH (1, 2), EtOH (3, 4).

Стационарный фотолиз

Фотохимические превращения соединения **1** существенным образом зависят от растворителя (рис. 3). При фотовозбуждении **1** в протонных растворителях в нерелаксированном возбужден-

ном состоянии S_1^{FC} происходит перенос протона через растворитель от группы NH к атому C3 с последующим образованием карбкатиона и продукта присоединения ROH (схема 3, последовательность реакций (II)), как это происходит в случае дигидрохинолинов [11, 13]). Действительно, характер изменений спектров поглощения при стационарном фотолизе **1** в метаноле в присутствии кислорода показывает, что основным процессом является образование продукта присоединения метанола к двойной связи дигидрохинолинового фрагмента. В атмосфере аргона скорость фотолиза незначительно увеличивается (рис. 3б), что связано с процессом образования аминильных радикалов из триплетного состояния фуриодигидрохинолинов (схема 3, реакция (III)) с последующей их димеризацией. В ацетонитриле в атмосфере аргона фотолиз **1** происходит существенно медленнее, чем в метаноле (рис. 3в), и основным процессом является образование димерных продуктов из аминильных радикалов (схема 3 реакция (III)). Данные MALDI TOF MS анализа фотолизатов **1** подтверждают, что при его фотолизе в MeOH образуется продукт присоединения спирта ($M/z = 302$) и димерные продукты из аминильных радикалов в небольших количествах ($M/z = 538$).

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные свойства соединений 1–4

| Вещество | Растворитель | $\lambda_{\text{макс}}$, нм | ϵ , $M^{-1} \text{ см}^{-1}$ | $\lambda_{\text{фл}}$, нм | ϕ^{fl} | Стоксов сдвиг, см^{-1} (нм) |
|----------|--------------|------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| 1 | MeOH | 342 | 2440 | 417 | 0.18 | 5344 (76) |
| | | 288 | 3260 | | | |
| | | 247 | 22370 | | | |
| | EtOH | 341 | 3100 | | | |
| | | 288 | 4250 | | | |
| | | 248 | 29200 | | | |
| | MeCN | 343 | 3550 | | | |
| | | 289 | 4250 | | | |
| | | 249 | 27700 | | | |
| 2 | MeOH | 368 | 2500 | 436 | 0.20 | 4240 (68) |
| | | 275 | 11700 | | | |
| | | 229 | 16500 | | | |
| 3 | EtOH | 315 | 2430 | 380 | 0.18 | 5430 (76) |
| | | 220 | 21760 | | | |
| 4 | EtOH | 295 | 2180 | 411 | 0.12 | 9570 (116) |
| | | 262 | 8125 | | | |
| | | 225 | 26240 | | | |

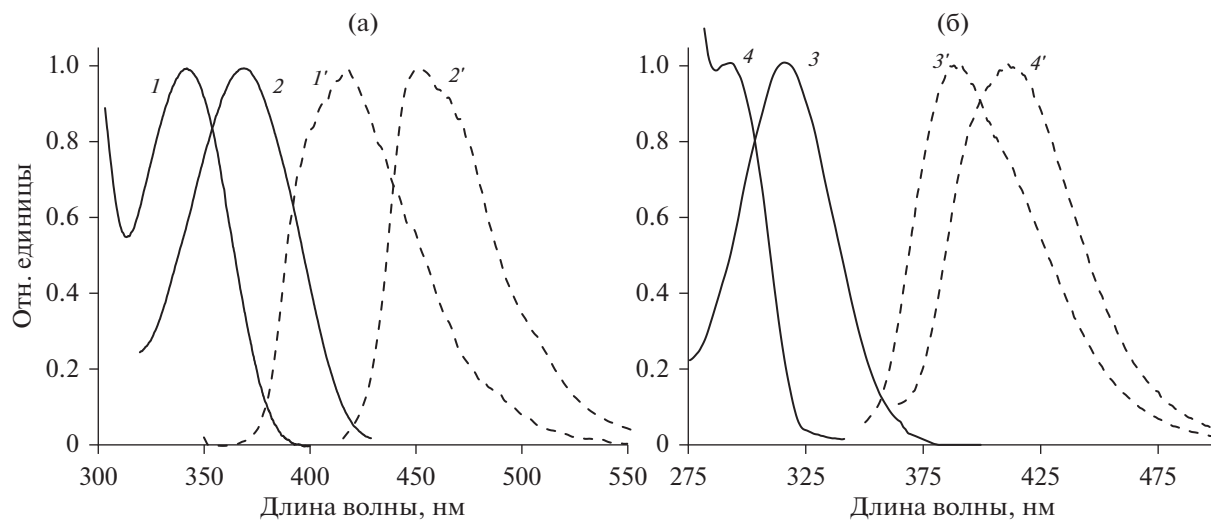


Рис. 2. Нормированные спектры флуоресценции (пунктирные линии) и спектры поглощения (сплошные линии) (а) соединений 1 (1, 1') и 2 (2, 2') в MeOH и (б) соединений 3 (3, 3') и 4 (4, 4') в EtOH.

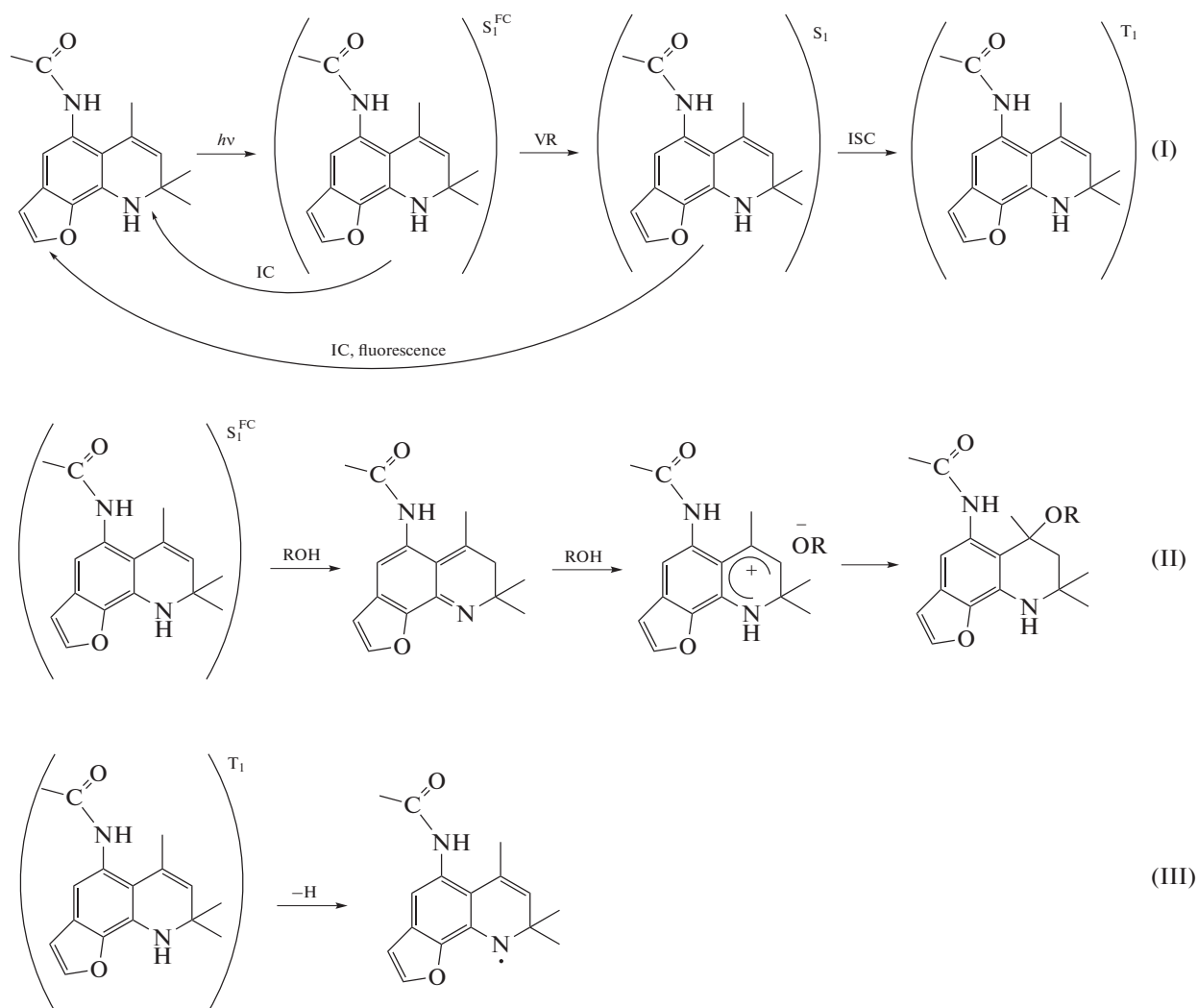


Схема 3.

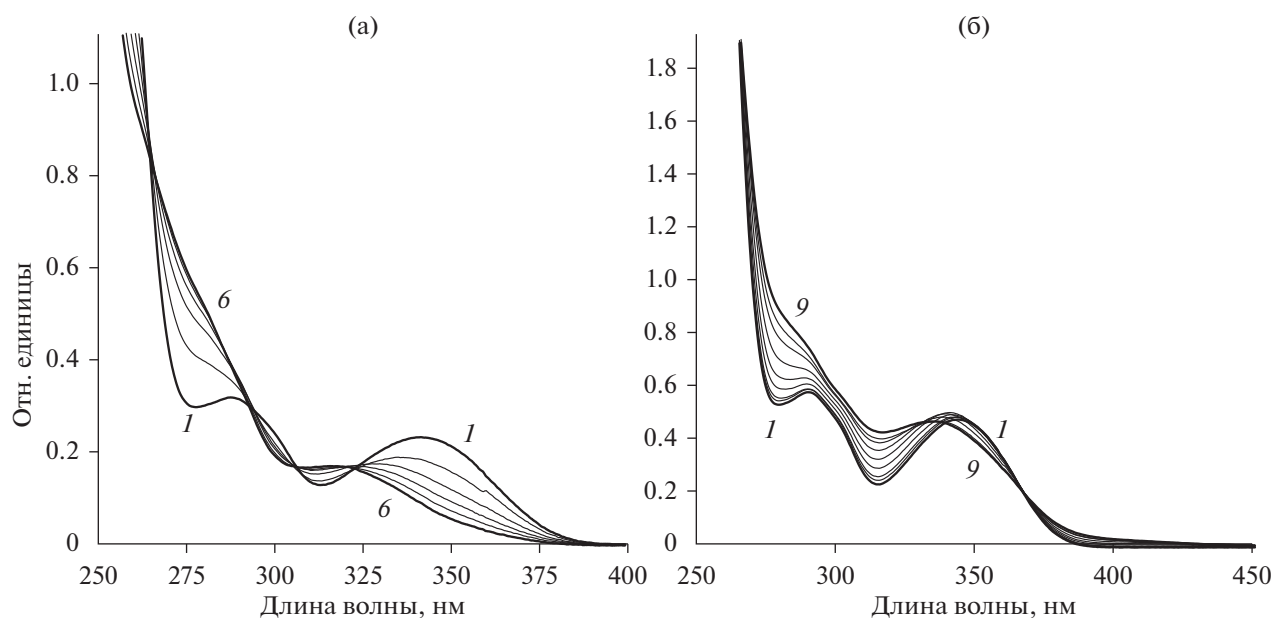


Рис. 3. Изменения спектров поглощения при фотолизе **1** в MeOH в атмосфере воздуха (а), время (мин): 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6), и в MeCN в атмосфере аргона (б) время (мин): 0 (1), 1 (2), 4 (3), 10 (4), 20 (5), 35 (6), 55 (7), 80 (8), 110 (9).

При стационарном фотолизе соединений **3** и **4** наблюдали небольшие изменения спектров поглощения (рис. 4), которые выражаются в сдвиге максимумов поглощения на 1–2 нм и небольшом падении оптической плотности, что свидетельствует об образовании димерного продукта, спектр которого не должен сильно отличаться от спектров исследуемых веществ, так как структура димера состоит из двух фрагментов исходного вещества. В случае тетрагидрохинолинов реакция присоединения протонного растворителя не имеет места, поэтому при фотовозбуждении генерируется только аминильный радикал из триплетного состояния аналогично реакциям (I) и (III) в схеме 3 для соединения **1**.

Импульсный фотолиз фуругидрохинолинов **1** и **3**

Соединения **1–4** являются потенциальными препаратами для фотодерматологии, поэтому образование триплетных состояний, способных реагировать с тиминовыми основаниями ДНК при фотовозбуждении светом в ближней УФ-области, является необходимым условием для проявления их лечебного действия. В данной работе проведено сопоставление интермедиатов, образующихся при импульсном фотолизе соединений **1** и **3** в отсутствие O_2 и на воздухе в растворе в ацетонитриле, и исследованы их спектрально-кинетические характеристики. Дифференциальные спектры поглощения интермедиатов различаются в зависимости от наличия кислорода в растворе (рис. 5). Кроме появления поглощения в области 500–

700 нм в отсутствие O_2 , которое может быть связано с образованием триплетов, в вакууме увеличивается поглощения в области около 400 нм, которое мы относим к поглощению аминильного радикала, и около 480 нм. Очевидно также различие в спектрах этих соединений в длинноволновой области в отсутствие O_2 : для **1** наблюдается постепенное уменьшение поглощения при $\lambda > 500$ нм (рис. 5а), вставка, спектр 1), а для **3** поглощение отсутствует в области $550 > \lambda > 500$ нм, далее увеличивается, достигая максимума при $\lambda_{max} = 600$ нм, после чего спадает до 0 при $\lambda = 720$ нм (рис. 5б), вставка, спектр 1)).

Кинетика гибели интермедиатов, поглощающих в области 400 нм, подчиняется уравнению 2-го порядка (рис. 6), что является подтверждением их радикальной природы. Увеличение концентрации аминильных радикалов при фотолизе в отсутствие O_2 может свидетельствовать об их образовании из триплетного состояния. Преимущественное образование аминильных радикалов из соответствующих триплетных состояний аминов давно обсуждается в литературе. Следует отметить, что в случае соединения **3** гибель радикальных интермедиатов происходит с близкими константами скорости как на воздухе, так и в вакуумированном растворе (рис. 6б), вставка), в то время как для соединения **1** константа скорости гибели интермедиата, образовавшегося в отсутствие O_2 , примерно в 6 раз ниже (рис. 6а), вставка). Это вероятно свидетельствует об изменении структуры радикала для **1**, в котором ацетамидная

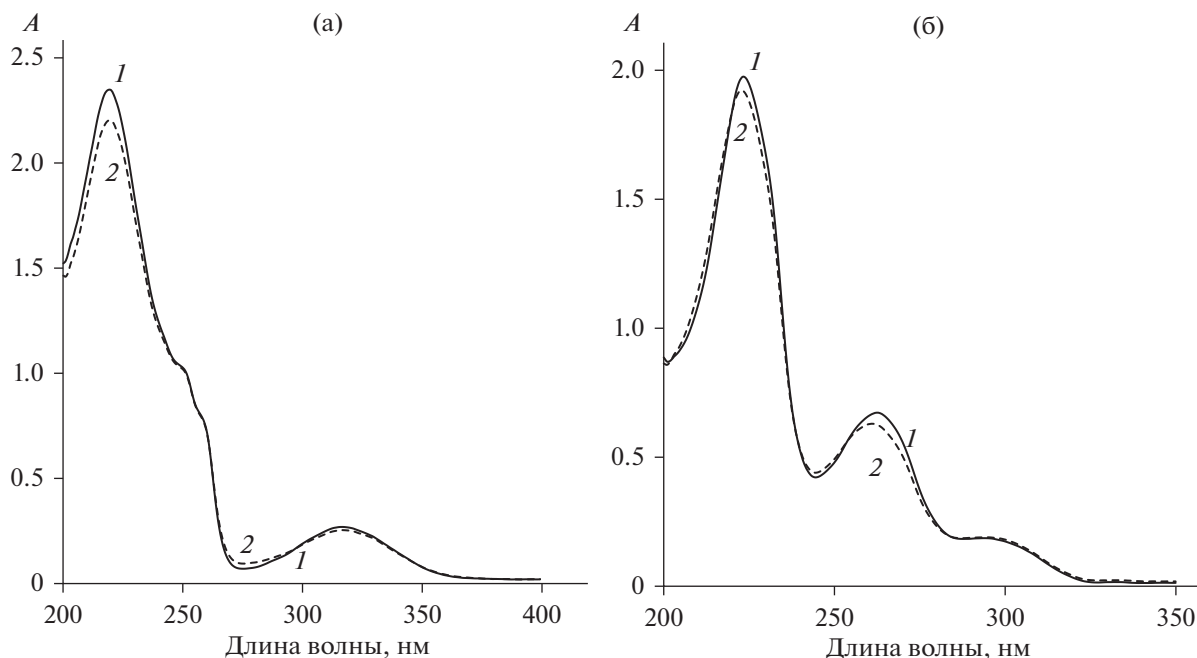


Рис. 4. Спектры поглощения 3 (а) и 4 (б) в EtOH (1.0×10^{-4} мол/л) при стационарном фотолизе в начальный момент времени (спектр 1) и через 60 мин (спектр 2) после облучения УФ-светом.

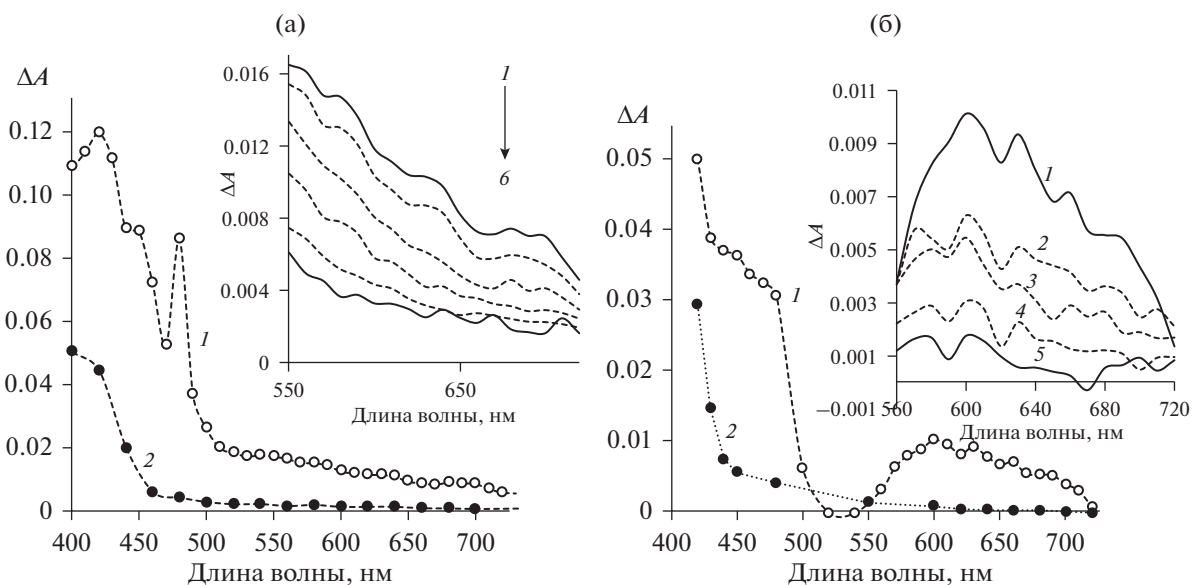


Рис. 5. Дифференциальные спектры поглощения после импульса света, (а) соединение 1 и (б) соединение 3, (1) – в отсутствие O_2 , (2) – на воздухе. Вставки. Изменения дифференциальных спектров поглощения во времени в диапазоне $550 < \lambda < 720$ нм, (а) время регистрации, с: 0.00015 (1), 0.0002 (2), 0.0003 (3), 0.0005 (4), 0.001 (5), 0.002 (6). (б), с: 0.0008 (1), 0.0015 (2), 0.002 (3), 0.005 (4), 0.02 (5).

группа может играть особую роль в реакциях триплетного состояния. Этот вопрос требует более детального исследования и выходит за рамки данной работы.

Изменения спектров дифференциального поглощения во времени в отсутствие O_2 в длинно-

волновой области (рис. 5, вставки) показывает, что скорость этих изменений различна на разных длинах волн. Действительно, кинетические кривые гибели отчетливо демонстрируют наличие по крайней мере двух процессов, происходящих с разными константами скорости. Аппроксимация

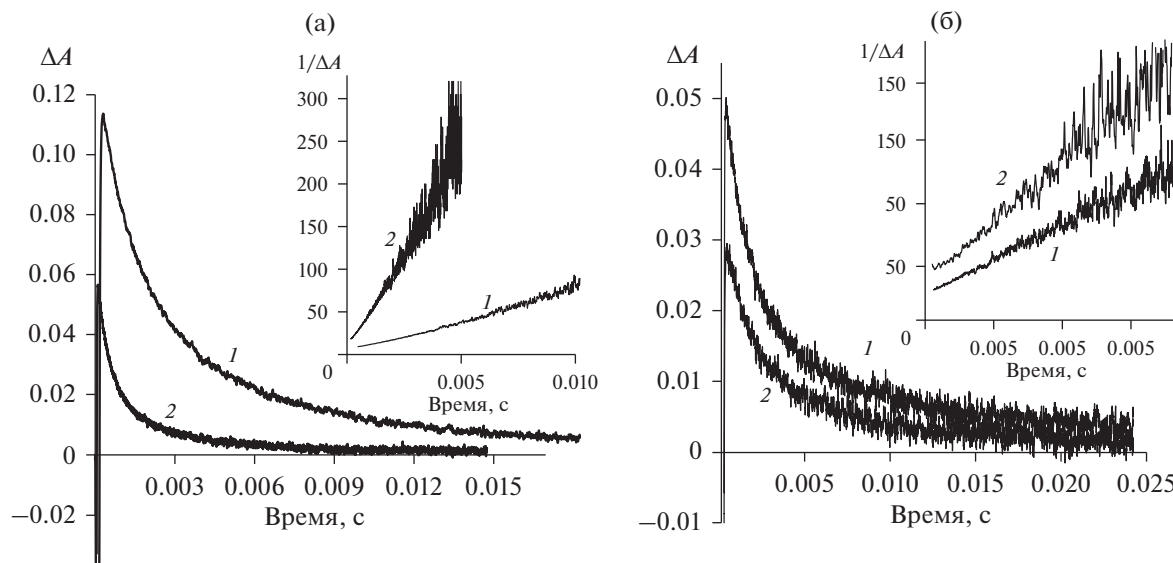


Рис. 6. (а) Кинетика гибели дифференциального поглощения, образующегося при фотовозбуждении раствора соединения **1**: (1) – в отсутствие O_2 , (2) – на воздухе, $\lambda_{\text{рег}} = 400$ нм; вставка: зависимость $1/\Delta A$ от времени. (б) Кинетика гибели дифференциального поглощения, образующегося при фотовозбуждении раствора соединения **3**: (1) – в отсутствие O_2 , (2) – на воздухе, $\lambda_{\text{рег}} = 420$ нм.

экспериментальных данных методом глобального анализа по уравнению (2) при $i = 2$ позволила определить константы скорости гибели и спектры поглощения для промежуточных частиц (рис. 7). Для соединения **1** $k_1 = (5.5 \pm 0.5) \times 10^3 \text{ c}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} = 630$ нм)

и $k_2 = (1.0 \pm 0.1) \times 10^3 \text{ c}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} \leq 550$ нм), а для соединения **3** $k_1 = (1.5 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ c}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} = 630$ нм) и $k_2 = (2.2 \pm 0.2) \times 10^2 \text{ c}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} = 590$ нм). Экспериментальные результаты позволяют сделать предположение, что два короткоживущих интер-

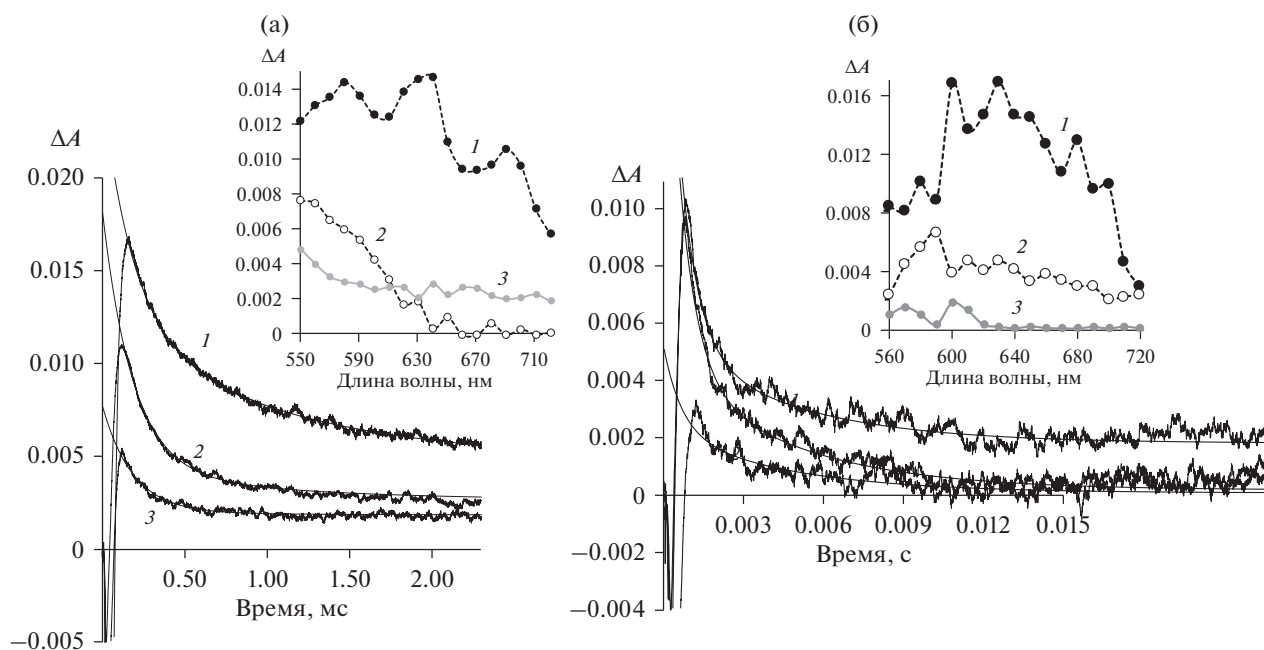


Рис. 7. Экспериментальная кинетика и аппроксимирующие кривые гибели дифференциального поглощения в отсутствие O_2 , (а) соединение **1**, $\lambda_{\text{рег}}$, нм: 550 (1), 620 (2) и 720 (3); (б) соединение **3**, $\lambda_{\text{рег}}$, нм: 600 (1), 630 (2) и 720 (3). Вставки: рассчитанные спектры поглощения интермедиатов с константами гибели, c^{-1} : (а) 5.5×10^3 (1) и 1.0×10^3 (2), (б) 1.5×10^3 (1) и 2.2×10^2 (2), (3) спектр поглощения при $t \rightarrow \infty$.

медиата образуются независимо из синглетного возбужденного состояния фуругидрохинолина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были синтезированы новые фууро- и тиенодигидрохинолины и фуротетрагидрохинолины и исследованы их спектрально-люминесцентные и спектрально-кинетические свойства. Показано, что состав продуктов стационарного и импульсного фотолиза зависит от наличия кислорода, что указывает на участие триплетного состояния исследуемых соединений в фотохимических процессах в отсутствие кислорода. Образование триплетных состояний исследуемых соединений с высоким выходом указывает на перспективность их дальнейшего исследования с целью применения в фотодерматологии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Измерения спектров поглощения, флуоресценции и ЯМР, а также методом импульсного фотолиза выполнены в Центре коллективного пользования ИБХФ РАН “Новые материалы и технологии”.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Гос. задания ИБХФ РАН, тема № 1201253303.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Llano J., Raber J., Eriksson L.A. // J. Photochem. Photobiol A: Chemistry. 2003. V. 154. P. 235.
2. Ando K., Akai Y., Kunitomo J., Yokomizo T., Nakajima H., Takeuchi T., Yamashita M., Ohta S., Ohishi T., Ohishi Y. // Org. Biomol. Chem. 2007. V. 5. P. 655.
3. Bethea D., Fullmer B., Syed S., Seltzer G., Tiano J., Rischko C., Gillespie L., Brown D., Gasparro F.P. // J. Dermatol. Sci. 1999. V. 19. P. 78.
4. Via L.D., Mammi S., Uriarte E., Santana L., Lampronti I., Gambari R., Gia O. // J. Med. Chem. 2006. V. 49, 4317.
5. Marzano C., Chilin A., Bordin F., Baccichetti F., Guioetto A. // Bioorg. Med. Chem. 2002. V. 10. P. 2835.
6. Muthukrishnan I., Sridharan V., Menéndez J. C. // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 5057–5191; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00567>
7. Некипелова Т.Д., Гагарина А.Б. // Нефтехимия. 1982. Т. 22. С. 278.
8. Некипелова Т.Д., Малкин Я.Н., Кузьмин В.А. // Изв. Акад. наук СССР, Сер. хим. 1980. № 1. С. 80.
9. Malkin Ya.N., Pirogov N.O., Kuzmin V.A. // J. Photochemistry. 1984. V. 26. P. 193.
10. Некипелова Т.Д., Кузьмин В.А., Шишков В.С. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. С. 212.
11. Nekipelova T., Gostev F., Kuzmin V., Sarkisov O. // Photochem. Photobiol. Sci. 2006. V. 5. P. 815.
12. Лыго О.Н., Некипелова Т.Д., Ходот Е.Н. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. С. 431.
13. Некипелова Т.Д., Кузьмин В.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 983.
14. Кузьмин В.А., Мазалецкая Л.И., Некипелова Т.Д., Ходот Е.Н. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2008. № 11. С. 2356.
15. Некипелова Т.Д., Лыго О.Н., Ходот Е.Н., Кузьмин В.А., Шахматов В.В., Варгин В.В., Белякова А.В., Зылькова М.В. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. С. 211.
16. Лыго О.Н., Некипелова Т.Д., Ходот Е.Н., Кузьмин В.А., Шахматов В.В., Волнухин В.А., Варгин В.В., Шевелев А.Б., Шibaева А.В. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. С. 216.
17. Лыго О.Н., Некипелова Т.Д., Ходот Е.Н., Шахматов В.В., Кононихин А.С., Николаев Е.Н., Кузьмин В.А. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. С. 452.
18. Кузьмин В.А., Волнухин В.А., Егоров А.Е., Климович О.Н., Костоков А.А., Некипелова Т.Д., Ходот Е.Н., Шахматов В.В., Шевелев А.Б., Шibaева А.В., Штиль А.А. // Химическая физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 3.
19. Патент (19)RU(11)2 686 692(13) С1
20. Zambias R.A., Hammond M.L. // Synthetic Communications. 1991. V. 21. № 7. P. 959.
21. Паркер С. // Фотолуминесценция растворов. М.: Мир. 1972. С. 247.
22. Некипелова Т.Д., Кузьмин В.А. // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. С. 449.

