

СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 5, 2021

Локальные напряжения в пустой поре твердого тела с дисперсионными взаимодействиями <i>Е. Н. Бродская, А. И. Русанов</i>	499
Локальные напряжения в пустой цилиндрической щели с дисперсионными взаимодействиями <i>Е. Н. Бродская, А. И. Русанов</i>	505
Закономерности протекания процессов коагуляции в полидисперсном нанозоле оксида циркония <i>А. В. Волкова, Д. А. Вдовиченко, Е. В. Голикова, Л. Э. Ермакова</i>	512
Расчеты термодинамических величин для паровых прослоек при использовании градиентного и интегрального методов функционала плотности и метода упругой ленты <i>Л. А. Гостева, А. К. Щёкин</i>	524
О влиянии физико-химических характеристик жидкостей на закономерности их электродиспергирования <i>А. И. Григорьев, С. О. Ширяева</i>	532
“Нерезонансное” усиление оптического поглощения в органических пленках с плазмонными частицами <i>А. И. Звягина, А. А. Ежов, Н. В. Кузьмина, М. А. Калинина</i>	540
Охлаждение газа в облаке испаряющихся капель <i>Н. М. Корценштейн</i>	548
Молекулярно-динамическое моделирование конформационных изменений макромолекул полиэлектролитов на поверхности заряженной или поляризованной вытянутой сфероидальной металлической наночастицы <i>Н. Ю. Кручинин, М. Г. Кучеренко</i>	557
Процессы дезагрегации алкилфосфорилзамещенного фталоцианина в водных системах бромида тетрадецилтриметиламмония <i>Т. Г. Мовчан, А. Ю. Чернядьев, Е. В. Плотникова, А. Ю. Цивадзе</i>	572
Самосборка металлоорганических каркасов в эмульсиях Пикеринга, стабилизированных оксидом графена <i>А. Г. Нугманова, М. А. Калинина</i>	582
Экспериментальная оценка воздействия жидкометаллических адсорбционно-активных сред на металлы <i>Е. И. Пахомов</i>	595
Изучение криоструктурирования полимерных систем. 59. Влияние криогенной обработки предварительно деформированных криогелей поливинилового спирта на их физико-химические свойства <i>Е. А. Подорожко, М. И. Бузин, Е. К. Голубев, М. А. Щербина, В. И. Лозинский</i>	602
Влияние 1,1-диметилгидразина на индукцию пептидов гемолимфы <i>Galleria mellonella</i> <i>К. Е. Полунин, О. С. Федоткина, И. А. Полунина, А. К. Буряк</i>	611
К 90-летию Юрия Митрофановича Чернобережского	620

УДК 532.64

ЛОКАЛЬНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПУСТОЙ ПОРЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА С ДИСПЕРСИОННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

© 2021 г. Е. Н. Бродская¹, *, А. И. Русанов¹¹Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: e.brodsкая@spbu.ru

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Произведен расчет тензора напряжений Ирвинга–Кирквуда в сферической и бесконечной цилиндрической полостях внутри аморфного твердого тела, моделирующих пору адсорбента. Полученные выражения компонентов тензора напряжения удовлетворяют условиям механического равновесия. Предельное поведение тензора напряжений в условиях малой кривизны ограничивающих поверхностей совпадает с результатами асимптотического подхода для рассматриваемого вклада твердых поверхностей.

DOI: 10.31857/S0023291221050025

ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое исследование поверхностных сил началось с суммирования парного потенциала дисперсионных взаимодействий между молекулами сорта p и q

$$\Phi_{pq}(R) = -A_{pq}R^{-6}, \quad (1)$$

где R – расстояние между молекулами и A – постоянная. Таким путем Гамакер [1] рассчитал силу взаимодействия F между двумя шарами, между шаром и полубесконечным твердым телом с плоской поверхностью и между двумя плоскопараллельными поверхностями (на единицу поверхности S).

Последняя сила, пожалуй, – наиболее известный результат классической коллоидной науки

$$\Pi = \frac{F}{S} = -\frac{\pi c_1 c_2 A_{12}}{6H^3} \equiv -\frac{C}{H^3}, \quad (2)$$

и постоянная $C \equiv \pi c_1 c_2 A_{12}/6$ теперь носит имя Гамакера (c – молекулярная плотность взаимодействующих тел 1 и 2, H – расстояние между поверхностями). Дерягин [2] назвал величину Π расклинивающим давлением с общим определением

$$\Pi = p - p^\alpha, \quad (3)$$

где p – давление на поверхностях взаимодействующих тел, а p^α – давление в материнской фазе пленки, находящейся с ней в равновесии (в случае вакуума $p^\alpha = 0$ и $\Pi = p < 0$). Наличие раскли-

нивающего давления отличает тонкие пленки от толстых, и его изучение является одним из центральных направлений коллоидной науки [3].

Во многих задачах с участием поверхностных сил важным является не только сила взаимодействия наночастиц как целых, но и распределение сил в самих частицах. Это распределение задается полем тензора напряжений \hat{E} (шляпка – символ тензора), вычисление которого также стало задачей коллоидной науки. Вычисления такого рода можно осуществлять методом статистической механики с помощью тензора напряжений Ирвинга–Кирквуда [4]

$$\hat{E}(\mathbf{r}) = -kT \sum_p \rho_p(\mathbf{r}) \hat{1} + \frac{1}{2} \sum_{p>q} \int d\mathbf{R} \frac{\mathbf{R} \times \mathbf{R}}{R} \Phi'_{pq}(R) \times \int_0^1 d\eta \rho_{pq}^{(2)}(\mathbf{r} - \eta \mathbf{R}, \mathbf{r} - \eta \mathbf{R} + \mathbf{R}). \quad (4)$$

Здесь $\hat{E}(\mathbf{r})$ – значение тензора напряжений в точке \mathbf{r} ; k – постоянная Больцмана; T – температура; $\rho_p(\mathbf{r})$ – одночастичная функция распределения (локальная плотность) частиц сорта p ; $\hat{1}$ – единичный тензор; \mathbf{R} – вектор, соединяющий две взаимодействующие частицы с расстоянием R между ними и проходящий через точку \mathbf{r} (запись $\mathbf{R} \times \mathbf{R}$ символизирует прямое векторное произведение, являющееся тензором); $\Phi'_{pq}(R)$ – производная от потенциала парного взаимодействия (1) частиц сортов p и q (т.е. сила взаимодействия

этих частиц); $\rho_{pq}^{(2)}(\mathbf{r} - \eta \mathbf{R}, \mathbf{r} - \eta \mathbf{R} + \mathbf{R})$ — двухчастичная функция распределения для частиц, находящихся одновременно в точках $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} - \eta \mathbf{R}$ и $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r} - \eta \mathbf{R} + \mathbf{R}$ по разные стороны от единичной площадки с координатой \mathbf{r} (что регулируется вспомогательной переменной η). При работе с жидкостями обычно используют не тензор напряжений, а тензор давления $\hat{p}(\mathbf{r})$, который только знаком отличается от тензора напряжений:

$$\hat{p}(\mathbf{r}) \equiv -\hat{E}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Первым применением тензора давления Ирвинга—Кирквуда в коллоидной науке был расчет тензора давления и расклинивающего давления в плоской тонкой жидкой пленке [5]. Разработанный там алгоритм расчета многократно использовался в дальнейшем для описания поверхностных сил в телах различной конфигурации (см. обзор [6]). Важен был переход (уже в 21 веке) к телам ограниченных размеров и, в частности, к клиновидным пленкам, позволивший сформулировать термодинамику трещин [7]. Нужно отметить, что оперировать с тензором напряжений Ирвинга—Кирквуда непросто, и подобных работ в мировой литературе чрезвычайно мало. Можно сказать, что это направление стало брендом петербургской термодинамической школы.

Одним из примеров твердых тел, для которых исследование распределения механических напряжений особенно важно, являются пористые адсорбенты. Первые расчеты с применением тензора напряжений Ирвинга—Кирквуда были проведены в работах [8, 9] для плоских (шелевидных), цилиндрических и сферических пор. В частности, для парного потенциала $\Phi_{ij}(R) = -A_{ij}^{(\lambda)} R^{-\lambda}$ ($\lambda = 6$ для дисперсионных сил без запаздывания, и $\lambda = 7$ для дисперсионных сил с запаздыванием) в рамках асимптотической теории были получены выражения для нормального давления в центре (где оно изотропно) сферической полости радиуса a

$$p_N = p - \frac{4\pi\lambda}{3(\lambda-2)(\lambda-3)} a^{-\lambda+3} \sum_{i,j} A_{ij}^{(\lambda)} \left\{ 2^{-\lambda+2} \rho_i^\beta \rho_j^\beta - \left[2^{-\lambda+3} + \frac{2(\lambda-3)}{\lambda} \right] \rho_i^\beta \rho_j^\alpha + \left[2^{-\lambda+2} + \frac{2(\lambda-3)}{\lambda} \right] \rho_i^\alpha \rho_j^\alpha \right\} - \frac{4\pi\lambda}{3(\lambda-2)} a^{-\lambda+2} \times \sum_{i,j} A_{ij}^{(\lambda)} \left\{ 2^{-\lambda+2} \rho_i^\beta - \left[2^{-\lambda+2} + \frac{2(\lambda-3)}{\lambda} \right] \rho_i^\alpha \right\} \Gamma_j + O(a^{-\lambda+1}) \quad (6)$$

и цилиндрической полости такого же радиуса

$$p_N = p - \frac{\pi c_\lambda (\lambda-5)!!}{(\lambda-2)!!} a^{-\lambda+3} \sum_{i,j} A_{ij}^{(\lambda)} \left\{ \frac{\lambda-1}{\lambda-2} 2^{-\lambda+2} \rho_i^\beta \rho_j^\beta - \left[2 - \frac{\lambda-1}{\lambda-2} (1-2^{-\lambda+3}) \right] \rho_i^\beta \rho_j^\alpha + \left[2 - \frac{\lambda-1}{\lambda-2} (1-2^{-\lambda+2}) \right] \rho_i^\alpha \rho_j^\alpha \right\} - \frac{\pi c_\lambda (\lambda-3)!!}{(\lambda-2)!!} a^{-\lambda+2} \times \sum_{i,j} A_{ij}^{(\lambda)} \left\{ \frac{\lambda-1}{\lambda-2} 2^{-\lambda+2} \rho_i^\beta - \left[2 - \frac{\lambda-1}{\lambda-2} (1-2^{-\lambda+2}) \right] \rho_i^\alpha \right\} \times \Gamma_j + O(a^{-\lambda+1}), \quad (7)$$

где давление p , молекулярные плотности ρ_i и гиббсовские адсорбции Γ_i относятся к макроскопической системе (при $a \rightarrow \infty$), фаза α лежит внутри полости, фаза β — снаружи, и суммирование производится по всем компонентам, c_λ равно π для четных λ и 2 для нечетных.

Полученные в [8, 9] результаты вновь использовались при создании теории сорбострикции [10] — механохимического явления деформации пористого тела в процессе адсорбции. Однако формула (6) характеризует только пустой центр полости. Для широкого представления нужен полный расчет на основе формулы (4), что мы и сделаем в этом сообщении. Чтобы можно было использовать в расчетах интегрирование, мы должны принять, что объект не является монокристаллом (иначе замена суммирования по кристаллическим плоскостям интегрированием давало бы существенную ошибку). Но число компонентов ограничивать не будем.

ПРОЦЕДУРА РАСЧЕТА

Будем рассматривать пустые сферическую и цилиндрическую полости в твердом теле как классические поры с искривленными поверхностями, чтобы выделить вклад от кривизны в тензор напряжений. Примерами адсорбентов со сферическими порами являются цеолиты, а цилиндрические поры характерны для различных силикатных и углеродных адсорбентов.

СФЕРИЧЕСКАЯ ПОЛОСТЬ

Начнем со сферической полости, сечение которой изображено схематически на рис. 1. Радиус полости равен R_{ex} . Расчетная точка O лежит внутри полости, но не в ее центре. Поместим начало сферической системы координат в рассматриваемую точку O , расстояние которой до центра сечения равно r . Величина r изменяется от 0 до R_{ex} . Из пары взаимодействующих молекул одна находится в точке 1 и указана вектором \mathbf{r}_1 , а другая — в точке 2 с вектором \mathbf{r}_2 . Кроме того, если рассматривать точку 1 только в верхней части пространства по отношению к элементарной площадке в рас-

четной точке, а точку 2 – в нижней его части, то множитель $\frac{1}{2}$ перед интегралом следует опустить. Тензор напряжений Ирвинга–Кирквуда в пустой поре принимает вид

$$\hat{E}(\mathbf{r}) = \sum_{p>q} \int d\mathbf{R} \frac{\mathbf{R} \times \mathbf{R}}{R} \Phi'_{pq}(R) \times \int_0^1 d\eta \rho_{pq}^{(2)}(\mathbf{r} - \eta \mathbf{R}, \mathbf{r} - \eta \mathbf{R} + \mathbf{R}). \quad (8)$$

Расстояние R между взаимодействующими точками теперь равно $r_1 + r_2$.

Перейдем далее от переменных \mathbf{R}, η , определенных выше при описании формулы (4), к \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 :

$$\mathbf{R} = \frac{r_1 + r_2}{r_1} \mathbf{r}_1, \quad D = \frac{r_1 + r_2}{r_1^2}, \quad \eta = \frac{r_2}{r_1 + r_2}, \quad (9)$$

где D – якобиан. Тогда тензорное произведение под интегралом $\mathbf{R} \times \mathbf{R}$ преобразуется в $\left(\frac{r_1 + r_2}{r_1}\right)^2 \mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_1$. В сферических координатах составляющие вектора \mathbf{r}_1 равны

$$r_{1r} = r_1 \cos \vartheta, \quad r_{1\vartheta} = r_1 \cos \vartheta \cos \varphi, \quad r_{1\varphi} = r_1 \cos \vartheta \sin \varphi \quad (10)$$

и тензор $\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_1$ равен $r_1^2 \hat{\kappa}(\varphi, \vartheta)$, где введен новый тензор, зависящий только от угловых координат ϑ и φ . В силу симметрии задачи в тензоре $\hat{\kappa}(\varphi, \vartheta)$ нужно будет учитывать только диагональные компоненты

$$\kappa_{rr} = \cos^2 \vartheta, \quad \kappa_{\vartheta\vartheta} = \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi, \quad \kappa_{\varphi\varphi} = \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi. \quad (11)$$

При этом κ_{rr} соответствует нормальной компоненте, а $\kappa_{\varphi\varphi}$ и $\kappa_{\vartheta\vartheta}$ – тангенциальной в тензоре напряжения.

Условие, чтобы прямая, соединяющая молекулы 1 и 2, проходила через рассматриваемую точку, накладывает ограничения на пределы интегрирования выбранных переменных. Для переменных r_1 и r_2 – это величины L_k ($k = 1, 2$), которые определяют расстояния от точки O (начала координат) до пересечения линии, проходящей через точки 1 и 2, с ограничивающей полость сферой (рис. 1). Для заданного угла ϑ их величину находим из соответствующих треугольников, а именно

$$L_1 = -r \cos \vartheta + \sqrt{R_{\text{ex}}^2 - r^2 \sin^2 \vartheta}, \quad L_2 = r \cos \vartheta + \sqrt{R_{\text{ex}}^2 - r^2 \sin^2 \vartheta}. \quad (12)$$

Угловые переменные φ и ϑ меняются в интервалах $0 < \varphi < 2\pi$, $0 < \vartheta < \pi/2$. Перейдя к новым переменным и подставив под интеграл в правой части производную потенциала (1)

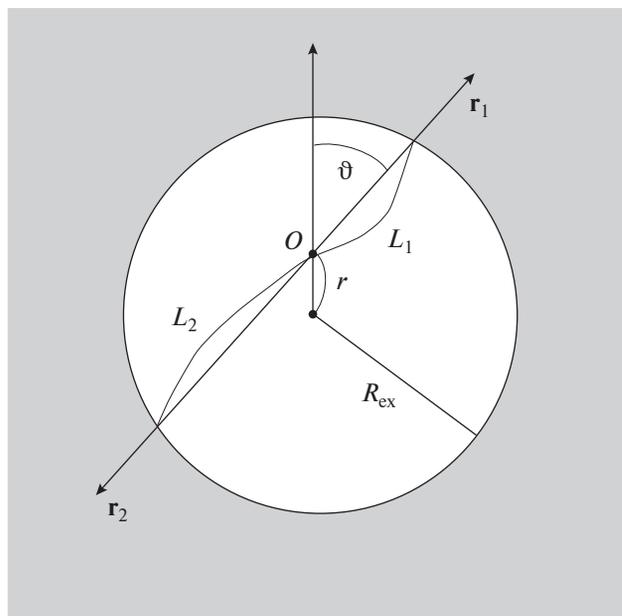


Рис. 1. Схема сферической полости.

$$\Phi'_{pq}(R) = 6A_{pq}R^{-7}, \quad (13)$$

тензор напряжения в этих переменных запишем в следующем виде:

$$\hat{E}(r) = 12 \sum_{p,q} A_{pq} \int_0^\pi d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta d\vartheta \int_{L_2}^\infty dr_2 \int_{L_1}^\infty dr_1 \frac{\hat{\kappa}(\varphi, \vartheta)}{(r_1 + r_2)^5} \rho_{pq}^{(2)}, \quad (14)$$

где учтена симметрия системы относительно угла φ .

Пренебрегая корреляциями, заменим двухчастичную функцию произведением соответствующих плотностей компонентов твердой фазы β . Это означает, что следует накладывать какое-то ограничение на расстояние рассматриваемой точки до поверхности. После этого несложно провести интегрирование по φ, r_1 и r_2 . Поскольку от угла φ зависят только компоненты тензора $\hat{\kappa}(\varphi, \vartheta)$, то, проведя интегрирование по этому углу, получим множитель π и новый тензор $\hat{\kappa}_1(\vartheta)$:

$$\kappa_{1rr} = \cos^2 \vartheta, \quad \kappa_{1\vartheta\vartheta} = \kappa_{1\varphi\varphi} = \sin^2 \vartheta / 2. \quad (15)$$

В силу симметрии κ_{1rr} соответствует нормальной компоненте тензора напряжений E_N , а обе компоненты $\kappa_{1\vartheta\vartheta}$ и $\kappa_{1\varphi\varphi}$ – тангенциальной компоненте E_T .