ПРЯМОЕ И КОСВЕННОЕ ДЕЙСТВИЕ ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ НА N,N,N',N'-ТЕТРА-Н-ОКТИЛ-ДИГЛИКОЛЬАМИД В УГЛЕВОДОРОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. Ю. В. Серенко^а, А. В. Пономарев^{а, *}, Е. В. Белова^а

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

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

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 29.06.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

Исследован радиолиз радиохимической экстракционной системы на основе N,N,N',N' тетра-н-октил-дигликольамида (ТОДГА), растворенного (0.15–0.2 М) в смеси Изопар-М с н-деканолом или н-нонанолом. Содержание спирта составляло 6 и 20 об. %. Для облучения использовался пучок ускоренных электронов с энергией 8 МэВ. Показано, что фрагментация является доминирующим радиолитическим превращением ТОДГА, приводящим к преимущественному образованию N,N-диоксилацетамида и 2-гидрокси-N,N-диоксилацетамида. Обнаружены продукты диссоциативного присоединения аклокси-радикалов к карбонильным группам ТОДГА. Общий выход деградации ТОДГА в экстракционной системе не превышает 0.5 мкмоль/Дж. Деградация малочувствительна к типу спирта, но зависит от содержания спирта в растворе.

Ключевые слова: радиолиз, экстракционная система, ТОДГА, Изопар-М, спирт, алкокси-радикалы

DOI: 10.31857/S0023119321060115

ВВЕДЕНИЕ

Радиационная химия играет ключевую роль в выборе долговечных и безопасных экстракционных систем, предназначенных для извлечения радиоизотопов из отработавшего ядерного топлива. Радиолитические процессы могут приводить к различным темпам снижения эксплуатационных качеств экстрагента в зависимости от состава экстракционной системы. Поэтому выяснение механизма радиолиза экстракционных сред играет принципиально важную роль в оптимизации их состава [1]. Дигликольамиды [2–4] представляются одними из наиболее интересных современных экстрагентов, обладающих высокой экстракционной способностью и простотой утилизации. Среди них выделяется TODGA, N,N,N',N'-тетра-н-октиламид дигликолевой кислоты, зарекомендовавший себя перспективным экстрагентом для извлечения An(III) and Ln(III) из высококонцентрированных растворов азотной кислоты [5–7]. При совершенствовании состава разбавителей для ТОДГА, вопросы радиационной стойкости экстракционной системы тесно переплетаются с вопросами экстракционной эффективности, регенерируемости, пожаро- и взрывобезопасности. Практические соображения указывают на целесообразность использования углеводородно-спирто-

вых разбавителей. В частности, углеводородная фракция может быть представлена смесью изопарафинов C₁₃–C₁₄ (Изопар-М), а спиртовая фракция – н-нонанолом или н-деканолом [8, 9]. Сведения о радиационной стойкости ТОДГА в таких смешанных разбавителях малочисленны и противоречивы, хотя основные каналы фрагментации молекулы ТОДГА известны [10, 11]. В настоящей работе рассматриваются превращения ТОДГА в смеси тяжелого спирта с Изопар-М при высокой поглощенной дозе ускоренных электронов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ И МЕТОДЫ

Экстракционные смеси, состоящие из TODGA (N,N,N',N' тетра-н-октил дигликольамид), Изопар-М (смесь изопарафинов с диапазоном кипения 208–257°C) и алифатического спирта (н-деканол или н-нонанол), были получены от АО “Радиевый институт им. В.Г. Хлопина”. Помимо Изопар-М, смесь S1 содержала 0.15 М ТОДГА и 6 об. % н-деканола, смесь S2 – 0.15 М ТОДГА и 6 об. % н-нонанола, смесь S3 – 0.2 М ТОДГА и 20 об. % н-деканола, смесь S4 – 0.2 М ТОДГА и 20 об. % н-нонанола.

Смеси облучались в цилиндрическом стеклянном реакторе с гидрозатвором при $17 \pm 2^\circ\text{C}$ сканируемым пучком ускоренных электронов от линейного ускорителя УЭЛВ-10-10-С-70 (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка 700 мкА, частота вертикального сканирования 1 Гц, ширина развертки 245 мм). Использовалось прерывистое облучение: интервал облучения до дозы 10 кГр (мощность дозы 0.22 кГр/с) чередовался интервалом остывания образца в течение 10 мин. Дозиметрия осуществлялась с помощью пленочных дозиметров – сополимер с феназиновым красителем СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000). Суммарная поглощенная доза в каждом образце составила 500 кГр.

Для анализа образцов использовались газожидкостной хроматограф Thermo Scientific Trace 1310 с масс-спектрометрическим детектором ISQ (ионизация электронами, 70 эВ) и газожидкостной хроматограф Trace 1310 с пламенно-ионизационным детектором. Применялся режим деления потоков (1 : 20 и 1 : 5) в гелии (расход 1.2 мл/мин). Разбавителем проб служил ацетон. Использовались колонки Thermo с соотношением полидиметилсилоксан/полидиметилсилоксан = 5 : 95 длиной 15 м (TG-5MS, 15 м × 0.25 мм) и 30 м (TG-5MS, 30 м × 0.25 мм) соответственно. Идентификацию продуктов проводили по масс-спектрам и индексам удерживания с использованием базы NIST-2017. По результатам повторных опытов, относительная погрешность измерений не превышала 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

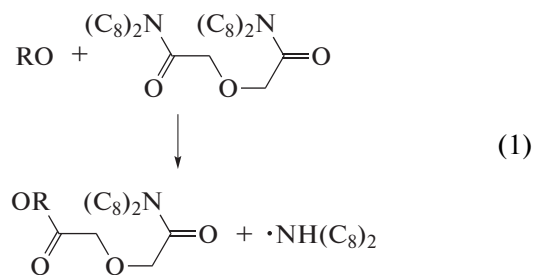
ТОДГА обладает наименьшей радиационной стойкостью среди компонентов в образцах S1 и S2. При 0.5 МГр убыль ТОДГА достигает почти 3/4 от его начальной концентрации. Радиационно-химические выходы деградации ТОДГА (0.41–0.43 мкмоль/Дж) примерно в четыре раза выше выхода деградации спирта (0.11–0.12 мкмоль/Дж), причем замена *n*-деканола (образец S1) на *n*-нонанол (S2) мало влияет на эти выходы. Повышение содержания спирта до 20 об. % (образцы S3 и S4), приводит к небольшому увеличению деградации ТОДГА (до 0.48 мкмоль/Дж), тогда как выход деградации самого спирта возрастает почти в пять раз – до 0.52 мкмоль/Дж.

Во всех облученных образцах S1–S4 регистрируются только продукты легче ТОДГА. Более тяжелые продукты не наблюдаются. Это указывает на то, что разрыв скелетных связей является главным радиолитическим превращением молекул ТОДГА в смеси алкан/спирт. Ключевые продукты конверсии ТОДГА показаны на рис. 1. Соединения P1–P5 и P7 представляют собой продукты разрыва внутренних связей в молекуле ТОДГА.

Остальные соединения относятся к продуктам комбинации фрагментов ТОДГА с алкильными и алкокси радикалами. Причем преобладающими местами присоединения являются карбонильные группы ТОДГА.

Радиолитическое образование алкильных радикалов обусловлено несколькими конкурирующими процессами: распад возбужденных молекул и ионов алканов (Изопар-М), ион-молекулярные реакции с участием первичных катион-радикалов алканов, парная нейтрализация первичных ионов, отрыв H атомов в реакциях алканов с малыми радикалами (прежде всего, H, OH и CH₃), а также фрагментация молекул алифатического спирта [12, 13]. Отношение выходов разрыва C–C и C–H связей составляет около 0.5 как для алканов, так и для алифатических спиртов C₅–C₁₆ [14, 15]. В изо-алканах выход разрыва C–C связей выше, чем в линейных гомологах. Изоалканы – доминирующие компоненты в исследованной экстракционной системе. Они испытывают прямое действие излучения, т.е. непосредственно поглощают энергию излучения. Спирт содержится в меньшем количестве, но его электронная доля тоже достаточна для прямого поглощения энергии. Соответственно, радиолиз предоставляет широкий набор алкильных радикалов, длина которых меньше или равна длине исходных молекул Изопар-М и алкильного заместителя в молекуле спирта. Очевидно, продукты P9 и P10 образуются с участием алкильных радикалов. В частности, среди продуктов радиолиза экстракционной системы наблюдаются легкие углеводороды C₄–C₉, т.е. более легкие, чем компоненты Изопар-М. За исключением продуктов C₇, выход алканов и алкенов тем больше, чем длиннее их углеводородный скелет (рис. 2).

Предшественником алкокси-радикалов являются молекулы спиртов. Разрыв O–H связи в спирте происходит легче, чем разрыв C–H связи. Поэтому, невзирая на преобладание C–H связей, выход разрыва O–H связей с образованием алкокси-радикалов, может достигать 0.2 мкмоль/Дж [13, 15]. Алкокси-радикалы легко отрывают H от окружающих молекул или присоединяются по двойным связям [16]. Вероятно, образование эфиров P6, P8, P10 и P11 обусловлено именно реакциями диссоциативного присоединения алкокси-радикалов:



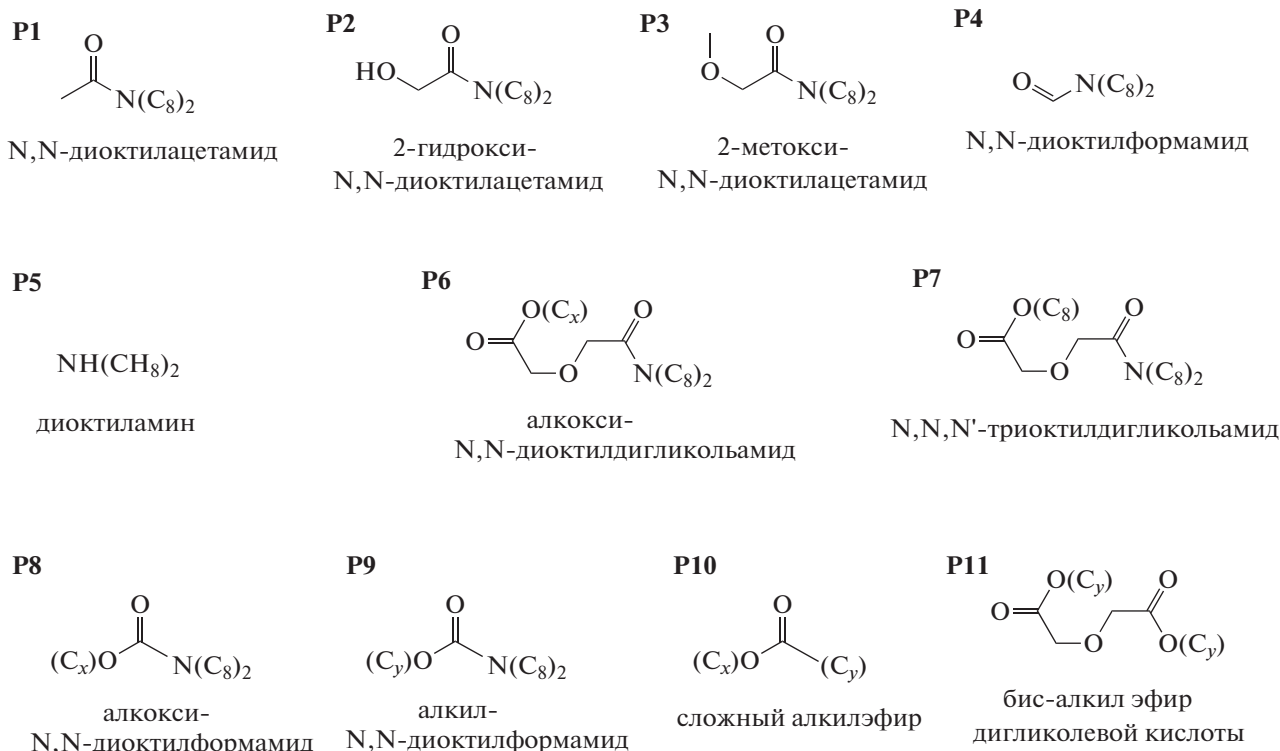
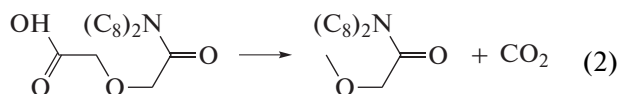


Рис. 1. Продукты деградации ТОДГА в образцах S1-S4; (C₈) – октил, (C_x)O – алкокси группа, где x равно 9 или 10 в зависимости от вводимого спирта – нонанола или деканола; (C_y) – алкил, где y варьируется от 4 до 10.

При разрыве С–Н связей происходит образование намного менее реакционноспособных гидроксильных радикалов, преимущественно, α-гидроксиалкильных радикалов [13]. Их исчезновение более вероятно происходит в процессах рекомбинации с алкильными радикалами.

Для радиолитического разрыва связей С–О. Образующийся при этом радикал ОН может [13, 15, 17], с одной стороны, порождают воду (за счет Н-отрыва), а с другой стороны присоединяться к непредельным соединениям, в частности, к карбонильным группам ТОДГА или к С=С связям в таутомере ТОДГА. Присоединение ОН аналогично реакции (1), но в этом случае образующийся ОН-аддукт, вероятно, оказывается нестабильным и распадается с элиминированием СО₂ (важный компонент в газообразных продуктах радиолитического разрыва) и РЗ



В свою очередь, диссоциативное присоединение Н чаще приводит к ослаблению N–С связи в группе октиламина с образованием Р7.

Наблюдаемый выход деградации ТОДГА существенно выше, чем это ожидается из его электронной доли. В частности, выход радиолитиче-

ской деградации спирта в растворах S1 и S2 почти в 4 раза меньше, чем выход разложения ТОДГА, хотя их электронные доли сопоставимы. Такой эффект может быть обусловлен тем, что молекулы ТОДГА являются более эффективными радикальными и ионными акцепторами по сравнению с молекулами алканов и спирта. К тому же, потенциалы ионизации и возбуждения ТОДГА ниже, чем у алканов и спирта [18]. Следовательно, в облученной экстракционной системе вероятно перенос избыточной энергии и заряда от молекул разбавителя к ТОДГА. Соответственно, существенная часть продуктов деградации ТОДГА обусловлена распадом возбужденных молекул и ионов. Наблюдаемые выходы главных продуктов в S1 и S2 приведены на рис. 3. Видно, что выходы слабо зависят от типа спирта. Столь же слабое влияние замены деканола на нонанол наблюдается в случае растворов S3 и S4. Пример выходов продуктов в S4 представлен на рис. 4.

Из рис. 3 и 4 следует, что наибольшие выходы наблюдаются для соединений Р1 и Р2, представляющих собой продукты разрыва связи С–О. Преобладающий разрыв эфирных связей характерен при радиолитическом разрыве, как для простых, так и для сложных, эфиров [15, 19]. Такой разрыв может происходить при распаде первичных катион-радикалов ТОДГА (CR⁺)

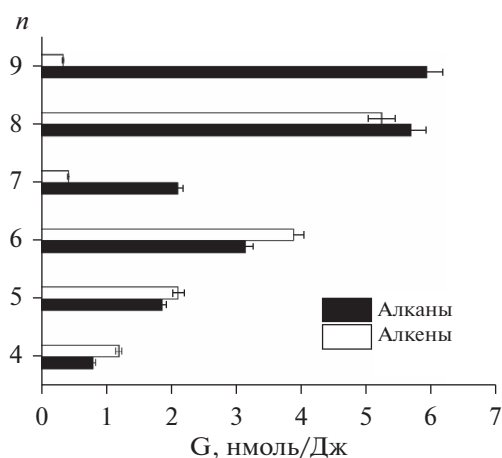
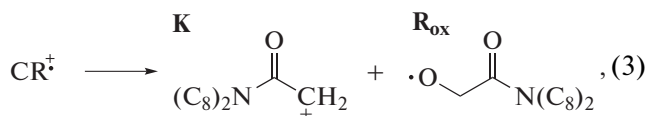
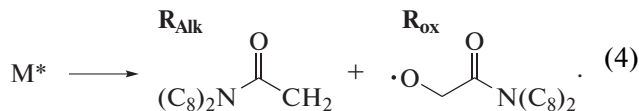


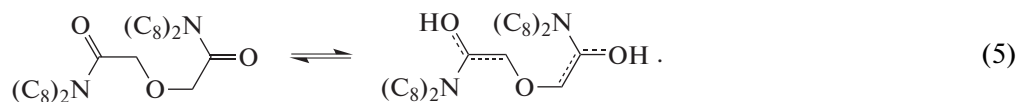
Рис. 2. Радиационно-химические выходы G алканов и алкенов (n – число атомов С в молекуле) в облученном образце S2 при поглощенной дозе 0.5 МГр.



а также при гомолитическом распаде возбужденных молекул ТОДГА (M^*)



Далее радикал алкоксильного типа R_{ox} превращается в P2 посредством быстрого отщепления H-атома от соседних молекул Изопар-М или спирта. В свою очередь P1 образуется в результате нейтрализации осколочного катиона К или по-



Как было показано выше, разрыв α -C–C связей и C–N связей происходит преимущественно в процессах косвенного действия излучения при участии алкокси-радикалов, возникающих из спирта. Увеличение концентрации спирта приводит к повышению степени разложения ТОДГА, а также к росту выходов продуктов рекомбинации алкокси- и алкил- радикалов (P6, P8–P11). При диссоциативном присоединении алкокси-радикалов к карбонильной группе молекулы ТОДГА, результатом разрыва C–N связей являются продукты P5 и P7. Вместе с тем, часть аддуктов претерпевает разрыв C–C-связи в α -положении относительно карбонильной группы с образованием P8. Результатом разрыва α -C–C связи является также P9.

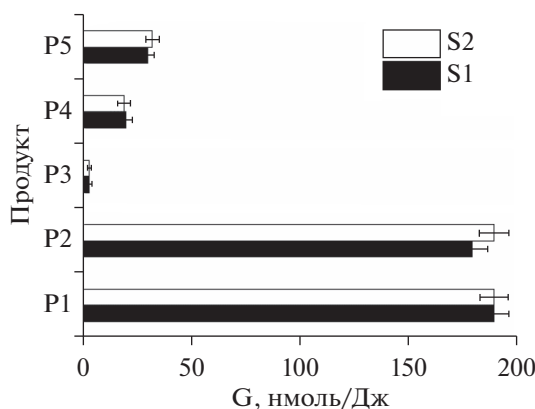
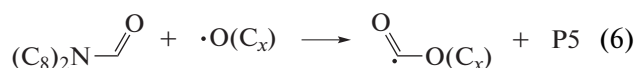


Рис. 3. Наблюдаемые выходы G основных продуктов деградации ТОДГА в облученных растворах S1 и S2.

средством диспропорционирования радикала алкильного типа R_{alk} с алкильными радикалами, возникающими из алкана или спирта. Диспропорционирование двух R_{alk} друг с другом не происходит, вероятно, из-за структурных особенностей этих радикалов и из-за их относительно малой концентрации. При масс-спектрометрии, когда ионизация ТОДГА осуществляется электронами низких энергий, главную роль играют разрывы C–С и C–N связей, смежных с карбонильной группой. Вероятно, такие разрывы с образованием P3, P4, P5 и P7 могут происходить и при облучении высокоэнергетическими электронами, однако разрыв эфирной связи в центре молекулы ТОДГА является в этом случае доминирующим. Относительно невысокая вероятность разрыва α -C–C связи может быть обусловлена, в частности, кетоенольной таутомерией, характерной для возбужденных молекул карбонильных соединений [20]

Высокая поглощенная доза делает вероятным многократное взаимодействие алкокси и алкил радикалов с молекулами ТОДГА и с продуктами фрагментации ТОДГА. В частности, в результате повторных реакций алкокси-радикалов с молекулой ТОДГА образуется небольшое количество P11 (рис. 4). Алкокси и алкил радикалы участвуют также в образовании сложных эфиров P10. В частности, присоединение спиртового алкокси-радикала в карбонильной группе P4 может приводить к разрыву смежной C–N связи и последующему образованию P10 при участии алкильного радикала:



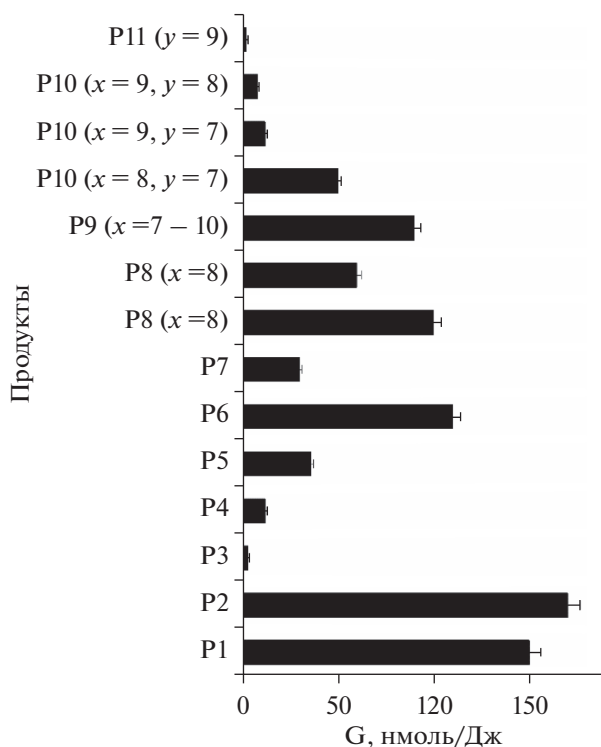
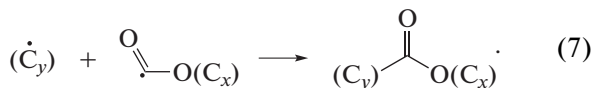


Рис. 4. Наблюдаемые выходы G основных продуктов деградации ТОДГА в облученном растворе S4.



Радиолиз исследуемых экстракционных растворов приводит также к образованию газообразных продуктов, включая водород, осколочные углеводороды (рис. 2), CO_2 (реакция (2)) и аммиак. Образование последнего играет относительно небольшую роль и обусловлено, вероятно, последовательным радиолитическим dealкилированием P5. Газовыделение в облучаемых растворах тем больше, чем выше содержание спирта [9]. Количество продуктов, удаляемых в газовую фазу, составляет от 6 до 10 мг/МгР [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Радиолиз растворов ТОДГА в смеси Изопар-М и алифатического спирта представляет собой показательный пример физической и химической защиты одних компонентов раствора другими. В данном случае ТОДГА выступает в качестве “жертвы”, выход деградации которой существенно выше, чем ожидаемый из электронных долей компонентов. Существенная доля ТОДГА разрушается вследствие прямого поглощения энергии излучения, а также в результате переноса энергии и заряда от молекул алканов и спирта (физическая защита). Другая часть ТОДГА разрушается след-

ствии присоединения H, OH и алкокси радикалов к карбонильной группе (химическая защита). Наличие двойных связей (карбонильной $\text{C}=\text{O}$ или таутомерной $\text{C}=\text{C}$) делает молекулу ТОДГА эффективным акцептором радикалов. Образование радикальных аддуктов зачастую влечет за собой разрыв одной из $\text{C}-\text{N}$ связей или $\alpha\text{-C}-\text{C}$ связи с элиминированием низкомолекулярного фрагмента (например, CO_2). Вместе с тем, радиолитическая деградация ТОДГА ослабевает при высоких поглощенных дозах вследствие частичной конверсии разбавителя (алканов и спирта) в алкены и альдегиды, которые также являются эффективными радикальными акцепторами. Соответственно, по мере накопления вторичных непредельных соединений, они оказывают конкуренцию молекулам ТОДГА в захвате радикалов.

Спиртовая фракция разбавителя играет наибольшую роль в деградации ТОДГА в облучаемых растворах. Высокое содержание спирта способствует повышению доли реакционноспособных алкокси-радикалов среди прочих радикалов и, тем самым, усиливает деградацию ТОДГА. Поэтому, с точки зрения продления срока службы ТОДГА, 6 об. % спирта предпочтительнее, чем 20 об. %. При этом, замена *n*-деканола на *n*-нонанол практически не меняет указанного эффекта.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Центру Коллективного Пользования физико-химическими методами исследования ИФХЭ РАН за предоставленное оборудование.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы АААА-А18-118011190130-0 РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mincher B.J.* In: Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel. Woodhead Publishing, 2015. p. 191 <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-212-9.00008-3>
2. *Sugo Y., Izumi Y., Yoshida Y., Nishijima S., Sasaki Y., Kimura T., Sekine T., Kudo H.* Radiat. Phys. Chem. // 2007. V. 76. P. 794. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2006.05.008>
3. *Leoncini A., Ansari S.A., Mohapatra P.K., Boda A., Ali S.M., Sengupta A., Huskens J., Verboom W.* // Dalton transactions. 2017. V. 46. P. 1431. <https://doi.org/10.1039/C6DT04034A>
4. *Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. V. 19. P. 91. <https://doi.org/10.1081/SEI-100001376>
5. *Ansari S.A., Pathak P.N., Manchanda V.K., Husain M., Prasad A. K., Parmar V.S.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2005. V. 23. P. 463. <https://doi.org/10.1081/SEI-200066296>

6. *Iqbal M., Huskens J., Verboom W., Sypula M., Modolo G.* // *Supramolecular Chemistry*. 2010. V. 22. P. 827. <https://doi.org/10.1080/10610278.2010.506553>
7. *Whittaker D., Geist A., Modolo G., Taylor R., Sarsfield M., Wilden A.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2018. V. 36. P. 223. <https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1464269>
8. *Skvortsov I.V., Belova E.V., Yudin N.V., Ponomarev A.V.* // *Nuclear Engineering and Technology*. 2020. V. 52. P. 2034. <https://doi.org/10.1016/j.net.2020.02.024>
9. *Nikitina Yu.V., Yudin N.V., Belova E.V., Ponomarev A.V.* // *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2020. V. 326. P. 1185. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07375-3>
10. *Zarzana C.A., Groenewold G.S., Mincher B.J., Mezyk S.P., Wilden A., Schmidt H., Modolo G., Wishart J.F., Cook A.R.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2015. V. 33. P. 431. <https://doi.org/10.1080/07366299.2015.1012885>
11. *Zsabka P., Van Hecke K., Wilden A., Modolo G., Hupert M., Jespers V., Voorspoels S., Verwerft M., Binnemans K., Cardinaels T.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2020. V. 38. P. 212. <https://doi.org/10.1080/07366299.2019.1710918>
12. *Metreveli A.K., Ponomarev A.V.* // *High Energy Chem.* 2016. V. 50. P. 97. <https://doi.org/10.1134/S0018143916020053>
13. *Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M.* // *High Energy Chem.* 2019. V. 53. P. 314. <https://doi.org/10.1134/S0018143919040106>
14. *Cserep G., Gyorgy I., Roder M., Wojnarovits L.* // *Radiation chemistry of hydrocarbons*, Akademiai Kiado, Budapest, 1981.
15. *Woods R.J., Pikaev A.K.* // *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*. Wiley-Interscience, N.Y., 1994.
16. *Rauk A., Boyd R.J., Boyd S.L., Henry D.J., Radom L.* // *Can. J. Chem.* 2003. V. 81. P. 431. <https://doi.org/10.1139/v02-206>
17. *Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Chulkov V.N., Bludenko A.V.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2019. V. 165. P. 108405. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108405>
18. *Sugo Y., Sasaki Y., Tachimori S.* // *Radiochim. Acta*. 2002. V. 90. P. 161. https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.3_2002.161
19. *Ponomarev A.V., Kholodkova E.M.* // *Mendeleev Communications*. 2018. V. 28. P. 375. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.011>
20. *Grajales-González E., Monge-Palacios M., Sarathy S.M.* // *J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 122. P. 3547. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b00836>
21. *Emel'yanov A.S., Belova E.V., Ponomarev A.V., Myasoev B.F.* // *Radiochemistry*. 2020. V. 62. P. 587. <https://doi.org/10.1134/S1066362220050045>

АДГЕЗИЯ ОБЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА К МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМУ КРЕМНИЮ

© 2021 г. С. А. Вабищевич^а, С. Д. Бринкевич^б *, Н. В. Вабищевич^а,
Д. И. Бринкевич^б, В. С. Просолович^б

^аПолоцкий государственный университет,
ул. Блохина, 29, Новополоцк, 214400 Беларусь

^бБелорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220050 Беларусь

*E-mail: brinkevichsd@bsu.by

Поступила в редакцию 02.06.2021 г.

После доработки 02.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

В работе методом индентирования исследовано влияние γ -облучения на адгезионные свойства пленок диазохинонноволачного фоторезиста ФП9120, нанесенных на пластины монокристаллического кремния методом центрифугирования. Установлено, что γ -облучение приводит к снижению значений удельной энергии отслаивания G фоторезистивных пленок на кремнии. При этом в ИК-спектрах фоторезиста в ходе γ -облучения было отмечено уменьшение интенсивности полос колебаний, связанных с Si–O–C фрагментом, ответственным за адгезию к кремнию. Наблюдаемые экспериментальные результаты объяснены с учетом радиационно-химических и релаксационных процессов, протекающих как на границе раздела фоторезист/кремний, так и в объеме полимерной пленки.

Ключевые слова: диазохинонноволачный фоторезист, γ -облучение, адгезия, кремний

DOI: 10.31857/S0023119321060152

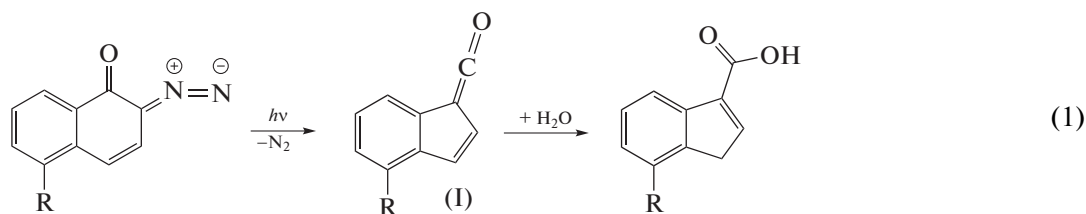
ВВЕДЕНИЕ

Современный технологический процесс получения изделий электроники основан на применении фотолитографии (ФЛ) – метода формирования заданного рисунка на кремниевой подложке для получения необходимой топологии микросхем [1]. В процессе изготовления микросхемы на одной пластине операции ФЛ повторяются многократно. Так, при формировании элементной базы по n -МОП технологии применяется до 10 операций фотолитографии, в то время как в БИКМОП технологии применяется порядка 22 операций ФЛ [2].

Материалами, позволяющими осуществлять литографические процессы, являются резисты – химические вещества или их смеси, изменяющие под действием высокоэнергетического излучения (ультрафиолетового, рентгеновского, потока электронов или других ионов) свои физико-химические свойства. Наиболее широкое применение в технологических процессах микроэлектроники получили позитивные двухкомпонентные фоторезисты (ФЛ) на базе светочувствительного o -нафтохи-

нондиазида и новолачной смолы, используемой в качестве основы. Под воздействием излучения с длиной волны $\lambda \sim 300\text{--}350$ нм o -нафтохинондиазид в фоторезистивной пленке подвергается деазотированию и далее превращается в 1- N -инден-3-карбоновую кислоту (реакция (1)) вследствие наличия в пленке 1–2% воды. В результате этого фотохимического процесса облученные области фоторезиста становятся растворимыми в 0.1–0.3 М щелочном проявителе [1, 2].

Позитивный фоторезист марки ФП9120, который представляет собой композит из o -нафтохинондиазида и смеси фенол- и крезолоформальдегидных смол, широко используется в современной полупроводниковой электронике в качестве защитного светочувствительного материала в прецизионных фотолитографических процессах при изготовлении полупроводниковых приборов и интегральных микросхем [2]. Одной из наиболее важных технологических характеристик фоторезистивных пленок является их адгезия к подложке монокристаллического кремния.



Необходимость увеличения разрешения литографического процесса диктует в соответствие с критерием Релея переход от УФ-излучения к более коротковолновому излучению — рентгеновскому или γ -излучению. Ранее в [3, 4] показано, что γ -облучение может существенным образом изменять спектральные характеристики и микротвердость фоторезистивных пленок на кремнии. Однако влияние γ -облучения на адгезию пленок диазохинонноволачных ФР к монокристаллическому кремнию до настоящего времени не исследовалось. Отметим также, что использование изотопных источников γ -излучения является наиболее доступным и отработанным способом исследования процессов, индуцируемых под действием ионизирующего фотонного излучения в различных материалах.

Целью настоящей работы было исследование влияния γ -облучения на адгезию пленок диазохинон-новолачного фоторезиста ФП9120 к монокристаллическому кремнию, а также выявление радиационно-химических процессов, лежащих в основе наблюдаемых закономерностей.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Пленки диазохинонноволачного резиста марки ФП9120 толщиной от 1.0 до 2.5 мкм наносились на поверхность монокристаллических пластин (диаметр 100 мм) кремния КДБ10 с ориентацией (111) методом центрифугирования. Толщина пленки резиста $h_{пл}$ задавалась скоростью вращения и составляла: 1.0 мкм при скорости вращения $\nu = 8300$ об/мин; 1.8 мкм — при $\nu = 2900$ об/мин; 2.5 мкм — при $\nu = 1200$ об/мин. Толщина пленок контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4, при этом отклонения от среднего значения для всех исследуемых образцов не превышали 2%, что близко к погрешности измерений.

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре [3]. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка (P) на индентор варьировалась в пределах от 1 до 100 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с. Для надлежащей визуализации

отпечатка измерения выполнялись на микроскопе Axiovert-10 в поляризованном свете.

Удельная энергия отслаивания пленок (G) рассчитывалась по формуле (2), используемой для исследования различных полимерных пленок на стеклянных подложках [5]:

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

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

Длина трещины расслоения принималась равной расстоянию от центра отпечатка до границы разрушения сферической области. Рассчитывалось среднее значение длины трещины расслоения для всей серии отпечатков данной нагрузки. Значение микротвердости H полимера для расчетов G выбиралось равным 0.35 ГПа, что соответствовало значениям H для тех нагрузок, при которых глубина проникновения индентора не превышает 50% толщины пленки. Этот выбор обусловлен тем, что подложка оказывает существенное влияние на величину микротвердости композиций пленка-подложка [6]. В случае “мягкой” пленки на “твердой” подложке пластическая деформация локализуется в пленке, и микротвердость композиции пленка-подложка существенно возрастает лишь при глубине проникновения индентора, равной толщине пленки.

При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков. Для обработки экспериментальных данных использовались стандартные методы математической статистики [3]. Погрешность измерения удельной энергии отслаивания резистивных пленок на пластинах монокристаллического кремния составляла 11% (с доверительной вероятностью 0.95).

Облучение γ -квантами ^{60}Co осуществлялось при комнатной температуре и атмосферном давлении на установке МРХ- γ -25М. Мощность поглощенной дозы составляла 0.110 ± 0.008 Гр/с. Интервал поглощенных доз — от 1 до 300 кГр. Им-

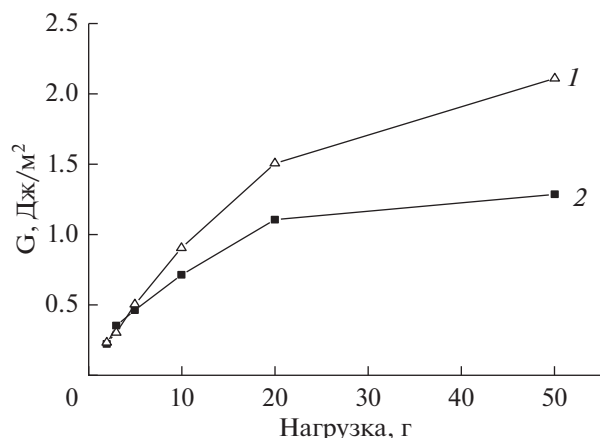


Рис. 1. Зависимости удельной энергии отслаивания G от величины нагрузки для исходных 1 и облученных γ -квантами дозой 270 кГр 2 пленок фоторезиста ФП9120 толщиной 2.5 мкм.

плантация ионами P^+ (энергия 100 кэВ) и B^+ (энергия 60 кэВ) в интервале доз $\Phi = 5 \times 10^{14} - 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в режиме постоянного ионного тока (плотность ионного тока $j = 4 \text{ мкА/см}^2$) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} Па на ионно-лучевом ускорителе “Везувий-6”.

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) структур фоторезист/кремний регистрировались в диапазоне волновых чисел $\nu = 400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре ИК-Фурье спектрофотометром *ALPHA* (Bruker Optik GmbH) [7]. Разрешение было не хуже 2 см^{-1} , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные на рис. 1 и 2 экспериментальные данные указывают на то, что γ -облучение приводит к снижению значений удельной энергии отслаивания G фоторезистивных пленок на кремнии. Этот эффект наиболее выражен при нагрузках свыше 10 г, когда индентор глубоко проникает в Si и преобладает латеральная составляющая отрывного усилия. Относительное изменение энергии отслаивания $\Delta G/G$ при γ -облучении не проявляло существенной зависимости от толщины фоторезистивной пленки. Так после облучения γ -квантами дозой 270 кГр пленки фоторезиста толщиной 1 мкм $\Delta G/G$ при нагрузке 50 г составляло $\sim 30\%$, а в пленках толщиной 2.5 мкм при той же нагрузке $\Delta G/G = 40\%$.

Поскольку ранее [8] было показано, что имплантация ионов B^+ и P^+ приводит к увеличению удельной энергии отслаивания G диазохиноноволачных фоторезистивных пленок в 2–3 раза, в работе также было исследовано влияние γ -облучения на адгезию пленок, предварительно имплантированных фосфором и бором. В этих образцах эффект снижения удельной энергии отслаивания G после γ -облучения был существенно выше, чем в неимплантированных пленках (сравни рис. 2а и 2б). Так в имплантированных фосфором пленках фоторезиста величина G снижалась в 3.5 раза (рис. 2б), бора также в ~ 3 раза; в то время как в неимплантированных образцах $\Delta G/G = 30\%$ (рис. 2а). Кроме того, оказалось, что облучение γ -квантами практически полностью нивелирует имплантационное увеличение адгезии фоторезистивной пленки к кремнию. Значения удельной энергии отслаивания G после γ -облучения обоих типов составляли $\sim 1.8 - 2.6 \text{ Дж/м}^2$ (кривые 2 на рис. 2а, 2б).

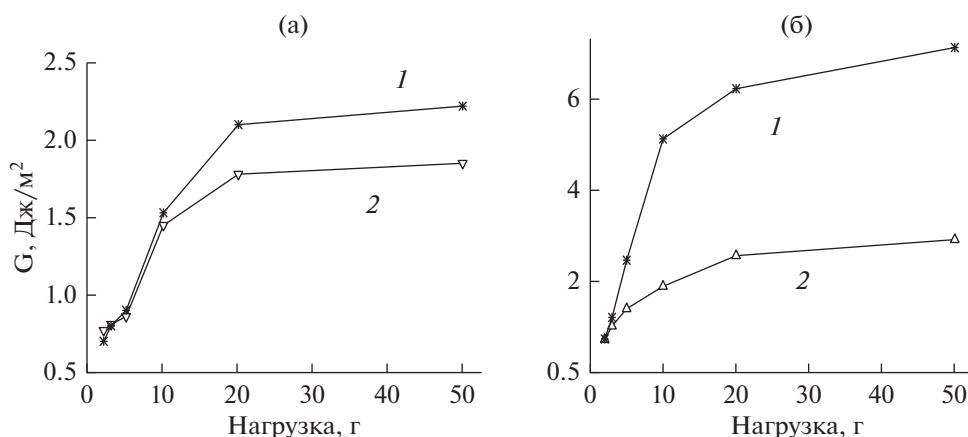


Рис. 2. Зависимости удельной энергии отслаивания G от величины нагрузки для исходных (а) и имплантированных P^+ (б) пленок фоторезиста ФП9120 толщиной 1.0 мкм. Поглощенная доза γ -излучения: 1 – 0; 2 – 270.

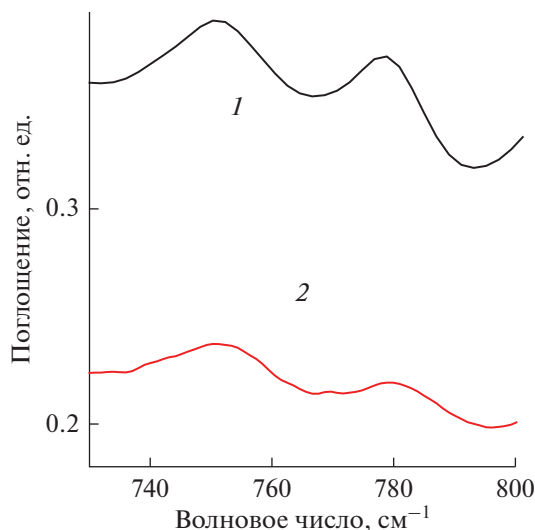
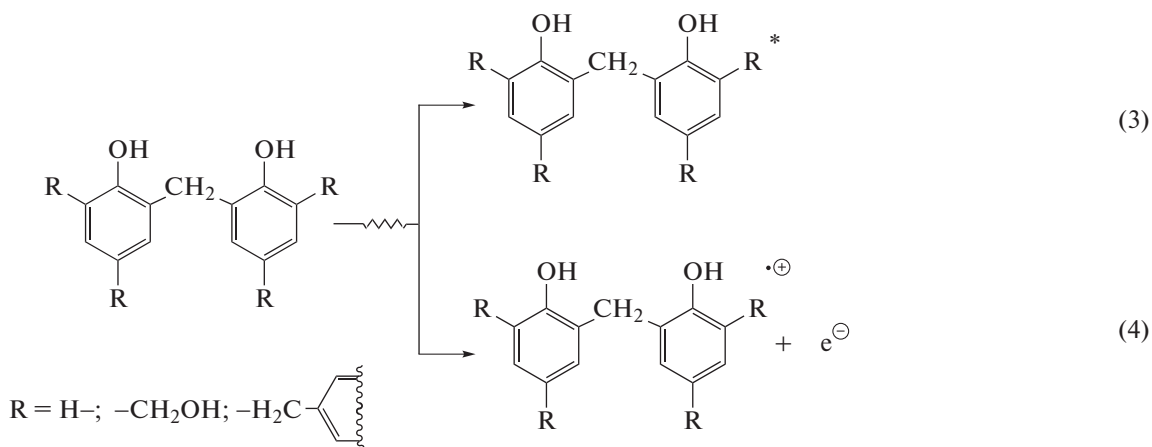


Рис. 3. Полосы колебаний адгезионных Si–O–C связей при $\sim 780 \text{ см}^{-1}$ в спектрах НПВО имплантированных V+ (1) и затем облученных γ -квантами дозой 270 кГр (2) пленок фоторезиста ФП9120 толщиной 2.5 мкм.

Полученные методом индентирования экспериментальные данные коррелируют с результатами измерений спектров нарушенного полного внутреннего отражения. Ранее в работе [9] было показано, что адгезия фоторезистивных пленок ФП9120 к кремнию обусловлена образованием на границе раздела фоторезист/кремний Si–O–C связи, наиболее интенсивные колебания которой наблюдаются при ~ 1070 , 970 и $\sim 780 \text{ см}^{-1}$. Облучение γ -квантами приводило к снижению интенсивности указанных колебаний (рис. 3), что свидетельствует о разрыве адгезионных Si–O–C свя-

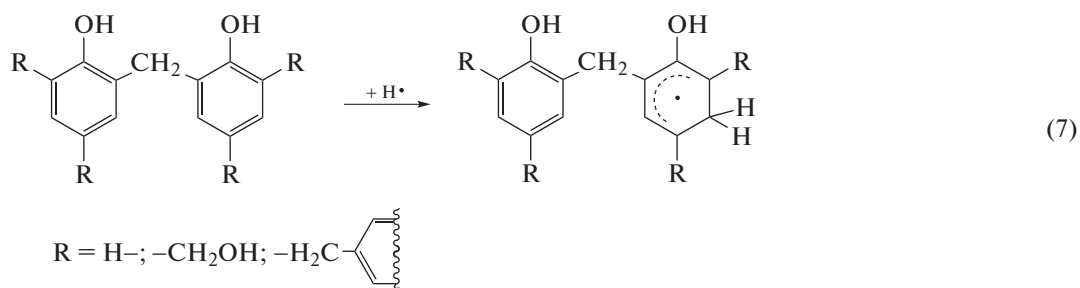
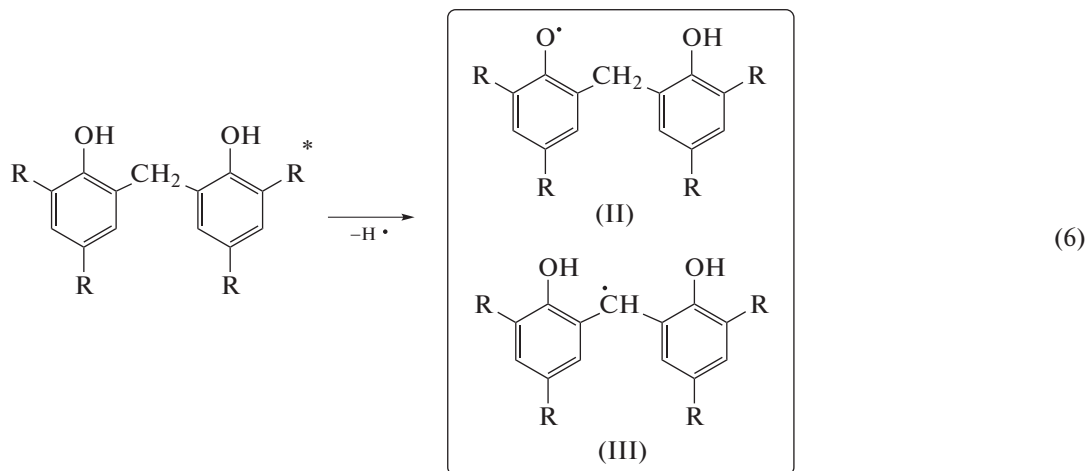
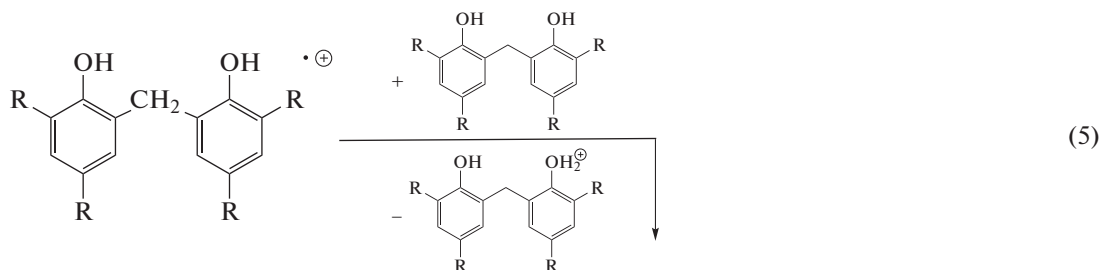
зей при γ -облучении фоторезистивной пленки. При этом заметные изменения спектров НПВО фоторезистивных пленок толщиной 2.5 мкм наблюдались при дозах γ -квантов свыше 200 кГр.

Полученные экспериментальные результаты являются следствием реализации комплекса радиационно-химических процессов в пленке ФР, нанесенной на монокристаллический кремний. Под воздействием γ -излучения реакции возбуждения (3) и ионизации (4) макромолекул происходят в объеме полимера.



Свободнорадикальные частицы, образующиеся в результате ион-молекулярных реакций (5), распада возбужденных частиц (6), а также радикал-молекулярных взаимодействий, например, (7) будут достаточно равномерно распределены по объему полимерной пленки при облучении ФР фотон-

ным излучением. Наиболее термодинамически стабильными в силу делокализации спиновой плотности по ароматической системе и, следовательно, более распространенными парамагнитными частицами при облучении будут радикалы феноксильного (II) и метиленового (III) типа.



Одной из наиболее очевидных причин снижения адгезии фоторезиста к кремнию в результате γ -облучения является формирование сшивок в объеме пленки [10, 11]. Как известно [12], в фенолформальдегидных смолах, являющихся основой фоторезиста, при электронном и γ -облучении наблюдаются преимущественно реакции рекомбинации радикалов (в основном фенокисильного (II) и метиленового типов (III)), а не процессы деструкции. В результате сшивания полимер становится более жестким и теряет свои пластические свойства [3]. При надавливании на γ -облученный ФР нагрузка в основном передается на межфазную границу полимер–кремний, в то время как при индентировании необлученной фоторезистивной пленки происходит изменение конформации макромолекул под пирамидкой, из-за чего нагрузка распределяется на больший объем/площадь полимера. Более того, при сшивании ФР увеличивается плотность резистивной пленки. Это приводит к формированию упругих напряжений

на границе раздела фоторезист/кремний, приводящих к ухудшению адгезии полимера к кремниевой подложке.

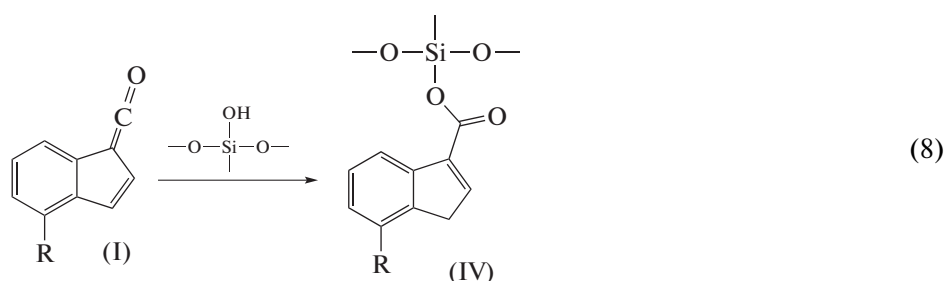
Изменения адгезионных свойств фоторезиста к монокристаллическому кремнию в условиях облучения может быть обусловлено и релаксационными процессами. Образующаяся в процессах прямого возбуждения под действием ионизирующего излучения (3) или в результате косвенных процессов (рекомбинации радикалов, а также нейтрализации разноименно заряженных ионов) энергия возбуждения может передаваться на большие расстояния по макромолекулам полимера, особенно если величина энергии недостаточна для распада молекул на радикалы (~4 эВ) по реакции (6). При γ -облучении значительная часть энергии ионизирующего излучения конвертируется в низкоэнергетическое возбуждение макромолекул и “накапливается” на межфазных границах, на дефектах и включениях в пленке [13]. При этом энергии низкоэнергетического возбужде-

ния достаточно для различных конформационных изменений в структуре фенолформальдегидной смолы (т.е. связанных с расположением полимерной цепи в объеме пленки). В результате чего под действием γ -излучения может происходить релаксация напряжений в пленке, возникших в процессе ее нанесения центрифугированием и при сушке, что в конечном итоге будет проявляться снижением адгезии фоторезиста к кремнию.

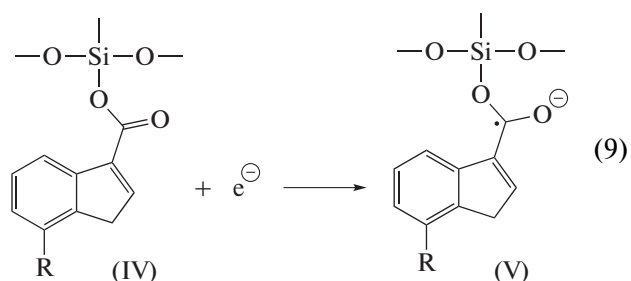
Важно также учитывать явление накопления электрического заряда в полимере при воздействии ионизирующего излучения, которое наиболее актуально для эксплуатации космической техники [14] и при электронной литографии [15]. При достижении критической величины заряда происходит электрический пробой, который может приводить к сбою в работе электронных схем и нарушению технологических процессов [14]. Эмиссия электронов сквозь тонкие диэлектрические пленки (эффект Малтера) хорошо изучена [16]. Для ее инициирования обычно необходимо внешнее воздействие (облучение фотонами, ионная имплантация) [16]. Эффект накопления электрического заряда связан с тем, что электроны, выбиваемые при ионизации в полимерной пленке, стекают на границы раздела фаз. В нашем случае при γ -облучении они, в основном, накапливаются в приповерхностном слое кремния. При этом в полимере остаются катион-радикалы, а потом и катионы, что приводит к возникновению объемного заряда (разности потенциалов) на границе раздела фоторезист/кремний. При этом основное падение напряжения приходится на слой полимера толщиной ~ 10 нм, непосредственно контактирующий с полупроводником. У границы фо-

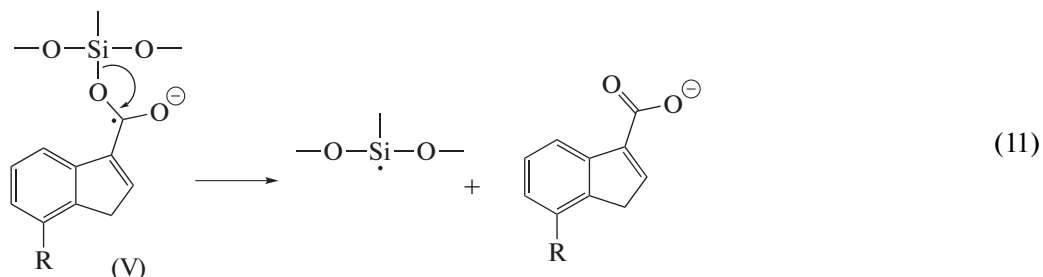
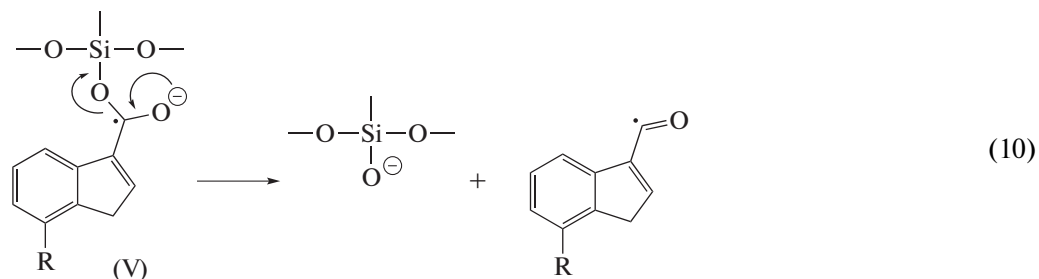
торезист/кремний создается так называемое “греющее” поле с напряженностью до 5×10^7 В/см [16]. Это поле может модифицировать структуру полимера вблизи границы раздела фаз и снижать адгезию фоторезиста к кремнию.

Процессы с участием электронов на границе раздела фоторезист/кремний при γ -облучении могут быть причиной сильного снижения адгезии к монокристаллическому кремнию предварительно имплантированного ионами P^+ фоторезиста (рис. 26). Ранее мы показали [9], что высокое значение удельной энергии отслаивания пленки G от подложки для имплантированного ионами ФР обусловлено формированием Si—O—C фрагментов на границе раздела фаз. В условиях глубокого вакуума, необходимого для проведения ионной имплантации, из пленки удаляются остаточные растворители, включая воду. Поэтому перенос энергии возбуждения по макромолекулам полимера на фрагменты о-нафтохинондиазида и последующее деазотирование не приводят к образованию инденкарбоновой кислоты по реакции (1). Вместо этого реакционноспособный кетен (I) присоединяет по кратной связи доступные для взаимодействия гидроксильные группы. В результате взаимодействия с HO-группой фенолформальдегидной смолы в объеме происходит образование сложноэфирных связей, проявляющееся как увеличение микротвердости ФР [3]. На поверхности раздела фоторезист/кремний реализуется этерификация по реакции (8) с образованием Si—O—C фрагментов, увеличивающих адгезионное взаимодействие пленки к подложке [9].



Характерной особенностью всех карбонилсодержащих соединений является их способность присоединять электрон [17, 18]. Реализация такой реакции (9) для кремний-органического эфира (IV) должна приводить к образованию анион-радикала (V), способного подвергаться гетеролитической и гомолитической фрагментации по реакциям (10) и (11) соответственно.





Таким образом, причиной снижения адгезии пленки фоторезиста к монокристаллическому кремнию при γ -облучении является в том числе и перенос электронов на межфазную границу и последующая деструкция связей Si—O—C по реакциям (10) и (11).

Необходимо также отметить, что образованию новых адгезионных связей на границе фоторезист/кремний при облучении γ -квантами препятствует активное разложение *o*-нафтхинондиазида и кетена (I), вероятно, под действием электронов и H-атомов. Так в процессе γ -облучения мы наблюдали полное удаление полос колебаний, обусловленных C=C=O-группой, уже при дозе 50 кГр [4]. Разложение *o*-нафтхинондиазида под действием электронного излучения отмечали также авторы [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что γ -облучение приводит к снижению значений удельной энергии отслаивания G фоторезистивных диазохиноноволачных пленок на кремнии. Эффект наиболее выражен для пленок фоторезистов, предварительно имплантированных ионами P^+ или B^+ . Наблюдаемый эффект связан с совокупностью радиационно-химических и релаксационных процессов, протекающих как на границе раздела фоторезист/кремний, так и в объеме полимерной пленки. В частности, к снижению адгезии могут приводить сшивание макромолекул новолака в объеме полимера с изменением плотности фоторезиста, релаксация напряжений в пленке вследствие конформационных перестроек макромолекул в процессе γ -облучения, а также накопление заряда на межфазной границе. Данные ИК-спектрометрии НПВО свидетельствуют, что снижение адге-

зии ФР к монокристаллическому кремнию при γ -облучении происходит в том числе и вследствие разрушения сложноэфирных сшивок, образованных гидроксильными группами на поверхности оксидного слоя кремниевой пластины и карбоксильными группами 1-Н-инден-3-карбоновой кислоты, привитой к новолачной смоле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моро У.* Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч.2. М.: Мир, 1990. 632 с. (*Moreau W.M.* Semiconductor Lithography. Principles, Practices, and Materials. Plenum Press. N.Y., London. 1988.)
2. *Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Оджаев В.Б., Просолович В.С.* // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 3. С.193. DOI <https://doi.org/10.7868/S0544126914010037>
3. *Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Янковский Ю.Н., Бринкевич С.Д.* // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика 2016. № 12. С. 30.
4. *Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Свердлов Р.Л.* // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 1. С. 66–75.
5. *Malzbender J., den Toonder J.M.J., Balkenende A.R., de With G.* // Materials Science and Engineering R. 2002. V. 36. P. 47.
6. *Шугуров А.Р., Панин А.В., Осолков К.В.* // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 6. С. 1007.
7. *Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 377.
8. *Вабищевич С.А., Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 54.
9. *Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Свердлов Р.Л., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Петлицкий А.Н.* // Журн.