Далее легко выполнить интегрирование по r_1 и r_2 , в результате которого получим следующее выражение для тензора напряжения:

$$\hat{E}(r) = \pi \sum_{p,q} A_{pq} \rho_p^\beta \rho_q^\beta \int_0^1 \frac{\hat{\kappa}_1(\vartheta) d \cos \vartheta}{(L_1 + L_2)^3}. \quad (16)$$

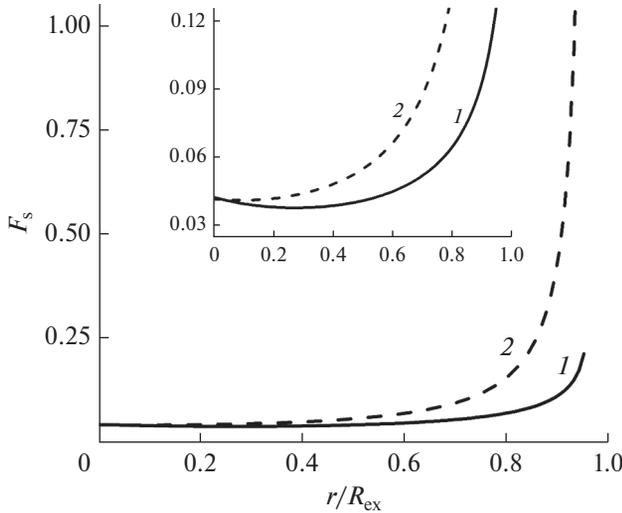


Рис. 2. Компоненты интегрального тензора $\hat{F}_s(x)$ для пустой сферической полости: 1 – нормальная компонента, 2 – тангенциальная.

Вводя постоянный множитель C , равный

$$C \equiv \pi \sum_{p,q} A_{pq} \rho_p^\beta \rho_q^\beta, \quad (17)$$

и подставив в интеграл выражения (12) для L_1 и L_2 , запишем для $\hat{E}(r)$ следующее выражение:

$$\hat{E}(r) = C \int_0^1 \frac{\hat{\kappa}_1(\vartheta) d \cos \vartheta}{\left(2\sqrt{r^2 \cos^2 \vartheta + R_{ex}^2 - r^2}\right)^3}, \quad (18)$$

Интегралы в (18) для компонент тензора напряжений вычисляются аналитически и дают следующие формулы:

$$E_N/C = \frac{1}{8} \int_0^1 \frac{\cos^2 \vartheta d \cos \vartheta}{\left(\sqrt{r^2 \cos^2 \vartheta + R_{ex}^2 - r^2}\right)^3} = \frac{1}{8r^2 R_{ex}} - \frac{1}{16r^3} \ln \frac{R_{ex} + r}{R_{ex} - r}, \quad (19)$$

$$E_T/C = \frac{1}{16} \int_0^1 \frac{(1 - \cos^2 \vartheta) d \cos \vartheta}{\left(\sqrt{r^2 \cos^2 \vartheta + R_{ex}^2 - r^2}\right)^3} = -\frac{R_{ex}}{16(R_{ex}^2 - r^2)r^2} + \frac{1}{32r^3} \ln \frac{R_{ex} + r}{R_{ex} - r}. \quad (20)$$

Полученные выражения удовлетворяют условию механического равновесия

$$\frac{d(r^2 E_N)}{dr^2} = E_T. \quad (21)$$

Вводя переменную $x = r/R_{ex}$, можем представить тензор напряжений в виде

$$\hat{E}(x) = \frac{C}{R_{ex}^3} \hat{F}_s(x). \quad (22)$$

Функции $F_{sN}(x)$ и $F_{sT}(x)$ показаны на рис. 2, где видно, что в ближайшей к центру окрестности зависимость компонент тензора довольно слабая от x . При этом согласно формулам (23) и (24) тангенциальная составляющая отклоняется от значения в центре несколько сильнее, чем нормальная. Наименьшим вкладом оказывается квадратичный с тем же знаком, что и у главного члена разложения. На вкладке рис. 2 видно, что тангенциальная компонента является почти монотонной функцией, а нормальная компонента слабо меняется в области $r < 0.8R_{ex}$, демонстрируя незначительный широкий минимум при $r \approx 0.4R_{ex}$. Такое поведение нормальной компоненты оправдывает использованное в [10] приближение с заменой локального нормального напряжения в сферической поре его значением в центре. В другой проблемной области – вблизи поверхности – не происходит взаимной компенсации расходящихся вкладов, и можно наблюдать сравнительно слабую расходимость нормального напряжения по сравнению с тангенциальным (рис. 2).

Следует помнить, что формулы (19) и (20) применимы в любой точке полости за исключением точек $r = 0$ и $r = R_{ex}$. Однако предельное поведение в центральной области можно получить, раскладывая в ряд по степеням малого параметра r/R_{ex} окончательные выражения в уравнениях (19) и (20). В результате взаимной компенсации вкладов от двух слагаемых имеем в пределе следующие конечные выражения:

$$E_N/C = \frac{1}{24R_{ex}^3} + \frac{1}{40R_{ex}^3} (r/R_{ex})^2 +, \quad (23)$$

$$E_T/C = \frac{1}{24R_{ex}^3} + \frac{1}{20R_{ex}^3} (r/R_{ex})^2 +, \quad (24)$$

и главный член разложения обратно пропорционален кубу радиуса полости и одинаков для обеих компонент тензора в соответствии с симметрией системы. Кроме того, он согласуется с результатом асимптотического подхода при $\lambda = 6$ для вклада второго слагаемого в правой части уравнения (6). Ограничения формулы (19) по сравнению с формулой (6) состоят в том, что она относится только к пустой полости, в то время как (6) описывает поведение локального давления в полости, заполненной флюидной фазой α . Но в отличие от результатов, полученных в [8, 9], результаты данного расчета применимы во всей полости, а не только в ее центральной области.

ЦИЛИНДРИЧЕСКАЯ ПОЛОСТЬ

Рассмотрим теперь бесконечную цилиндрическую пору, схема сечения которой перпендику-

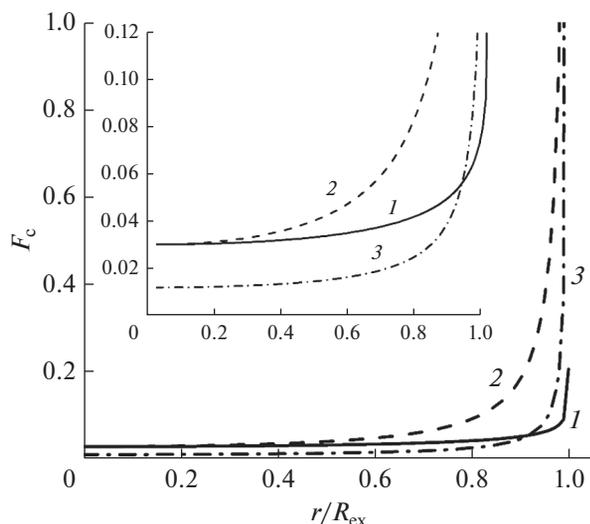


Рис. 4. Компоненты интегрального тензора $\hat{F}_c(x)$ для пустой цилиндрической полости: 1 – нормальная компонента, 2 – первая тангенциальная, 3 – вторая тангенциальная.

$$\frac{\partial E_N}{\partial r} + \frac{E_N}{r} - \frac{E_{T1}}{r} = 0. \quad (33)$$

Результаты численного интегрирования для всех трех компонентов интегрального тензора $\hat{F}_c(x)$ представлены на рис. 4.

Как и в сферической полости, локальная зависимость тензора напряжения слабо проявляется вплоть до расстояний $0.7R_{ex} - 0.8R_{ex}$ от оси, а затем функции начинают быстро расти при приближении к твердой поверхности. При этом вблизи оси значения нормальной $E_{\rho\rho} = E_N$ и тангенциальной $E_{\phi\phi} = E_{T1}$ компонент практически совпадают. Согласно соотношениям (28) вторая тангенциальная компонента $E_{zz} = (E_{\rho\rho} + E_{\phi\phi})/5 = E_{T2}$. Если сопоставить кривые на рис. 2 и 3, то видно, что по сравнению со сферической полостью значения компонентов тензора давления в цилиндрической поре заметно меньше. В этом можно убедиться, исследуя предельные зависимости компонентов при $r \ll R_{ex}$. Раскладывая в ряд по степеням r/R_{ex} подынтегральные функции, получим следующие предельные соотношения:

$$E_N/C = \frac{5\pi}{2^9 R_{ex}^3} \left(1 + \frac{3r^2}{8R_{ex}^2} + \right), \quad (34)$$

$$E_{T1}/C = \frac{5\pi}{2^9 R_{ex}^3} \left(1 + \frac{9r^2}{8R_{ex}^2} + \right), \quad (35)$$

$$E_{T2}/C = \frac{\pi}{2^9 R_{ex}^3} \left(1 + \frac{3r^2}{2R_{ex}^2} + \right). \quad (36)$$

На оси цилиндрической полости при $r = 0$ в силу симметрии значения нормальной компоненты и первой тангенциальной совпадают. Отличной от них будет вторая тангенциальная компонента, характеризующая напряжения вдоль оси z . Полученные предельные значения, как и в сферической системе, обратно пропорциональны кубу радиуса полости, но их значения примерно в 1.36 раз меньше, чем в сферической полости. Главный член разложения (34) для нормальной компоненты тензора напряжений совпадает с соответствующим вкладом в формуле (7), полученной на основе асимптотического принципа для $\lambda = 6$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из главных среди полученных результатов является вывод о том, что в обоих порах, сферической и бесконечной цилиндрической, компоненты тензора напряжения удовлетворяют условиям механического равновесия. Кроме того, показано, что предельное поведение тензора напряжений в условиях малой кривизны ограничивающих твердых поверхностей совпадает с результатами асимптотического подхода для рассматриваемого их вклада в случае ван-дер-ваальсовских сил.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamaker H.C. // Physica. 1937. V. 4. P. 1058.
2. Derjaguin B.V. // Коллоид. журн. 1955. Т. 17. С. 207.
3. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука: 1985.
4. Irving J.H., Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 817.
5. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Исследования в области поверхностных сил / Под ред. Дерягина Б.В. М.: Наука, 1967. С. 129.
6. Rusanov A.I., Brodskaya E.N. // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. P. 837.
7. Rusanov A.I. // Surf. Sci. Rep. 2012. V. 67. P. 117.
8. Куни Ф.М., Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. С. 238.
9. Куни Ф.М., Русанов А.И. // Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз / Под ред. Дубинина М.М., Серпинского В.В. М.: Наука, 1972. С. 182.
10. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Журн. общей химии. 2007. Т. 77. С. 404.

УДК 532.64

ЛОКАЛЬНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПУСТОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ЩЕЛИ С ДИСПЕРСИОННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

© 2021 г. Е. Н. Бродская¹, *, А. И. Русанов¹¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: e.brodsкая@spbu.ru

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Произведен расчет тензора напряжений Ирвинга–Кирквуда в цилиндрической щели в аморфном твердом теле в рамках дисперсионных сил. Оценен вклад в расклинивающее давление от кривизны, и проведено сравнение со случаем сферической щели. Показано, что в условиях малой кривизны результаты для двух щелей совпадают при использовании среднего радиуса кривизны.

DOI: 10.31857/S0023291221050037

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей статье [1] мы исследовали поведение локального тензора напряжений в пустой сферической щели и оценивали вклад ее кривизны в расклинивающее давление. Продолжая изучение влияния искривления ограничивающих щель твердых поверхностей на поведение тензора напряжений, рассмотрим цилиндрическую щель, как еще один пример классического случая искривленных щелей, рассмотренных в [2] при анализе сорбострикционных явлений на основе асимптотического принципа. Рассмотрение будем проводить на основе дисперсионных взаимодействий с парным потенциалом между молекулами сорта p и q

$$\Phi_{pq}(R) = -A_{pq}R^{-6}, \quad (1)$$

где R – расстояние между молекулами и A – постоянная. Одним из первых эти силы использовал Гамакер [3] для определения силы взаимодействия между двумя шарами, между шаром и полубесконечным твердым телом с плоской поверхностью и между двумя плоскопараллельными поверхностями (на единицу поверхности S). Введение понятия расклинивающего давления Дерягиным [4, 5] было самым существенным дальнейшим развитием в этой области.

Во многих задачах с участием поверхностных сил важным является не только сила взаимодействия наночастиц как целых, но и распределение сил в самих частицах. Это распределение задается полем тензора напряжений \hat{E} (шляпка – символ тензора), вычисление которого также стало зада-

чей коллоидной науки. Успехи в определении локальных сил в различных системах, включая тонкие пленки и тела ограниченных размеров, были получены на основе асимптотического принципа [6]. Вычисления такого рода можно осуществлять методом статистической механики с помощью тензора напряжений Ирвинга–Кирквуда [7]

$$\hat{E}(\mathbf{r}) = -kT \sum_p \rho_p(\mathbf{r}) \hat{1} + \frac{1}{2} \sum_{p>q} \int d\mathbf{R} \frac{\mathbf{R} \times \mathbf{R}}{R} \Phi'_{pq}(R) \times \int_0^1 d\eta \rho_{pq}^{(2)}(\mathbf{r} - \eta \mathbf{R}, \mathbf{r} - \eta \mathbf{R} + \mathbf{R}). \quad (2)$$

Здесь $\hat{E}(\mathbf{r})$ – значение тензора напряжений в точке \mathbf{r} ; k – постоянная Больцмана; T – температура; $\rho_p(\mathbf{r})$ – одночастичная функция распределения (локальная плотность) частиц сорта p ; $\hat{1}$ – единичный тензор; \mathbf{R} – вектор, соединяющий две взаимодействующие частицы с расстоянием R между ними и проходящий через точку \mathbf{r} (запись $\mathbf{R} \times \mathbf{R}$ символизирует прямое векторное произведение, являющееся тензором); $\Phi'_{pq}(R)$ – производная от потенциала парного взаимодействия (1) частиц сортов p и q (т.е. сила взаимодействия этих частиц); $\rho_{pq}^{(2)}(\mathbf{r} - \eta \mathbf{R}, \mathbf{r} - \eta \mathbf{R} + \mathbf{R})$ – двухчастичная функция распределения для частиц, находящихся одновременно в точках $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} - \eta \mathbf{R}$ и $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r} - \eta \mathbf{R} + \mathbf{R}$ по разные стороны от единичной площадки с координатой \mathbf{r} (что регулируется вспомогательной переменной η).

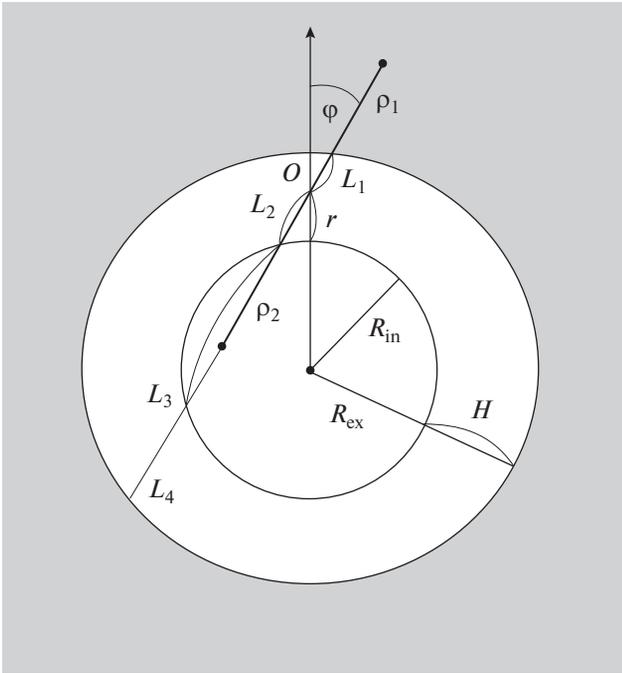


Рис. 1. Схема сечения цилиндрической щели.

Первым применением тензора напряжений Ирвинга–Кирквуда в коллоидной науке был расчет тензора давления и расклинивающего давления в плоской тонкой жидкой пленке [8]. Разработанный там алгоритм расчета многократно использовался в дальнейшем для описания поверхностных сил в телах различной конфигурации (см. обзор [9]). Важен был переход (уже в 21 веке) к телам ограниченных размеров и, в частности, к клиновидным пленкам, позволивший сформулировать термодинамику трещин [10] в дополнение к усовершенствованию теории разрушения твердых тел вообще [11].

Для широкого представления нужен полный расчет на основе формулы (2), что мы и сделаем в этом сообщении на примере пустой цилиндрической щели. Чтобы можно было использовать в расчетах интегрирование, мы должны принять, что объект не является монокристаллом (иначе замена суммирования по кристаллическим плоскостям интегрированием давало бы существенную ошибку). Но число компонентов ограничивать не будем.

ПРОЦЕДУРА РАСЧЕТА

Будем рассматривать бесконечную пустую цилиндрическую щель между твердыми телами (внешняя фаза β и внутренняя фаза γ) как еще один пример классической поры с искривленными поверхностями, чтобы выделить вклад от кривизны в расклинивающее давление и сравнить

его со случаем ранее рассмотренной сферической щели. Схема сечения щели перпендикулярно оси z представлена на рис. 1.