- прикладной спектроскопии. 2020. Т. 87. № 4. С. 589.
10. Тригуб В.И., Маравина С.Е., Федоров А.Е., Яничкин В.А., Смирнов С.В. // Физика и химия обработки материалов. 2004. № 2. С. 30.
 11. Livesay W.R., Rubiales A.L., Ross M.F., Woods S.C., Campbell S. // Proc. SPIE 1925. Advances in Resist Technology and Processing X (15.09.1993) <https://doi.org/10.1117/12.154778>
 12. Олешкевич А.Н., Лапчук Н.М., Оджаев В.Б., Карпович И.А., Просолович В.С., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д. // Микроэлектроника. 2020 Т. 49. № 1. С. 58.
 13. Экспериментальные методы химии высоких энергий / Под ред. Мельникова М.Я. М.: МГУ, 2009. С. 169.
 14. Абрамешин А.Е. // Технологии электронной совместимости. 2012. № 3. С. 29.
 15. Рау Э.И., Евстафьева Е.Н., Зайцев С.И., Князев М.А., Свинцов А.А., Татаринцев А.А. // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 2. С. 116.
 16. Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Логинов Б.А., Беспалов В.А. // Журн. технической физики. 2009. Т. 79. № 5. С. 116.
 17. Бринкевич С.Д., Резцов И.А., Шадыро О.И. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 5. С. 350.
 18. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газовой и жидкой фазы / Под ред. В.И. Спицына. М.: Наука, 1986. 439 с.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ ГЕЛИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА “KYNAR”

© 2021 г. И. Ф. Шаймухаметова^{a, b}, С. А. Богданова^b, С. Р. Аллаяров^{a, *}, Д. А. Диксон^c

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

^bКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Россия

^cАлабамский университет Химический факультет, Таскалууса, Алабама, AL 35487-0336 США

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

Поступила в редакцию 04.06.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

Исследованы поверхностные энергетические характеристики облученного ускоренными ионами гелия поливинилиденфторида. Бомбардировка полимера ионами гелия приводит к возрастанию кислотно-основной составляющей свободной поверхностной энергии и полярности поверхности, что связано с появлением функциональных полярных групп в поверхностном слое. Определение параметров кислотности поверхности облученного полимера свидетельствует о преобладании на поверхностном слое функциональных групп кислотного характера в результате облучения. Уменьшение дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергий с увеличением энергий ионов и дозы облучения, по-видимому, связано с карбонизацией поверхности облученного полимера.

Ключевые слова: поливинилиденфторид, МэВ ионы гелия, свободная поверхностная энергия

DOI: 10.31857/S0023119321060127

Поверхностные свойства полимеров имеют существенное значение в коллоидно-химических процессах, протекающих на межфазных границах. К ним относятся смачивание, адгезия, способность к адсорбции низкомолекулярных веществ и полимеров из растворов, функционализация поверхности, изменение ее полярности.

Величина свободной поверхностной энергии (СПЭ) является важной информативной характеристикой при изучении поверхностных свойств полимеров. Базируясь на фундаментальных исследованиях Зисмана, Фоукса, Оуэнса, Вендта и многих других [1–3], начиная с последних десятилетий прошлого века значительно расширились и продолжают исследования поверхностных свойств полимерных материалов, в том числе, при помощи экспериментального определения СПЭ и ее компонентов, кислотно-основных параметров поверхности. Однако наиболее информативным, простым в лабораторном исполнении на сегодняшний день остается метод смачивания [4, 5]. Он основан на использовании большого разнообразия жидкостей, имеющих различную структуру, природу и функциональность (тестовых жидкостей), которые дифференцированно контактируют с исследуемой поверхностью. На этом базисе существует и продолжает совершенствоваться много-

мерная надстройка, представляющая собой комплекс расчетов, подходов, концепций по использованию и интерпретации данных измерения краевых (контактных) углов смачивания полимеров. Преимущественно эта информация касается адгезии полимеров [6–8], но она может быть полезна и в вопросах адсорбции, смачивающей способности амфифильных соединений, модификации поверхностных свойств, изучения состояния поверхности. Поверхностный слой полимеров формируется в зависимости от множества факторов, к которым относится разнообразие технологий получения, обработки, рецептур, морфологии, температурных режимов. Поэтому трудно ожидать высокой тождественности результатов, полученных в различных исследованиях для одних и тех же полимеров. Однако эти вариации, тенденции их изменения в конкретных системах и являются предметом научного поиска, в том числе и в наших работах [9–11].

Существенный научный и практический интерес в этом плане представляет исследование влияния различных физических воздействий на поверхностный слой полимеров, в том числе, ионизирующего излучения. Объекты исследования многочисленны и разнообразны, и среди них особое место занимают фторсодержащие полиме-

ры в связи с уникальным комплексом свойств и, вместе с тем, с ограниченной способностью к межфазным взаимодействиям.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) – частично фторированный полимер, обладающий высокой химической, коррозионной и термической стойкостью, высокой прочностью, повышенной упругостью, стойкостью к абразивному износу. Он, в отличие от других фторпластов, сравнительно легко растворяется в апротонных растворителях, а также легко перерабатывается из расплава при относительно невысоких температурах (около 135°C) [12, 13]. Все это позволило повысить технологичность процессов синтеза и переработки ПВДФ, определяющие широкий марочный ассортимент, его низкую себестоимость, уступающую только политетрафторэтилену (ПТФЭ) и первое место по объемам производства среди термопластичных фторопластов. Наряду с этим, наличие в макромолекулах ПВДФ равного количества атомов фтора и водорода позволяет произвести наиболее полную реакцию дегидрофторирования с полным сохранением углеродного скелета и формированием карбиноидных структур [14]. В результате на поверхности изделий из ПВДФ можно получить обогащенный углеродом слой, состоящий из атомов углерода, связанных либо двойными, либо чередованием одинарных и тройных связей. Благодаря этому поверхность полимера приобретает полупроводниковый тип проводимости, что делает его интересным для использования в области микро- и наноэлектроники.

ПВДФ демонстрирует самый сильный пьезоэлектрический отклик и пирозлектрические свойства из всех коммерчески доступных полимеров. Они позволяют ПВДФ и его сополимерам эффективно преобразовывать механическое воздействие или нагревание в электрический заряд, что сделало их весьма полезными для изготовления датчиков, преобразователей акустического сигнала и т.д. [15–17].

В мембранных технологиях, электронике, медицине и других областях применения ПВДФ большое значение имеет установление его поверхностно – энергетических характеристик, их эволюция под влиянием внешнего воздействия, обусловленного условиями эксплуатации. Это касается также и использования ПВДФ в присутствии ионизирующего излучения высокой энергии и света, поскольку ПВДФ, благодаря своей повышенной устойчивости к радиации и свету [12, 18], считается одним из самых перспективных фторопластов для применения в атомной энергетике и новых технологиях. Безопасное и эффективное применение ПВДФ в таких ключевых отраслях требует тщательного изучения изменений в поверхностных свойствах полимера под воздей-

ствием ионизирующего излучения. В настоящей работе этот вопрос рассматривается на примере облучения ПВДФ ускоренными ионами гелия.

Наши предыдущие исследования были посвящены молекулярно-топологическому строению пластинки ПВДФ после его гамма-облучения [19] и бомбардировки ускоренными (1–2) МэВ протонами [20, 21]. Элементный состав поверхности полимера, определенный по спектрам РФЭС показал, что на протонно-облученной поверхности ПВДФ уменьшается содержание фтора и увеличивается содержание углерода. Это свидетельствует о том, что при протонной бомбардировке происходит процесс отщепления фтора протоном с образованием HF. Результаты РФЭС анализа поверхности ПВДФ, облученной ионами гелия, свидетельствуют о протекании, наряду с карбонизацией полимера, также и процесса образования кислородсодержащих функциональных групп [21]. Эффективность последнего возрастает с увеличением энергий бомбардирующих поверхность полимера частиц. При облучении поверхности ПВДФ ионами He⁺² с энергией 5 МэВ содержание кислорода в продуктах радиолиза увеличивается более чем на 4%. Аналогичная картина, хотя в меньших масштабах наблюдается при облучении МэВ ионами гелия поверхности другого фторопласта – ПТФЭ [22]. После бомбардировки ионами гелия He⁺² с энергией 5 МэВ содержание кислорода на поверхности ПТФЭ повышается на 2.2%. В работе [23] повышение содержания кислорода на поверхности облученного МэВ протонами ПТФЭ на 6.1% и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом на 1.4% объясняется реакциями пострадиационного окисления радикалов, стабилизирующихся на поверхности облученного (со)полимера. В условиях эксперимента, облученный (со)полимер перед снятием спектров РФЭС на короткое время (5–10 с) имел контакт с воздухом в момент снятия образца из ячейки ускорителя, что приводит к окислению подобных радикалов с последующим образованием кислородсодержащих функциональных групп.

Спецификой протонной бомбардировки политрифторхлорэтилена (ПТФХЭ) [24] является преимущественный разрыв основной цепи полимера и высокий выход хлорфторсодержащих продуктов и тетрафторэтилена, а также снижение выхода HF почти в 375 раз по сравнению с ПТФЭ [25] при его протонной бомбардировке в условиях эксперимента. Следовательно, вхождение атомов хлора в структуру фторопласта изменяет механизм его протонной бомбардировки и способствует защите его макромолекулы от реакции отрыва фтора ускоренными протонами. Увеличение содержания кислорода в спектре РФЭС поверхности облученного ПТФХЭ, также, как и при облучении протонами ПТФЭ [23] и сополи-

Таблица 1. Поверхностные энергетические характеристики образцов ПВДФ, облученных ускоренными 1–5 МэВ ионами гелия дозой 10^{15} протон/см²

| Образец | Мощность протона, МэВ | γ_s^d | γ_s^{ab} | γ_s | $x^p \times 10^2$ | $D, (\text{мН/м})^{0.5}$ |
|--------------------|------------------------|--------------|-----------------|------------|-------------------|--------------------------|
| Исходный полимер | | 36.2 | 3.4 | 39.6 | 8.6 | 0.18 |
| Облученный полимер | 1 (He^{+1}) | 28.4 | 14.3 | 42.7 | 33.5 | 4.38 |
| | 2 (He^{+2}) | 26.8 | 17.3 | 44.1 | 39.2 | 3.82 |
| | 5 (He^{+2}) | 30.21 | 15.99 | 46.2 | 34.61 | 3.22 |

мера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [23], связано с окислением свободных радикалов. Появление кислородсодержащих функциональных полярных групп в поверхностном слое облученного ПТФХЭ приводит к возрастанию СПЭ и полярности поверхности полимера [24].

Подобная функционализация поверхности фторопласта или других термопластов может быть использована для модифицирования полимера, глубина такого радиационно-химического модифицирования легко регулируется энергией подающихся протонов.

Развивая данное научно-практическое направление в настоящей работе впервые исследовано влияние ускоренных 1–5 МэВ ионов гелия на поверхностные энергетические характеристики и параметр кислотности поверхности поливинилденфторида “Купар”.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленка ПВДФ толщиной 0.5 мм, изготовленная из полимера марки “Купар” была приобретена у компании “McMaster-Carr Supply Company” (Атланта, Штат Джорджия, США) и использована в работе без дополнительной очистки.

Облучение ускоренными ионами гелия проводили на ускорителе заряженных частиц в центре по облучению материалов имени Ховарда Дж. Фостера при Алабамском университете в городе Нормале, штат Алабама, США (Howard J. Foster Center for Irradiation of Materials of Alabama A&M University, USA, Alabama State, Normal). Мишень полимерной пленки размером $20 \times 20 \times 0.5$ мм была бомбардирована дозой 10^{15} ион/см² ионами He^{+1} энергией 1 МэВ, а также ионами He^{+2} с энергией 3 и 5 МэВ. Ток облучателя поддерживали в районе 300 нА во избежание перегрева поверхности полимера под пучком протонов. Остаточное давление выделяемых газов в облучателе поддерживали в пределах 0.13×10^{-3} Па.

СПЭ или (γ_s), ее кислотно-основная (γ_s^{ab}) и дисперсионная (γ_s^d) составляющие определялись графическим методом на основании определения краевых углов смачивания поверхности тестовы-

ми жидкостями с использованием концепции Фоукса и уравнений Оуэнса–Вендта [2]. Поверхностное натяжение жидкостей, использованных в работе и его компоненты, а также методика измерения краевых углов смачивания с использованием катетометра КМ-8 приведены в наших работах [25, 26].

Параметр кислотности поверхности полимера определялся методом Э. Бергер [27].

Время установления равновесного значения краевого угла смачивания предварительно определялось для каждой жидкости на всех исследуемых поверхностях. Относительная погрешность измерений менее 2%. Коэффициент шероховатости определялся на основании профилограмм, полученных на приборе шупового типа профилографе – профилометре П-203. Коэффициенты шероховатости учитывали при расчете косинуса краевого угла смачивания с использованием уравнения Венцеля–Дерягина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

О функционализации поверхности ПВДФ в результате бомбардировки ионами гелия и появлении полярных групп в поверхностном слое свидетельствуют результаты определения свободной поверхностной энергии и ее составляющих, а также полярности поверхности. Результаты исследования представлены в табл. 1.

На рис. 1 в качестве примера представлена графическая зависимость, на основании которой определялись энергетические характеристики поверхности. Отрезок, отсекаемый на оси ординат равен величине $(\gamma_s^d)^{0.5}$, а тангенс угла наклона отвечает за кислотно-основную составляющую СПЭ и соответствует величине $(\gamma_s^{ab})^{0.5}$. Согласно концепции Фоукса [3] величину свободной поверхностной энергии можно представить в виде суммы компонентов, обусловленных силами различной природы, и достаточно учитывать только два из них – дисперсионный и кислотно-основной:

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

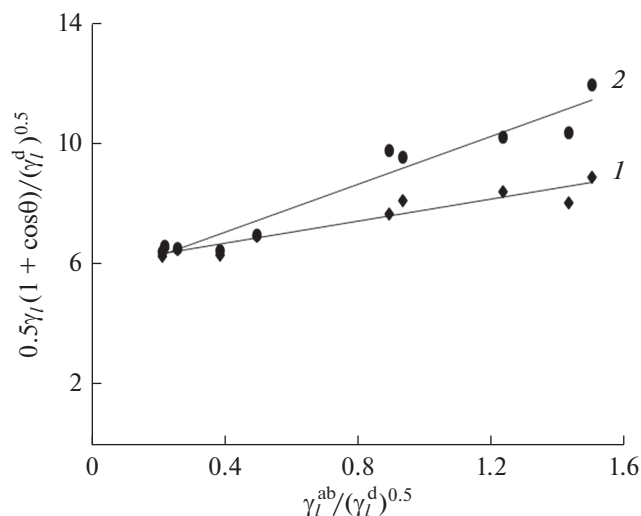


Рис. 1. Графическая зависимость для определения полной свободной поверхностной энергии и ее составляющих для ПВДФ исходного 1 и его облученно-го +2 He 5 МэВ аналога 2.

Зависимость СПЭ и ее компонентов от дозы облучения представлена на рис. 2. Обращает на себя внимание различный характер воздействия облучения ионами гелия на компоненты СПЭ.

Отмечено возрастание кислотно-основной составляющей СПЭ с возрастанием энергии ионов до определенного значения. Это свидетельствует о возникновении полярных групп в поверхностном слое ПВДФ в результате облучения и подтверждает вышеизложенные данные о появлении пероксидных радикалов по данным ЭПР. Несколько неожиданно уменьшение дисперсионной составляющей СПЭ с увеличением энергии ионов гелия. Это, скорее всего, связано с отщеплением фтора и карбонизацией поверхности облучаемого полимера.

Б. Виджаендран [28] ввел понятие “полярность поверхности” – x^p . Она равна отношению кислотно-основной составляющей СПЭ твердой поверхности γ_s^{ab} к полной СПЭ:

$$x^p = \gamma_s^{ab} / \gamma_s.$$

Полярность поверхности ПВДФ, рассчитанная по вышеприведенной формуле также возрастает с увеличением энергии ионов гелия (рис. 3).

По величине γ_s^{ab} трудно судить о функциональности поверхности. Важную информацию о поверхностных свойствах полимеров и их изменений в результате различных физических воздействий можно получить, анализируя кислотно-основные свойства поверхности. В основе метода определения кислотных и основных свойств материалов, предложенного Э. Бергер, лежит урав-

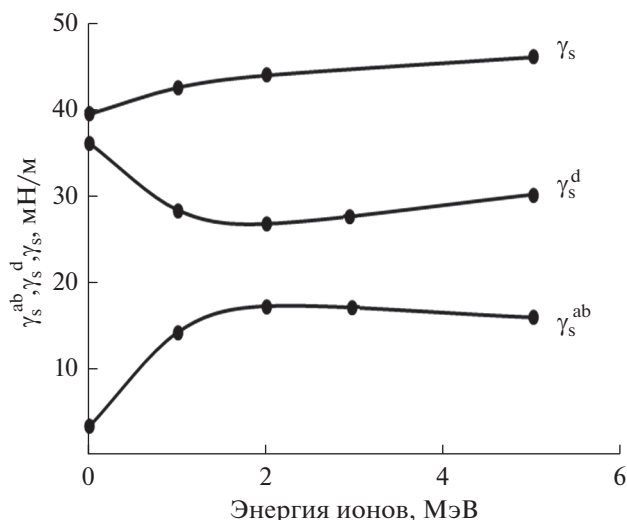


Рис. 2. Зависимость кислотно-основной (γ_s^{ab}), дисперсионной (γ_s^d) составляющих свободной поверхностной энергии и полной (γ_s) свободной поверхностной энергии ПВДФ от энергии ионов He⁺¹ (1 МэВ) и ионов He⁺² с энергией 3 и 5 МэВ.

нение Оуэнса–Вэндта и традиционный графический метод определения составляющих СПЭ [2]. В рамках метода Э. Бергер [27] искомой оценкой является параметр кислотности D , представляющий собой разницу в значениях γ_s^{ab} исследуемой поверхности для тестовых оснований Льюиса (анилин и формамид) и кислот (88%-й раствор фенола в воде и глицерин) с приблизительно одинаковыми значениями составляющих СПЭ.

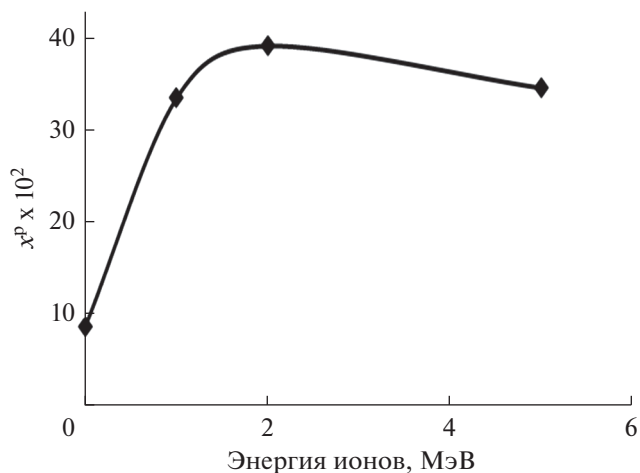


Рис. 3. Зависимость полярности поверхности ПВДФ от энергии ионов He⁺¹ (1 МэВ) и ионов He⁺² с энергией 3 и 5 МэВ.

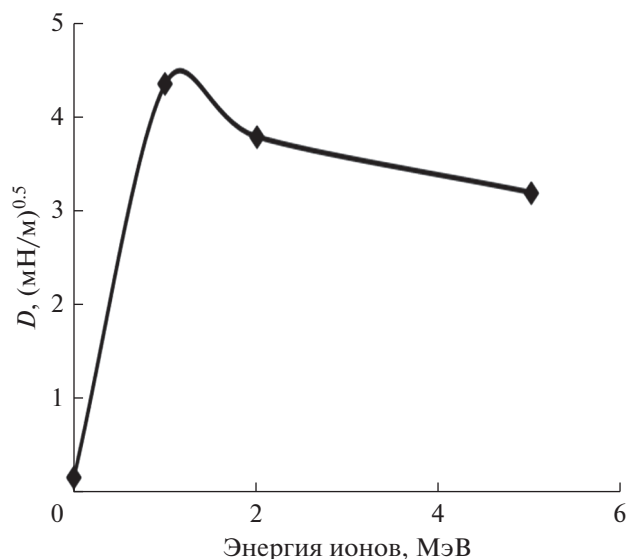


Рис. 4. Зависимость параметра кислотности поверхности ПВДФ от энергии ионов He^{+1} (1 МэВ) и ионов He^{+2} с энергией 3 и 5 МэВ.

Для каждой жидкости рассчитывается значение кислотно-основного компонента (W_{ab}) работы адгезии, затем определяется количественная характеристика кислотности поверхности D

$$W_{ab} = [\gamma_{lv}^s(1 + \cos \theta) - 2(\gamma_{lv}^d)^{0.5}(\gamma_s^d)^{0.5}] / (\gamma_{lv}^{ab})^{0.5},$$

$$D = W_{ab}(\text{анилин}) + W_{ab}(\text{формаимид}) - \\ - W_{ab}(\text{фенол}) - W_{ab}(\text{глицерин}),$$

где γ_{lv}^s – СПЭ жидкости, $\cos \theta$ – краевой угол смачивания, γ_{lv}^{ab} , γ_{lv}^d – кислотно-основная и дисперсионная составляющая СПЭ жидкости, γ_s^d – дисперсионная составляющая СПЭ твердой поверхности.

Определенный таким образом параметр кислотности выражает разницу в смачивании исследуемой поверхности тестовыми основаниями и тестовыми кислотами. Значение $D > 0$ говорит о преимущественной кислотности поверхности, в свою очередь $D < 0$ свидетельствует об основности поверхности.

Результаты оценки параметра кислотности поверхности ПВДФ в зависимости от энергии ионов гелия, которые приведены на рис. 4, показывают, что необлученная поверхность этого полимера близка к нейтральной. Облучение приводит к существенному возрастанию параметра кислотности. Это показывает, что в облученном полимере появляются и преобладают функциональные группы кислотного характера (протонодонорные или электроноакцепторные группы). При высоких дозах облучения кислотность поверхности не-

сколько снижается, что, очевидно, вызвано процессами карбонизации.

Сравнение полученных результатов с аналогичными данными для ПТФЭ [25] показывают, что наличие водорода в молекуле ПВДФ повышает полярность поверхности необлученного полимера и увеличивает радиационную устойчивость.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zisman W.A. // Adv. Chem. Ser., Amer. Chem. Soc. 1964. V. 43. P. 1.
2. Owens D.K., Wendt R.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1741.
3. Fowkes F.M. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 12. P. 2538.
4. Старостина И.А., Стоянов О.В., Краус Э. // Вестник казанского технологического университета. 2019. 152 с.
5. Богданова Ю.Г. // Журн. структурной химии. 2011. Т. 52. № 6. С. 1224.
6. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология. М.: Мир, 1991. 484 с.
7. Старостина И.А., Стоянов О.В., Богданова С.А., Дебердеев Р.Ж., Курносов В.В., Заиков Г.Е. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 9. P. 388.
8. Богданова С.А., Шашкина О.Р., Барабанов В.П., Стоянов О.В. // Вестник казанского технологического университета. 2011. № 15. С. 90.
9. Богданова С.А., Шашкина О.Р., Белов Г.П., Голодков О.Н., Барабанов В.П., Старостина И.А. // Высокмолекулярные соединения. Сер. А. 2004. Т. 46. С. 1.
10. Богданова С.А., Галеева А.И., Саутина Н.В., Галаяметдинов Ю.Г. // Вестник казанского технологического университета. 2011. № 11. С. 43.
11. Bogdanova S.A., Belov G.P., Zaikov G.E., Stoyanov O.V. // Polymers Research J. 2013. V. 7. № 1. P. 105.
12. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. // Фторопласты. Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1978. 232 с.
13. Scheirs J. // Modern Fluoropolymers. Chichester: John Wiley & Sons, 1997.
14. Живулин В.Е., Песин Л.А., Меженникова О.А., Ковалев И.Н., Злобина Н.А., Гаврилов М.А., Морилова В.М., Корякова О.В. // Известия Томского политехнического университета. Математика и механика. Физика. 2014. Т. 325. № 2. С. 149.
15. Bar-Cohen Y. // Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles Reality, Potential and Challenges. Washington (USA): SPIE Press, 2001. 687 P.
16. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 64. № 4. С. 383.

17. *Foster F.S., Harasiewicz K.A., Sherar M.D.* // IEEE Trans Ultrason Ferro Freq Contr. 2000. V. 47. № 6. P. 1363.
18. *Иванов В.С.* // Радиационная химия полимеров. Ленинград: Химия, 1988. С. 206.
19. *Аллаяров С.Р., Ольхов Ю.А., Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Никольский В.Г., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 1. С. 33.
20. *Аллаяров С.Р., Ольхов Ю.А., Штефан И.Н., Мунтеле К.И., Ила Д., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 2. С. 126.
21. *Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Мунтеле К.И., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 3. С. 171.
22. *Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Мунтеле К.И., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 3. С. 175.
23. *Аллаяров С.Р., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 1. С. 3.
24. *Аллаяров С.Р., Диксон Д.А., Аллаярова У.Ю., Климанова Е.Н., Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 4. С. 301.
25. *Шаймухаметова И.Ф., Аллаяров С.Р., Богданова С.А., Белов Г.П., Семавин К.Д., Демидов С.В., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 392.
26. *Аллаяров С.Р., Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А., Белов Г.П., Голодков О.Н., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 4. С. 273.
27. *Berger E.J.* // J. Adhes. Sci. Technol. 1990. V. 4. № 5. P. 373.
28. *Vijayendran B.R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. № 3. P. 733.

УДК 537.924

ОДНОМЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЧ РАЗРЯДА В ГАЗОВОМ ПУЗЫРЕ В ВОДЕ

© 2021 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 15.04.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

Настоящая работа посвящена моделированию СВЧ разряда в воде и изучению кинетических процессов в газовой смеси продуктов разложения воды. Расчеты проводились для атмосферного и пониженного давления при постоянной температуре газа. Одномерная модель основана на совместном решении уравнения баланса для нейтральных и заряженных компонент плазмы, уравнения Больцмана, уравнения для стационарного распределения СВЧ поля в объеме заполненного плазмой и уравнения Пуассона. С помощью нульмерной модели получена сокращенная кинетическая схема реакций для плазмы водяного пара, которая использовалась в одномерной модели. Проведены расчеты для заданных значений СВЧ поля. Показано, что полученные с помощью нульмерной модели режимы перехода от электроотрицательной к электроположительной плазме при значениях E/N выше 350 Тд не наблюдаются в рамках одномерной модели СВЧ разряда. В широком диапазоне значений СВЧ поля, заданных на антенне, СВЧ плазма в воде электроотрицательна. Концентрация электронов невелика по сравнению с концентрацией положительных ионов H_3O^+ , $H_3O_2^+$, $H_3O^+(H_2O)_3$, квазинейтральность поддерживается отрицательным ионом OH^- , а степень диссоциация воды не превышает 20–25%.

Ключевые слова: СВЧ разряд, разряд в воде, моделирование, кинетика процессов

DOI: 10.31857/S0023119321060097

ВВЕДЕНИЕ

Разряды в жидкостях и в контакте с ними привлекают большое внимание исследователей из-за возможностей решения различных прикладных задач, таких как получение водорода, ацетилена, наночастиц углерода, наночастиц оксидов и нитридов различных металлов и др. Достоинством таких систем является их высокая химическая активность [1–8]. Большое место в таких исследованиях занимают разряды в воде, которые позволяют решить многие экологические проблемы, связанные с ее детоксикацией [9–12]. В этих задачах используются различные типы электрических разрядов, но наименее исследованы микроволновые разряды. Известно, что СВЧ разряды обладают рядом особенностей. В частности, они обеспечивают более мягкие условия для плазменных процессов и не требуют экстремально высоких электрических полей для создания плазмы, дают возможность получать плотную плазму, в ряде случаев процесс очистки воды идет более интенсивно, чем при использовании дуговой и ВЧ

плазмы. Ряд сведений о таких разрядах представлен в [14–21]. В [22] проведено сравнение характеристик ВЧ и микроволнового разряда в воде, а в [23] проведено сравнение микроволнового разряда в воде и углеводородах. Нужно отметить, что микроволновые разряды всегда создаются в газовых пузырях (диаметр пузырей достигает нескольких миллиметров), которые возникают при испарении жидкости у микроволновой антенны, или создаются искусственно. Этот факт наглядно проиллюстрирован в [24] при измерении пробойной напряженности микроволнового поля. Показано, что пробивная напряженность на несколько порядков меньше пробивной напряженности жидкости и практически не отличается от пробивной напряженности в газе. Однако данных о достоинствах такого разряда недостаточно и требуются дальнейшие исследования. В настоящей работе предпринята попытка получить новую информацию о микроволновых разрядах в воде. Разряды в воде представляют интерес как для задач получения водорода и ее очистки от приме-

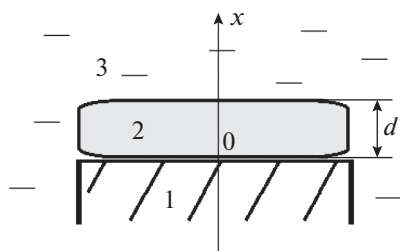


Рис. 1. Плазменное образование в воде на поверхности электрода. Схема. 1 – СВЧ электрод-антенна, 2 – плазма в водяном паре, 3 – вода.

сей, так и из-за того, что вода используется в качестве компонента плазменно-растворных систем.

Набор имеющихся экспериментальных данных о микроволновом разряде в воде весьма ограничен. Суммируя известные экспериментальные сведения о параметрах микроволновых разрядов в воде можно отметить, что, хотя и есть результаты по получению разряда при атмосферном давлении над поверхностью жидкости, многие работы проводятся при пониженном давлении 30–70 Торр (при 30°C давление насыщенных паров воды 30 Торр). Это позволяет облегчить процесс зажигания разряда. Разряд создается при микроволновых мощностях 150 Вт–1 кВт. Определенная по излучению радикала ОН вращательная температура в разряде достигает 3–4 кК и слабо зависит от давления. Концентрация электронов достигает $7 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Температура электронов порядка 5 кК. При возбуждении разряда с помощью коаксиальной линии, напряженность микроволнового поля на центральном электроде порядка 10 кВ/см при мощности 150–200 Вт.

Проводились расчеты кинетических процессов в разрядах в воде. Среди расчетных работ, связанных с плазмой в пузырях, можно отметить [25–27].

Целью настоящей работы является построение одномерной модели процессов в микроволновой плазме в паровом пузыре в воде при атмосферном и пониженном давлениях и проведение сравнения полученных в расчетах характеристик плазмы при разных давлениях, температурах газа и приведенных напряженностях электрического поля. Первая часть работы, связанная с нульмерным моделированием, носит методический характер и направлена на разработку укороченной кинетической схемы процессов, которую можно применять при одномерном и двумерном моделировании.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Из экспериментов известно, что СВЧ разряд горит на торце антенны, помещенной в воду. Вода кипит, на поверхности антенны образуются пузырьки с плазмой водяного пара, которые со временем растут в диаметре, отрываются и всплывают к поверхности.

В настоящей работе рассматриваются только процессы в газовом пузыре без учета гидродинамических свойств самого плазменного образования. Процессы, инициированные разрядом в воде, не рассматриваются. Считается, что размер плазменного образования в направлении оси антенны много меньше длины волны СВЧ волны и что плазма однородна в поперечном направлении. При таком подходе рассматривается нестационарная одномерная задача внутри слоя плазмы 2 заданной толщины d с граничными условиями на поверхности антенны 1 (рис. 1). В работе считалось, что $d = 2 \text{ мм}$, что соответствует данным экспериментов.

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ СВЧ ПОЛЯ

В данной постановке задачи для СВЧ поля используется упрощенная формула, описывающая распределение стационарного поля вблизи антенны в плазменной среде:

$$\bar{E}_{\text{MW}}(x) = E_0 / |\epsilon_{p\omega}(x)|.$$

Здесь E_0 – амплитуда СВЧ поля, задаваемая на границе электрод-плазма, а $\epsilon_{p\omega}$ – комплексная диэлектрическая проницаемость плазмы. В данной работе мы использовали следующую нормировку электронной плотности: $n_{\text{norm}} = m(\omega^2 + \nu^2) / 4\pi e^2$. Тогда выражение для $\epsilon_{p\omega}$ запишется в виде

$$\epsilon_{p\omega} = \left(1 - \frac{n_e}{n_{\text{norm}}} \right) + i \frac{\nu}{\omega} \frac{n_e}{n_{\text{norm}}},$$

где первый член в скобках – высокочастотная диэлектрическая проницаемость плазмы, второй член высокочастотная проводимость плазмы, умноженная на $i \frac{4\pi}{\omega}$, а n_e – концентрация электронов.

Тогда выражение для СВЧ поля, используемое в одномерной модели, следующее:

$$\bar{E}_{\text{MW}}(x) = E_0 \left\{ \left(1 - \frac{n_e(x)}{n_{\text{norm}}} \right)^2 + \left(\frac{\nu n_e(x)}{\omega n_{\text{norm}}} \right)^2 \right\}^{1/2}. \quad (1)$$

Отметим, что при параметрах плазмы, реализуемых в наших условиях, размер скин-слоя существенно превышает d .

УРАВНЕНИЯ БАЛАНСА ДЛЯ ЧАСТИЦ ПЛАЗМЫ

Из многочисленных работ, посвященных моделированию разрядов в водяном паре, мы отметим здесь работу [28], и несколько сокращенную схему процессов [29], происходящих в воде, соответственно, в импульсном и барьерных разрядах. В работе [29] была использована кинетическая модель для диссоциации паров воды в нетермической плазме при атмосферном давлении и анализируются возможные каналы диссоциации воды, характерные времена реакций и ключевые процессы формирования H_2 . При выборе процессов диссоциации молекулы воды под действием электронного удара авторы работы [29] выбрали 12 элементарных процессов из 18 процессов, представленных в работе [28]. Они исключили реакции с образованием отрицательных ионов O^- , OH^- и возбужденного атома кислорода $O^*(3P)$. Для описания процесса отлипания электронов при столкновениях иона с тяжелыми частицами учитывался только процесс ассоциативного отлипания, поскольку прямое отлипание электронов в столкновениях неэффективно при описываемых температурах тяжелых частиц.

Одной из задач работы было построение на базе модели, используемой при нуль-мерном моделировании, сокращенной схемы кинетических процессов, которая позволяла бы одно и двумерное моделирование разряда. В данной работе в качестве исходной использовалась кинетическая схема из работы [29] с добавлением электронных процессов с образованием отрицательных ионов O^- , OH^- . Полная схема содержит 176 реакций для 35 компонент. Были проведены расчеты в нуль-мерном приближении с использованием полной кинетической схемы для постоянного СВЧ поля (см. ниже). Известно, что в разряде в парах воды могут образовываться тяжелые положительные ионы, в том числе и кластерные ионы [29–32]. Известно, также, что концентрация таких ионов зависит от газовой температуры и с повышением последней, концентрация таких ионов уменьшается [30, 31]. В рассматриваемых в настоящей работе условиях температура газа достаточно велика, поэтому мы в рамках упрощенной модели ограничивались присутствием ионов $H_3O^+(H_2O)_n$ с n не превышающем 3. Для кластерных ионов учитывалась только электрон-ионная рекомбинация, т.к. в предварительных расчетах было установлено, что влиянием ион-ионной рекомбинации можно пренебречь.

Анализ схемы позволил уменьшить число учитываемых компонент до 19, а кинетическую схему сократить до 56 реакций (табл. 1).

Сокращенная модель включает положительно и отрицательно заряженные ионы: H_2O^+ , H_3O^+ ,

$H_3O_2^+$, $H_3O^+H_2O$, $H_3O^+(H_2O)_2$, $H_3O^+(H_2O)_3$, O_2^+ , H^- , O^- , OH^- , электроны и нейтральные молекулы H_2O , H_2 , O_2 , OH , H , O , H_2O_2 , HO_2 .

Для каждой компоненты плазмы записывается балансное уравнение в следующем виде:

$$\partial n_i / \partial t - \nabla \cdot (D_i \nabla n_i + z \mu_i n_i \nabla \varphi) = R_i. \quad (2)$$

Здесь n_i – концентрация i -ой компоненты плазмы, D_i – коэффициенты диффузии для нейтральных и заряженных компонент плазмы, μ_i – коэффициенты подвижности для электронов и ионов, φ – электрический потенциал, $z = \pm 1$ в зависимости от заряда иона, R_i – скорости реакций компонент плазмы.

Для нейтральных газовых компонент под D_i понимается коэффициент бинарной диффузии молекулы воды и нейтральной молекулы i . Он определяется с помощью параметров потенциала Леннарда-Джонса [34].

Для подвижности ионов были использованы выражения, полученные в рамках задачи о дрейфе ионов в несильных полях [35]. Движение иона определяется его поляризационным взаимодействием с нейтральной молекулой и определяется по формуле $\mu_i = e / (M' v_m) = e / (M' N v' \sigma'_{tr})$. Здесь e – заряд электрона, M' – приведенная масса налетающего иона, v_m – частота столкновений иона с нейтральной молекулой, N – суммарное число молекул, v' – средняя скорость относительного

движения иона, σ'_{tr} – транспортное сечение взаимодействия иона с молекулой. Молекула воды обладает собственным большим дипольным моментом d_0 и наведенной поляризацией можно пренебречь в случае ионов с энергиями $\epsilon_i < 2.3$ эВ [35]. В нашем случае это условие выполняется. Транспортное сечение взаимодействия иона с молекулой с собственным дипольным моментом d_0 в отсутствие резонансной перезарядки задается

формулой: $\sigma'_{tr} \sim 2\pi a_0^2 (d_0 / e a_0) I_H / \epsilon'$ [35]. Здесь $a_0 = 0.53 \times 10^{-11}$ м – Боровский радиус атома водорода, $I_H = 13.6$ эВ – его потенциал ионизации.

Для иона H_2O^+ транспортное сечение определяется резонансной перезарядкой

$$\sigma'_{tr} = \pi a_0^2 \frac{I_H \ln^2 \left(\frac{100 v_0}{v} \sqrt{\frac{I}{I_H}} \right)}{I}. \quad (3)$$

Здесь $v_0 = 2.19 \times 10^8$ см/с – скорость электрона на первой Боровской орбите, v – средняя скорость движения иона, I – потенциал ионизации иона.

Таблица 1. Сокращенная кинетическая схема плазмохимических процессов в водяном паре

| № | Реакция | Константы скоростей реакций [см ³ /моль сек; см ⁶ /мол ² сек]; T [K], T _e [эВ], если не отмечено в формуле отдельно; f = 6.02 × 10 ²³ | Литература |
|------------------------------------|--|---|------------|
| Диссоциация под электронным ударом | | | |
| (1) | e + H ₂ O → H + OH + e | k(E/N) | [28] |
| Ионизация под электронным ударом | | | |
| (2) | e + H ₂ O → 2e + H ₂ O ⁺ | k(E/N) | [28] |
| Диссоциативное прилипание | | | |
| (3) | e + H ₂ O → H ⁻ + OH | k(E/N) | [28] |
| (4) | e + H ₂ O → O ⁻ + H ₂ | k(E/N) | [28] |
| (5) | e + H ₂ O → OH ⁻ + H | k(E/N) | [28] |
| Реакции нейтральных частиц | | | |
| (6) | OH + OH → H ₂ O ₂ | 1.020 × 10 ¹³ | [33] |
| (7) | OH + HO ₂ → H ₂ O + O ₂ | f 4.8 × 10 ⁻¹¹ · e ^{2.08[kJ/mole]/RT} | [33] |
| (8) | OH + H ₂ O ₂ → HO ₂ + H ₂ O | f 2.9 × 10 ⁻¹² · e ^{-1.33 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (9) | H + HO ₂ → H ₂ O + O | f 5.0 × 10 ⁻¹¹ · e ^{-7.20 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (10) | H + HO ₂ → OH + OH | f 2.81 × 10 ⁻¹⁰ · e ^{-3.66 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (11) | H + HO ₂ → O ₂ + H ₂ | f 7.11 × 10 ⁻¹¹ · e ^{-5.90 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (12) | H + OH → O + H ₂ | f 6.86 × 10 ⁻¹⁴ (T/298) ^{2.80} e ^{-16.21 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (13) | H + O ₂ → HO ₂ | 1.084 × 10 ¹² | [33] |
| (14) | OH + OH → H ₂ O + O | f 7.89 × 10 ⁻¹⁴ (T/298) ^{2.60} e ^{7.86 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (15) | OH + O → O ₂ + H | f 4.55 × 10 ⁻¹² (T/298) ^{0.40} e ^{3.09 [kJ/mole]/RT} | [30] |
| (16) | OH + H ₂ → H ₂ O + H | f 2.97 × 10 ⁻¹² (T/298) ^{1.21} e ^{-19.71 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (17) | O + OH → HO ₂ | f 2.69 × 10 ⁻¹⁰ e ^{-0.26 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (18) | O + H ₂ → OH + H | f 3.44 × 10 ⁻¹³ (T/298) ^{2.67} e ^{-26.27 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (19) | O + H ₂ O → OH + OH | f 6.68 × 10 ⁻¹³ (T/298) ^{2.60} e ^{-63.52 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (20) | H ₂ O ₂ + H → OH + H ₂ O | f 4.0 × 10 ⁻¹¹ e ^{-16.63 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (21) | H ₂ O ₂ + H → HO ₂ + H ₂ | f 8.0 × 10 ⁻¹¹ e ^{-33.26 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (22) | H ₂ O ₂ + O ₂ → 2HO ₂ | f 9.0 × 10 ⁻¹¹ e ^{-166 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (23) | H ₂ O ₂ + M → 2 OH + M | 9.000 × 10 ⁻³ | [33] |
| (24) | HO ₂ + H ₂ → H ₂ O ₂ + H | f 5.0 × 10 ⁻¹¹ e ^{-109 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (25) | HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂ | f 2.2 × 10 ⁻¹³ e ^{4.99 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (26) | HO ₂ + M → H + O ₂ + M | f 2.41 × 10 ⁻⁸ (T/298) ^{-1.18} e ^{-203 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (27) | H ₂ O + H → H ₂ + OH | f 1.58 × 10 ⁻¹¹ (T/298) ^{1.20} e ^{-79.90 [kJ/mole]/RT} | [33] |
| (28) | OH + OH + M → H ₂ O ₂ + M | f 6.89 × 10 ⁻³¹ (T/298) ^{-0.80} | [33] |
| (29) | H + O ₂ + H ₂ O → HO ₂ + H ₂ O | 2.321 × 10 ¹⁷ | [33] |
| (30) | H + OH + H ₂ O → H ₂ O + H ₂ | 1.101 × 10 ¹⁸ | [33] |

Таблица 1. Окончание

| № | Реакция | Константы скоростей реакций [см ³ /моль сек; см ⁶ /мол ² сек]; T [K], T _e [эВ], если не отмечено в формуле отдельно; f = 6.02 × 10 ²³ | Литература |
|------------------------------|--|---|------------|
| Перенос заряда | | | |
| (31) | H ₂ O ⁺ + H ₂ O → H ₃ O ⁺ + OH | 3.010 × 10 ¹⁴ | [28] |
| (32) | H ₂ O ⁺ + H ₂ → H ₃ O ⁺ + H | 8.431 × 10 ¹⁴ | [28] |
| (33) | H ₂ O ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + H ₂ O | 9.033 × 10 ¹³ | [28] |
| (34) | H ⁻ + H ₂ O → OH ⁻ + H ₂ | 2.288 × 10 ¹⁵ | [28] |
| (35) | O ₂ ⁺ + 3H ₂ O → H ₃ O ₂ ⁺ + O ₂ + OH | 1.144 × 10 ¹⁵ (*) | [28] |
| Ион-электронное отлипание | | | |
| (36) | H ⁻ + e → 2e + H | 6.020 × 10 ¹⁷ | [29] |
| (37) | O ⁻ + e → 2e + O | 2.400 × 10 ¹⁶ | [29] |
| Реакции нейтрализации | | | |
| (38) | O ⁻ + H ₂ O ⁺ → O + H ₂ O | 6.203 × 10 ¹⁶ | [28] |
| (39) | OH ⁻ + H ₂ O ⁺ → OH + H ₂ O | 6.323 × 10 ¹⁶ | [28] |
| (40) | H ⁻ + H ₂ O ⁺ → H + H ₂ O | 1.855 × 10 ¹⁷ | [28] |
| Ион-молекулярные реакции | | | |
| (41) | H ₃ O ⁺ + 2H ₂ O → H ₃ O ⁺ H ₂ O + H ₂ O | 6.530 × 10 ²⁰ | [29] |
| (42) | H ₃ O ⁺ H ₂ O + 2H ₂ O → H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₂ + H ₂ O | 8.340 × 10 ²⁰ | [29] |
| (43) | H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₂ + 2H ₂ O → H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₃ + H ₂ O | 8.710 × 10 ²⁰ | [29] |
| Электрон-ионная рекомбинация | | | |
| (44) | e + H ₃ O ⁺ + H ₂ O → H + 2H ₂ O | 9.790 × 10 ²⁴ | [29] |
| (45) | e + H ₃ O ⁺ H ₂ O + H ₂ O → H + 3H ₂ O | 9.790 × 10 ²⁴ | [29] |
| (46) | e + H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₂ + H ₂ O → H + 4H ₂ O | 9.790 × 10 ²⁴ | [29] |
| (47) | e + H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₃ + H ₂ O → H + 5H ₂ O | 9.790 × 10 ²⁴ | [29] |
| (48) | e + H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₂ → H + 3H ₂ O | f 4.5 × 10 ⁻⁶ (300/T _e [K]) ^{0.5} | [29] |
| (49) | e + H ₅ O ₂ ⁺ → H + 2H ₂ O | f 10 ⁶ × 2.4 × 10 ⁻¹² (0.026/T _e) ^{0.08} | [28] |
| (50) | e + O ₂ ⁺ → 2O | f 10 ⁶ × 2 × 10 ⁻¹⁴ (0.026/T _e) ^{1/2} | [28] |
| Прилипание | | | |
| (51) | e + O ₂ → O ⁻ + O | f 1.07 × 10 ⁻⁹ T _e ^{-1.391} e ^{-6.26/T_e} | [13] |
| Ассоциативное отлипание | | | |
| (52) | H ⁻ + O ₂ → HO ₂ + e | 7.260 × 10 ¹⁴ | [28] |
| (53) | O ⁻ + O → O ₂ + e | 9.030 × 10 ¹³ | [28] |
| (54) | OH ⁻ + H → H ₂ O + e | f 10 ⁶ × 1.0 × 10 ⁻¹⁵ | [28] |
| (55) | OH ⁻ + HO ₂ → H ₂ O + O ₂ + e | 6.023 × 10 ¹⁴ | [13] |
| (56) | H ₂ + O ⁻ → H ₂ O + e | 3.614 × 10 ¹⁴ | [28] |

(*) – реакция записана, как брутто-реакция. Алгоритм описан в тексте статьи.

Коэффициенты диффузии ионов связаны с подвижностью соотношением Эйнштейна: $D_i/\mu_i = kT/e$.

УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПЛАЗМЫ

Для определения функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) используется уравнение Больцмана, записанное в двучленном приближении разложения ФРЭЭ по сферическим гармоникам [27]. Константы скорости реакций электронных процессов (1)–(5) в табл. 1 рассчитываются с помощью набора соответствующих сечений реакций и ФРЭЭ и являются функциями значений приведенного поля E/N . Коэффициенты диффузии и подвижности для электронов также вычисляются из ФРЭЭ для полученных значений E/N . В данной работе ФРЭЭ была рассчитана с помощью программы BOLSIG+ [36] и набору сечений столкновений электронов с молекулами воды, взятыми из [28, 37].

УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА

При решении системы балансных уравнений для определения электрического потенциала ϕ , возникающего вследствие разделения зарядов, на каждом шаге по времени решается уравнение Пуассона

$$-\nabla \cdot \nabla \phi = \frac{e}{\epsilon_0} \left(\sum_p n_p - \sum_n n_n - n_e \right), \quad (4)$$

где первые два члена в правой части уравнения соответствуют суммам концентраций положительно и отрицательно заряженных ионов, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

ГРАНИЧНЫЕ И НАЧАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Температура газа считалась варьируемым параметром и не зависела от состава плазмы. В одномерной модели она принималась равной 500 и 2000 К. Расчеты проводились при пониженном (30 Тор) и атмосферном давлениях.

Значения концентрации водяного пара на границах $x = 0$ и $x = d$ соответствовали заданным температуре и давлению. Граничные значения для концентраций остальных компонент плазмы и потенциала ϕ полагались равными нулю. Граничные значения СВЧ поля равны соответственно $E(0) = E_0$. Расчеты проводились для нескольких заданных значений амплитуды СВЧ поля E_0 в диапазоне 0.5–10 кВ/см, частота СВЧ поля 2.45 ГГц.

Начальное распределение концентрации водяного пара постоянно по оси x и соответствовало значению на границах разряда.

Начальные значения концентраций заряженных частиц не известны. В расчетах мы взяли постоянные однородные начальные распределения электронов и ионов H_2O^+ равные 10^{-6} моль/м³, что соответствует примерно концентрации 10^{11} см⁻³ при атмосферном давлении. В предварительных расчетах нульмерной модели мы варьировали начальные концентрации в интервале от 10^{10} до 10^{13} см⁻³. Значение начальной концентрации заряженных частиц и выбор сорта положительного иона оказывало влияние на решение на временах, не превышающих 10^{-7} – 10^{-5} с. Так как в этой работе нас интересовало в основном стационарное решение, то начальные значения электронов и выбранного положительного иона не важны.

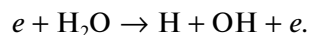
Начальные распределения для концентраций остальных нейтральных и заряженных компонент плазмы полагались равными нулю.

Система уравнений (1)–(3) с заданными граничными и начальными условиями решалась при помощи пакета Comsol 3.5a [35] до получения стационарных решений.

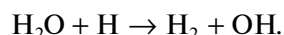
ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ В РАМКАХ НУЛЬМЕРНОЙ МОДЕЛИ

На первом шаге были проведены расчеты в нульмерном приближении с использованием полной кинетической схемы для СВЧ поля, задаваемого внутри плазмы с целью разработки укороченной схемы процессов. Для реактора использовалась модель реактора идеального перемешивания [38]. Рассматривались давления 1 атмосфера и 30 Торр и газовые температуры 500 и 2000 К. Значения E/N менялась от 150 до 500 Тд. Полученные расчеты показали, что при увеличении E/N происходит переход от электроотрицательного режима, в котором отрицательный заряд плазмы определяется ионами, к электроположительному в котором концентрация электронов больше концентрации отрицательных ионов. Величина переходного значения E/N зависит как от давления, так и от газовой температуры, она меняется от 200 до 450 Тд. Как показали наши дальнейшие одномерные расчеты режим разряда для всех рассмотренных нами условий является электроотрицательным. Величина E/N внутри плазмы 200–350 Тд.

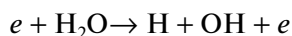
Проведенный нами анализ показал, что на временах меньших 10^{-8} с, диссоциация воды происходит под действием электронного удара



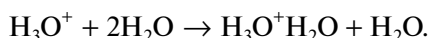
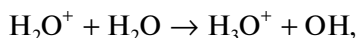
В последующем на больших временах наряду с этой реакцией при больших температурах основной становится реакция



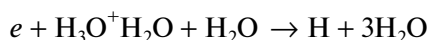
При малых температурах реакция



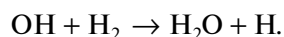
уже не влияет, а имеют значение реакции



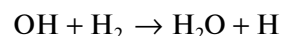
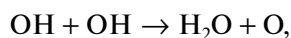
Для реакций образования воды самые существенные реакции – это реакции электрон-ионной рекомбинации



и на больших временах реакция

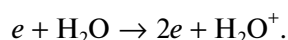


Скорость реакции $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ растет с ростом температуры. Это приводит к увеличению степени конверсии воды с уменьшением температуры. Уменьшение давления приводит к увеличению степени разложения воды т.к. реакции

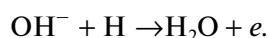


являются реакциями второго порядка и их скорость падает с давлением (суммарной концентрацией частиц).

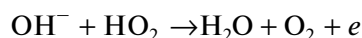
Анализ показал, что основной реакцией образования электронов является реакция ионизации



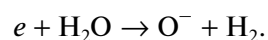
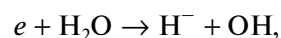
Другой важной реакцией является реакция отщипывания



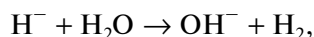
Реакция отщипывания



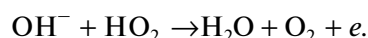
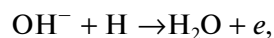
становится существенной только при пониженном давлении и небольшой температуре. Гибель электронов происходит в реакциях прилипания



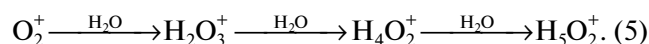
Ионы OH^- являются основными отрицательными ионами. Они образуются в реакции



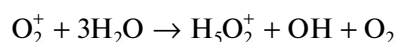
а гибнут в реакциях отщипывания



Основной положительный ион в рассмотренных условиях ион $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$. При давлении в 1 атм и температуре $T = 500$ К концентрация иона H_5O_2^+ становится сравнимой с концентрацией иона $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$. H_5O_2^+ получается в результате цепочки реакций:

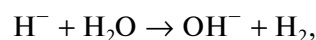


Анализ показал, что первый шаг в этой цепочке является самым медленным. Поэтому для уменьшения числа переменных в одномерных расчетах мы записали образование иона через реакцию

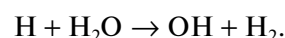
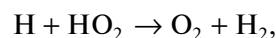


с константой второго порядка, соответствующей первому шагу цепочки (5). Возможность такого упрощения была проверена расчетным путем и замена цепочки реакций суммарной реакцией не привела к изменению результатов расчетов.

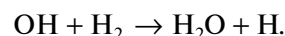
Анализ показал, что основными реакциями образования водорода являются реакция



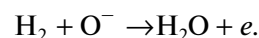
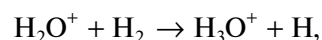
приводящая также к образованию иона OH^- , а также реакции



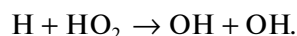
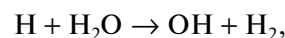
Основная реакция, приводящая к гибели молекулы водорода, это реакция



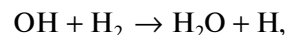
Кроме того, влияют ионные реакции



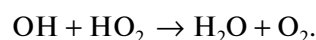
Основные процессы образования OH это диссоциация молекул воды под электронным ударом и процессы между нейтральными молекулами



Основной канал гибели OH при 2000 К – реакция



а при 500 К реакции



Как уже отмечалось, для расчетов в рамках одномерной модели кинетическая схема была упро-

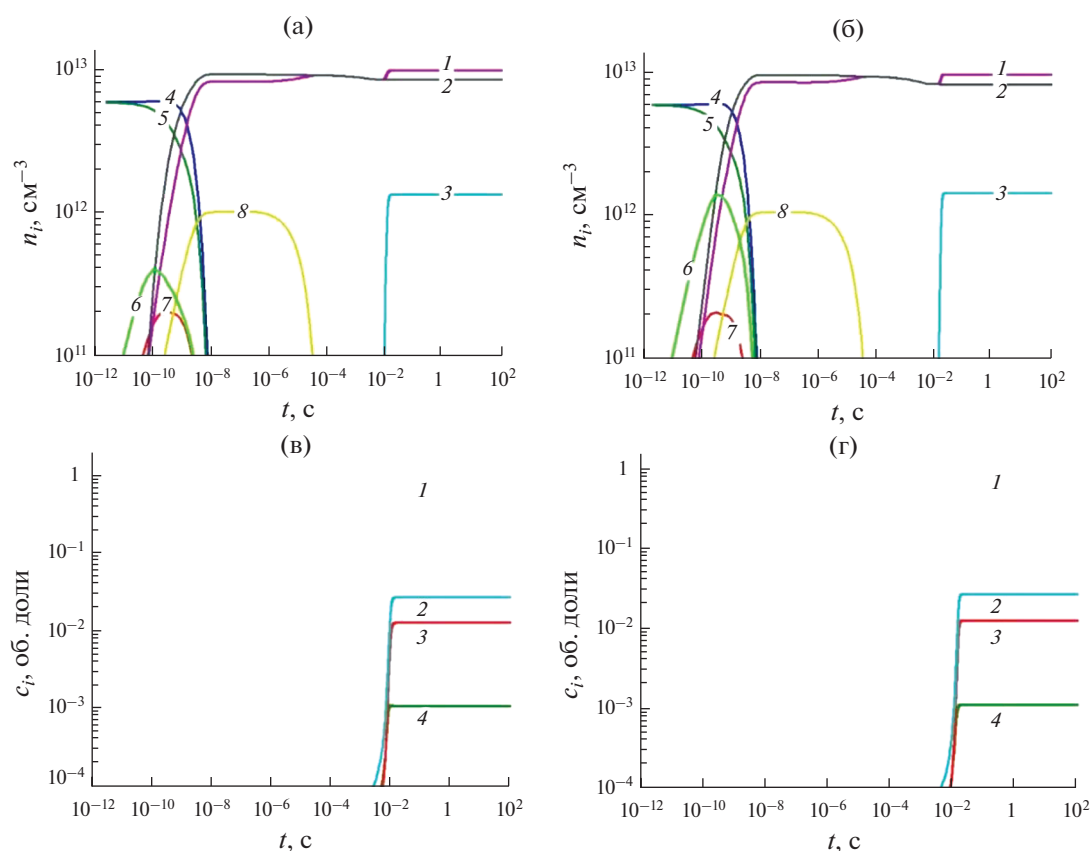


Рис. 2. Результаты расчета по полной (а), (в) и укороченной схемах (б), (г) для $p = 760$ Торр, $T = 2000$ К, $E/N = 200$ Тд.

щена (табл. 1). На рис. 2 приведены примеры некоторые результаты при расчете по полной и укороченной схеме. Видно, что результаты расчетов по полной и упрощенной схемам основных параметров удовлетворительно согласуются и упрощенную схему можно использовать в расчетах по одномерной модели.

РАСЧЕТЫ ПО ОДНОМЕРНОЙ МОДЕЛИ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для расчета поля по формуле (1) в одномерных расчетах необходимо задать значение E_0 . Предварительно были проведены 2D расчеты электродинамики в пустой разрядной камере, используемой нами ранее [39]. Величина поля на торце электрода составляет примерно 10–30 кВ/см в зависимости от падающей мощности. Этот диапазон мы использовали в 1D расчете для величины E_0 при давлении равном 1 атм и газовой температуре 2000 К. Для случая $p = 30$ Торр и $T = 500$ К задавались такие значения E_0 , которые дают такие же значения величины E_0/N на торце электрода, что и при $p = 1$ атм и $T = 2000$ К.

Ниже мы приводим полученные в расчете стационарные распределения разных переменных.

На рис. 3 показаны аксиальные распределения СВЧ-поля для разных значений E_0 , посчитанные по формуле (1). При $p = 30$ Торр наблюдается резонанс поля вблизи границы разряда. Важно отметить, что внутри разряда величина поля очень слабо зависит от поля на торце антенны.

На рис. 4 показаны рассчитанные аксиальные распределения величины E/N для разных значений величины поля на электроде E_0 . Для давления 30 Торр E/N внутри разряда имеет значение порядка 200 Тд. Для 1 атмосферы E/N внутри разряда меняется примерно от 300 до 400 Тд. Эти значения соответствуют электроотрицательному режиму разряда, т.е. электронов всегда меньше, чем отрицательных ионов.

На рис. 5 и 6 показаны стационарные концентрации электронов и основного отрицательного иона OH^- . Их концентрации при атмосфере примерно на порядок больше, чем при давлении 30 Торр. Это связано с тем, что полученные значения E/N в объеме реактора при атмосферном давлении больше чем для 30 Торр при одинаковых значениях E/N на электроде. Аксиальное распределение концентрации иона OH^- гораздо более плоское при атмосферном давлении, чем при 30 Торр из-за меньшего влияния диффузии. Ос-

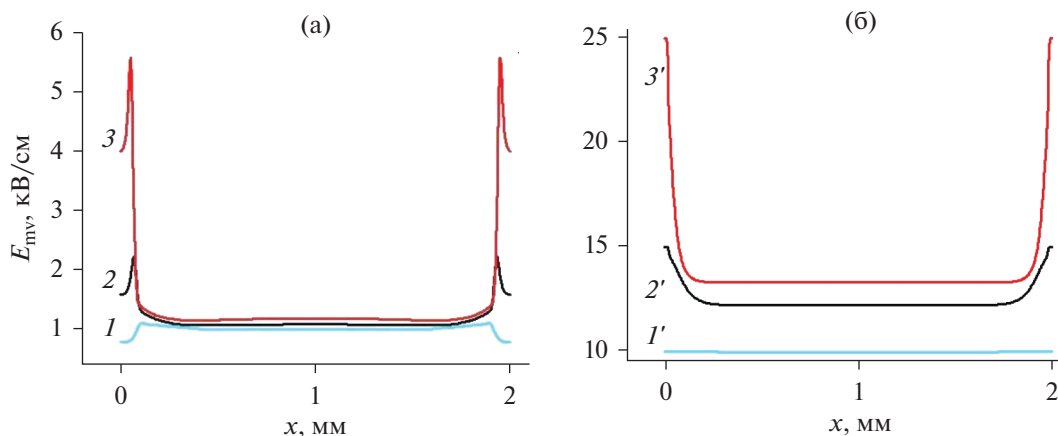


Рис. 3. Стационарные аксиальные распределения СВЧ поля. (а) $p = 30$ Торр, $T = 500$ К; 1 – $E_0 = 0.8$ кВ/см; 2 – $E_0 = 1.6$ кВ/см; 3 – $E_0 = 4.0$ кВ/см; (б) $p = 760$ Торр, $T = 2000$ К; 1' – $E_0 = 10$ кВ/см; 2' – $E_0 = 15$ кВ/см; 3' – $E_0 = 25$ кВ/см.