Щель заключена между радиусами R_{ex} и R_{in} и имеет ширину $H = R_{ex} - R_{in}$. Расчетная точка O лежит внутри полости, но не в ее центре. Поместим начало цилиндрической системы координат в рассматриваемую точку O , расстояние которой до центра сечения равно r . Величина r изменяется от R_{in} до R_{ex} . В цилиндрической системе координат положение рассматриваемых точек задается величинами ρ , ϕ и z . Полярная ось, от которой отсчитывается полярный угол ϕ , направлена вдоль линии, соединяющей центр сечения и точку O . Отрезки ρ_1 и ρ_2 представляют собой проекции соответствующих векторов на координатную плоскость и равны расстояниям рассматриваемых точек до оси z . Не следует их смешивать в дальнейшем с одночастичными плотностями компонентов ρ_p^β . Кроме того, если рассматривать точку 1 только в верхней части пространства по отношению к элементарной площадке в расчетной точке, а точку 2 – в нижней его части, то множитель $1/2$ перед интегралом следует опустить. Тензор напряжений Ирвинга–Кирквуда в пустой поре принимает вид

$$\hat{E}(\mathbf{r}) = \sum_{p>q} \int d\mathbf{R} \frac{\mathbf{R} \times \mathbf{R}}{R} \Phi'_{pq}(R) \times \int_0^1 d\eta \rho_{pq}^{(2)}(\mathbf{r} - \eta \mathbf{R}, \mathbf{r} + \eta \mathbf{R}). \quad (3)$$

С учетом симметрии системы в тензоре напряжений отличными от нуля будут только диагональные компоненты, а именно, нормальная $E_{pp} \equiv E_N$ и две тангенциальные $-E_{\phi\phi} \equiv E_{T1}$ и $E_{zz} \equiv E_{T2}$, которые должны удовлетворять следующим условиям механического равновесия:

$$\frac{\partial E_N}{\partial r} + \frac{E_N}{r} - \frac{E_{T1}}{r} = 0, \quad (4)$$

$$\frac{\partial E_{T2}}{\partial z} = 0. \quad (5)$$

Последнее – очевидное следствие бесконечности щели в направлении оси z .

Займемся непосредственным расчетом выражения (3), в котором заменим переменные \mathbf{R} и η на $\mathbf{r}_1(\rho_1, z_1, \phi)$ и ρ_2 :

$$\mathbf{R} = \frac{\rho_1 + \rho_2}{\rho_1} \mathbf{r}_1, \quad D = \frac{\rho_1 + \rho_2}{\rho_1^2}, \quad \eta = \frac{\rho_2}{\rho_1 + \rho_2}, \quad (6)$$

где D – якобиан. Условие, чтобы прямая, соединяющая молекулы 1 и 2, проходила через расчетную точку, накладывает ограничения на пределы интегрирования L_k выбранных переменных, а именно (рис. 1),

$$L_1 = -(R_{in} + r) \cos \varphi + [R_{ex}^2 - (R_{in} + r)^2 \sin^2 \varphi]^{1/2}, \quad (7)$$

$$L_4 = (R_{in} + r) \cos \varphi + [R_{ex}^2 - (R_{in} + r)^2 \sin^2 \varphi]^{1/2},$$

$$L_{2,3} = (R_{in} + r) \cos \varphi \mp [R_{in}^2 - (R_{in} + r)^2 \sin^2 \varphi]^{1/2}, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} -\Phi_{lim} < \varphi < \Phi_{lim}, \quad -\infty < z < \infty \\ \sin \Phi_{lim} = \frac{r}{r + R_{in}}, \quad R_{in} < r < R_{ex}. \end{aligned} \quad (9)$$

Тензорное произведение под интегралом $\mathbf{R} \times \mathbf{R}$ преобразуется в $((\rho_1 + \rho_2)/\rho_1)^2 \mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_1$, и составляющие вектора \mathbf{r}_1 в цилиндрических координатах равны

$$r_{1\rho} = \rho_1 \cos \varphi, \quad r_{1\varphi} = \rho_1 \sin \varphi, \quad r_{1z} = z_1. \quad (10)$$

Учитывая, что

$$\Phi'_{pq}(R) = 6A_{pq}R^{-7}, \quad (11)$$

подынтегральное выражение в формуле (3) представляется следующим образом:

$$\begin{aligned} 6 \sum_{p>q} A_{pq} \left(\frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} \right)^5 \frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_1}{(\rho_1^2 + z_1^2)^4} \times \\ \times \rho_{pq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\rho_1 d\varphi dz_1 d\rho_2. \end{aligned} \quad (12)$$

Далее, как и в случае сферической щели, разделим тензор напряжения на две части:

$$\hat{E}(\mathbf{r}) = \hat{E}_1(\mathbf{r}) + \hat{E}_2(\mathbf{r}), \quad (13)$$

из которых первая соответствует вкладу взаимодействий молекул внешней фазы с молекулами внутреннего цилиндра, а вторая – вкладу взаимодействий молекул внешней фазы друг с другом. Для дальнейших преобразований заменим двухчастичную функцию $\rho_{pq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ произведением частичных плотностей твердых фаз $\rho_p^\beta \rho_q^\gamma$ или $\rho_p^\beta \rho_q^\beta$, пренебрегая молекулярными корреляциями. Теперь можно провести интегрирование по z_1 , принимая во внимание (10), что приведет к появлению перед интегралом множителя $15\pi/8$ и под интегралом останется функция

$$\frac{\hat{\kappa}(\varphi)}{(\rho_1 + \rho_2)^5}, \quad (14)$$

в которой диагональные компоненты тензора $\hat{\kappa}(\varphi)$ равны

$$\kappa_{\rho\rho}(\varphi) = \cos^2 \varphi, \quad \kappa_{\varphi\varphi}(\varphi) = \sin^2 \varphi, \quad \kappa_{zz}(\varphi) = 1/5. \quad (15)$$

Компонента $\kappa_{\rho\rho}$ соответствует нормальной компоненте тензора напряжения E_N , а две другие – двум тангенциальным: $\kappa_{\varphi\varphi} = E_{T1}$, $\kappa_{zz} = E_{T2}$. Как было отмечено выше, в цилиндрической поре в

отличие от сферической появляются две различные тангенциальные компоненты.

ВКЛАД ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МОЛЕКУЛ ФАЗ β И γ

С учетом пределов изменения переменных ρ_1 и ρ_2 (7) и (8) получим следующие формулы для вкладов в тензор напряжений:

$$\begin{aligned} \hat{E}_1(r) = \frac{15\pi}{8} \sum_{p>q} A_{pq} \rho_p^\beta \rho_q^\gamma \times \\ \times \int_{-\Phi_{lim}}^{\Phi_{lim}} \hat{\kappa}(\varphi) d\varphi \int_{L_1}^{\infty} d\rho_1 \int_{L_2}^{L_3} d\rho_2 \frac{1}{(\rho_1 + \rho_2)^5}. \end{aligned} \quad (16)$$

Интегрирование (16) по ρ_1 и ρ_2 легко выполняется. Рассмотрим сначала тензор $\hat{E}_1(r)$, для которого после интегрирования получим следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \hat{E}_1(r) = \frac{5\pi}{32} \sum_{p>q} A_{pq} \rho_p^\beta \rho_q^\gamma \times \\ \times \int_{-\Phi_{lim}}^{\Phi_{lim}} d\varphi \hat{\kappa}(\varphi) \left(\frac{1}{(L_1 + L_2)^3} - \frac{1}{(L_1 + L_3)^3} \right), \end{aligned} \quad (17)$$

Очевидно, что такие внешние параметры щели как R_{in} и H наряду с локальной переменной r будут определять локальную зависимость тензора напряжения. Введем относительные переменные для ширины щели $x = H/R_{in}$ и расстояния от внутренней поверхности $y = r/R_{in}$. После подстановки в (17) выражений (7) и (8) и ряда преобразований получим окончательную формулу для $\hat{E}_1(r)$ в терминах новых переменных

$$\hat{E}_1(x, y, H) = \frac{C_1}{R_{in}^3} \hat{F}_1(x, y, H), \quad (18)$$

где введены постоянный множитель

$$C_1 \equiv \pi \sum_{p>q} A_{pq} \rho_p^\beta \rho_q^\gamma \quad (19)$$

и интегральный тензор

$$\begin{aligned} \hat{F}_1(x, y, H) = \frac{5}{16x^3(2+x)^3} \int_{-\Phi_{lim}}^{\Phi_{lim}} d\varphi \times \\ \times \hat{\kappa}(\varphi) \sqrt{1 - (1+y)^2 \sin^2 \varphi} \times \\ \times (1 + 3(1+x)^2 - 4(1+y)^2 \sin^2 \varphi). \end{aligned} \quad (20)$$

Компоненты этого тензора выражаются посредством совокупности эллиптических интегралов, которые наиболее просто вычисляются численно.

На рис. 2 показаны нормальная и первая тангенциальная компоненты тензора \hat{F}_1 , простран-

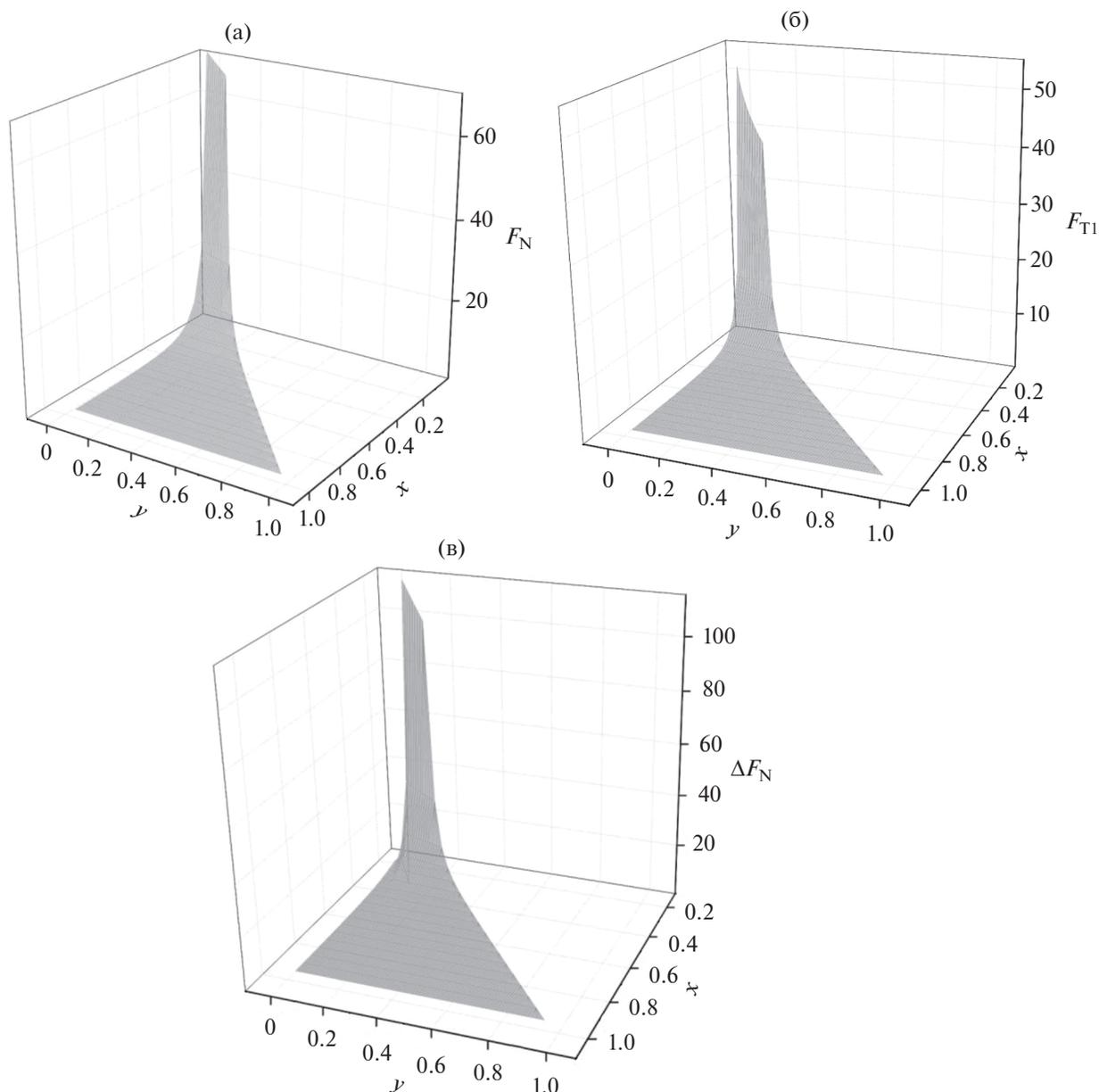


Рис. 2. Компоненты интегрального тензора \hat{F}_1 в цилиндрической щели: (а) нормальная компонента, (б) первая тангенциальная компонента, (в) разность нормальных компонент в сферической и цилиндрической щелях.

ственное поведение которых совершенно аналогично полученному ранее для аналогичного тензора в сферической щели.

Следует заметить, что значения второй тангенциальной компоненты заметно меньше, чем первой. Как и следовало ожидать, значения компонент в цилиндрической щели заметно меньше, чем в соответствующей сферической, особенно, в области узких щелей. Это отчетливо демонстрирует рис. 2в, где приведена разность для нормальных компонент интегральных тензоров двух щелей. Это различие видно и при рассмотрении сечений поверхностей на рис. 3 для отдельных

значений ширины щели. Все компоненты в цилиндрической щели (кривые 2) являются более пологими функциями расстояниями r от внутренней границы щели. Для нормальных компонент разность значений для тензоров в сферической и цилиндрической щелях сохраняется на всем протяжении щели, уменьшаясь при приближении к внешней границе щели. Для тангенциальных компонент вблизи внутренней поверхности соотношение такое же, как и для нормальных. Однако при движении к внешней границе функции быстро сближаются, а вблизи самой границы разность значений даже меняет знак.

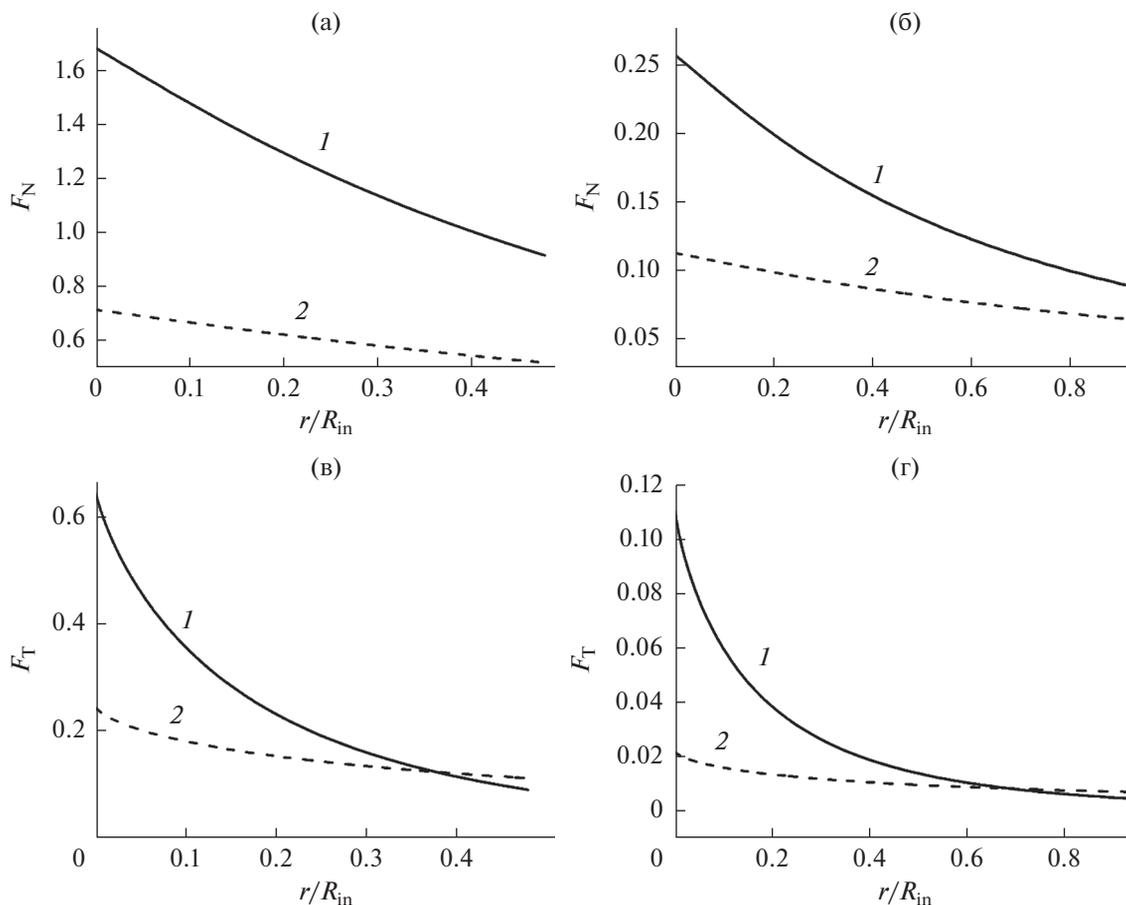


Рис. 3. Сравнение локальной зависимости нормальных (а, б) и тангенциальных (в, г) компонент в сферической (кривые 1) и цилиндрической (кривые 2) щелях для заданной ширины щели H : (а, в) $H = 0.5R_{in}$, (б, г) $H = 0.95R_{in}$.

Так же как и в сферической щели, на основании анализа формул (18) и (20) можно оценить предельное поведение компонент тензора напряжений при $R_{in} \gg r$. Раскладывая подынтегральное выражение в ряд по степеням x и y , с точностью до первой степени получим следующие предельные функции для компонент тензора напряжений:

$$\begin{aligned} E_N &= \frac{C_1}{6H^3} \left(1 + 3 \frac{H - 2r}{8R_{in}} \right), \\ E_{T1} &= \frac{C_1}{24H^3} \left(1 + 9 \frac{H - 2r}{4R_{in}} \right), \\ E_{T2} &= \frac{C_1}{24H^3} \left(1 + 3 \frac{H - 2r}{4R_{in}} \right). \end{aligned} \quad (21)$$

С точностью до главных вкладов полученные выражения удовлетворяют условию механического равновесия (4). Если перейти к среднему радиусу кривизны, который для цилиндрической симметрии равен $2R_{in}$, данные выражения совпадут с соответствующими соотношениями для сферической щели. Для такого сравнения в ци-

линдрической щели следует взять среднее значение двух тангенциальных компонент. Это означает, что в случае слабо искривленных поверхностей вклад от кривизны поверхности в первом приближении будет описываться соотношениями, полученными для сферической щели.