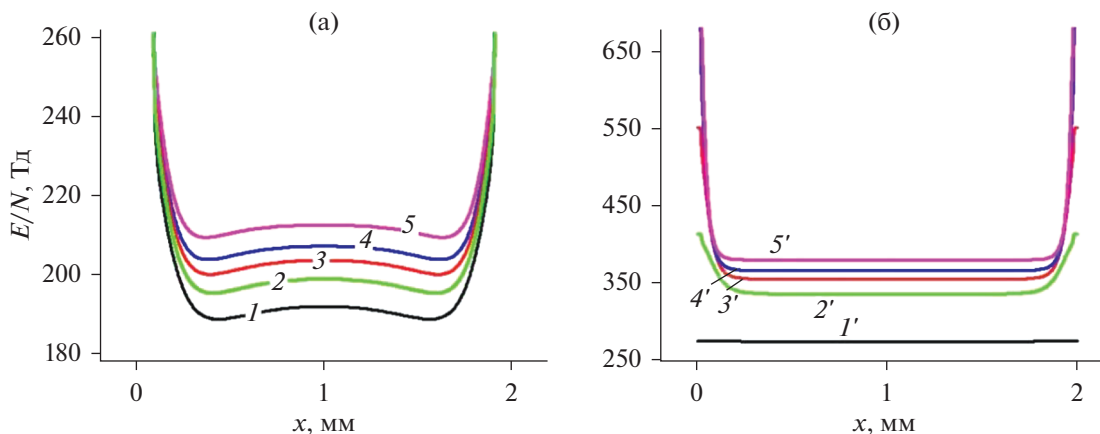


Рис. 4. Стационарные аксиальные распределения параметра E/N . (а) $p = 30$ Торр, $T = 500$ К 1 – $E_0 = 1.6$ кВ/см; 2 – $E_0 = 2.4$ кВ/см; 3 – $E_0 = 3.2$ кВ/см; 4 – $E_0 = 4.0$ кВ/см; 5 – $E_0 = 5.6$ кВ/см; (б) $p = 760$ Торр, $T = 2000$ К; 1' – $E_0 = 10$ кВ/см; 2' – $E_0 = 15$ кВ/см; 3' – $E_0 = 20$ кВ/см; 4' – $E_0 = 25$ кВ/см; 5' – $E_0 = 35$ кВ/см. Отметим, что граничные значения E/N соответствующие кривым 1 и 1', 2 и 2', 3 и 3', 4 и 4', 5 и 5' одинаковы для случаев (а) и (б). Однако масштабы, выбранные здесь для удобства рассмотрения профилей E/N внутри плазмы, не позволяют это увидеть.

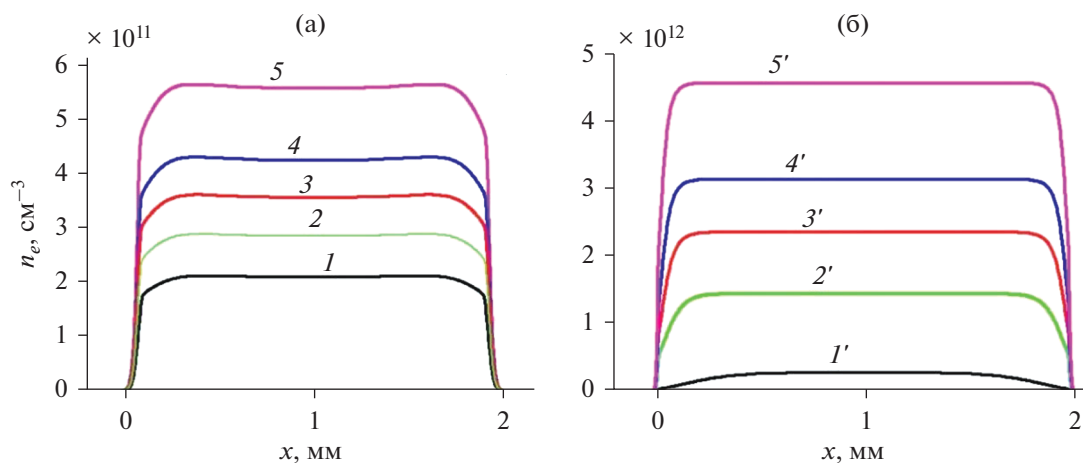


Рис. 5. Стационарные аксиальные распределения концентрации электронов. (а) $p = 30$ Торр, $T = 500$ К; (б) $p = 760$ Торр, $T = 2000$ К. Кривые 1–5 и 1'–5' соответствуют тем же граничным значениям E_0/N , что и на рис. 4.

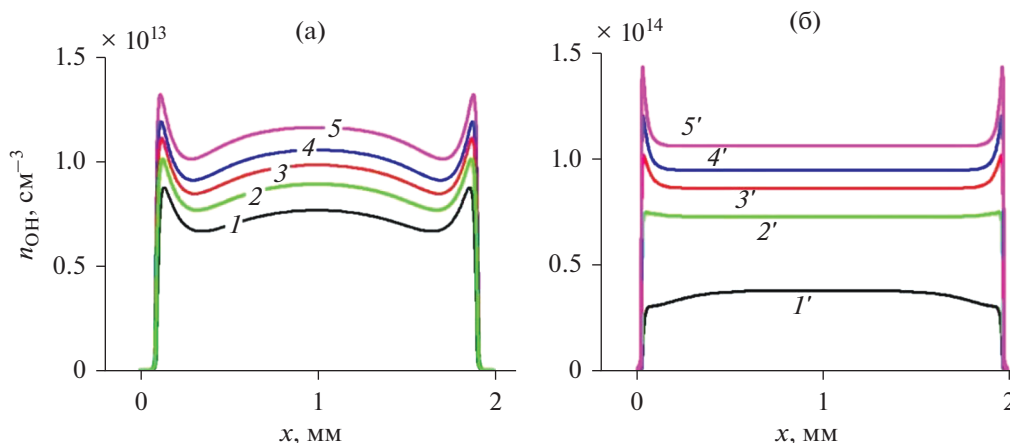


Рис. 6. Стационарные аксиальные распределения концентрации основного отрицательного иона OH^- . (а) $p = 30$ Торр, $T = 500$ К; (б) $p = 760$ Торр, $T = 2000$ К. Кривые 1–5 и 1'–5' соответствуют тем же граничным значениям E_0/N , что и на рис. 4.

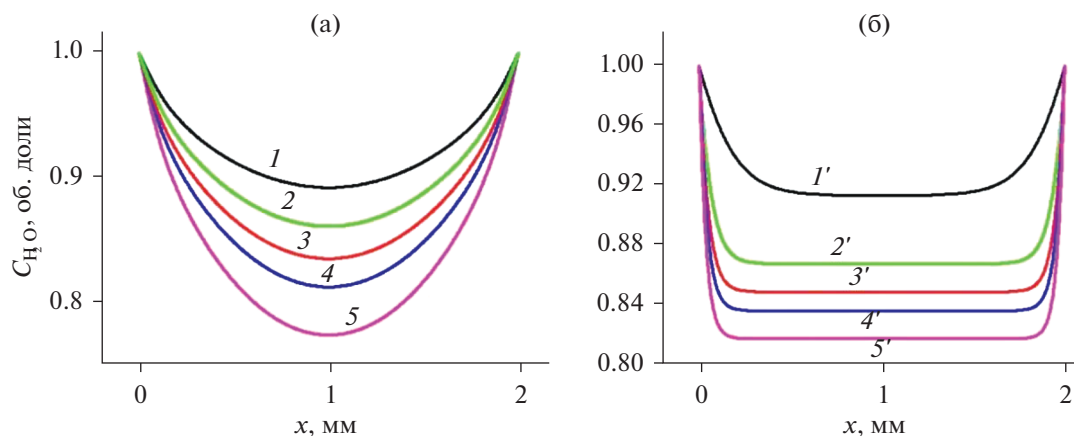


Рис. 7. Стационарные концентрации объемной доли водяного пара.

новным положительным ионом при всех режимах является ион $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$.

На рис. 7 показаны рассчитанные стационарные концентрации водяного пара. Разница в профилях H_2O для двух давлений обусловлена влиянием диффузии, хотя средняя по объему реактора объемная доля H_2O примерно одинакова и меняется примерно от 0.93 до 0.83 в зависимости от величины E_0 . Это различие связано с большой диссоциацией водяного пара вблизи электрода. Важно отметить, что средняя по объему степень диссоциации в СВЧ разряде не превышает 20%, что связано с уменьшением величины приведенного СВЧ поля в объеме плазмы из-за его самосогласованной связи с концентрацией электронов (уравнение (1)).

На рис. 8 и 9 показаны стационарные профили продуктов разложения водяного пара. На рис. 10

показаны эти концентрации осредненные по объему реактора. Видно, что при атмосфере в водород идет больше молекул, чем при 30 Торр, а в пероксид водорода меньше. Концентрация радикала OH превосходит концентрацию атома H при всех рассмотренных условиях.

ВЫВОДЫ

В одномерном приближении проведено моделирование СВЧ разряда (2.45 ГГц) в парах воды в геометрии, моделирующей паровой пузырь у антенны СВЧ разряда в воде при давлениях 30 Торр и атмосферном давлении при использовании температуры газа в качестве параметра. Расчеты проводились по укороченной схеме кинетических процессов, полученной в результате анализа известных моделей. Основные результаты могут быть сформулированы следующим образом.

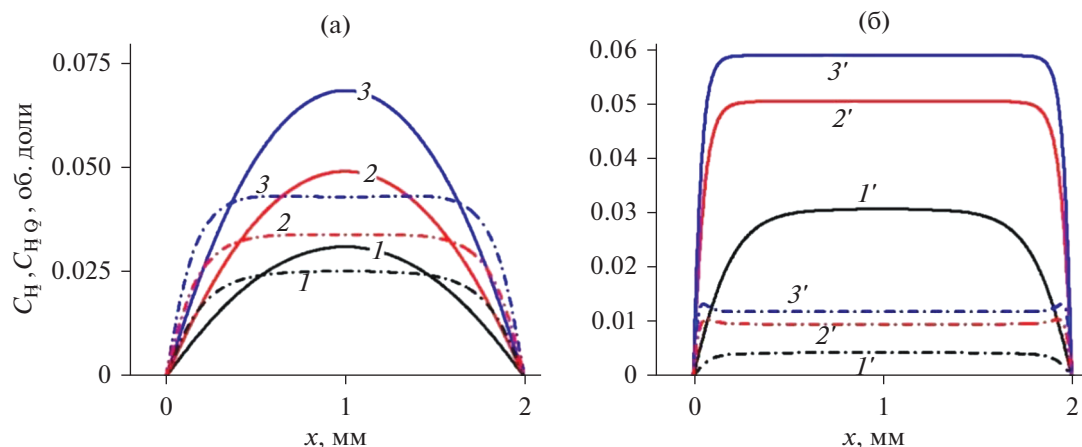


Рис. 8. Стационарные концентрации молекулы водорода (сплошные линии) и пероксида водорода (пунктирные линии).

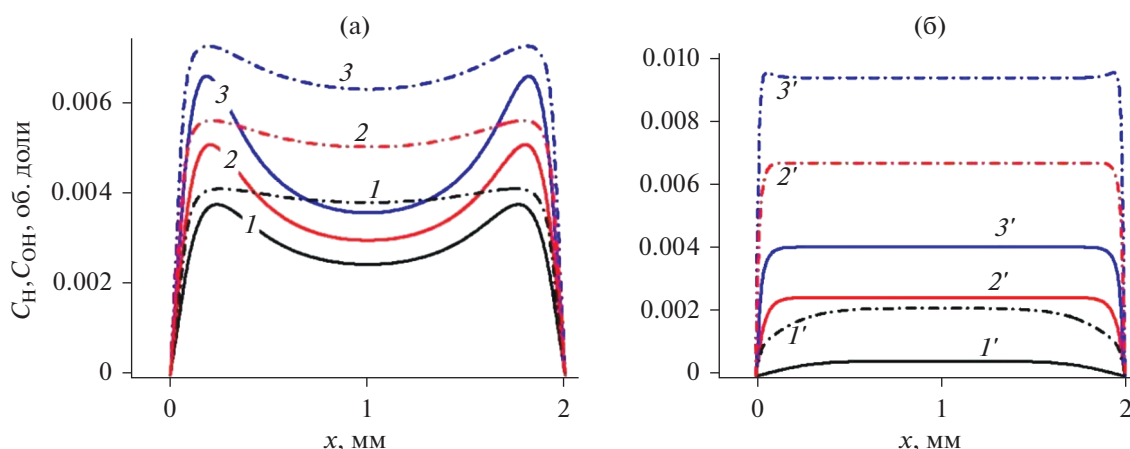


Рис. 9. Стационарные концентрации атома водорода (сплошные линии) и гидроксильного радикала (пунктирные линии).

- Учет связи СВЧ поля с концентрацией электронов приводит к уменьшению напряженности СВЧ поля в объеме плазмы (параметр E/N составляет 200–300 Тд) по сравнению с напряженностью поля на антенне. Это приводит к тому, что переход плазмы в режим с преобладанием концентрации электронов над концентрацией отрицательных ионов (электроположительная плазма), наблюдаемый без учета влияния плазмы на поле при больших E/N , не происходит.

- Средняя по объему степень диссоциации в СВЧ разряде не превышает 20%, что связано с уменьшением величины приведенного СВЧ поля в объеме плазмы из-за его самосогласованной связи с концентрацией электронов

- Расчеты показывают, что основным положительным ионом является ион $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$, а основной отрицательный ион – ион OH^- .

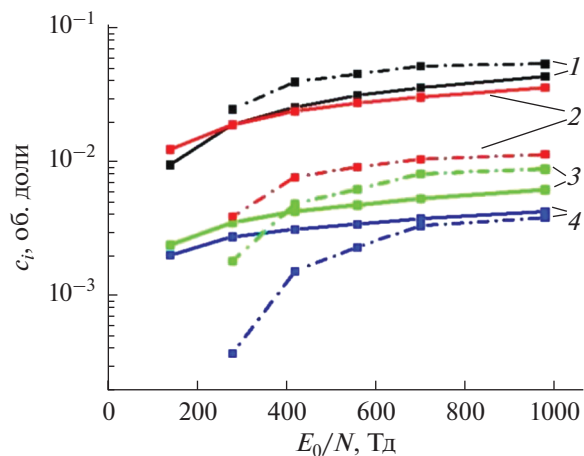


Рис. 10. Зависимость средних по объему реактора концентраций продуктов разложения водяного пара для $p = 30$ Торр, $T = 500$ К (сплошные кривые) и $p = 1$ атм., $T = 2000$ К (пунктирные кривые).

- Во всех исследованных режимах концентрация электронов всегда много меньше, чем ионов OH^- .
- При $p = 30$ Торр наблюдается резонансное увеличение СВЧ поля вблизи границы разряда.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственной программы ИНХС РАН при частичной поддержке гранта РФФИ № 21-52-53012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bruggeman P.J., Leys C.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 053001.
2. *Samukawa S., Hori M., Rauf S. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. V. 45. P. 253001.
3. *Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R. et al.* // Plasma Sources Sci. and Technol. 2016. V. 25. P. 053002.
4. *Horikoshi S., Serpone N.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 47196.
5. *Adamovich I., Baalrud S.D., Bogaerts A. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 323001.
6. *Lebedev Yu.A.* // Plasma Phys. Rep. 2017. V. 43. P. 676.
7. *Vanraes P.A., Bogaerts A.* // Appl. Phys. Rev. 2018. V. 5. P. 031103.
8. *Lebedev Yu.A.* // High Temp. 2018. V. 56. P. 811.
9. *Malik M.A., Ghaffar A., Malik S.A.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2001. V. 10. P. 82.
10. *Rybkin V.V., Shutov D.A.* // Plasma Phys. Reports. 2017. V. 43. P. 1089
11. *Foster J.* // Phys. Plasmas. 2017. V. 24. P. 055501.
12. *Rezaei F., Vanraes P., Nikiforov A. et al.* // Materials. 2019. V. 12. P. 2751.
13. *Aoki H., Kitano K., Hamaguchi S.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2008. V. 17. P. 025006.
14. *Hattori Y., Mukasa S., Nomura S. et al.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 063305.
15. *Hattori Y., Mukasa S., Toyota H. et al.* // Surface & Coatings Technology. 2012. V. 206. P. 2140.
16. *Horikoshi S., Sawada S., S. Sato S. et al.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2019. V. 39. P. 51.
17. *Ishijima T., Hotta H., Sugai H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 121501.
18. *Ishijima T., Sugiura H., Saito I R. et al.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2010. V. 19. P. 015010.
19. *Maehara T., Honda S., Inokuchi C. et al.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. V. 20. P. 034016.
20. *Sato S., Mori K., Ariyada O et al.* // Surface & Coatings Technology. 2011. V. 206. P. 955–958.
21. *Xiao-Tong Zhao, Xiao-Mei Zhu, Zhi-Yu Yan et al.* // IEEE Trans Plasma Sci. 2016. V. 44. № 8.
22. *Nomura S., Toyota H., Mukasa S et al.* // Applied Physics Express. 2008. V. 1. P. 046002.
23. *Helena Oi Lun LI, Jun KANG, Kuniko URASHIMA et al.* // J. Inst. Electrostat. Jpn. 2013. V. 37. P. 22.
24. *Hattori Y., Mukasa S., Toyota H. et al.* // Current Applied Physics. 2013. V. 13. P. 1050e1054.
25. *Wei Tian, Kunhide Tachibana, Mark J Kushner* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014 V. 47. P. 055202.
26. *Takeuchi N., Ishii Y., Yasuoka K.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2012. V. 21. P. 015006 .
27. *Tong L.* Simulation of the Plasma Generated in a Gas Bubble. Excerpt from the Proceedings of the 2013 COMSOL Conference in Boston. <https://www.comsol.ru/paper/simulation-of-the-plasma-generated-in-a-gas-bubble-15649>
28. *Avtaeva S., General A., Kel'man V.* // J. Phys. D: Applied Physics 2010. V. 43. P. 315201.
29. *Rehman F., Lozano-Parada J.H., Zimmerman W.B.* // Int. J. Hydr. Energy. 2012. V. 37. P. 17678.
30. *Sieck L.W., Heron J.T., Green D.S.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2000. V. 20. P. 235.
31. *Van Gaens W., Bogaerts A.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 2013. V. 46.
32. *Смирнов Б.М.* Комплексные ионы. М.: Наука, 1983. 150 с.
33. <https://www.kinetics.nist.gov>
34. *Hirschfelder J.O., Curtiss Ch.F., Bird R.B.* Molecular theory of gases and liquids. Wiley. N.Y., 1954.
35. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 591 с.
36. *Hagelaar G., Pitchford L.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. P. 722.
37. *Itikawa Y., Mason N.* // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 1. P. 1.
38. *COMSOL Multiphysics.* <https://comsol.com/chemical-reactionengineering>
39. *Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L., Averin K.A.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2016. V. 36. P. 535.

УДК 66.088 537.523.9

ОКИСЛЕНИЕ АЗОТА В МИКРОВОЛНОВЫХ РАЗРЯДАХ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2021 г. А. И. Бабарицкий^а, М. Б. Бибииков^а, С. А. Дёмкин^а, А. С. Московский^а,
Р. В. Смирнов^{а, *}, Ф. Н. Чебаньков^а

^аНИИЦ “Курчатовский институт”, пл. Курчатова, д. 1, Москва, 123182 Россия

*E-mail: smirnov_rv@nrcki.ru

Поступила в редакцию 11.05.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

В работе представлены результаты экспериментального исследования окисления азота воздуха в стационарном и импульсном микроволновых разрядах атмосферного давления. На основе расчета термодинамических и кинетических характеристик процесса проведен анализ его энергетической эффективности в используемых разрядах. Продемонстрирована возможность получения NO с низким содержанием NO₂ для медицинских применений.

Ключевые слова: связывание азота, окисление азота, монооксид азота, микроволновый разряд

DOI: 10.31857/S0023119321060024

ВВЕДЕНИЕ

Окисление азота продолжает привлекать внимание исследователей как один из перспективных путей использования практически неисчерпаемого запаса этого элемента в атмосфере. Реакция окисления азота протекает согласно следующему уравнению:



В равновесных условиях заметный выход NO наблюдается лишь при температурах в несколько тысяч градусов (см. ниже). Если продукт охладить достаточно быстро, то обратная к (1) реакция не протекает. При нормальных условиях NO окисляется до NO₂. Путем поглощения NO₂ водой может быть получена азотная кислота. В начале XX в. перспективы скорого истощения залежей натриевой и калиевой селитры стимулировали поиск альтернативных способов получения азотных удобрений. Был разработан и внедрен промышленный процесс окисления азота в дуговом разряде (Биркеланд–Эйде, 1903). К концу 1920 годов каталитический процесс синтеза аммиака (Габер–Бош, 1913), как экономически более эффективный, вытеснил плазменный способ. За прошедшее столетие были проведены многочисленные исследования с целью улучшения характеристик плазменного процесса. В работах [1, 2] представлен обзор результатов этих исследований. В настоящее время в крупнотоннажном производстве плазменный процесс по-прежнему не может конкурировать с процессом Габера–Боша

из-за высоких энергозатрат и относительно низкого выхода продукта.

Другое активно развивающееся направление связано с использованием монооксида азота в медицине [3] для терапии легочных заболеваний и стерилизации ран. Как показано в обзоре [3], практически удобно и экономически целесообразно синтезировать NO на месте из воздуха с помощью плазменного процесса. Основной задачей при этом является обеспечение полного отсутствия во вдыхаемых смесях токсичных соединений NO₂ и озона. Для этого необходимо, во-первых, обеспечить малую величину отношения [NO₂]/[NO] на выходе плазменного процесса, и, во-вторых, устранить NO₂ с помощью его каталитического разложения и селективной адсорбции. Дополнительным требованием к плазменному процессу является отсутствие загрязнения продуктов частицами металла из-за дуговой и искровой эрозии электродов или катодного распыления. В данном применении ввиду малых требуемых количеств NO проблема энергозатрат не стоит столь остро.

В работе использованы микроволновые разряды атмосферного давления. Особенностью данных разрядов является независимость объемно-плазменного процесса от процессов на электродах. Это обеспечивает отсутствие загрязнений в продуктах и высокий ресурс плазмотрона. Работа при атмосферном давлении существенно упрощает требования к оборудованию.

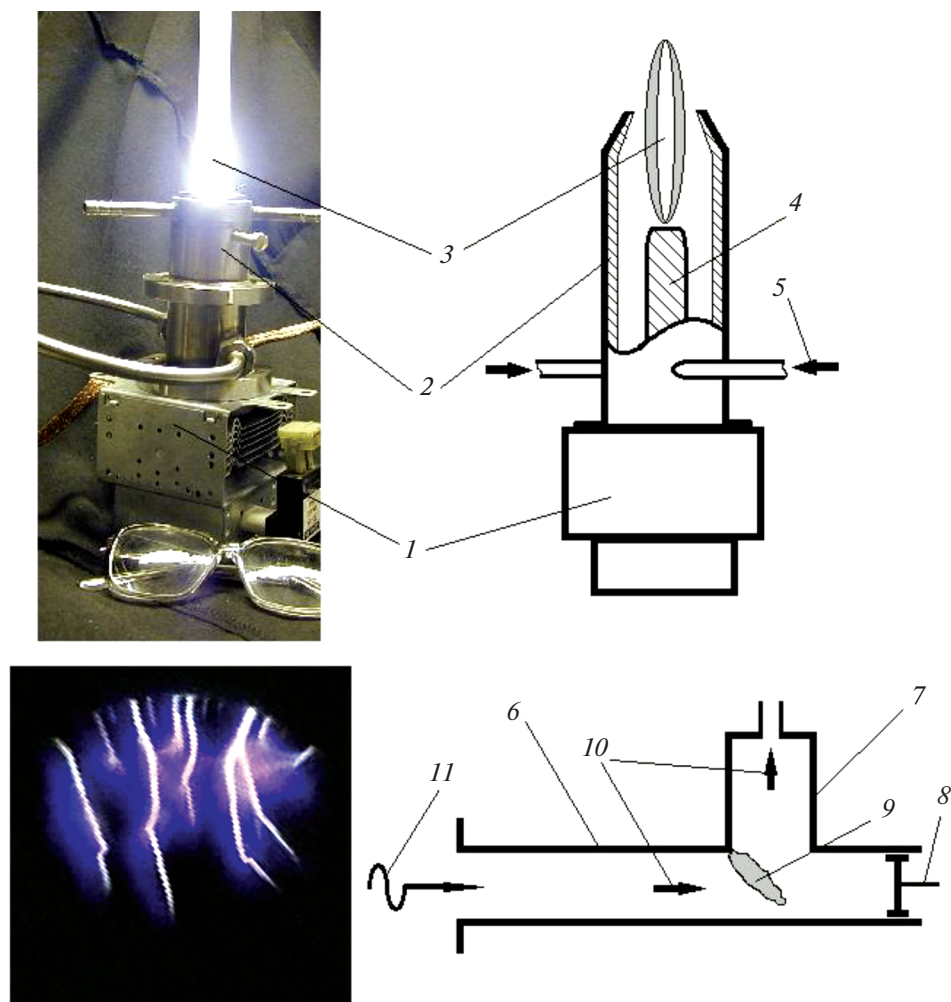


Рис. 1. Внешний вид разряда и схема стационарного (вверху) и импульсного (внизу) микроволновых плазмотронов. 1 – магнетрон от микроволновой печи; 2 – стационарный плазмотрон; 3 – плазмод разряда; 4 – центральный электрод; 5 – ввод газа с закруткой; 6 – прямоугольный волновод; 7 – цилиндрический участок; 8 – волноводный поршень; 9 – плазма импульсного разряда; 10 – поток воздуха; 11 – ввод СВЧ-излучения.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК

На рис. 1 представлена фотография (слева вверху) стационарного плазмотрона типа “микроволновая свеча”, фотография импульсно-периодического разряда (слева внизу) и схемы, описывающие конфигурацию исследуемых микроволновых разрядов. Для создания стационарного разряда использовали магнетрон 1 (1 кВт, 2,45 ГГц) от бытовой микроволновой печи. Стационарный плазмотрон 2 представляет собой коаксиальную линию, непосредственно продолжающую коаксиальный выход магнетрона. Плазмод разряда 3 формируется в газодинамической тени от центрального электрода 4. Поток воздуха 5 поступает в плазмотрон с тангенциальной закруткой, обеспечивающей осевую стабилизацию разряда.

Импульсно-периодический разряд осуществляли в волноводном тракте 6 сечением 10×23 мм. Цилиндрический участок 7 с внутренним диаметром 17 мм, впаянный в волновод 6, и волноводный поршень 8 образовывали локальное усиление электрического поля и возникновение разряда в области 9. Поток воздуха 10 пропускали через волновод. Разряд возникал под действием импульсного СВЧ-излучения 11. В качестве источника излучения использовали магнетрон МИ-146-1 (частота излучения 9 ГГц, импульсная мощность до 150 кВт, длительностью импульса 1 мкс, частота повторения импульсов 1 кГц), нагруженный на волноводную линию, оснащенную ферритовым циркулятором, который направлял отраженную мощность в согласованную водяную нагрузку. В каждом импульсе разряд образует несколько тонких плазменных каналов, как показано на рис. 1 слева внизу (размер фотографии 18×18 мм).

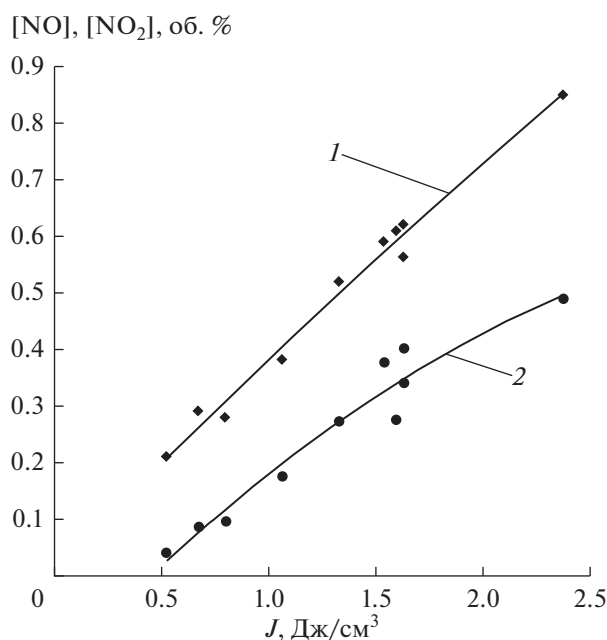


Рис. 2. Зависимость содержания NO и NO₂ на выходе стационарного микроволнового плазматрона от величины удельного энерговклада. 1 – NO; 2 – NO₂.