ВКЛАД ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МОЛЕКУЛ ФАЗЫ β

Оценим теперь вклад в тензор напряжений от взаимодействия друг с другом молекул внешней твердой фазы \hat{E}_2 , который запишется с использованием пределов интегрирования следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{E}_2(r) &= \frac{15\pi}{8} \sum_{p>q} A_{pq} \rho_p^\beta \rho_q^\beta \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \hat{\kappa}(\varphi) d\varphi \times \\ &\times \int_{L_1}^{\infty} d\rho_1 \int_{L_4}^{\infty} d\rho_2 \frac{1}{(\rho_1 + \rho_2)^5}. \end{aligned} \quad (22)$$

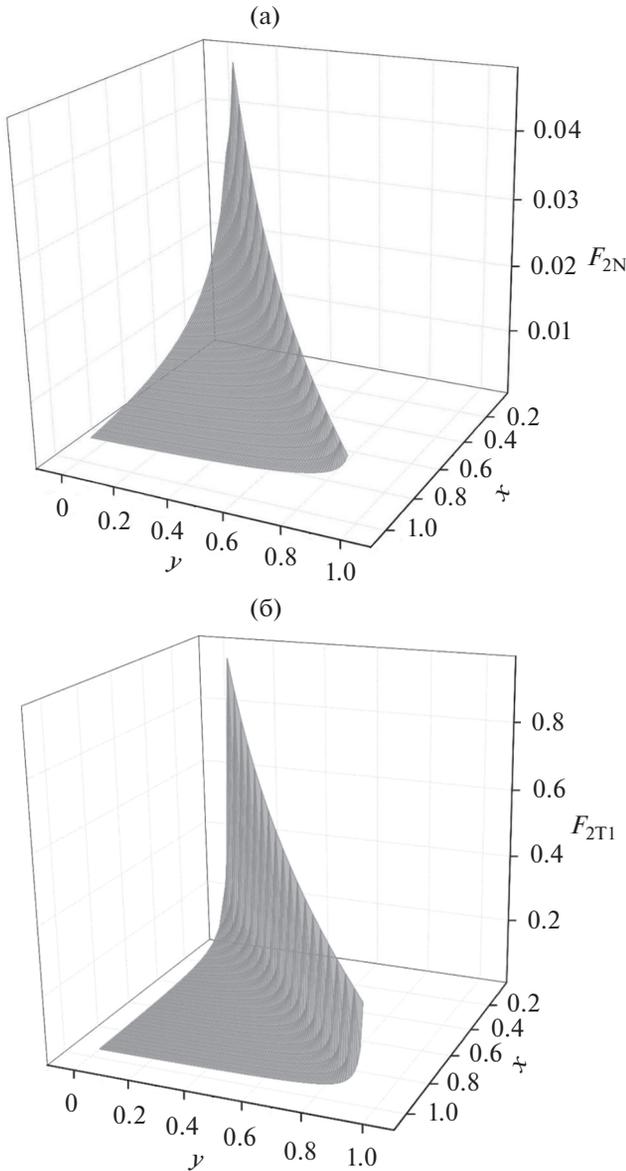


Рис. 4. Компоненты интегрального тензора \hat{F}_2 в цилиндрической щели: (а) нормальная компонента, (б) первая тангенциальная компонента.

Прделаем те же преобразования с этим интегралом, что и при анализе \hat{E}_1 . Вводя интегральный тензор \hat{F}_2 , запишем окончательное выражение для этого вклада в тензор напряжений

$$\hat{E}_2(x, y, R_{in}) = \frac{C_2}{R_{in}^3} \hat{F}_2(x, y, R_{in}), \quad (23)$$

где

$$C_2 = \pi \sum_{p>q} A_{pq} \rho_p^\beta \rho_q^\beta \quad (24)$$

и

$$\hat{F}_2(x, y, R_{in}) = \frac{5}{2^7(1+x)^3} \int_0^{\pi/2} \frac{\hat{\kappa}(\varphi) d\varphi}{\left(1 - \frac{(1+y)^2}{(1+x)^2} \sin^2 \varphi\right)^{3/2}}. \quad (25)$$

Интегралы в (25) выражаются через полные эллиптические интегралы первого (K) и второго (E) рода, а именно,

$$F_{2N}(k) = \frac{1}{k^2} (K(k) - E(k)), \quad (26)$$

$$F_{2T1}(k) = \frac{1}{k^2} \left(\frac{1}{1-k^2} E(k) - K(k) \right),$$

где $k \equiv \frac{1+y}{1+x}$. Можно убедиться, что компоненты этого вклада удовлетворяют условию равновесия (4), учитывая тождества операций $\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial k}$.

На рис. 4 показаны нормальная и первая тангенциальная компоненты этого тензора. Обе функции демонстрируют существенный рост при приближении к внешней границе щели. При этом в отличие от первого вклада значения первой тангенциальной компоненты в несколько раз превосходят значения нормальной компоненты, хотя обе почти на два порядка меньше по сравнению с соответствующими величинами, учитывающими взаимодействие двух твердых тел, ограничивающих щель. Как и в случае сферической щели, при анализе влияния кривизны на поведение тензора напряжений этим вкладом можно пренебречь.

РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ

Для определения расклинивающего давления в условиях искривленной щели выберем, во-первых, поверхность внутреннего цилиндра, то есть, положим $r = 0$. Во-вторых, будем рассматривать только первый вклад в тензор напряжений с учетом приведенных выше оценок второго слагаемого (4). Тогда расклинивающее давление Π_{cyl} в пустой щели будет равно

$$\Pi_{cyl} = -\hat{E}_N = -\frac{C_1}{R_{in}^3} \frac{1}{x^3(1+x/2)^3} \left(\frac{1}{6} + \frac{10x + 5x^2}{32} \right). \quad (27)$$

По сравнению с аналогичным определением расклинивающего давления в сферической щели [1]

$$\Pi_{sph} = -\frac{C}{R_{in}^3} \frac{1}{x^3(1+x/2)^3} \left(\frac{1}{6} + \frac{6x + 3x^2}{16} \right), \quad (28)$$

как и следовало ожидать, абсолютное значение расклинивающего давления в цилиндрической щели будет несколько меньше, чем в сферической. На рис. 5 приведены относительные значения расклинивающего давления в плоскопарал-

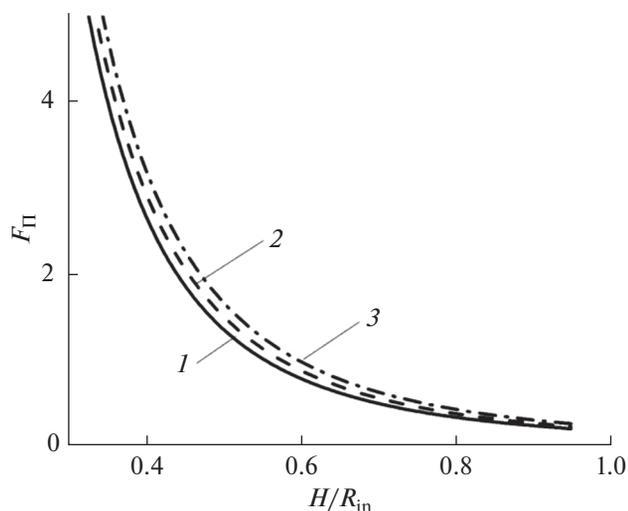


Рис. 5. Относительные значения расклинивающего давления в плоскопараллельной (1), цилиндрической (2) и сферической (3) щелях.

лельной, сферической и цилиндрической щелях, а именно, $F_{\Pi} = |\Pi_{\text{pore}}| R_{\text{in}}^3 / C$. Видно, что абсолютные значения расклинивающего давления тем больше по сравнению с плоскопараллельной щелью, чем больше искривление щели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение со случаем сферической щели приводит к выводу, что чем больше искривление цилиндрической щели, тем больше вклад твердых

поверхностей в компоненты тензора напряжений и, следовательно, в расклинивающее давление. Показано, что в условиях малой кривизны результаты для двух щелей совпадают при использовании среднего радиуса кривизны.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бродская Е.Н., Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С.
2. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Журн. общей химии. 2007. Т. 77. С. 404.
3. Hamaker H.C. // Physica. 1937. V. 4. P. 1058.
4. Derjaguin B.V. // Коллоид. журн. 1955. Т. 17. С. 207.
5. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
6. Куни Ф.М., Русанов А.И. // Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз / Под ред. Дубинина М.М., Серпинского В.В. М.: Наука, 1972. С. 182.
7. Irving J.H., Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 817.
8. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Исследования в области поверхностных сил / Под ред. Дерягина Б.В. М.: Наука, 1967. С. 129.
9. Rusanov A.I., Brodskaya E.N. // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. P. 837.
10. Rusanov A.I. // Surf. Sci. Rep. 2012. V. 67. P. 117.
11. Куни Ф.М., Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. С. 238.

УДК 541.18.537

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССОВ КОАГУЛЯЦИИ В ПОЛИДИСПЕРСНОМ НАНОЗОЛЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2021 г. А. В. Волкова^{1, *}, Д. А. Вдовиченко¹, Е. В. Голикова¹, Л. Э. Ермакова¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: anna.volkova@spbu.ru

Поступила в редакцию 27.04.2021 г.

После доработки 05.05.2021 г.

Принята к публикации 12.05.2021 г.

Методами турбидиметрии и динамического рассеяния света исследована агрегативная устойчивость полидисперсного золя оксида циркония со средним размером первичных частиц 24 нм и агрегатов 95 нм в широкой области концентраций хлорида натрия (3×10^{-3} –1 М). Исследования проводили при значениях рН 4.2 и 5.6, когда частицы золя заряжены положительно, и при рН 11, когда они заряжены отрицательно. Определены и охарактеризованы зоны слабой и интенсивной медленной коагуляции, а также быстрой коагуляции золя. Показано, что пороги интенсивной медленной коагуляции, определенные из концентрационных зависимостей оптической плотности и среднего размера частиц, в большинстве случаев совпадают в пределах погрешности эксперимента. Высказаны предположения о механизме коагуляции и его изменении при переходе из одной зоны в другую, а также о роли соотношения размеров частиц отдельных фракций и их количеств в золе.

DOI: 10.31857/S002329122105013X

ВВЕДЕНИЕ

Реальные природные и промышленные дисперсные системы преимущественно являются полидисперсными. Это обстоятельство в значительной мере проявляется в процессах коагуляции и гетерокоагуляции зелей и суспензий. Согласно классическим представлениям при перикинетической коагуляции предельным случаем неустойчивости коллоидного раствора является протекание процесса быстрой коагуляции, при котором каждое столкновение приводит к прочному соединению частиц, а скорость процесса определяется только их броуновским движением [1–3]. После достижения порога быстрой коагуляции, т.е. такой концентрации электролита, при которой энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц, отсутствует, дальнейшее увеличение концентрации электролита (если речь не идет о специфически адсорбирующихся ионах в условиях сверхэквивалентной адсорбции, приводящей к изменению знака потенциала в плоскости наибольшего приближения и электрокинетического потенциала) уже не оказывает влияния на скорость коагуляции частиц [1–3]. Теоретический анализ процесса быстрой коагуляции был проведен Смолуховским [1, 2]. Согласно его представлениям, коллоидные частицы, сближаясь на некоторое расстояние R (радиус взаимодействия частиц), необратимо слипаются,

т.е. вместо рассмотрения сил Ван-дер-Ваальса вводится представление о бесконечно глубокой потенциальной яме с вертикальной стенкой.

Через несколько лет после создания теории быстрой коагуляции монодисперсных систем Мюллером была предпринята попытка рассмотрения быстрой коагуляции полидисперсных систем. Мюллер учел то, что предположение Смолуховского о равновероятности столкновений между частицами разного и одинакового размеров является не вполне обоснованным [4, 5]. Согласно Мюллеру, для двух частиц различающегося радиуса, в особенности при сильном отличии их формы от сферической, вероятность столкновения значительно выше, чем для частиц одного размера. Это положение теории было подтверждено, в частности, опытами Вигнера и Маршалла по исследованию коагуляции зелей пятиокиси ванадия и бензопурпурина [6], в которых наблюдалось пятидесятикратное превышение скорости быстрой коагуляции по сравнению с рассчитанной по Смолуховскому. Из совместного анализа теорий Смолуховского и Мюллера следует, что в двухкомпонентной дисперсной системе, содержащей различающиеся по размеру исходные частицы (с радиусами r_{01} и r_{02}), скорость коагуляции v должна быть выше рассчитанной по теории Смолуховского (v_{sm}) для монодисперсного золя.

Коагуляция полидисперсных систем исследовалась теоретически и экспериментально в работах Фридендера [7–9], Регги и Мелика [10] и Ли [11, 12], в которых также было установлено, что скорость коагуляции в полидисперсных системах выше, чем в монодисперсных. В работах Ли было показано [11, 12], что при коагуляции изменение распределения частиц по размеру во времени может быть описано нелинейным интегро-дифференциальным уравнением, которое не имеет строгого аналитического решения. Аналитические решения этого уравнения были получены либо при допущении упрощенных представлений о ядре коагуляции, либо в асимптотическом виде. В работе [11] Ли, исходя из условия, что первоначальное распределение частиц по размеру в золе может быть представлено логнормальной функцией, описал функции распределения частиц некоторого объема по размерам и изменения полного числа частиц полидисперсного золя во времени.

В упомянутых выше теоретических работах авторы полагали, что коагуляция протекает необратимо, т.е. в основе рассмотрения лежала модель диффузионно-контролируемой агрегации (*diffusion-limited cluster aggregation*). В полидисперсной системе этот механизм коагуляции может иметь место при достаточно высокой концентрации электролита. Однако в области меньших концентраций велика вероятность того, что для относительно крупных частиц будет реализована другая модель — модель кинетически-контролируемой агрегации (*reaction limited cluster aggregation*). Эти две модели соответствуют разным межчастичным потенциалам: глубокому первичному энергетическому минимуму в отсутствие барьера в первом случае и наличию энергетического барьера перед таким минимумом — во втором. Это, в свою очередь, может обуславливать появление нескольких порогов коагуляции. В реальных полидисперсных системах коагуляция ансамбля частиц может быть осложнена еще и тем, что частицы могут образовывать относительно непрочные (в некоторых случаях легко распадающиеся) агрегаты во вторичном или ограниченном первичном минимумах на зависимостях энергии парного взаимодействия частиц от расстояния между ними.

Исследование и разработка математических методов решения кинетических уравнений, описывающих эволюцию функции распределения частиц по массам при заданной вероятности их столкновения и слипания, входит в круг задач макрокинетической теории коагуляции. В настоящее время имеется большое число теоретических работ, посвященных изучению кинетики агрегации частиц, среди которых особого внимания заслуживают работы [10, 13–22].

Экспериментальные исследования кинетики коагуляции коллоидных систем с относительно низкой исходной полидисперсностью показали, что процесс коагуляции протекает, как правило, ступенчато. С ростом концентрации электролита и времени наблюдения полидисперсность золя заметным образом возрастала [23–26]. Однако следует отметить, что в литературе имеется мало работ, посвященных детальному изучению устойчивости полидисперсных систем, в которых найденные пороговые значения концентрации электролита, т.е. границы различных зон коагуляции, трактовались бы с учетом дискретного спектра размеров частиц. В связи с этим очевидна необходимость развития представлений о коагуляции в реальных полидисперсных системах, в частности, в золях, полученных на основе воздушно-сухих нанопорошков. Это тем более важно, что области практического применения нанодисперсий находятся в стадии активного формирования.

Оксид циркония — это материал, которому уделяется все больше внимания благодаря его выдающимся механическим свойствам. ZrO_2 может быть использован как адсорбент, катализатор, ионообменник. Большой интерес к нанокерамике на основе ZrO_2 связан с ее высокими эксплуатационными характеристиками — механической прочностью, химической и термической стойкостью, антибактериальной активностью, биосовместимостью и др. [27–31].

Цель настоящей работы заключалась в проведении детального исследования устойчивости и коагуляции золя ZrO_2 в растворах NaCl при различных значениях pH методами турбидиметрии и динамического рассеяния света, направленного на выявление влияния исходной полидисперсности золя на особенности его коагуляции.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования был выбран исходно агрегативно и седиментационно устойчивый гидрозоль оксида циркония, приготовленный на основе коммерческого нанопорошка ZrO_2 (Вектон, Россия). Величина удельной поверхности $S_{уд}$ порошка, определенная методом БЭТ по тепловой десорбции азота с хроматографической регистрацией, составила $44 \text{ м}^2/\text{г}$. Средний размер первичных наночастиц d_0 , вычисленный по формуле

$$d_0 = 6/\rho S_{уд}, \quad (1)$$

где $\rho = 5.68 \text{ г}/\text{м}^3$ — плотность оксида циркония, составил 24 нм.

Исходный порошок ZrO_2 был трижды очищен методом электролиза с сушкой оксида между циклами (после полного упаривания воды при

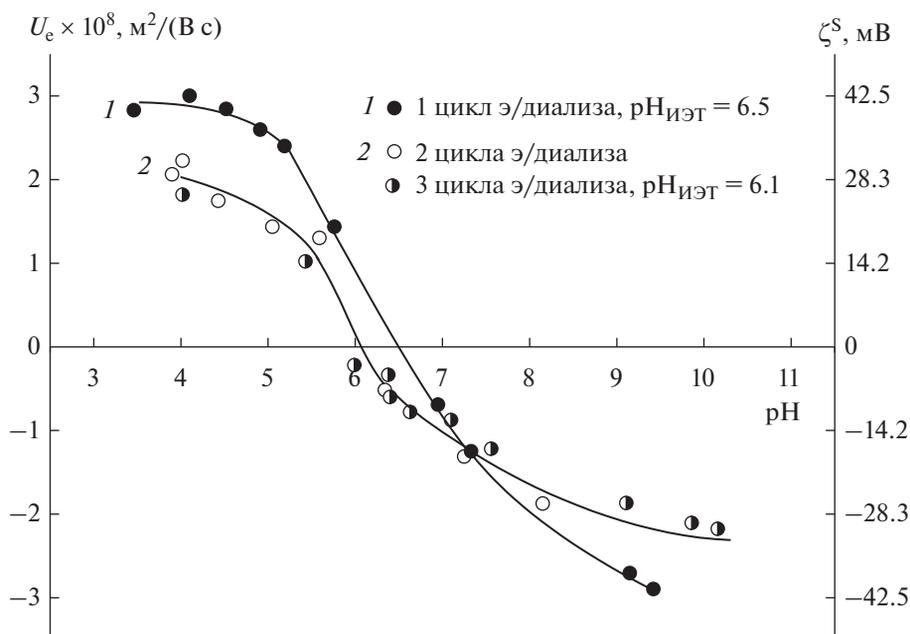


Рис. 1. Зависимости электрофоретической подвижности (U_e) и электрокинетического потенциала (ζ^S) частиц оксида циркония, очищенных методом электродиализа, от pH на фоне 10^{-2} М раствора NaCl.

температуре не выше 80°C оксид циркония сушили в течение 1 ч сначала при температуре 120°C , затем при 200°C . Об эффективности этого процесса судили по изменению положения изоэлектрической точки (ИЭТ) оксида циркония. Последовательная очистка коммерческого порошка ZrO_2 методом электродиализа привела к смещению положения ИЭТ на фоне 10^{-2} М раствора хлорида натрия (рис. 1) от pH 6.5 для однократно очищенного порошка до pH 6.1 для оксида после двукратной очистки. Увеличение числа циклов электродиализа до трех не привело к заметным изменениям как величины электрокинетического потенциала, так и положения ИЭТ, что свидетельствует о полноте очистки поверхности оксида. Таким образом, ИЭТ исследуемого порошка ZrO_2 находится при pH 6.1. Это значение попадает в интервал значений, приводимых для этого оксида в литературе [32]. Для дальнейшего исследования устойчивости и коагуляции золя оксида циркония был выбран порошок, подвергнутый трехкратной очистке.

Агрегативно и седиментационно устойчивый гидрозоль оксида циркония был приготовлен из его водной суспензии с концентрацией 0.01 мас. %. Для этого очищенный порошок оксида диспергировали в воде в течение трех часов на ультразвуковой ванне марки «РЭЛТЕК» УЗВ-7/100-ТНМ при частоте 60 кГц, затем полученную 0.01%-ную дисперсию длительно отстаивали (в течение примерно двух недель), отбирали верхнюю (наиболее тонкодисперсную) фракцию и разбавляли ее де-

ионизированной водой. Оптическая плотность полученного таким образом золя составила 0.378 ± 0.005 .

В ходе работы изучали влияние pH (при его естественном значении 5.6 без добавок растворов кислоты или щелочи и при значениях pH 4.2 и 11) и концентрации фонового электролита NaCl (3×10^{-3} –1 М) на агрегативную устойчивость разбавленного гидрозоля ZrO_2 . Для изучения агрегативной устойчивости гидрозоля использовались методы турбидиметрии, основанной на измерении зависимости оптической плотности D системы от времени, и динамического рассеяния света (ДРС).

Турбидиметрическое исследование проводили с помощью фотоэлектроколориметра КФК-3-01 в кювете длиной 5 см и шириной 2 см при длине волны 380 нм, соответствующей максимуму поглощения. Раствором сравнения служила деионизированная вода. Для получения дисперсий с необходимой концентрацией коагулянта смешивали равные объемы полученного устойчивого золя и раствора электролита удвоенной концентрации либо (в отсутствие электролита) деионизированной воды при помощи поршневого смесителя. Смешение происходило во встречных потоках в Т-образном канале, из которого смесь подавалась непосредственно в измерительную кювету. За точку отсчета принимали момент смешения золя с электролитом. Измерения проводили в течение 15 мин. На основании полученных данных были построены зависимости оптической плотности D от времени t . Значение pH сре-

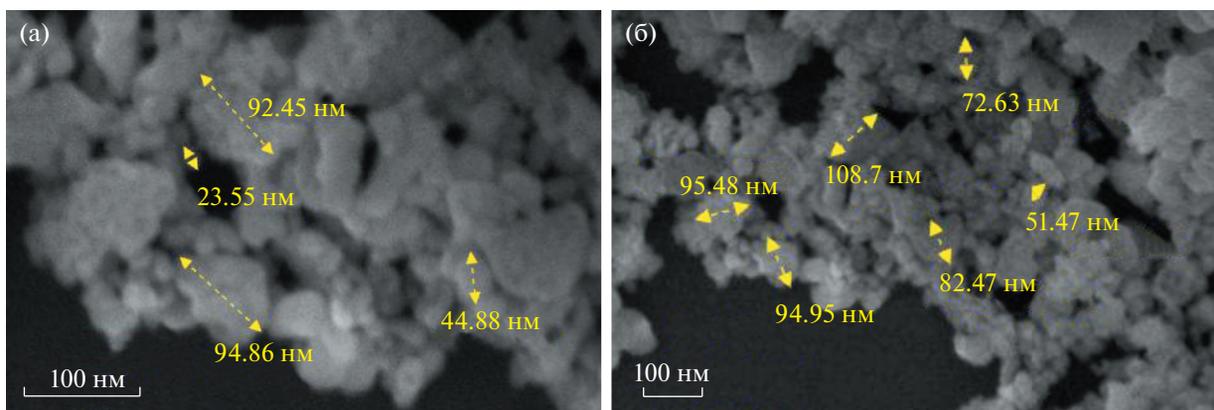


Рис. 2. Электронные микрофотографии частиц гидрозоля оксида циркония.

ды изменяли путем добавления различных объемов 0.1 М растворов HCl или NaOH в воду или в раствор фонового электролита перед их добавлением к дисперсии оксида циркония. При нулевой концентрации соли при всех значениях pH величины оптической плотности были постоянны в течение всего времени эксперимента.

По окончании измерений оптической плотности при фиксированной концентрации электролита, а именно примерно через 20 мин после смешения золя с раствором хлорида натрия, были определены размеры и значения электрокинетического потенциала частиц ZrO_2 . Распределение частиц по размерам (РЧР) в образцах исследуемого золя, их средний размер и электрофоретическую подвижность (U_e) при различных значениях pH и концентрации электролита определяли на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) методами ДРС (угол детектирования 173°) и лазерного доплеровского электрофореза соответственно. Образцы золя предварительно термостатировали 2 мин при 20°C в универсальной капиллярной U-образной кювете (DTS1070) с интегрированными позолоченными электродами. Погрешность определения значений U_e составила $\pm(0.1-0.2) \text{ м}^2/(\text{В с})$. Электрокинетический потенциал (ζ^S) рассчитывали по уравнению Смолуховского

$$\zeta^S = \frac{\eta}{\epsilon\epsilon_0} U_e, \quad (2)$$

где η — динамическая вязкость среды, ϵ , ϵ_0 — значения диэлектрической проницаемости среды и вакуума соответственно.

Из экспериментально найденных значений электрофоретической подвижности для наименьших значений электрокинетического радиуса ka (где k — параметр Дебая, a — радиус первичной частицы, равный 12 нм) с учетом поляриза-

ции двойного электрического слоя были также рассчитаны значения электрокинетического потенциала в рамках модели Овербека—Буса—Вирсемы [33] (ζ^W).

Оптическая плотность исследуемого в работе гидрозоля оксида циркония, полученного разбавлением золя с оптической плотностью 0.378 ± 0.005 в два раза, составила 0.189 ± 0.005 . Размер и морфология частиц золя ZrO_2 были определены также методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Zeiss Merlin. Представленные на рис. 2 микрофотографии свидетельствуют о том, что золь является полидисперсным и в нем содержатся как отдельные (первичные) частицы с наиболее вероятным размером, близким к величине $d_0 = 24 \text{ нм}$, так и их (первичные) агрегаты с формой, близкой к сферической, и размером преимущественно 40–120 нм.

Результаты, полученные методом ДРС, согласуются с данными СЭМ. Исходный седиментационно и агрегативно устойчивый золь ZrO_2 характеризуется достаточно узким РЧР (рис. 3): индекс полидисперсности $PdI = 0.13$, средний размер первичных агрегатов d_{01}^{arp} , определенный из распределения интенсивности по размеру составил 95 нм, диапазон размеров частиц 32–220 нм. Однако следует отметить, что метод ДРС в нашем случае не дает информации о частицах размером меньше 30 нм, т.е. о первичных частицах, согласно данным СЭМ содержащихся в золе в достаточно большом количестве (рис. 2). Отметим также, что РЧР, полученные при исследуемых значениях pH, близки между собой.

С помощью лазерной поточной ультрамикроскопии [34] была определена численная концентрация регистрируемых данным методом частиц золя, т.е. относительно крупных агрегатов, которая составила $1.2 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$.

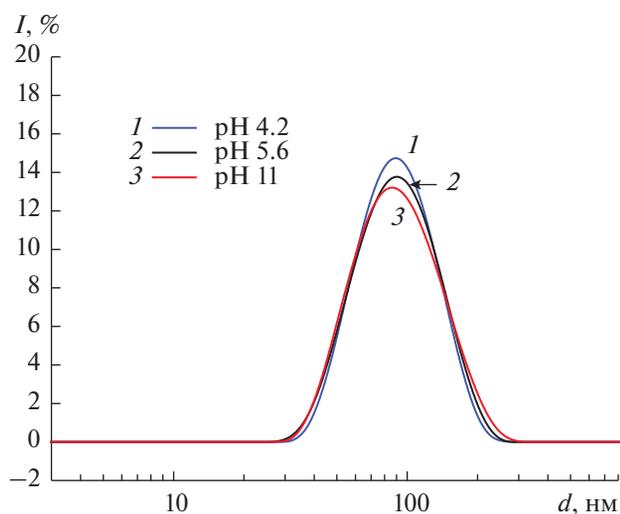


Рис. 3. Зависимости интенсивности рассеянного света от размера частиц в исходном седиментационно и агрегативно устойчивом золе ZrO_2 при значениях pH 4.2 (1), 5.6 (2) и 11 (3).

Для приготовления растворов и дисперсий использовали деионизированную воду, удельная электропроводность которой не превышала $1.5 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (система очистки воды Аквалаб AL Plus). pH среды определяли на pH-метре SevenMulti (Mettler Toledo).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты турбидиметрического изучения агрегативной устойчивости золя ZrO_2 в растворах NaCl при pH 5.6, когда его частицы заряжены положительно, приведены на рис. 4. Анализ зависимостей оптической плотности золя от времени при его естественном значении pH показал, что ход кривых $D(t)$ в интервале концентраций электролита $3 \times 10^{-3} \text{ М} < C_{\text{NaCl}} \leq 2 \times 10^{-2} \text{ М}$ характерен для медленной коагуляции (МК), а при $C_{\text{NaCl}} > 2 \times 10^{-2} \text{ М}$ – для быстрой коагуляции (БК).

Как было показано в работе [24], для полидисперсных зелей оксидов интенсивность процесса МК в зависимости от концентрации электролита может различаться, что обуславливает появление зон слабой и интенсивной МК. С учетом этого факта точные значения порогов коагуляции были определены путем построения зависимостей оптической плотности гидрозоля от концентрации раствора соли при фиксированном времени наблюдения (рис. 5). Порог быстрой коагуляции ($C_{\text{БК}}$) находился при малом времени наблюдения ($t = 0.5$ мин, рис. 5, кривая 1) путем экстраполяции линейного участка зависимости $D - \lg C$, для которого характерны максимальные значения dD/dC , на линию, соответствующую постоянным значениям оптической плотности при высоких концентрациях фонового электролита. При максимальном времени наблюдения ($t = 15$ мин,

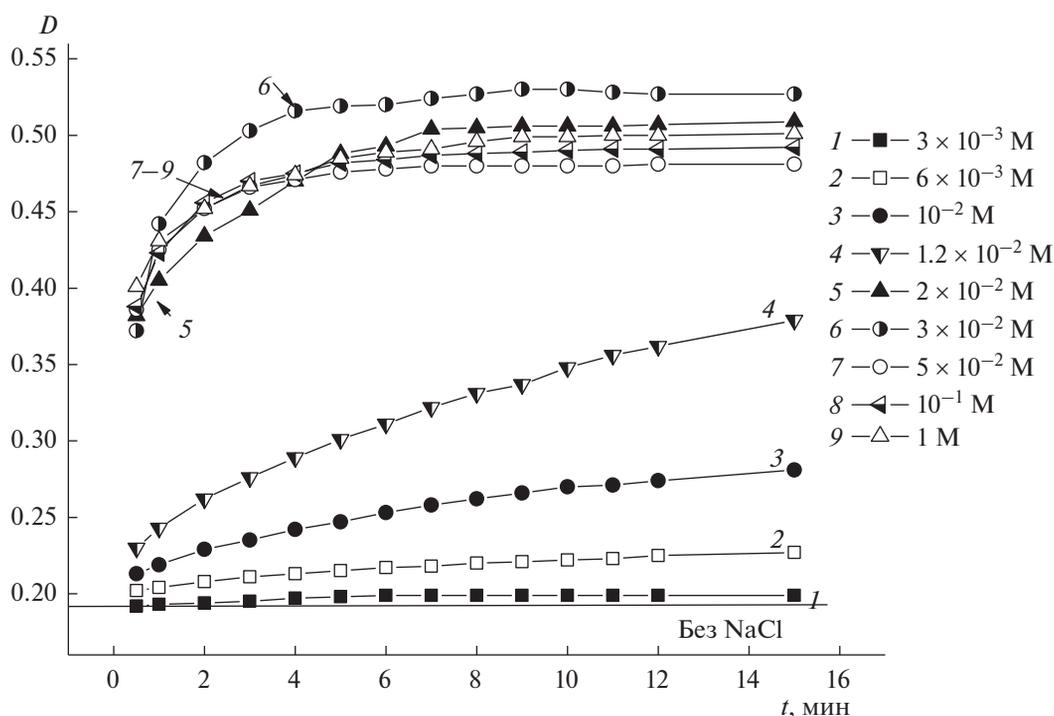


Рис. 4. Зависимости оптической плотности гидрозоля ZrO_2 с положительно заряженными частицами от времени наблюдения при естественном значении pH 5.6 и разной концентрации NaCl.

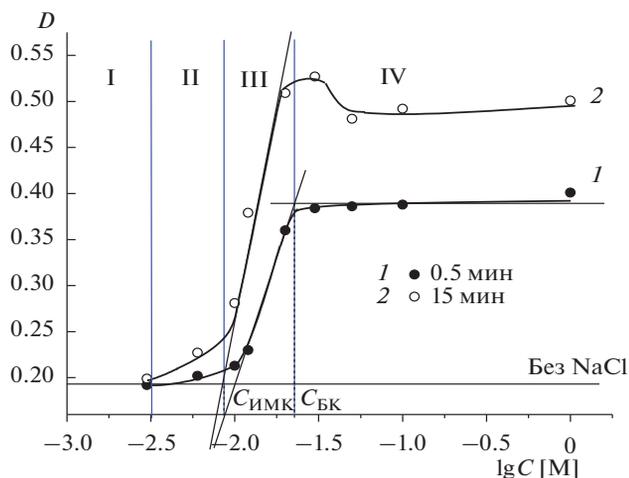


Рис. 5. Зависимости оптической плотности гидрозоля ZrO_2 с положительно заряженными частицами от концентрации $NaCl$ при 0.5 (1) и 15 мин (2) наблюдения и естественном значении pH 5.6. I – зона устойчивости, II – зона слабой медленной коагуляции, III – зона интенсивной медленной коагуляции, IV – зона быстрой коагуляции.

рис. 5, кривая 2) экстраполяция линейного участка зависимости $D-lgC$ на линию устойчивости золя позволила точно определить порог интенсивной МК ($C_{имк}$).

Графически определенные при pH 5.6 пороги интенсивной медленной и быстрой коагуляции составили 8.5×10^{-3} М и 2.3×10^{-2} М соответственно (рис. 5, табл. 1). Для порога слабой МК ($C_{смк}$) по имеющимся экспериментальным данным достоверно удалось определить лишь область возможных концентраций электролита: 3×10^{-3} М $< C_{смк} \leq 6 \times 10^{-3}$ М. Следует отметить, что при естественном значении pH золя пороговые значения концентрации $NaCl$ являются достаточно малыми. Пороги коагуляции золя ZrO_2 при значениях pH 4.2 и 11 были определены ана-

логичным образом, и результаты представлены в табл. 1.

Анализ зависимостей оптической плотности золя ZrO_2 от времени при pH 4.2, когда его частицы также заряжены положительно, показал (рис. 6), что система устойчива при $C_{NaCl} \leq 3 \times 10^{-2}$ М, в интервале концентраций 3×10^{-2} М $< C_{NaCl} \leq 1 \times 10^{-1}$ М протекает МК, а при концентрации раствора электролита $> 10^{-1}$ М – БК. Графически определенное значение порога интенсивной МК ($C_{имк}$) составило 6.8×10^{-2} М (табл. 1).