Эксперименты проводили следующим образом. Подавали требуемый расход воздуха от компрессора, инициировали разряд, устанавливали заданный режим мощности, генерируемой магнетроном. В импульсном разряде с помощью волноводного поршня осуществляли настройку максимального поглощения разрядом СВЧ-излучения (~90%). На выходе продукты охлаждали и измеряли содержание оксидов азота с помощью газоанализаторов “Кедр-1А” (0–1 об.% NO) и “Tantek-Клен-1-NO_x”.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 2 представлена зависимость концентрации NO (кривая 1) и NO₂ (кривая 2) от удельного энерговклада разряда для стационарного микроволнового разряда. Удельный энерговклад определяли как отношение мощности, поглощенной разрядом, к расходу воздуха: $J = W_{\text{разр}}/Q_{\text{возд}}$. Мощность разряда варьировали в диапазоне 400–800 Вт, расход воздуха – в диапазоне 0.3–1 л/с. На рис. 3 представлены аналогичные зависимости для импульсно-периодического разряда. Средняя мощность разряда составляла 40–60 Вт, расход воздуха устанавливали от 7 до 45 см³/с. Из рис. 2 и 3 видно, что при уменьшении значения удельного энерговклада концентрация NO снижается приблизительно пропорционально удельному энерговкладу. Содержание NO₂ с уменьшением удельного энерговклада падает более резко, так что от-

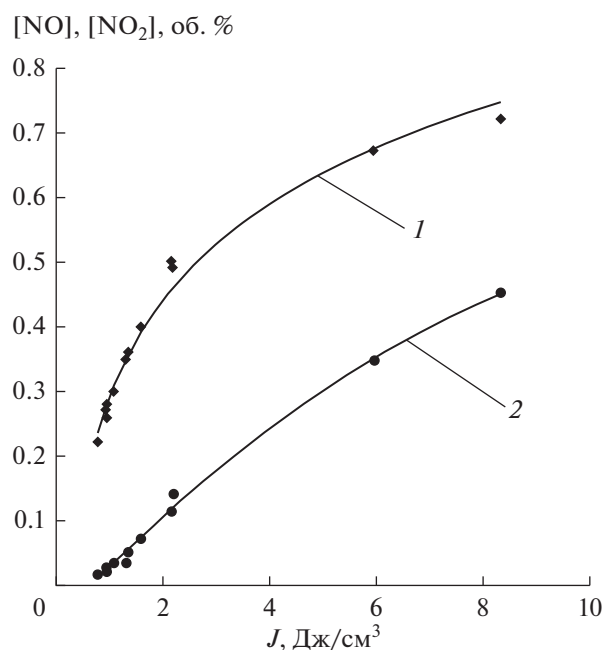


Рис. 3. Зависимость содержания NO и NO₂ на выходе импульсного микроволнового плазматрона от величины удельного энерговклада. 1 – NO; 2 – NO₂.

ношение NO к NO₂ увеличивается. Это объясняется тем, что в разряде нарабатывается преимущественно NO, а основное количество NO₂ образуется за счет окисления NO в охлажденных продуктах.

На основе полученных данных были построены зависимости энергозатрат на связывание азота от удельного энерговклада (рис. 4). Энергозатраты ϵ определяли как отношение мощности разряда $W_{\text{разр}}$ к массовому расходу азота Q_{mN} , связанного в NO и NO₂: $\epsilon = W_{\text{разр}}/Q_{mN}$. Как видно из рис. 4, для стационарного разряда (кривая 1) энергозатраты снижаются с ростом удельного энерговклада и в минимуме составляют 0.27–0.3 ГДж/кгN. Для импульсного разряда (кривая 2) энергозатраты составляют около 0.5 ГДж/кгN, незначительно снижаясь при уменьшении удельного энерговклада.

Если сравнить полученные величины энергозатрат с энтальпией эндотермической реакции (1) $\epsilon_0 = 6.45$ МДж/кгN видно, что данная величина примерно в 42 раза меньше, чем приведенное выше полученное минимальное значение для стационарного микроволнового разряда. Для сравнения также укажем, что согласно [1] для промышленного процесса синтеза аммиака Габера–Боша энергозатраты составляют $\epsilon_{\text{ГБ}} = 33–36$ МДж/кгN.

Минимальное относительное содержание диоксида азота в исследованных режимах составляет $[NO_2]/[NO] = 0.18$ для стационарного разряда и

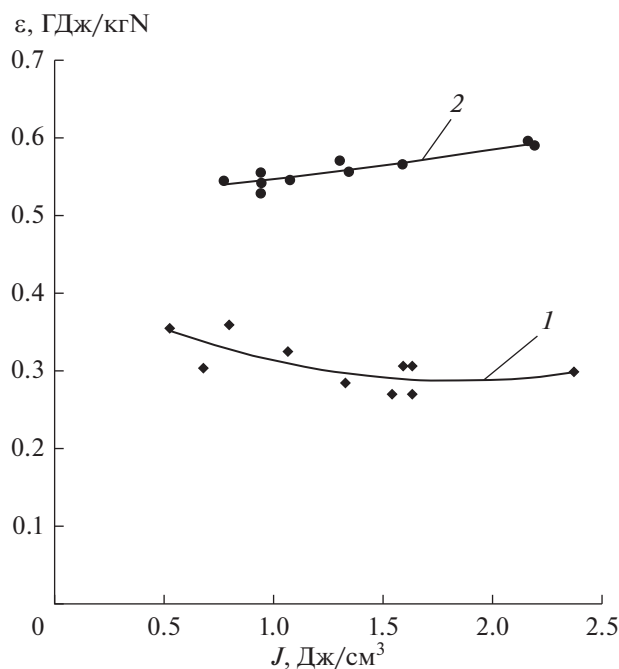


Рис. 4. Зависимость энергозатрат на связывание азота от величины удельного энерговклада. 1 – для стационарного разряда; 2 – для импульсного разряда.

$[\text{NO}_2]/[\text{NO}] = 0.07$ для импульсно-периодического. Содержание озона в продуктах не измеряли, так как в обзоре [3] показано, что в разрядных системах с высокой температурой газа озон практически не образуется, а в сильно неравновесных разрядах из-за образования озона и быстрого окисления им NO до NO_2 диоксид азота становится основным продуктом.

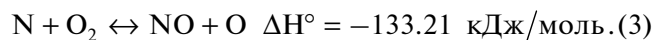
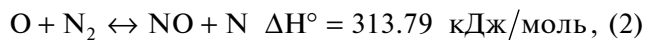
РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА

Для оценки эффективности исследованных плазменных систем был проведен расчет термодинамических и кинетических характеристик равновесного процесса окисления азота при высоких температурах с помощью пакета Chemical Workbench [4]. Температура газа в плазме стационарного микроволнового разряда атмосферного давления в воздухе достигает 4000–5000 К [5], однако в саму плазменную область попадает небольшая часть потока. Основная его часть нагревается, обтекая область плазмы. Нагрев воздуха и его охлаждение протекают относительно медленно с характерными временами 10^{-2} – 10^{-1} с. В импульсно-периодическом разряде микросекундной длительности согласно расчетам [6] газ успевает нагреться до 4000–4500 К, причем нагрев газа в тонких каналах опережает их газодинамическое расширение и порождает ударную волну. Представляет инте-

рес возможность реализации механизма быстрой закалки NO при резком расширении горячего плазменного канала и падении плотности газа. Такой механизм обсуждается в работе [7] для молнии и длинных искр. Однако авторами сделан вывод, что режим быстрой закалки в этих разрядах не реализуется, горячий канал охлаждается относительно медленно за время около 2.5 мс. Для данных разрядов в [7] приведено характерное значение энергозатрат 0.48–0.54 ГДж/кгN.

В описанных ниже расчетах предполагалось, что процесс окисления в стационарном разряде протекает при постоянном давлении, а в импульсно-периодическом – при постоянном объеме. Результаты расчета представлены на рис. 5. Объемное содержание NO (кривые 1 и 2) в продуктах, энергозатраты на связывание азота (кривые 3 и 4) и характерное время реакции (кривые 5 и 6) представлены как зависимость от температуры для расчета нагрева воздуха при постоянном давлении (кривые 1, 3 и 5) и постоянном объеме (кривые 2, 4 и 6). Величины тепловых эффектов соответствуют исходному состоянию воздуха при 1 атм и 0°C. В диапазоне температур от 2000 до 5000 К расчетное содержание NO_2 в рассматриваемом диапазоне не превышало 10^{-2} об. %. В расчете предполагалось, что имеют место мгновенная закалка состава и рекомбинация атомов азота и кислорода обратно в исходные реагенты. Величину энергозатрат ϵ от температуры (кривые 3 и 4) определяли как отношение величины энергии, необходимой для нагрева реагентов до заданной температуры, к массе азота в получаемом NO. Из рис. 1 видно, что содержание NO в максимуме при 3500 К достигает 5.4 об. % при постоянном давлении (кривая 1). Нагрев при постоянном объеме сопровождается ростом давления и подавлением диссоциации молекул. В максимуме (кривая 2) при 4300 К расчетный выход NO достигает 8.3 об. %. Удельные энергозатраты в минимуме составляют $\epsilon_p = 0.19$ ГДж/кгN при 3100 К (кривая 3) для процесса при постоянном давлении и $\epsilon_v = 0.11$ ГДж/кгN при 3500 К (кривая 4) при постоянном объеме. Полученные величины во много раз превышают тепловой эффект ϵ_0 реакции (1) из-за относительно малого выхода NO и необходимости нагрева реагентов до высоких температур.

Кинетические характеристики процесса рассчитывали на основе термического цепного механизма Зельдовича [8]. Данный механизм описывают следующие уравнения:



Общее выражение для констант скорости:

$$k = A(T/298)^n e^{-E_a/RT}. \quad (4)$$

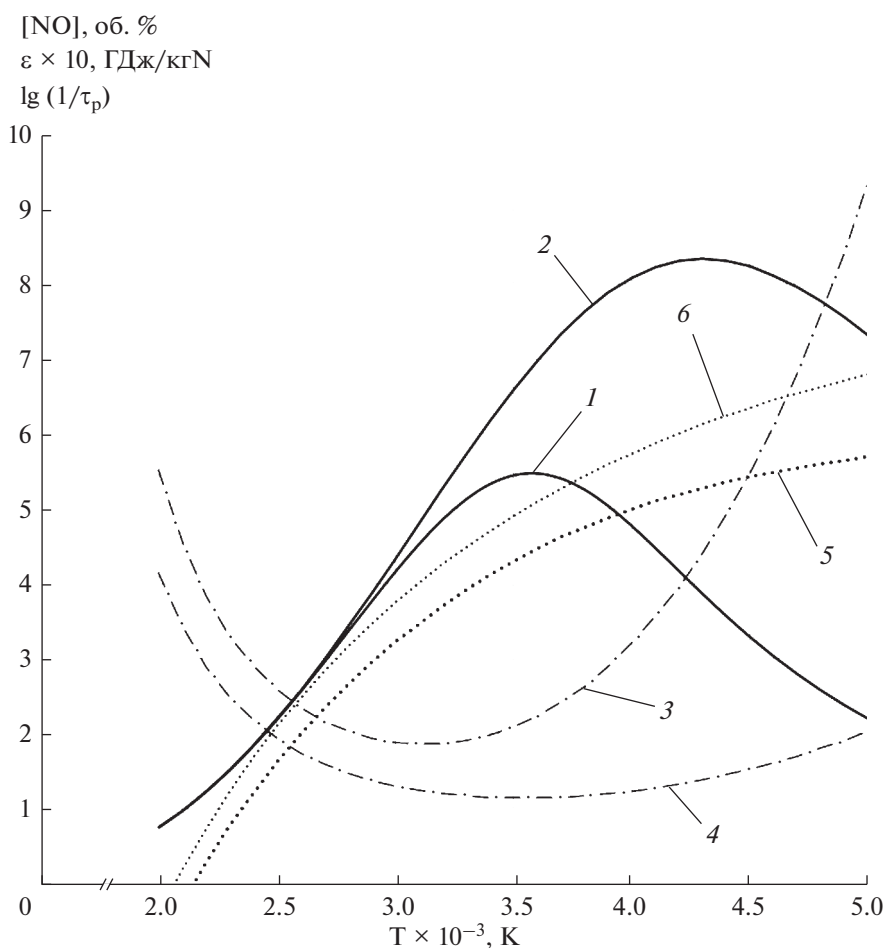


Рис. 5. Расчетные зависимости объемного содержания NO в продуктах, энергозатрат на связывание азота и времени реакции от температуры. 1, 3, 5 – соответственно, концентрация NO, энергозатраты и время реакции при постоянном давлении 1 атм; 2, 4, 6 – те же величины при постоянном объеме.

Для прямых и обратных реакции (2) и (3) в табл. 1 представлены значения A , n и E_a по данным [9]. Расчет кинетики окисления азота был проведен в предположении постоянства равновесной концентрации атомарного кислорода, определяемой быстрой диссоциацией молекул O_2 . За характерное время реакции τ_p было принято время, необходимое для достижения концентрацией NO 90% от ее равновесного значения. Результаты расчета зависимости времени реакции представлены на

Таблица 1. Численные значения параметров в выражении (4) для констант скорости реакций (2) и (3)

| Реакция | A , см ³ /с | n | E_a , кДж/моль |
|---------------|--------------------------|-----|------------------|
| (2), прямая | 3.01×10^{-10} | 0 | 318 |
| (2), обратная | 7.11×10^{-11} | 0 | 6.57 |
| (3), прямая | 4.47×10^{-12} | 1 | 27.19 |
| (3), обратная | 1.88×10^{-12} | 1 | 160 |

рис. 5 (кривые 5 и 6). Время реакции представлено в логарифмическом масштабе, так что значениям 0, 3 и 6 по вертикальной оси соответствуют времена реакции, равные секунде, миллисекунде и микросекунде соответственно. Процесс при постоянном объеме (кривая 6) в максимуме кривой 2 при 4300 К протекает за 0.7 мкс, т.е. за время порядка длительности импульса.

ВЫВОДЫ

Сравнение результатов эксперимента и расчета показывает, что при проведении процесса в стационарном плазмотроне величина энергозатрат 0.27 ГДж/кгN приблизительно соответствует расчетному режиму при $T = 2500$ К при постоянном давлении (кривая 3 на рис. 5) и характерном времени процесса $\sim 5 \times 10^{-2}$ с. Возможно снижение энергозатрат примерно на 40% за счет повышения среднemasсовой температуры до 3200 К, что приведет к уменьшению времени реакции на два порядка и потребует организации быстрой закалки продук-

та. Для импульсного разряда из сравнения фактических (0.53 ГДж/кгN) и теоретически минимально достижимых (0.11 ГДж/кгN) величин энергозатрат видно, что режим быстрого разогрева газа в плазменных каналах с последующей быстрой газодинамической закалкой на практике не реализуется. Величина энергозатрат совпадает с приведенной выше величиной для искровых разрядов [7]. По-видимому, механизм [7] образования NO при достаточно медленном охлаждении канала искры применим и к микросекундному импульсно-периодическому разряду атмосферного давления.

В режиме малых величин удельного энергозатрата импульсный разряд обеспечивает низкое относительное содержание NO₂ на выходе и может быть применен в качестве источника NO для медицинских целей.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке НИЦ “Курчатовский институт” (Приказ № 2073 от 09.10.2020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Patila B.S., Wanga Q., Hessela V., Lang J.* // *Catalysis Today*. 2015. V. 256. P. 49.
2. *Pei X., Gidon D., Yang Y.-J., Xiong Z., Graves D.B.* // *Chemical Engineering J.* 2019. V. 362. P. 217.
3. *Malik M.A.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2016. V. 36. P. 737.
4. *Deminsky M., Chorkov V., Belov G., Cheshigin I., Knizhnik A., Shulakova E., Potapkin B.* // *Computational Materials Science*. 2003. V. 28. № 2. P. 169.
5. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987.
6. *Naidis G.V., Babaeva N., Bityurin V.A.* Dynamics of air heating in pulsed microwave discharges. The 3rd Workshop On Magneto-Plasma Aerodynamics In Aerospace. 2001, IVTAN, Moscow, Russia. P. 146.
7. *Stark M.S., Anastasi C., Harrison J.T.H.* // *J. Geophysical Research*. 1996. V. 101. № 3. P. 6963.
8. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
9. *Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J.A., Murrells T., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1994. V. 23. P. 847.

УДК 537.525

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА УГЛЕРОДА В СВЧ-РАЗРЯДЕ В СМЕСИ ГАЗОВ АРГОН–ЭТАНОЛ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2021 г. О. Г. Напалков^а, А. И. Сайфутдинов^{а, *}, А. А. Сайфутдинова^а, Б. А. Тимеркаев^а

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

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

Поступила в редакцию 18.05.2021 г.

После доработки 05.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

В работе сформулирована самосогласованная модель, описывающая сверхвысокочастотный (СВЧ) разряд в смеси газов аргон/этанол. На основе сформулированной модели проведены двумерные численные расчеты по исследованию процесса синтеза углерода в неравновесной плазме СВЧ-разряда в смеси газов аргон/этанол при атмосферном давлении для различных значений вкладываемой мощности. Показано формирование чистого углерода и радикалов CH , CH_2 , CH_3 , исследованы их распределения в зависимости от вкладываемой мощности в СВЧ-разряд.

Ключевые слова: Плазмохимический синтез, углерод, радикалы, СВЧ-разряд, неравновесная плазма, атмосферное давление

DOI: 10.31857/S0023119321060103

ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие нанотехнологий в последние 20 лет требует совершенствования методов синтеза наноструктур. Плазменный синтез имеет высокий потенциал по сравнению с традиционными (CVD, метод высокой температуры и высокого давления, жидкофазными и др.) методами получения наночастиц, поскольку он обеспечивает высокую пропускную способность, короткое время роста наноструктуры, оптимизированные свойства материала и низкую стоимость (особенно при переходе к синтезу при атмосферном давлении) [1]. Эти особенности плазменного синтеза во многом обусловлены возможностью поддерживать производство наноструктур с более высоким выходом как в объеме плазмы, так и на ее границах (стенки, ограничивающие плазменный объем; границы открытого разряда: “плазма–газ”) [2]. Более того, получение наноструктур с помощью неравновесной плазмы, в которой частицы плазмы, включая ионы, электроны, возбужденные и нейтральные частицы, а также радикалы, находятся при разных температурах, является особенно привлекательным, поскольку обеспечивается синтез широкого спектра наноматериалов [1–6].

На сегодняшний день в задачах плазменного синтеза применяются различные типы газовых разрядов [7–14]. При этом перспективным является использование индукционных ВЧ-разрядов и СВЧ-разрядов на поверхностной волне, инициируемых в диэлектрических трубках и исклю-

чающих возможное формирование “загрязнения” плазмы частицами в результате эрозии электродов [14, 15].

В последние годы были проведены серии экспериментальных исследований по синтезу наноструктур углерода в СВЧ-разрядах в газах и жидких диэлектриках [11–13, 18, 19]. Экстремальные условия и быстропротекающие процессы синтеза наноструктур делают экспериментальную диагностику затруднительной задачей. Очевидно, что развитие физико-математических моделей и проведение численных расчетов является важным инструментом в понимании и прогнозировании параметров плазмы и условий формирования наноструктур. В связи с вышесказанным, целью представленной работы было проведение численных исследований процесса синтеза углерода в СВЧ-разряде в смеси газов аргон–этанол при атмосферном давлении.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Для описания неравновесной плазмы СВЧ-разряда была сформулирована расширенная гидродинамическая модель плазмы, которая включала уравнение неразрывности для заряженных и возбужденных частиц, уравнение баланса плотности энергии электронов и уравнение Пуассона для описания самосогласованного электрического поля в плазме:

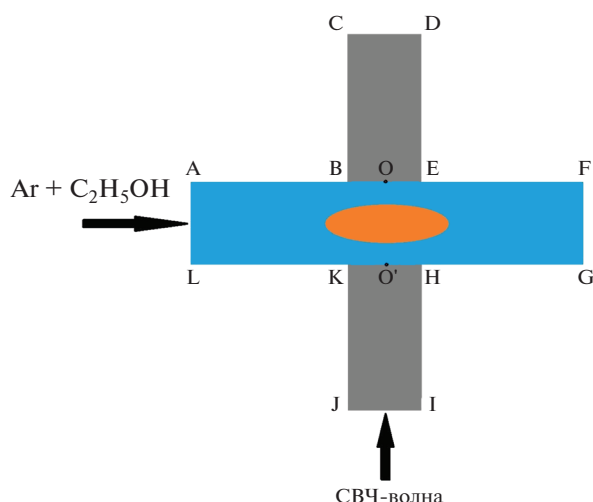


Рис. 1. Геометрия расчетной области.

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_k \nabla n_k + z_k \mu_k \mathbf{E}_s n_k) = S_k, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_e \nabla n_e + \mu_e \mathbf{E}_s n_e) = Q_{rh} - Q_{el} - Q_{in}, \quad (2)$$

$$\Delta \varphi = -\frac{q_e}{\epsilon_0} \left(\sum_{k=1}^N z_k n_k - n_e \right), \quad \mathbf{E}_s = -\nabla \varphi, \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_k C_{vk} n_k T \right) + \nabla \cdot \left(-\lambda \nabla T + \sum_k C_{vk} \Gamma_k T \right) = Q_{i,Joule} + Q_{el}. \quad (4)$$

Здесь правая часть уравнения (1) описывает источники и стоки частиц сорта k вследствие элементарных процессов (плазмохимических реакции); \mathbf{E}_s – напряженность электрического поля, распределение которого определяется из связи с потенциалом φ , q_e – заряд электрона и ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, z_k – заряд частицы сорта k . Плотность энергии электронов определяется как $n_e = n_e \bar{\epsilon}$, где n_e – концентрация электронов, $\bar{\epsilon}$ – средняя энергия всего ансамбля электронов. Под температурой электронов $T_e = 2/3 \bar{\epsilon}$ понимается величина равная $2/3$ средней энергии всего ансамбля $\bar{\epsilon}$. D_k – коэффициенты диффузии заряженных (электронов и ионов) возбужденных и нейтральных частиц, μ_e, μ_i – подвижности заряженных частиц в электрическом поле, μ_e – “энергетическая” подвижность, D_e – коэффициент энергетической диффузии электронов.

Первое слагаемое в правой части (2) Q_{rh} описывает мощность, передаваемую от электромагнитного поля электронам. Второе слагаемое в правой части (2) Q_{el} описывает энергообмен при упругих соударениях электронов с нейтральными частицами

газа. Третье слагаемое в правой части (2) описывает изменение энергии вследствие неупругих столкновений электронов и тяжелых частиц плазмы.

Поскольку микроволновое электромагнитное поле осциллирует быстрее, чем изменяются параметры плазмы, то для описания СВЧ поля используется уравнение Гельмгольца:

$$\nabla \times (\mu_r^{-1} \nabla \times \mathbf{E}) - (\omega^2 \epsilon_r - i\omega \sigma) \mathbf{E} = 0. \quad (5)$$

Здесь \mathbf{E} – напряженность внешнего СВЧ-поля, изменяющегося во времени с частотой $f = \omega/(2\pi)$; σ – электрическая проводимость, которая определяется следующим образом

$$\sigma = \frac{q_e^2 n_e}{m_e (v_{el} + i\omega)}, \quad (6)$$

где v_{el} – частота упругих столкновений электронов с нейтральными частицами; μ_r – магнитная проницаемость среды; ϵ_r – диэлектрическая проницаемость среды; q_e, m_e – заряд и масса электрона соответственно.

Для области, в которой СВЧ-излучение распространяется в волноводе, относительная диэлектрическая проницаемость и плотность тока равны единице и нулю соответственно. Для области, в которой формируется разряд, относительная диэлектрическая проницаемость равна единице, а плотность тока плазмы \mathbf{J} можно выразить следующим образом:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}. \quad (7)$$

Решение уравнение (3) с соответствующими граничными условиями позволяет рассчитать Q_{rh}

$$Q_{rh} = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}^*). \quad (8)$$

В (8) Re обозначает действительную часть соответствующего выражения, а \mathbf{E}^* является комплексным сопряжением \mathbf{E} . Подробное описание модели и граничные условия на открытых и закрытых границах можно найти в работах [16, 17].

Сформулированные уравнения решались для двумерной геометрии. Расчетная область представлена на рис. 1. Уравнение Гельмгольца решалось во всей рассматриваемой области, а уравнения расширенной гидродинамической модели плазмы в области AFGL.

Плазмохимическая модель элементарных процессов в СВЧ-разряде в смеси газов $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ представлена в табл. 1. При разложении этанола в аргоновой плазме происходит огромное количество реакций. Так, например, в работе [18] представлено несколько сотен реакций. Однако как было показано в [18], за формирование чистого углерода и последующего синтеза наноструктур

Таблица 1. Набор плазмохимических реакций, учитываемый в модели

| № | Реакция | Константа реакции, m^3/s , or m^6/s , 1/s | Ссылка |
|----|--|---|--------|
| 1 | $e + \text{Ar} \rightarrow e + \text{Ar}$ | Расчет из ФРЭЭ | [20] |
| 2 | $e + \text{Ar} \leftrightarrow e + \text{Ar}^m$ | Расчет из ФРЭЭ | [20] |
| 3 | $e + \text{Ar} \rightarrow e + \text{Ar}^+$ | Расчет из ФРЭЭ | [20] |
| 4 | $e + \text{Ar}^m \rightarrow e + \text{Ar}^+$ | Расчет из ФРЭЭ | [20] |
| 5 | $e + \text{Ar}_2^* \rightarrow e + e + \text{Ar}_2^+$ | Расчет из ФРЭЭ | [20] |
| 6 | $e + \text{Ar}_2^* \rightarrow e + \text{Ar} + \text{Ar}$ | Расчет из ФРЭЭ | [20] |
| 7 | $e + \text{Ar}_2^+ \rightarrow \text{Ar}^* + \text{Ar}$ | Расчет из ФРЭЭ | [20] |
| 8 | $e + \text{Ar}_2^+ \rightarrow e + \text{Ar}^+ + \text{Ar}$ | $1.11 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{-2.94 + 3(T[\text{eV}] - 0.026)}{T_e}\right)$ | [21] |
| 9 | $\text{Ar}^* + \text{Ar}^* \rightarrow e + \text{Ar}^+ + \text{Ar}$ | $1.62 \times 10^{-16} (T/300)^{0.5}$ | [21] |
| 10 | $\text{Ar}^* + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$ | 3.0×10^{-21} | [21] |
| 11 | $\text{Ar}_2^* + \text{Ar}_2^* \rightarrow e + \text{Ar}_2^+ + 2\text{Ar}$ | $5 \times 10^{-16} (T/300)^{0.5}$ | [21] |
| 12 | $\text{Ar}^+ + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}_2^+$ | $2.25 \times 10^{-43} (T[\text{K}]/300)^{-0.4}$ | [21] |
| 13 | $\text{Ar}^* + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}_2^*$ | 3.3×10^{-44} | [21] |
| 14 | $\text{Ar} + \text{Ar}_2^+ \rightarrow \text{Ar}^+ + 2\text{Ar}$ | $\frac{5.22 \times 10^{-16}}{T [\text{eV}]} \exp(-1.304/T [\text{eV}])$ | [21] |
| 15 | $\text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar}$ | 3.145×10^5 | [21] |
| 16 | $\text{Ar}_2^* \rightarrow 2\text{Ar}$ | 6×10^7 | [21] |
| 17 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ar} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH} + \text{Ar}$ | $5.94 \times 10^{23} T^{-1.68} \exp(-45895/T)$ | [18] |
| 18 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ar} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} + \text{Ar}$ | $1.25 \times 10^{23} T^{-1.54} \exp(-48331/T)$ | [18] |
| 19 | $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$ | 4.98×10^{-11} | [18] |
| 20 | $\text{CH}_3 + \text{Ar} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{Ar}$ | $1.15 \times 10^{-9} \exp(-41518/T)$ | [18] |
| 21 | $\text{CH}_3 + \text{Ar} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H} + \text{Ar}$ | $3.16 \times 10^{-8} \exp(-46020/T)$ | [18] |
| 22 | $\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$ | $1.88 \times 10^{-17} T^2 \exp(-1510/T)$ | [18] |
| 23 | $\text{CH}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2 + \text{Ar}$ | $2.66 \times 10^{-10} \exp(-32220/T)$ | [18] |
| 24 | $\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$ | $1.31 \times 10^{-10} \exp(81/T)$ | [18] |

ответственны несколько реакций. В связи с этим за основу был взят редуцированный набор, учитывающий наиболее важные плазмохимические реакции с участием этанола: реакции 17–24 в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Численные расчеты были проведены для различных значений мощности, вкладываемой в разряд: 700, 900, 1100 и 1300 Вт с частотой СВЧ

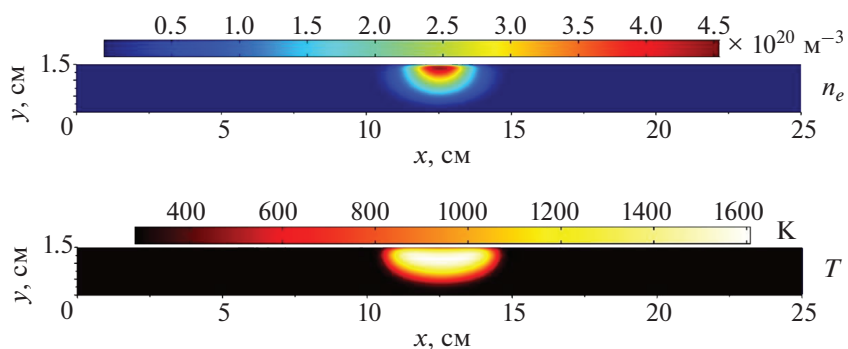


Рис. 2. Пространственные распределения концентрации электронов и температуры газа в СВЧ-разряде при вкладываемой мощности 700 Вт.

электромагнитного поля 2.45 ГГц для смеси газов $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в соотношении 250:0.6.

В результате проведенных численных экспериментов были получены все основные параметры СВЧ-разряда при атмосферном давлении. Так на рис. 2 представлены пространственные распределения концентрации электронов и температуры газа в зоне формирования разряда при вкладываемой мощности в разряд 700 Вт. Видно, что в центре трубки вблизи волновода формируется неравновесная плазма с максимальным значением концентрации электронов $4.5 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$. Температура газа при этом достигает значения 1610 К.