Пороги БК и слабой МК по имеющимся экспериментальным данным точно определить не удалось: $C_{БК} > 10^{-1}$ М и 3×10^{-2} М $< C_{смк} \leq 5 \times 10^{-2}$ М. Следует отметить, что пороговые значения концентрации $NaCl$ при pH 4.2 практически на порядок выше соответствующих значений при естественном значении pH золя. Это, по-видимому, связано с ростом вклада сил ионно-электростатического отталкивания в суммарную энергию парного взаимодействия частиц за счет более высоких значений их электрокинетического потенциала при кислом значении pH . Действительно, анализ результатов определения дзета-потенциала частиц оксида циркония свидетельствует о том, что при постоянной концентрации раствора электролита значения электрокинетического потенциала при pH 4.2 выше, чем при pH 5.6 (рис. 7).

Анализ зависимостей оптической плотности золя ZrO_2 от времени при pH 11, когда его частицы заряжены отрицательно, показал (рис. 8), что система устойчива при $C_{NaCl} \leq 10^{-2}$ М, при концентрации хлорида натрия 2×10^{-2} М уже наблюдается МК, а при $C_{NaCl} \geq 5 \times 10^{-2}$ М – БК.

Как видно на рис. 9 (кривая 2), для золя отрицательно заряженных частиц зона слабой МК либо отсутствует, либо характеризуется очень узким концентрационным интервалом: $10^{-2} < C_{смк} < 2 \times 10^{-2}$ М. Графически определенные пороги интенсивной МК и БК составили 2×10^{-2} М и

Таблица 1. Результаты определения экспериментальных порогов коагуляции золя ZrO_2 при различных значениях pH дисперсионной среды

pH	Знак заряда частиц	$C_{смк}$ и $C_{имк}$ (М) из кривых $D-lgC$	$C_{имк}$, М			$C_{БК}$, М
			из кривых d_1-lgC	из кривых d_v-lgC	из кривых d_N-lgC	из кривых $D-lgC$
4.2	+	$3 \times 10^{-2} < C_{смк} \leq 5 \times 10^{-2}$, $C_{имк} = 6.8 \times 10^{-2}$	6.9×10^{-2}	6.9×10^{-2}	8.1×10^{-2}	$> 10^{-1}$
5.6	+	$3 \times 10^{-3} < C_{смк} \leq 6 \times 10^{-3}$, $C_{имк} = 8.5 \times 10^{-3}$	9.3×10^{-3}	9.5×10^{-3}	9.7×10^{-3}	2.3×10^{-2}
11	-	$C_{имк} = 2 \times 10^{-2}$	2.0×10^{-2}	2.2×10^{-2}	2.7×10^{-2}	5.0×10^{-2}

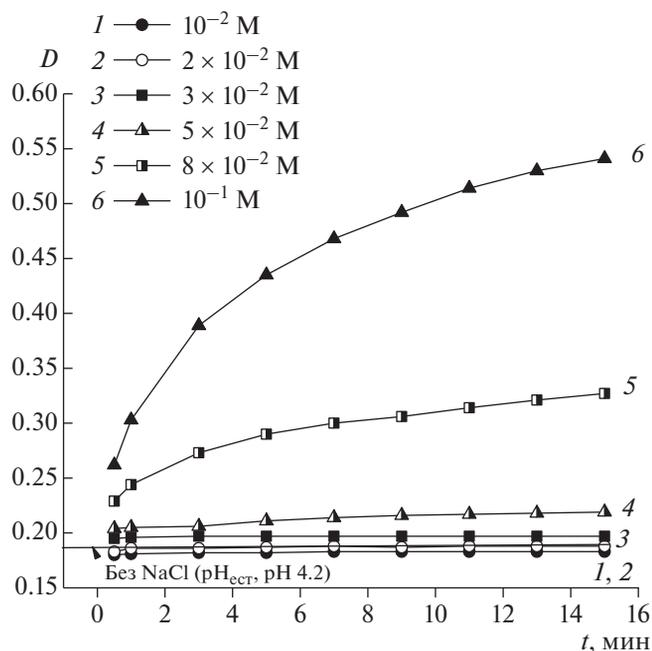


Рис. 6. Зависимости оптической плотности гидрозоля ZrO_2 с положительно заряженными частицами от времени наблюдения при pH 4.2 и концентрации NaCl 10^{-2} (1), 2×10^{-2} (2), 3×10^{-2} (3), 5×10^{-2} (4), 8×10^{-2} (5), 10^{-1} М (6).

5.0×10^{-2} М соответственно (рис. 9, табл. 1). Пороговые концентрации NaCl при pH 11 выше таковых при естественном значении pH золя (см. табл. 1), что обусловлено различием в абсолютных значениях дзета-потенциала частиц оксида циркония. Следует отметить, что, несмотря на более высокие абсолютные значения ζ^W -потенциала частиц в щелочной области pH по сравнению с кислой областью практически во всем концентрационном интервале (рис. 7), при pH 4.2 золь ZrO_2 значительно более устойчив.

Зависимости среднего размера частиц ZrO_2 , определенного методом ДРС через 20 мин после добавления к золю раствора электролита, от концентрации хлорида натрия представлены на рис. 10–12. Отметим, что в ряде случаев, что особенно характерно для области интенсивной МК, наблюдалось появление двух пиков на кривых РЧР. На графиках соответствующие им значения соединены пунктирными линиями и приведены процентные доли соответствующего параметра для частиц данного размера.

Из рис. 10–12 следует, что по мере увеличения концентрации NaCl и нарушения агрегативной устойчивости золя возрастает средний размер частиц ZrO_2 , причем в случае pH 5.6 и 11 вплоть до близких значений d , в среднем в 10–20 раз превышающих размер первичных агрегатов в исходном золе.

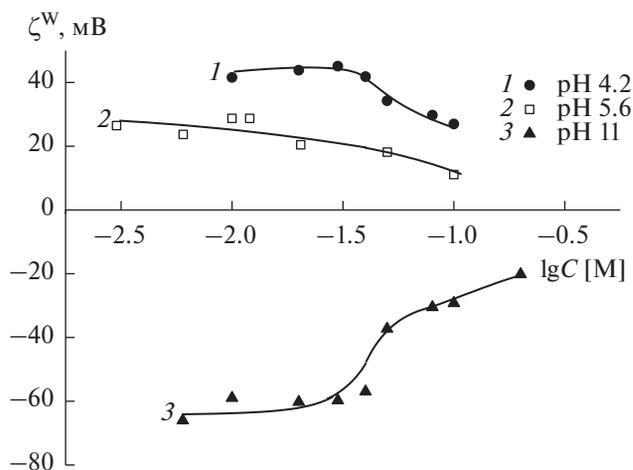


Рис. 7. Зависимости электрокинетического потенциала (ζ^W) частиц оксида циркония от концентрации растворов NaCl при значениях pH 4.2 (1), 5.6 (2) и 11 (3).

По полученным зависимостям, проведенным через точки, соответствующие большему значению среднего размера частиц в случае бимодального РЧР, методом экстраполяции, аналогичным описанному выше для зависимостей D – $\lg C$ при $t = 15$ мин, были также графически определены пороги интенсивной МК. Результаты представлены в табл. 1. Отметим, что анализ концентрационных зависимостей среднего размера частиц ZrO_2 при pH 11 (рис. 10–12, кривые 2) показал, что, по-видимому, во всей области МК скорость изменения размера частиц практически постоянна, и, следовательно, в ней протекает только интенсивная МК, что согласуется с данными турбидиметрии (рис. 9, кривая 2).

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, значения $S_{имк}$, найденные из концентрационных зависимостей оптической плотности и среднего размера частиц, совпадают в пределах погрешности, за исключением таковых, полученных из зависимостей d_N – $\lg C$ при pH 4.2 и 11. В последнем случае область слабой МК практически отсутствует, и при pH 4.2 (рис. 12, кривая 3) величины $S_{имк}$ несколько превышают таковые, определенные из зависимостей $D(d_1, d_V)$ – $\lg C$, особенно в кислой области pH. Возможно, это связано с тем, что при добавлении растворов кислоты или щелочи вследствие возрастания абсолютной величины дзета-потенциала происходит распад части агрегатов, содержащихся в исходно устойчивом гидрозоле при естественном значении pH. Это приводит, наряду с уменьшением содержания достаточно крупных агрегатов, к увеличению численной концентрации мелких частиц (первичных частиц или агрегатов с размером меньше среднего при pH 5.6), а, следовательно, и

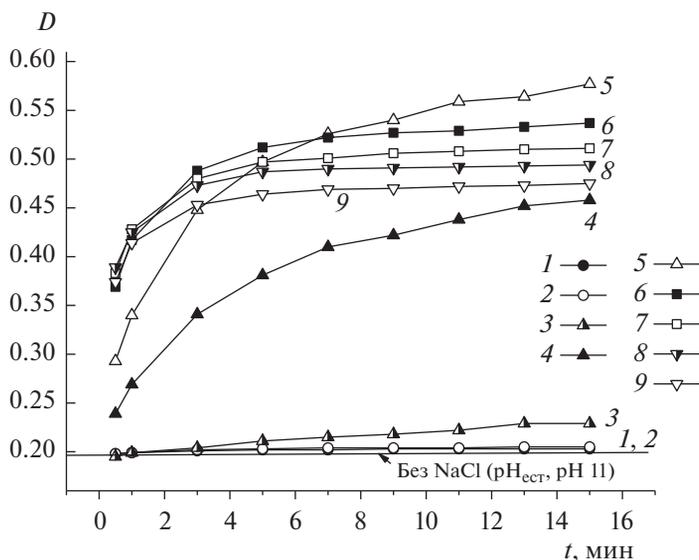


Рис. 8. Зависимости оптической плотности гидрозоля ZrO_2 с отрицательно заряженными частицами от времени наблюдения при pH 11 и концентрации NaCl 6×10^{-3} (1), 10^{-2} (2), 2×10^{-2} (3), 3×10^{-2} (4), 4×10^{-2} (5), 5×10^{-2} (6), 8×10^{-2} (7), 10^{-1} (8), 2×10^{-1} М (9).

к уменьшению доли медленно коагулирующих мелких частиц от их общего количества в дисперсии. Это, вероятно, и обуславливает близкие численные РЧР в области слабой МК и в начале области интенсивной МК. Изменением соотношений количеств и размеров частиц в системе можно объяснить и проявление второго пика с максимумом вблизи 20 нм (первичные частицы), который становится “видимым” на распределении интенсивности рассеяния по размеру

(рис. 13а, кривая 1) для устойчивого гидрозоля при pH 11 и концентрации NaCl 6×10^{-3} М на фоне пика первичных агрегатов. При этом если вклад “мелких” частиц в интенсивность рассеянного света составляет 1% (рис. 13а, кривая 1), то их численная концентрация – 90.9% (рис. 13в, кривая 1). Это доказывает то, что в исходных зо-

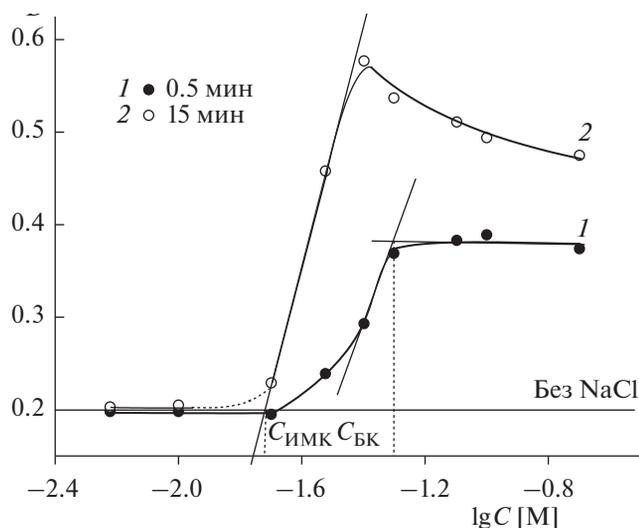


Рис. 9. Зависимости оптической плотности гидрозоля ZrO_2 с отрицательно заряженными частицами от концентрации NaCl при pH 11 и времени наблюдения 0.5 (1) и 15 мин (2).

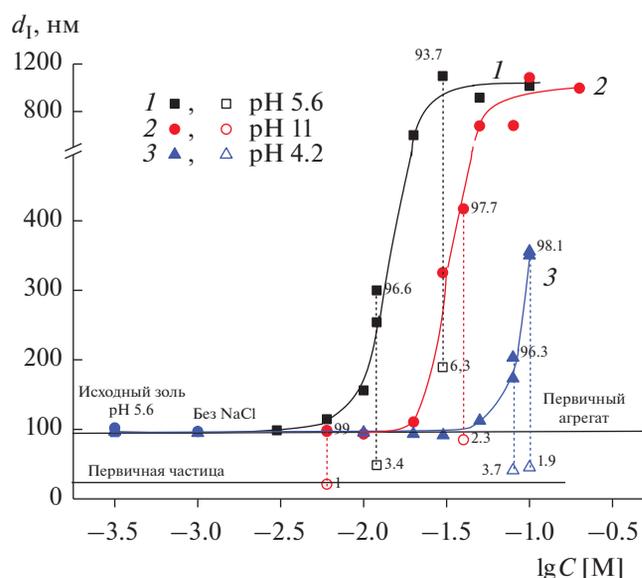


Рис. 10. Зависимости среднего размера частиц d_1 гидрозоля ZrO_2 , определенного из распределения интенсивности рассеянного света по размеру частиц, от концентрации NaCl при значениях pH 5.6 (1), 11 (2) и 4.2 (3) и времени наблюдения 20 мин.

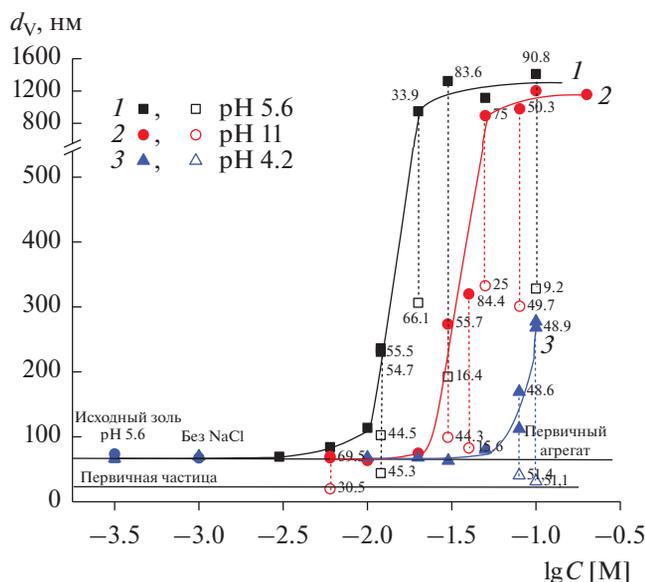


Рис. 11. Зависимости среднего размера частиц d_V гидрозольа ZrO_2 , определенного из объемного распределения частиц по размеру, от концентрации $NaCl$ при различных значениях pH и времени наблюдения 20 мин.

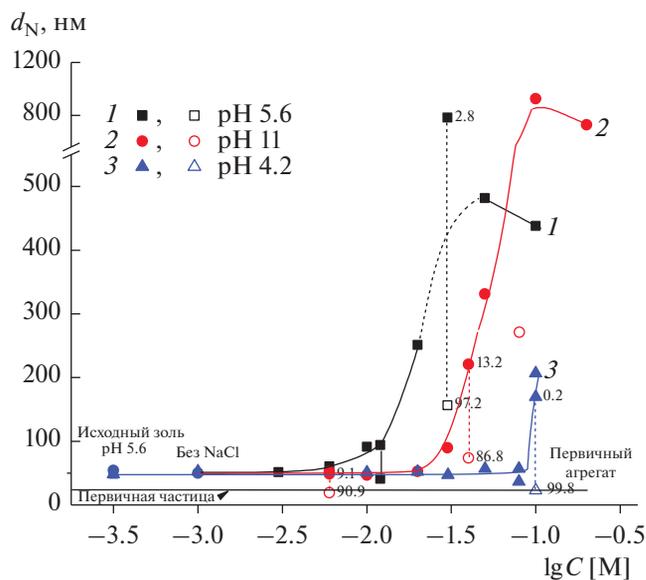


Рис. 12. Зависимости среднего размера частиц d_N гидрозольа ZrO_2 , определенного из распределения числа частиц по их размеру, от концентрации $NaCl$ при различных значениях pH и времени наблюдения 20 мин.

лях с мономодальным РЧР помимо агрегатов первичных частиц присутствуют и они сами, что подтверждают и данные СЭМ (рис. 2), причем концентрация этих частиц, которые чаще всего “не видны” методом ДРС, весьма значительна и зависит от pH дисперсии. Этот факт, по-видимому, и обуславливает практическое отсутствие зоны слабой МК при значении pH 11, при котором абсолютное значение дзета-потенциала максимально (рис. 7), а, следовательно, максимальна и доля первичных частиц в исходном золе. Наличие в исходном устойчивом гидрозолье “мелких” частиц, несомненно, обуславливает необходимость учета их роли в устойчивости и коагуляции полидисперсных систем при их теоретическом описании.

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать предположение о возможном ходе коагуляции в полидисперсном золе, содержащем как первичные частицы, так и агрегаты этих частиц. Для наглядности эволюции размеров частиц гидрозольа ZrO_2 с увеличением концентрации раствора хлорида натрия на рис. 13 приведены распределения частиц по размерам при естественном значении pH .

Зона слабой МК характеризуется невысокой скоростью процесса (dD/dt), небольшим по сравнению с устойчивой дисперсией увеличением D даже при максимальном времени наблюдения, значений PdI (в пределах 0.01–0.02) и среднего размера частиц, сопровождающегося соответственно небольшим сдвигом РЧР в область боль-

ших размеров с ростом концентрации электролита (рис. 13, кривая 3). Это, по-видимому, свидетельствует о начале коагуляции “мелких” (первичных) частиц или их небольших агрегатов (соответствующих нижнему пределу на кривой РЧР).