Этанол в неравновесной газоразрядной плазме распадается, в результате чего формируются чистый углерод С и радикалы CH , CH_2 , CH_3 . Их пространственные распределения представлены на рис. 3 и 4 вдоль линии OO' на рис. 1. Видно, что максимальные значения концентраций С, CH , CH_3 наблюдаются на периферии разряда (рис. 3). В частности, у стенок увеличивается концентрация чистого углерода и радикалов CH , CH_3 , при этом температура газа снижается до значений 800 К и ниже (рис. 4). Другими словами, синтезированный углерод и радикалы в плазменной области разряда выносятся на периферию разряда с низкой газовой температурой. Именно

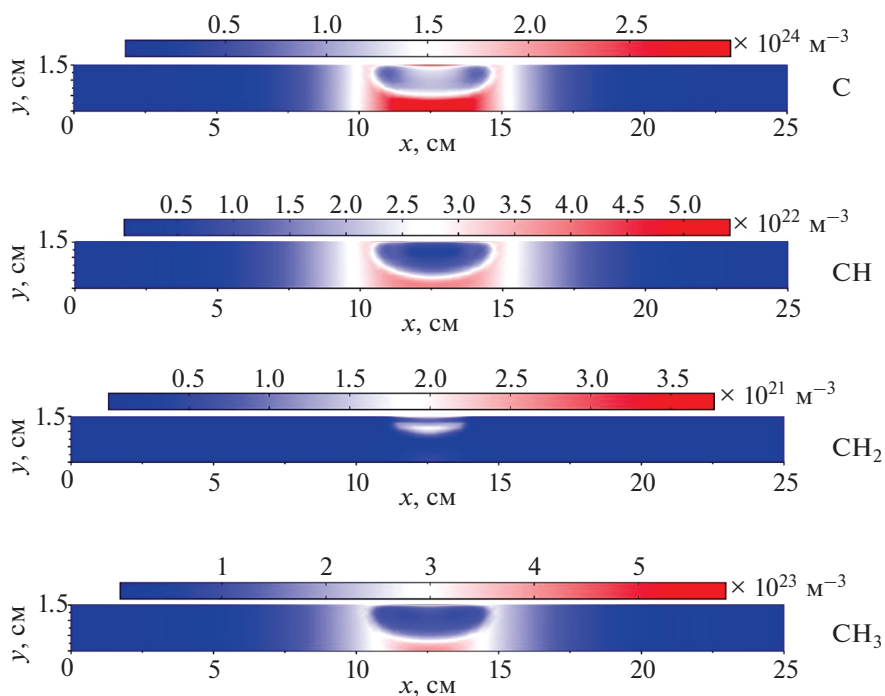


Рис. 3. Пространственные распределения концентрации чистого углерода и радикалов CH , CH_2 , CH_3 в СВЧ-разряде при вкладываемой мощности 700 Вт.

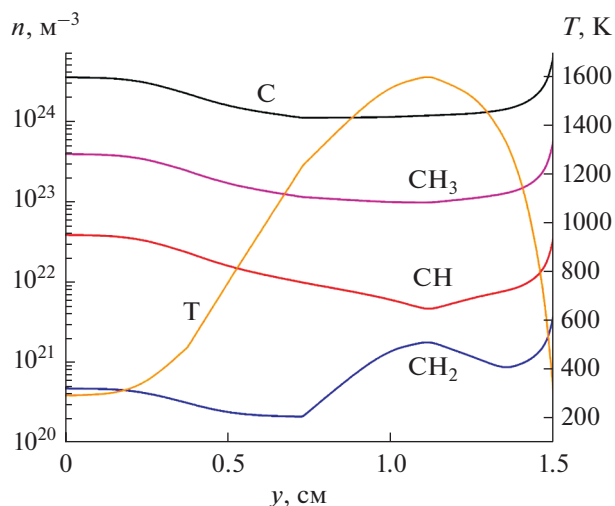


Рис. 4. Распределения концентрации углерода, радикалов и температуры газа вдоль линии OO' на рис. 1.

в этих областях, как было показано в [20], возможно формирование углеродных наноструктур, в частности графена, наноалмазов, нанотрубок.

Аналогичные численные расчеты были проведены для вкладываемых мощностей 900, 1100, 1300 Вт. Так, из рис. 5 видно, что с увеличением мощности вкладываемой в разряд увеличивается концентрация электронов и температура газа в зоне формирования разряда. Концентрация чистого углерода практически не изменяется, концентрация радикалов CH_2 и CH_3 слабо увеличивается, а радикала CH – уменьшается. Такие распределения могут приводить к различным типам наноструктур [18, 19]. Для более детального исследова-

ния необходим учет формирования кластеров $\text{C}-\text{C}$, в зависимости от параметров разряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе сформулирована физико-математическая модель СВЧ-разряда в смеси газов аргон–этанол и проведены численные эксперименты по формированию микроволновой плазмы в диэлектрической трубке при вкладываемой мощности в диапазоне от 0.7 до 1.3 кВт при частоте электромагнитного поля 2.45 ГГц.

Показано, что к моменту времени 0.1 с формируется плазмод с максимальным значением концентрации электронов в диапазоне $4.5 \times 10^{20} - 1.4 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$, при этом температура газа в области формирования разряда достигает 1610–1670 К в зависимости от вкладываемой мощности.

Продемонстрировано формирование чистого углерода и радикалов, причем пространственные распределения показали, что их максимальные значения наблюдаются на периферии разряда, где температура газа снижается до значений 800 К и ниже. Проанализировано формирование чистого углерода и радикалов от вкладываемой мощности в разряд. В зависимости от условий можно ожидать формирование различных типов наноструктур углерода в СВЧ-разряда атмосферного давления.

Сформулированная модель и проведенные численные эксперименты являются важнейшим этапом в понимании формирования основных характеристик плазмы в СВЧ-разряде в смеси газов $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и прогнозировании зарождения и роста наноструктур.

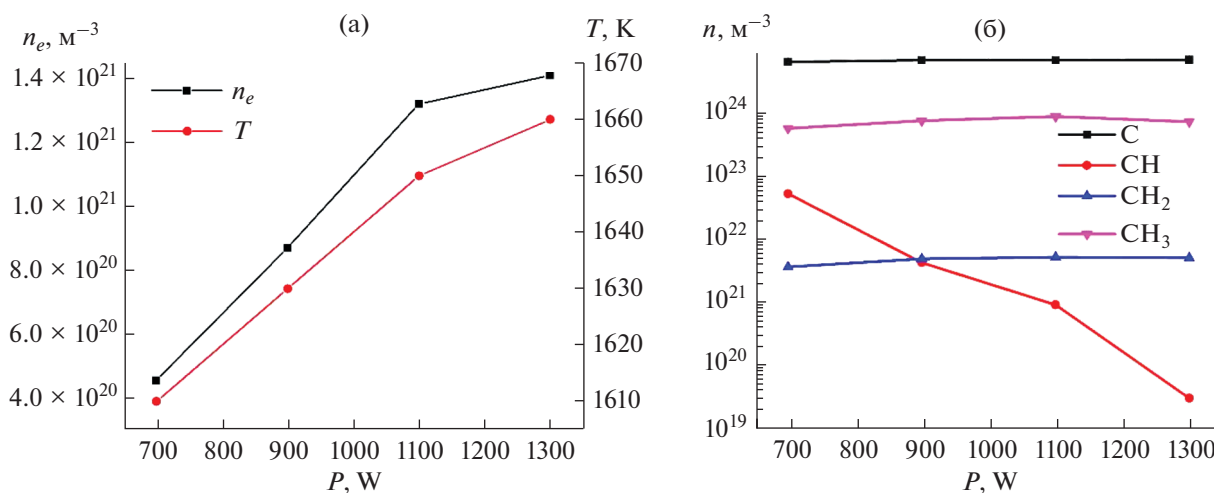


Рис. 5. Распределения (а) концентраций электронов и температуры газа, а также (б) концентрации углерода и радикалов в зависимости от вкладываемой мощности в СВЧ-разряд.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ и РТ, проекты № 18-43-160005 р_а и №19-31-90101, а также СП-239.2021.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Meeyappan M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 174002. P. 1.
2. *Sankaran M.*, ed. "Plasma Processing of Nanomaterial", CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.
3. *Ostrikov K.* "Plasma Nanoscience: Basic Concepts and Applications of Deterministic Nanofabrication". Wiley-VCH Verlag, 2008.
4. *Journet C., Picher M., Jourdain V.* // Nanotechnology. 2012. V. 23. № 142001. P. 1.
5. *Samukawa S., Hori M., Rauf S., Tachibana K., Bruggeman P., Kroesen G., Whitehead J.C., Murphy A.B., Gutso A.F., Starikovskaia S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. V. 45. № 253001. P. 1.
6. *Adamovich, I. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. № 323001. P. 1.
7. *Kumar A., Lin P.A., Xue A., Hao B., Yap Y.Kh., Sankaran R.* // Nature Communications. 2013. V. 4. № 2618. P. 1.
8. *Timerkaev B.A., Kaleeva A.A., Timerkaeva D.B., Saifutdinov A.I.* // High Energy Chemistry. 2019. V. 53. № 5. P. 390.
9. *Chen-Hon Nee, Seong-Ling Yap, Teck-Yong Tou, Huan-Cheng Chang, Seong-Shan Yap* // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 33966. P. 1.
10. *Vekselman V., Raitseis Y., Shneider M.N.* Growth of nanoparticles in dynamic plasma PHYSICAL REVIEW E. 2019. V. 99. № 063205. P. 1.
11. *Lebedev Y.A., Averin K.A., Borisov R.S. et al.* // High Energy Chem. 2018. V. 52. № 324. P. 324.
12. *Averin K.A., Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V.* // High Energy Chem. 2019. V. 53. V. 4. P. 331–335.
13. *Lebedev Yu.A.* // High Temperature. 2018. V. 56. № 5. P. 811.
14. *Залогин Г.Н., Красильников А.В., Рудин Н.Ф., Попов М.Ю., Кульницкий Б.А., Кириченко А.Н.* // Журн. технической физики. 2015. Т. 85. № 5. С. 100.
15. *Chen Z., Xia G., Zou C., Li P., Hu Y., Ye Q., Eliseev S., Stepanova O., Saifutdinov A.I., Kudryavtsev A.A., Liu M.* // J. Applied Physics. 2015. V. 118. P. 023307. P. 1.
16. *Saifutdinov A.I., Kustova E.V.* // J. Applied Physics, 2012. V. 129. № 023301. P. 1.
17. *Saifutdinov A.I., Kustova E.V., Karpenko A.G., Lashkov V.A.* // Plasma Physics Reports. 2019. V. 45. № 6. P. 602.
18. *Tsyganov D., Bundaleska N., Tatarova E., Dias A., Henriques J., Rego A., Ferraria A., Abrashev M.V., Dias F.M., Luhrs C.C., Phillips J.* // Plasma Sources Science and Technology. V. 25. № 015013. P. 1.
19. *Snirer M., Kudrle V., Toman J., Jašek O., Jurmanova J.* // Plasma source science and technology. 2021.
20. *Saifutdinov A.I., Saifutdinova A.A., Timerkaev B.A.* // Plasma Physics Reports, 2018. V. 44. № 3. P. 351–360.
21. *Hoskinson A.R., Gregório J., Parsons S., Hopwood J.* // J. Applied Physics. 2015. V. 117. № 163301. P. 1–10.
22. *Stratton B.C., Gerakis A., Kaganovich I., Keidar M., Khrabry A., Mitrani J., Raitseis Y., Shneider M.N., Vekselman V., Yatom S.* // Plasma Sources Science and Technology. 2018. V. 27. № 084001. P. 1.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОХИМИЯ

УДК 541.141.5

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ТЯЖЕЛОГО АТОМА НА ВЫХОДЫ ПРОДУКТОВ
ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ
2-АЗИДОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. А. В. Будруев^а, *, М. А. Гиричева^а, Д. А. Давыдов^а, А. В. Покровская^а, А. Л. Пронина^а

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
пр. Гагарина, 23/5, Нижний Новгород, 603950 Россия

*E-mail: budruev@gmail.com

Поступила в редакцию 26.05.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

DOI: 10.31857/S0023119321060048

В органическом синтезе ароматические азиды используются в качестве генераторов высокоактивных короткоживущих интермедиатов [1–4]. Первая стадия реакции включает образование арилнитренов, мультиплетность которых определяет направление последующих стадий реакции.

Образование при фотолизе 2-азидобензойной кислоты **1** 3Н-азепин-2(1Н)-он-3-карбоновой кислоты **2**, 2,1-бензизоксазол-3(1Н)-она **3** и 2-аминобензойной кислоты **4** иллюстрирует сложность фотохимических реакций ароматических азидов [5].

Азепин **2** образуется при нуклеофильном присоединении воды к 1,2-дидегидроазепину **С** – продукту электроциклической перегруппировки синглетного нитрена **А**, в то время как 2-аминобензойная кислота **4** является продуктом реакций

триплетного нитрена **Д**. Внутримолекулярная π -электроциклизация (π -ERC) синглетного нитрена ведет к образованию 2,1-бензизоксазол-3(1Н)-она **3** (Схема 1).

Введение в реакционную смесь соединений, облегчающих интеркомбинационную конверсию синглетного нитрена **А** в триплетное состояние **Д** (*isc*), например, соединений, содержащих атомы тяжелых элементов (**НА**), может привести к изменению направления реакции [6, 7]. Цель работы состояла в проверке возможности изменения выходов продуктов реакции при добавке соединений, содержащих атомы тяжелых элементов, не образующие устойчивых комплексов с интермедиатами фотолиза азидов.

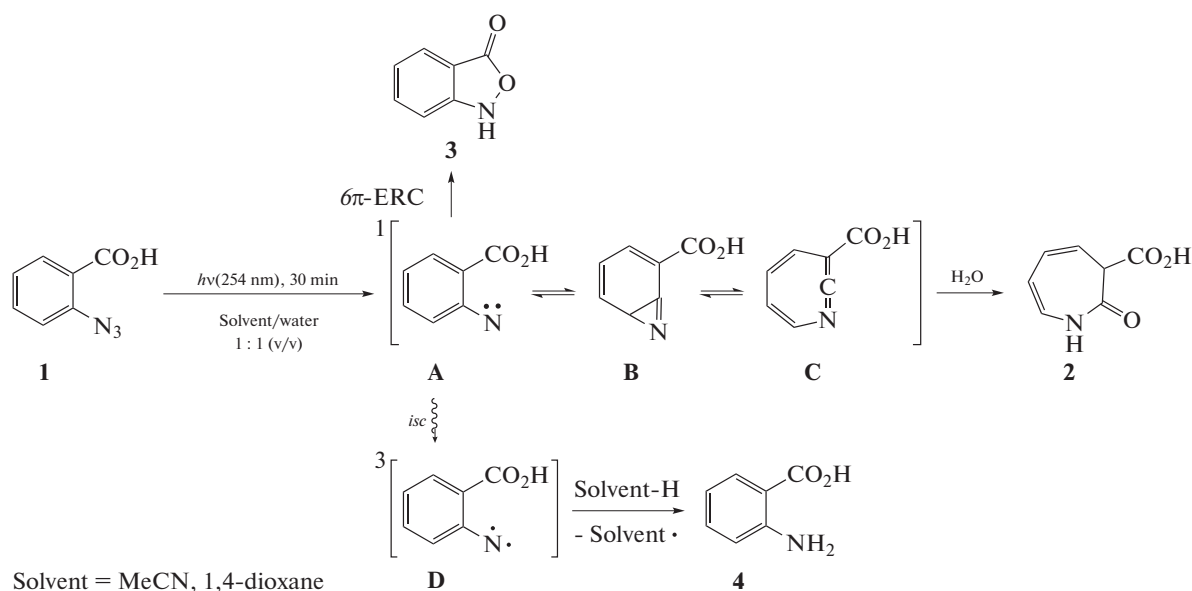


Схема 1. Фотолиз 2-азидобензойной кислоты в органо-водных смесях.

Таблица 1. Влияние содержащих тяжелые атомы добавок на выходы продуктов фотолиза азида **1**

| № | Добавка НА | Органический растворитель (вода об. %) | Выходы продуктов, % | | Степень конверсии азида 1 , % |
|---|-------------------|--|---------------------|----------|--------------------------------------|
| | | | 2 | 3 | |
| 1 | Нет | 1,4-диоксан (50) | 42 | 11 | 67 |
| 2 | KBr | 1,4-диоксан (50) | 35 | 11 | 65 |
| 3 | KBr | MeCN (50) | 30 | 9 | 64 |
| 4 | EtBr | MeCN (50) | 30 | 9 | 62 |
| 5 | 1-BuBr | MeCN (50) | 34 | 6 | 60 |
| 6 | 1-BuBr | 1,4-диоксан (20) | 27 | 10 | 80 |
| 7 | 1-BuBr | MeCN (20) | 33 | 12 | 92 |
| 8 | 1-BuBr | MeCN (50) | 40 | 10 | 67 |
| 9 | BaCl ₂ | 1,4-диоксан (33) | 39 | 11 | 74 |

Азид и продукты реакции синтезировали, выделяли по методикам работы [5] и охарактеризовали спектральными методами.

Растворы азида **1** (6 ммоль/л) в смеси ацетонитрила (MeCN) или 1,4-диоксана с водой облучали при 25°C в кварцевом реакторе 30 мин спаренной ртутно-кварцевой лампой низкого давления БУФ-15 (2 × 15 Вт) (**LP**) или ртутно-кварцевой лампой сверхвысокого давления ДРК-120 (120 Вт) со светофильтром СЗС-24/BGG24 (длина волны обреза УФ-излучения 310 нм) (**HP**). Выходы гетероциклов **2** и **3** определяли с использованием внешнего стандарта на приборе Shimadzu LC-20AD с детектором SPD-M20A, петлей 20 мкл (колонка Discovery C-18, 5 мкм, 3 мм, 125 см и градиентным элюированием – этанол 65.5%: фосфорная кислота (0.01%) с линейным уменьшением до 0% к 20 мин и продолжением элюирования этанолом до 45 мин. Скорость потока 0.15 мл/мин).

Для изучения влияния триплетного состояния нитрена на фотохимическую гетероциклизацию азида **1** исследовали зависимости выходов гетероциклов **2** и **3** от мольного избытка введенных в реакционную смесь: бромида калия, бромэтана, 1-бромбутана и хлорида бария, взятых в мольном соотношении азид **1**/добавка: 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5 и 1 : 10.

В отсутствие соединений, содержащих тяжелые атомы, выходы 3Н-азепин-2(1Н)-она **2** и 2,1-бензизоксазол-3(1Н)-она **3** составили 42 и 11%

соответственно. Добавка бромида калия приводила к уменьшению выходов 3Н-азепинона **2** до 35% при этом выходы 2,1-бензизоксазол-3(1Н)-она **3** не изменялись (табл. 1, № 2). Замена бромида калия на бромэтан и 1-бромбутан приводила только к незначительному уменьшению гетероциклов **2** и **3** (табл. 1).

При уменьшении содержания воды в реакционной смеси с 50 до 20 об. %, замене источника излучения с **LP** на **HP** (табл. 1, № 7) и органического растворителя в реакционной смеси с 1,4-диоксана на ацетонитрил, а также фотолизе азида **1** в присутствии 30-кратного мольного избытка 1-бромбутана (табл. 1, № 6) приводила лишь к уменьшению выходов как 3Н-азепинона **2**, так и 2,1-бензизоксазол-3(1Н)-она **3** не более чем на 25%. Замена бромида калия на хлорид бария не изменяла выходов гетероциклов.

Таким образом, уменьшение выходов продуктов гетероциклизации подтверждает предположение о синглетном пути образования обоих продуктов реакции. Отсутствие значительных изменений выходов продуктов гетероциклизации при добавлении **НА** указывает на низкую вероятность образования диффузионно-столкновительного комплекса добавки с интермедиатами фотолиза азида, что, вероятно, связано с их малым временем жизни.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bräse S., Gil C., Knepper K. u др.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 33. P. 5188.
2. *Hoffmann N.* // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. № 3. P. 1052.
3. *Griisan N., Platz M.* Photochemistry of azides: the azide/nitrene interface Wiley Online Library, 2010. С. 311–372.
4. *Azides and nitrenes: reactivity and utility.* / *Scriven E.*: Elsevier, 2012.
5. *Dzhons D.Y., Budruev A.V.* // *Beilstein J. Org. Chem.* 2016. V. 12. № 1. P. 874.
6. *Soto J., Otero J.C., Avila F.J., Peláez D.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 5. P. 2389.
7. *Kozjar J.C., Cowan D.O.* // *Acc. Chem. Res.* 1978. V. 11. № 9. P. 334.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОХИМИЯ

УДК 544.526.1;547.891.2

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ
ФОТОИНИЦИИРУЕМОГО ОБРАЗОВАНИЯ 2,3-
И 2,7-ЗАМЕЩЕННЫХ 3Н-АЗЕПИНОВ© 2021 г. М. А. Гиричева^а, А. В. Покровская^а, Д. А. Давыдов^а, А. В. Будруев^а *^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23/5, Нижний Новгород, 603950 Россия

*E-mail: budruev@gmail.com

Поступила в редакцию 29.05.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

DOI: 10.31857/S0023119321060061

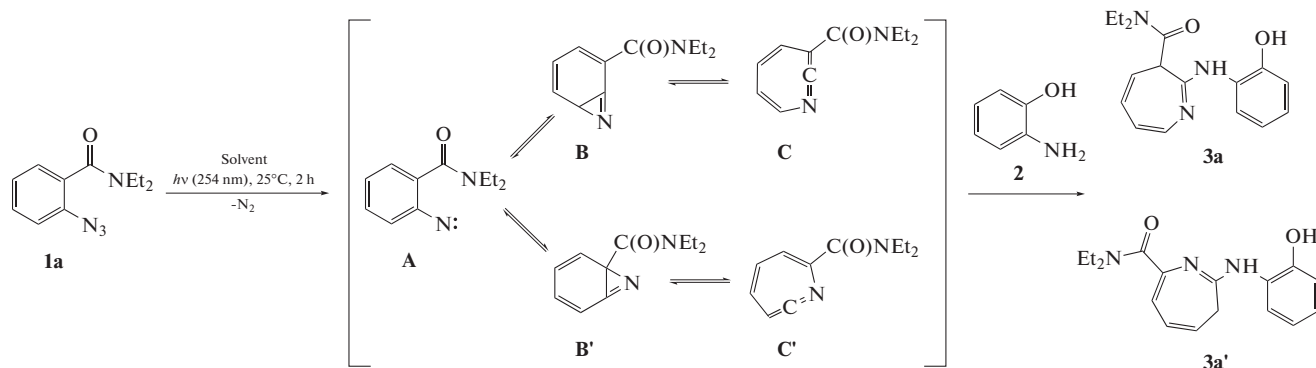
Азепины – ключевые структурные элементы широкого спектра фармацевтически активных субстанций [1]. Одним из методов синтеза аминозамещенных 3Н-азепинов является реакция нуклеофильного присоединения аминов к 1,2-дидегидроазепинам **C** – промежуточным продуктам фотохимических превращений ароматических азидов (Схема 1).

При фотолизе *орто*-арилазидов возможно образование 2,3- и 2,7-замещенных-3Н-азепинов [2]. Соотношение выходов этих азепинов зависит как от стерических [3], так и от энергетических [4] факторов, которые могут являться следствием специфического взаимодействия интермедиатов фотолиза азидов с растворителем. В большинстве случаев фотолиз азидов ведет к образованию 2,3-замещенных-3Н-азепинов [5] как основных продуктов реакции, в то же время, 2,7-замещенные-3Н-азепины не образуются или имеют низкие

выходы. Таким образом, целью данной работы стало изучение влияния условий проведения реакции на эффективности образования 2,3- и 2,7-замещенных 3Н-азепинов.

В качестве объектов исследования были выбраны диэтиловые амиды *орто*- (**1a**) и *пара*-азидобензойных кислот (**1b**) и *орто*-аминофенол в качестве нуклеофильного субстрата. Синтез азидов осуществлен согласно обобщенной методике [6].

Для синтеза 3Н-азепинов 0.5 ммоль арилазида **1** и 0.75 ммоль (1.5 экв) *орто*-аминофенола **2** растворяли в 40 мл одного из исследованных растворителей. Реакционную смесь облучали при комнатной температуре вдвоенной ртутно-кварцевой лампой низкого давления БУФ-15 (254 нм) в кварцевом реакторе при перемешивании до полного распада азидов (2 ч). Контроль степени конверсии азидов вели методом ВЭЖХ на хроматографе Shimadzu LC-20 с детектором SPD-M20A.



Solvent = 1,4-dioxane, THF, MeCN, EtOH

Схема 1. Фотоиницируемое образования 2,3- и 2,7-замещенных 3Н-азепинов.

Таблица 1. Выходы азепинов **3a** и **3a'** в различных растворителях

| Растворитель | Выходы, % | | $k_{\eta(3a)}/\eta(3a')$ |
|-----------------|-----------|------------|--------------------------|
| | 3a | 3a' | |
| 1,4-диоксан | 46 | 8 | 5.8 |
| ТГФ | 36 | 9 | 4.0 |
| MeCN | 41 | 17 | 2.4 |
| EtOH (азеотроп) | 28 | 16 | 1.8 |

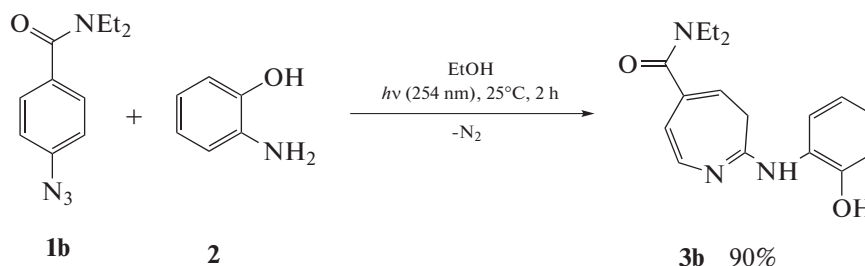
Продукты N,N-диэтил-2-((2-гидроксибензил)амино)-3H-азепин-3-карбоксамид **3a** и N,N-диэтил-2-((2-гидроксибензил)амино)-3H-азепин-7-карбоксамид **3a'** (вязкие оранжево-красные жидкости) выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле. Разделение проводили с использованием в качестве элюентов смеси петролейного эфира с этилацетатом (5 : 1, v/v) – выделение 2,3-3H-азепина **3a**; хлористого метилена с этилацетатом (5 : 2, v/v) – выделение 2,7-3H-азепина **3a'**.

3a Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 7.11 – 6.96 (м, 3H Ar), 6.93 (д.д., $J = 7.9, 1.3$, 1H, Ar), 6.83 – 6.73 (м, 1H, 6-H азепин), 6.45 (д.д., $J = 8.4, 6.0$, 1H, 5-H азепин), 5.96 (д.д., $J = 8.2, 5.6$, 1H, 4-H азепин), 5.25 – 5.17 (м, 1H, 7-H азепин), 3.51-3.23 (м, 4H CH_2CH_3); 2.85 (с, 1H 3-H азепин); 1.2 (м, 6H CH_2CH_3).

3a' Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 7.04 (д, $J = 7.8$, 2H, Ar), 6.95 (с, 1H), 6.79 – 6.71 (м, 1H, Ar), 6.23 (д.д., $J = 9.1, 5.7$, 1H, 6-H азепин), 6.06 (д, $J = 5.7$, 1H, 5-H азепин), 5.44 (д.д., $J = 15.8, 6.8$, 1H, 4-H азепин), 3.48 (кв, $J = 7.1$, 4H, CH_2CH_3), 3.02 (д, $J = 6.7$, 2H, 3-H азепин), 1.20 (т, $J = 6.2$, 6H, CH_2CH_3).

Характеристическими сигналами для соединений **3a** и **3a'** в спектре ЯМР ^1H являются синглеты протонов фрагмента $\text{CH}(sp^3)$ в области 2.85 и 3.02 м. д.

N,N-диэтил-2-((2-гидроксибензил)амино)-3H-азепин-5-карбоксамид **3b** (мелкокристаллический темно-красный порошок) получен по описанной выше методике (Схема 2) и выделен методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюента смеси петролейного эфира и этилацетата (1:1, v/v).

**Схема 2.** Синтез 2,5-замещенных 3H-азепинов.

3b Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 7.07 (т.д., $J = 8.4, 1.4$, 1H, Ar); 6.99-6.93 (м, 3H, Ar); 6.78-6.70 (м, 1H, 6-H азепин); 5.90 (д, $J = 8.4, 1\text{H}$, 7-H азепин); 5.37 (т, $J = 6.9, 1\text{H}$, 4-H азепин); 3.4-3.0 (м, 4H CH_2CH_3); 2.88 (д, $J = 6.6, 2\text{H}$, 3-H азепин); 1.2-1.0 (м, 6H, CH_2CH_3).

В отличие от азепина **3b**, выходы соединений **3a** и **3a'** существенно менялись при замене растворителя. Использование 1,4-диоксана приводило к преимущественному образованию одного продукта – азепина **3a**, тогда как использование этанола – к увеличению выхода 2,7-3H-азепина **3a'** с одновременным уменьшением выхода 2,3-замещенного-3H-азепина **3a**, и в то же время к снижению суммарного выхода реакции (табл. 1).

Это может быть связано с изменением нуклеофильности *орто*-аминофенола в растворителях [7], что приводит к более вероятному его присоединению к менее стабильному интермедиату **B'**, находящемуся в динамическом равновесии с интермедиатом **B** через арилнитрен **A**.

Суммарные выходы азепинов **3a** и **3a'** уменьшаются из-за роста вероятности реакции арилнитрена **A** (например, реакция образования 2-амино-N,N-диэтилбензамида – продукта отрыва атомов водорода арилнитреном **A** от растворителя).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharif S.A., Calder E.D., Delolo F.G., Sutherland A. // J. Org. Chem. 2016. V. 81. № 15. P. 6697.

2. *Gritsan N.P., Tigelaar D., Platz M.S.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 23. P. 4465.
3. *Ulfa S.M., Okamoto H., Satake K.* // Heterocycles. 2011. V. 83. № 6. P. 1259.
4. *Karney W.L., Borden W.T.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 14. P. 3347.
5. *Lamara K., Smalley R.K.* // Tetrahedron. 1991. V. 47. № 12–13. P. 2277.
6. *Budruev A.V., Dzhons D.Y., Faerman V.I., Fukin G.K., Shavyrin A.S.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2016. V. 52. № 9. P. 694. [*Будруев А.В., Джонс Д.Ю., Фаерман В.И., Фукин Г.К., Шавырин А.С.* // Химия гетероциклических соединений 2016, Т. 52. № 9. С. 694.]
7. *Brotzel F., Chu Y. C., Mayr H.* // J. Org. Chem. 2007. V. 72. №. 10. P. 3679.