Для зоны интенсивной МК характерно резкое по сравнению с областью слабой МК увеличение значений PdI (на 0.04–0.13), оптической плотности и среднего размера частиц (существенное смещение РЧР в область больших размеров (рис. 13, кривые 4, 5)), появление бимодального РЧР, а также практически линейный рост величин D и d , соответствующих крупной фракции частиц при бимодальном РЧР, с увеличением концентрации электролита (при $t = const$). Это может свидетельствовать о коагуляции всего ансамбля частиц золя, скорость и механизм протекания которой зависят как от концентрации раствора соли, так и от размеров частиц и содержания конкретных фракций в исходной дисперсии. При этом надо иметь в виду, что коагуляция крупных первичных агрегатов даже при незначительной их численной концентрации в золе может обуславливать достаточно выраженные изменения исследуемых параметров системы в связи с их высокой рассеивающей способностью (намного большей по сравнению с мелкими частицами). Обращает также на себя внимание тот факт, что в ряде случаев при больших временах наблюдения оптическая плотность золя в зоне интенсивной МК превышает таковую в зоне БК (рис. 4, 8). Это, возможно, связано с различием в структуре фор-

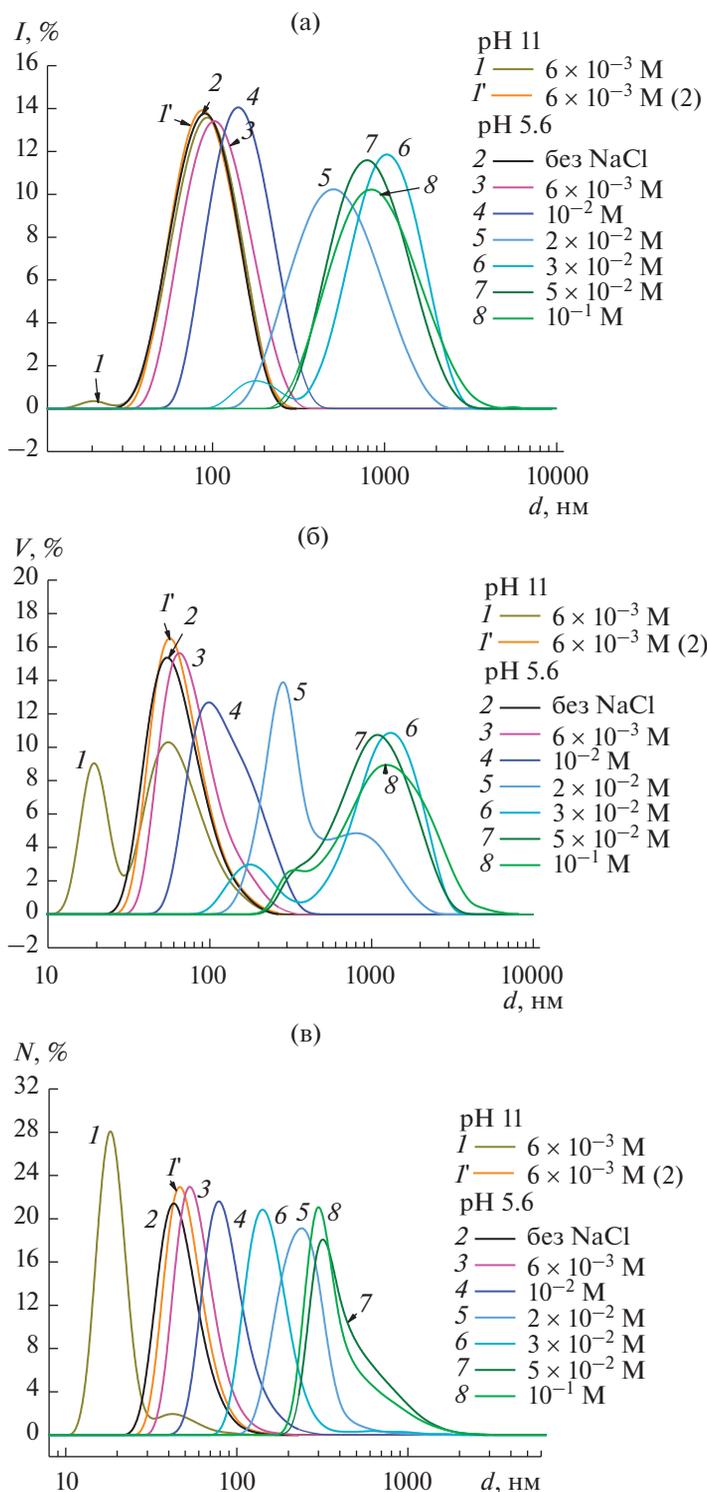


Рис. 13. Зависимости (а) интенсивности рассеянного света, (б) объема и (в) числа частиц от их размера в золе ZrO_2 при значениях pH 11 (1, 1') и 5.6 (2–8) и различной концентрации NaCl; $t = 20$ мин.

мирующихся агрегатов: для быстрой коагуляции характерно образование менее плотно упакованных агрегатов, обладающих, вследствие этого,

меньшей рассеивающей способностью, что приводит, в свою очередь, к меньшим значениям D при концентрациях электролита выше порога БК.

Следует также отметить, что в области интенсивной МК в ряде случаев для золь с бимодальным РЧР наблюдалось, помимо увеличения среднего размера агрегатов по сравнению с устойчивой дисперсией, появление пика с максимумом при $d^{\text{агр}} < d_0^{\text{агр}}$ (рис. 10–12, кривые 1, 3) вплоть до размеров, близких к размеру первичных частиц (рис. 12, кривая 3). По-видимому, в условиях, когда скорость МК уже достаточно велика и средний размер частиц крупной фракции растет с одновременным уменьшением их числовой концентрации, происходит резкое изменение соотношений размеров количеств рассеивающих частиц в системе, и становятся “видимыми” и более мелкие частицы. Это свидетельствует о том, что, вероятнее всего, скорость коагуляции крупных частиц в указанных системах выше, чем небольших по размеру агрегатов или первичных частиц, и, следовательно, коагуляция протекает по безбарьерному механизму (в дальнейшем потенциальном минимуме). Однако для подтверждения этого предположения необходимо провести расчет энергии взаимодействия частиц в рамках теории ДЛФО. Отметим, что в области МК нельзя также исключать вероятность коагуляции первичных частиц и агрегатов между собой.

Для области БК при различных концентрациях NaCl в основном характерны близкие мономодальные РЧР (рис. 13, кривые 7, 8), близкие и существенно бóльшие значения PdI (в нашем случае примерно в 2 раза) и среднего размера частиц по сравнению с устойчивым золем. Следствием этого является постоянство оптической плотности при изменении концентрации электролита (рис. 5, кривая 2). Однако при концентрациях раствора соли, близких к пороговым значениям $C_{\text{БК}}$, зона БК может также характеризоваться как мономодальным РЧР с максимумом, сдвинутым в область меньших размеров по сравнению с таковым при $C_{\text{NaCl}} \gg C_{\text{БК}}$, так и бимодальным РЧР, причем пик, характеризующий крупную фракцию, близок по положению к пику при $C_{\text{NaCl}} \gg C_{\text{БК}}$ (рис. 13а, 13б, кривые 6–8 и рис. 10, 11, кривые 1, 2). По-видимому, это обстоятельство может обуславливать несколько бóльшие значения оптической плотности системы при концентрациях электролита, близких к $C_{\text{БК}}$, чем при $C_{\text{NaCl}} \gg C_{\text{БК}}$, в случае далеко зашедшей коагуляции (рис. 5, кривая 2), тогда как при малых t величина D во всей области БК постоянна (рис. 5, кривая 1). Анализ наблюдаемых закономерностей позволяет предположить, что в начальной области БК частицы золя в зависимости от их размера, по-видимому, быстро коагулируют по различным механизмам – как по барьерному, так и безбарьерному. Следует отметить, что высказанные предположения, основанные на анализе экспериментальных данных, несомненно, могут стать более обосно-

ванными после сопоставления полученных результатов с расчетами в рамках современных теорий устойчивости коллоидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Агрегативная устойчивость полидисперсного золя диоксида циркония, содержащего как первичные частицы, так и их агрегаты, изучена методами турбидиметрии и динамического рассеяния света в растворах хлорида натрия с концентрацией $3 \times 10^{-3} - 1$ М при различных значениях рН (4.2, 5.6, 11). Графически определены пороги интенсивной медленной и быстрой коагуляции, обозначен диапазон концентраций начала слабой медленной коагуляции. Показано, что наибольшей устойчивостью золя обладает при рН 4.2, несмотря на более высокие абсолютные значения ζ^{w} -потенциала частиц при рН 11, а наименьшей – при естественном значении рН 5.6, что согласуется с результатами определения электрокинетического потенциала частиц ZrO_2 . Установлено также, что в исходном золе ZrO_2 с мономодальным РЧР помимо агрегатов частиц присутствуют и сами первичные частицы, причем концентрация этих частиц, которые чаще всего “не видны” в спектрометре ДРС, весьма значительна и зависит от рН дисперсии.

Выявлены общие закономерности стадийной (ступенчатой) коагуляции полидисперсного золя ZrO_2 : обобщены основные характерные черты каждой из зон коагуляции, подчеркнута роль соотношения как размеров, так и численных концентраций частиц исходного полидисперсного золя в реализующемся механизме коагуляционного процесса и его влияния на тип формирующихся агрегатов. Высказано предположение, что в области слабой МК с наибольшей вероятностью коагулируют “мелкие” частицы ZrO_2 – первичные частицы или небольшие их агрегаты (соответствующие нижнему пределу размеров на кривой РЧР для исходного золя), тогда как в области интенсивной МК, для которой характерно появление бимодального РЧР, по-видимому, коагулирует уже весь ансамбль частиц.

На основании анализа экспериментальных данных выдвинуто предположение о том, что как в области интенсивной МК, так и в начальной области БК частицы золя в зависимости от их размера могут коагулировать по различным механизмам – как по барьерному, так и безбарьерному, причем в области интенсивной МК как медленной, так и быстрой, что находит свое отражение в характере РЧР. В области БК при концентрациях NaCl существенно выше пороговой весь ансамбль частиц золя быстро коагулирует по барьерному механизму.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного Центра СПбГУ по направлению “Нанотехнологии”. Авторы благодарят Д.А. Александрова за измерение удельной поверхности порошка оксида циркония.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smoluchowski M.* // *Z. Phys. Chem.* 1917. V. 92. P. 129.
2. *Эйнштейн А., Смолуховский М.* Броуновское движение. М.—Л.: ОНТИ, 1936.
3. *Кройт Г.П.* Наука о коллоидах. Т. 1. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1955.
4. *Müller H.* // *Kolloid-Z.* 1926. V. 38. P. 1.
5. *Müller H.* // *Kolloid Beihefte.* 1928. V. 26. P. 257.
6. *Wiegner G., Marshall C.E.* // *Z. Phys. Chem.* 1929. A. V. 140. P. 39.
7. *Wang C.S., Friedlander S.K.* // *J. Colloid Interface. Sci.* 1967. V. 24. P. 170.
8. *Swift D.L., Friedlander S.K.* // *J. Colloid Interface. Sci.* 1964. V. 19. P. 621.
9. *Friedlander S.K.* *Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of Aerosol Behavior.* New York: Wiley, 1977.
10. *Reggy S.R., Melik D.H., Fogler H.S.* // *J. Colloid Interface. Sci.* 1981. V. 82. P. 116.
11. *Lee K.W.* // *J. Colloid Interface. Sci.* 1983. V. 92. P. 315.
12. *Lee K.W., Chen H.* // *Aerosol Sci. Technol.* 1984. V. 3. P. 327.
13. *Hunt J.R.* Coagulation in continuous particle size distribution; Theory and experimental verification. Report No. AC-5-80. California Institute of Technology, 1980.
14. *Пеньков Н.В.* Коагуляционные процессы в дисперсных системах. Екатеринбург: Издательство “Сократ”, 2006.
15. *Волощук В.М., Седунов Ю.С.* Процессы коагуляции в дисперсных системах. Л.: Гидрометеиздат, 1975.
16. *Elimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R.A.* *Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation.* London: Butterworth-Heinemann, 2013.
17. *Dubovski P.B.* *Mathematical Theory of Coagulation. Lecture Notes Series. V. 23.* Seoul: Seoul National University, 1994.
18. *Dubovski P.B.* // *J. Phys. A: Math.* 1999. V. 32. P. 781.
19. *Дубовский П.Б.* // *ЖЭТФ.* 1999. Т. 116. С. 717.
20. *Wu K.L., Lai S.K.* // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 3238.
21. *Wattis J.A.D.* // *Physica D: Nonlinear Phenomena.* 2006. V. 222. P. 1.
22. *Kinetic Aggregation and Gelation.* Ed. by Family F., Landau D.P. Amsterdam: Elsevier, 1984.
23. *Molina-Bolivar J.A., Galisteo-Gonzalez F., Hidalgo-Alvarez R.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 195. P. 289.
24. *Volkova A.V., Ermakova L.E., Golikova E.V.* // *Colloids Surf. A.* 2017. V. 516. P. 129.
25. *Чернобережский Ю.М., Голикова Е.В.* // *Коллоид. журн.* 1974. Т. 36. С. 115
26. *Молодкина Л.М., Голикова Е.В., Бареева П.С., Чусов А.Н., Богданова Н.Ф.* // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. С. 578.
27. *Stevens R.* *Zirconia and Zirconia Ceramics.* Magnesium Elektron Ltd. Pub. № 113, 1986.
28. *Jia Y., Duran C., Hotta Y., Sato K., Watari K.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 291. P. 292.
29. *Danelska A., Ulkowska U., Socha R.P., Szafran M.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. P. 1875.
30. *Bowen P., Carry C.* // *Powder Technol.* 2002. V. 128. P. 248.
31. *Duran C., Jia Y., Hotta Y., Sato K., Watari K.* // *J. Mater. Res.* 2005. V. 20. P. 1348.
32. *Lyklema J.* *Fundamentals of Interface and Colloid Science. V. 2.* San Diego: Academic Press, 2001.
33. *Wiersema P.H., Loeb A.L., Overbeek J.Th.G.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1966. V. 22. P. 78.
34. *Molodkina L.M., Golikova E.V., Chernoberezhsky Yu.M., Kolikov V.M.* // *Colloids Surf. A.* 1995. V. 98. P. 1.

УДК 544.7+539.6+532.6

РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ДЛЯ ПАРОВЫХ ПРОСЛОЕК ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГРАДИЕНТНОГО И ИНТЕГРАЛЬНОГО МЕТОДОВ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ И МЕТОДА УПРУГОЙ ЛЕНТЫ

© 2021 г. Л. А. Гостева¹, А. К. Щёкин^{1, *}

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская набережная, д. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: akshch@list.ru

Поступила в редакцию 31.05.2021 г.

После доработки 03.06.2021 г.

Принята к публикации 03.06.2021 г.

Показано, что найденные в рамках градиентного метода функционала молекулярной плотности устойчивые равновесные профили плотности в концентрических паровых оболочках вокруг несмачиваемых наночастиц в жидкой фазе существуют также в рамках интегрального метода функционала плотности и метода упругой ленты. Во всех подходах устойчивые профили отвечают минимуму большого термодинамического потенциала всей системы, состоящей из частицы, паровой прослойки и объемной жидкости. Проведено сравнение результатов всех трех методов при одинаковых параметрах межмолекулярного потенциала и взаимодействия с молекулами частицы, из которого видно, что градиентный метод несколько уширяет толщину паровой оболочки, но качественно находится в согласии с другими методами. Обсуждено граничное условие на молекулярную плотность флюида на частице.

DOI: 10.31857/S0023291221050049

ВВЕДЕНИЕ

Недавно [1–3] нами в рамках градиентного приближения метода функционала молекулярной плотности были проведены расчеты равновесных профилей плотности и других локальных и интегральных термодинамических характеристик для плоских и сферических паровых прослоек вблизи лиофобных твердых поверхностей, находящихся в контакте с жидкой фазой. В результате этих расчетов было показано, что наряду с равновесными профилями плотности, отвечающими седловой точке большого термодинамического потенциала всей системы подложка–прослойка–жидкая фаза, в определенном интервале значений химического потенциала флюида существуют и равновесные профили, соответствующие минимуму большого термодинамического потенциала системы.

Равновесные профили плотности флюида, отвечающие седловой точке большого термодинамического потенциала системы, характеризуют неустойчивое равновесие паровых прослоек вокруг лиофобных частиц. Эти паровые оболочки играют роль критических зародышей газовой фазы при заданном значении химического потенциала молекул флюида и имеют малое время жизни.

Равновесные профили плотности, отвечающие минимуму большого термодинамического потенциала системы, характеризуют устойчивое равновесие паровых прослоек вокруг лиофобных частиц. Такие прослойки могут существовать как угодно долго, в том числе, и в растянутой жидкости. В [1] было показано, что в растянутой жидкости существует предельное значение химического потенциала молекул жидкой фазы, при котором и ниже которого начинается безбарьерная нуклеация пузырьков пара вокруг лиофобных частиц заданного размера.

Полученные в [1–3] результаты для устойчивых и неустойчивых зародышей газовой фазы согласуются с более ранними общими термодинамическими предсказаниями на основе анализа роли расклинивающего давления в тонких неоднородных пленках [4, 5] и теории гетерогенной нуклеации на смачиваемых ядрах конденсации [6–10].

Сам по себе градиентный вариант метода функционала молекулярной плотности является хорошо проверенным инструментом теоретического исследования неоднородных систем с поверхностными слоями между твердой, жидкой и газовой фазами [11–16]. Используемый в [1–3]

подход опирался на ранее полученные в рамках такого же метода результаты [17–21] для профилей молекулярной плотности, расклинивающего давления, поверхностного натяжения и большого термодинамического потенциала в случае тонких жидких пленок вокруг лиофильных твердых частиц.

Однако в рамках градиентного метода функционала молекулярной плотности в его применении к очень тонким паровым прослойкам все же остается ряд принципиальных вопросов. Эти вопросы связаны с граничными условиями на профиль плотности вблизи твердой поверхности [12, 22–27], с погрешностью градиентного метода в зависимости от толщины прослойки, с ролью явного представления для межмолекулярного потенциала. Ответы на эти вопросы были получены в данном сообщении в рамках исследования экстремумов большого термодинамического потенциала системы с помощью метода упругой ленты [28–32] и интегрального метода функционала плотности [33–38].

1. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА УПРУГОЙ ЛЕНТЫ К ЗАДАЧЕ О ПАРОВОЙ ОБОЛОЧКЕ ВОКРУГ ЛИОФОБНОЙ ЧАСТИЦЫ

В последнее время эффективно развивается вычислительный метод подталкивания упругой ленты (Nudged Elastic Band, NEB [28–32]) в применении к задачам, где требуется анализ энергетической гиперповерхности в пространстве с большим или бесконечным числом степеней свободы. Этот численный метод позволяет найти путь минимального перепада энергии (МПЭ или Minimum Energy Path, МЕР в англоязычной литературе), который “проходит” система от исходного нестабильного состояния к конечному, стабильному.

В приложении к задаче нуклеации метод упругой ленты – это способ исследования рельефа большого термодинамического потенциала как функционала на пространстве профилей плотности через оптимизацию цепочек состояний системы, которые характеризуются принимаемыми в них значениями этого потенциала при переходе от состояния исходной метастабильной фазы к конечному состоянию с частицей новой фазы [31, 36, 37]. В этом подходе решения соответствующего уравнения Эйлера не требуются.

Возьмем в качестве функционала молекулярной плотности следующее выражение для большого термодинамического потенциала флюидной системы с паровой оболочкой вокруг лиофобной твердой сферической частицы-ядра:

$$\Omega^{pf} = \int_V \left[k_B T \rho \left[\ln(\lambda_{th}^3 \rho) - 1 + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \right] - a \rho^2 + \frac{C}{2} (\nabla \rho)^2 - \mu \rho + \rho w_{pf}(r) \right] d\vec{r}. \quad (1)$$

Это выражение записано в рамках градиентного приближения (см. [1–3]) с использованием модели Карнахана–Старлинга для вклада твердых сфер во взаимодействие молекул флюида. Здесь $\rho(\vec{r})$ – локальная плотность флюида в точке, задаваемой радиусом \vec{r} в системе координат, центр которой совпадает с центром твердого ядра, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура системы, $\lambda_{th} = \hbar \sqrt{2\pi / (mk_B T)}$ – тепловая длина волны де Бройля (\hbar – постоянная Планка, m – масса молекулы флюида), $\eta = \pi d^3 \rho / 6$ – безразмерная молекулярная плотность флюида (d – диаметр молекулы в модели твердых сфер). Коэффициент a – параметр притяжения молекул флюида в приближении среднего поля, который связан с модельным межмолекулярным потенциалом и, в частности, с энергетическим параметром Леннард–Джонса ϵ_{ff} для молекул флюида, C – параметр, зависящий от температуры T и связанный с поверхностным натяжением γ_{∞}^{GL} на плоской границе жидкой и газовой фаз (может быть приближенно вычислен как $C = 14.00 \sigma^5 k_B T$), μ – химический потенциал молекул флюида. Интегрирование в (1) не включает объем частицы. Функция $w_{pf}(r)$ является полным потенциалом взаимодействия ядра с молекулой флюида (интегральная сумма взаимодействий со всеми молекулами ядра) и может быть записана в виде

$$w_{pf}(r) = \frac{4\pi \epsilon_{pf} \rho_p \sigma^3}{5} \left\{ \frac{\sigma}{8r} \left[\frac{\sigma^8}{(r+R_p)^8} - \frac{\sigma^8}{(r-R_p)^8} \right] + 10\sigma^2 \left(\frac{1}{(r-R_p)^2} - \frac{1}{(r+R_p)^2} \right) \right\} + \frac{5}{6} \sigma^3 \times \left\{ \left(\frac{1}{(r+R_p)^3} - \frac{1}{(r-R_p)^3} \right) + \frac{\sigma^9}{9} \left(\frac{1}{(r-R_p)^9} - \frac{1}{(r+R_p)^9} \right) \right\}, \quad (2)$$

где ϵ_{pf} – энергетический параметр Леннард–Джонса для взаимодействия молекул твердого тела и флюида, ρ_p – средняя молекулярная плотность твердого тела, R_p – радиус ядра. Чтобы учесть лиофобность ядра, возьмем $\rho_p = 1.07 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$ (плот-

ность парафина) и рассмотрим значения отношения энергетических параметров $\frac{\varepsilon_{\text{pf}}}{a/\sigma^3}$ меньше единицы. Заметим, что σ в общем случае не совпадает с параметром потенциала Леннарда-Джонса для молекул флюида.

В [1] равновесный профиль плотности $\rho^{(e)}(r)$ был найден из условия стационарности $\delta\Omega^{\text{pf}}/\delta\rho(r)|_{\rho^{(e)}} = 0$, которое приводит к дифференциальному уравнению на равновесный профиль плотности:

$$\begin{aligned} \frac{C}{k_{\text{B}}T} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\rho^{(e)}}{dr} \right) = \ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho^{(e)}) + \\ + \eta^{(e)} \left[\frac{8 - 9\eta^{(e)} + 3\eta^{(e)2}}{(1 - \eta^{(e)})^3} \right] - \frac{2a}{k_{\text{B}}T} \rho^{(e)} - \frac{\mu}{k_{\text{B}}T} + \frac{w_{\text{pf}}}{k_{\text{B}}T}. \end{aligned} \quad (3)$$

В качестве краевых условий были взяты равенства $\rho^{(e)}(R_{\text{p}} + d/2) = 0$ и $\rho^{(e)}(r)|_{r \rightarrow \infty} = \rho^{\text{L}}$, где ρ^{L} – объемная плотность жидкой фазы при заданном химическом потенциале. Главной задачей этого раздела является сравнение полученных в результате решения уравнения (3) локальных профилей плотности $\rho^{(e)}(r)$ из [1] с профилями, отвечающими стационарным точкам Ω^{pf} , определенным с помощью метода упругой ленты.

Итак, найдем ПМПЭ при заданном химическом потенциале $\mu < \mu_{\infty}$ (здесь μ_{∞} – значение химического потенциала при равновесии в случае плоской межфазной поверхности жидкость–пар). Следуя [32, 37], применим метод упругой ленты в форме [29] с модификацией “восходящей картинке” (climbing image в англоязычной литературе) [28] (для проработки минимума и максимума ПМПЭ, пояснение будет дано ниже) с использованием движка FIRE [30], который отличается простотой и эффективностью в сравнении с другими методами в приложении к методу упругой ленты [31]. В методе упругой ленты требуется задать начальное приближение для ПМПЭ в виде цепочки состояний системы (“картинок”). Это приближение для нашей задачи может быть задано как последовательность профилей вида [32]

$$\begin{aligned} \rho_1(r) &= \begin{cases} 0, & r \leq R_{\text{p}} + d/2, \\ \rho^{\text{L}}, & r > R_{\text{p}} + d/2, \end{cases} \\ \rho_i(r) &= \begin{cases} 0, & r \leq R_{\text{p}} + d/2, \\ \rho^{\text{L}} + (\rho^{\text{G}} - \rho^{\text{L}}) \frac{1 - \text{th}(r - r_i)}{1 - \text{th}(-r_i)}, & r > R_{\text{p}} + d/2, \end{cases} \end{aligned} \quad (4)$$

где $i = 2 \dots N$, N – число картинок, ρ^{L} и ρ^{G} – объемные плотности жидкой и газовой фазы при заданном химическом потенциале, r_i – примерный

радиус пузырька на i -й картинке, который увеличивается с ростом i ; первая картинка представляет собой состояние однородной жидкости. Радиусы пузырьков были подобраны в виде $r_i \equiv R_{\text{p}} + 0.75 \frac{i+1}{N-1} l$, где $l \equiv 15\sigma$ – достаточно большое расстояние, чтобы все профили выходили на плато $\rho_i(r) \sim \rho^{\text{L}}$ при $r \sim R_{\text{p}} + l$ и в цепочке был хорошо виден максимум Ω^{pf} .

В методе упругой ленты на i -ю картинку действует “потенциальная сила” $F_i^{\text{pot}} \equiv -\delta\Omega^{\text{pf}}/\delta\rho(r)|_{\rho_i}$, а также искусственно введенная упругая сила $F_i^{\text{s}} \equiv k(\rho_{i+1}(r) - \rho_i(r)) - k(\rho_i(r) - \rho_{i-1}(r))$, которая обеспечивает равномерное распределение картинок вдоль ПМПЭ (здесь k – жесткость “пружинки”, связывающих картинки). Чтобы исключить влияние искусственно введенных пружинок на ПМПЭ и влияние потенциальных сил на распределение картинок вдоль пути, учитываются только параллельная проекция (на путь) упругих сил и перпендикулярная проекция потенциальных сил. В итоге, сила, действующая на i -ю картинку, равна $F_i \equiv F_i^{\text{s}}|_{\parallel} + F_i^{\text{pot}}|_{\perp}$. Под действием таких сил цепочка картинок движется к ПМПЭ; выполнение алгоритма прекращается при достижении достаточной малости среднеквадратичной силы $F_i^{\text{pot}}|_{\perp}$. Таким образом, метод дает ПМПЭ, удовлетворяющий уравнениям $\|\delta\Omega^{\text{pf}}/\delta\rho(r)|_{\rho_i}|_{\perp}\| = 0$, $i = 1 \dots N$ с заданной точностью (в качестве нормы была выбрана L^2 -норма). В данной работе использовался улучшенный метод (см. раздел IV в [29]), который позволяет избежать появления изгибов на ПМПЭ.

Упругие силы не определены для первой и последней картинок, поэтому слева на первую картинку и справа на последнюю действовали силы-константы, которые подбирались соразмерными другим упругим силам F_i^{s} . Можно было бы фиксировать первую картинку (однородная жидкость), но она имеет очень низкое значение Ω^{pf} вследствие неточности градиентного приближения для Ω^{pf} , которую мы обсудим в разделе 2. В связи с этим лучшие (в смысле нахождения устойчивого профиля) результаты показал метод упругой ленты, в котором первая картинка не была фиксирована, а двигалась в процессе релаксации цепочки состояний к ПМПЭ, как и другие картинки. Последняя картинка тоже не была фиксирована, так как конечное состояние системы – состояние пара – находится бесконечно далеко от остальных картинок цепочки (с пузырьками конечного радиуса) [32].

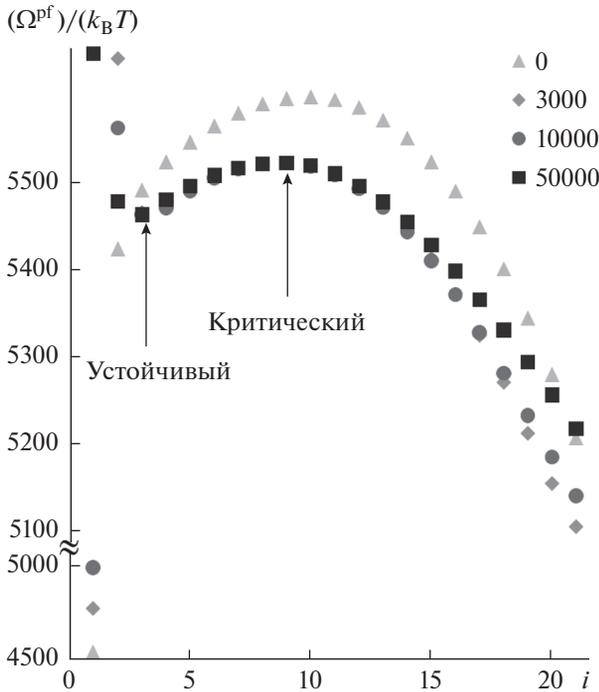


Рис. 1. Начальная, две промежуточные (3000 и 10000 шагов) и финальная (50000 шагов, ПМПЭ) цепочки состояний для пузырька вокруг лиофобной частицы ($N = 21, T = 90 \text{ K}, R_p = 10\sigma, \epsilon_{pf} = 0.01a/\sigma^3, \rho_p = 1.07 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}, (\mu - \mu_\infty)/k_B T = -0.193$).

Чтобы одна из картинок попала точно в максимум ПМПЭ, для нее сила берется в виде $F_{i_{\max}} \equiv -F_{i_{\max}}^{\text{pot}}|_{\parallel} + F_{i_{\max}}^{\text{pot}}|_{\perp}$; такая картинка называется восходящей [28], она “забирается” на максимум благодаря такому выбору параллельной проекции силы, действующей на нее. Аналогично, для поиска минимума возьмем силу в виде

$$F_{i_{\min}} \equiv F_{i_{\min}}^{\text{pot}}|_{\parallel} + F_{i_{\min}}^{\text{pot}}|_{\perp} = F_{i_{\min}}^{\text{pot}}. \text{ Также для лучшей}$$

проработки минимума был рассмотрен отрезок пути от однородной фазы до седловой точки (которая уже была получена) с обоими закрепленными концами с большей плотностью картинок.

Как видно на рис. 1, кривая ПМПЭ имеет локальные минимум и максимум, соответствующие минимуму и седловой точке функционала Ω^{pf} . Таким образом, устойчивый пузырек пара вокруг лиофобной частицы существует и в методе упругой ленты.

На рис. 2 приведено сравнение равновесных профилей плотности, соответствующих экстре-

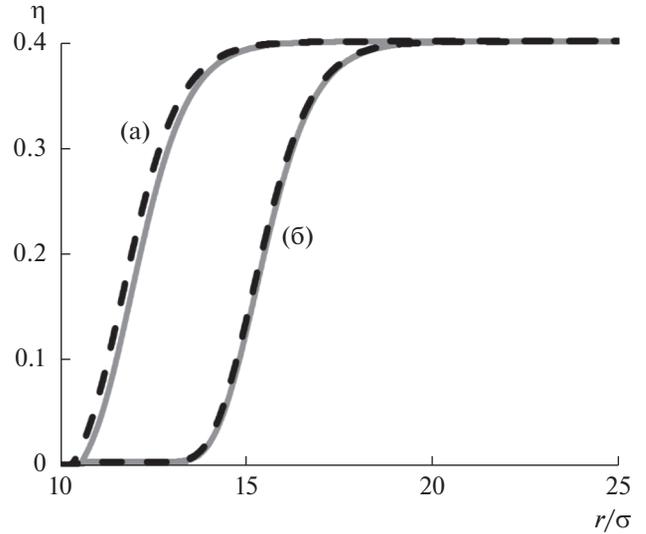


Рис. 2. Профили плотности стабильного (кривые (а)) и критического (кривые (б)) пузырьков, полученные методом упругой ленты (сплошные линии) в сравнении с решениями дифференциального уравнения (3) (прерывистые линии) при $T = 90 \text{ K}, R_p = 10\sigma, \epsilon_{pf} = 0.01a/\sigma^3, \rho_p = 1.07 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}, (\mu - \mu_\infty)/k_B T = -0.193$.

мумам на кривой ПМПЭ и полученным в [1] решениям дифференциального уравнения (3) в градиентном методе функционала плотности. Согласие двух методов хорошее, так как относительное различие величин Ω^{pf} в минимуме и седловой точке, полученных обоими методами, не превосходит 0.001. Отметим, что граничные условия в методе упругой ленты не задаются, но полученные в рамках этого метода профили плотности в результате удовлетворяют граничным условиям $\rho^{(e)}(R_p + d/2) = 0$ и $\rho^{(e)}(r)|_{r \rightarrow \infty} = \rho^L$.

В работе [39] в рамках метода упругой ленты была рассмотрена более общая задача о нахождении равновесных профилей пузырьков на твердых частицах произвольной лиофобности. В этом исследовании не было обнаружено минимума в виде пузырька на полученной кривой ПМПЭ. Следует, однако, заметить, что в [39] был использован нелокальный интегральный метод функционала плотности совместно с учетом корреляций твердых сфер. Чтобы убедиться, что наличие минимума не является артефактом градиентного метода функционала плотности, найдем в разделе 2 профили плотности для свободного концентрического пузырька вокруг лиофобной частицы с помощью интегрального метода.

2. ПРОФИЛИ ПЛОТНОСТИ В ПАРОВОЙ ОБОЛОЧКЕ ВОКРУГ ЛИОФОБНОЙ ЧАСТИЦЫ В РАМКАХ ИНТЕГРАЛЬНОГО МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

В приближении случайной фазы (random phase approximation в англоязычной литературе) большой термодинамический потенциал Ω^{pf} для системы частица–оболочка–жидкость в интегральном методе функционала плотности может быть представлен [33, 34] как

$$\Omega^{\text{pf}} = F_h[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' w(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') - \mu \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) w_{\text{pf}}(\vec{r}). \quad (5)$$

Здесь, в пренебрежении корреляциями твердых сфер, которые не должны быть существенны для образования пузырьков на лиофобных частицах, вклад в свободную энергию $F_h[\rho(\vec{r})]$ твердых сфер в модели Карнахана–Старлинга остается, как и в (1), равным $F_h[\rho(\vec{r})] = k_B T \int_V \rho \left[\ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho) - 1 + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \right] d\vec{r}$; $w(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ – центральный потенциал притяжения между молекулами флюида.

Уравнение $\delta\Omega^{\text{pf}}[\rho(\vec{r})]/\delta\rho(\vec{r})|_{\rho=\rho^{(e)}} = 0$ на равновесный профиль плотности $\rho^{(e)}(r)$ приводит к интегральному уравнению

$$\mu_h(\rho^{(e)}(\vec{r})) + \int d\vec{r}' w(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho^{(e)}(\vec{r}') - \mu + w_{\text{pf}}(\vec{r}) = 0, \quad (6)$$

где

$$\mu_h(\rho(\vec{r})) = \frac{\delta F_h}{\delta\rho(\vec{r})} = k_B T \left(\ln \lambda_{\text{th}}^3 \rho + \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1 - \eta)^3} \right) \quad (7)$$

– химический потенциал системы твердых сфер. Интегральное уравнение (6) можно решать итерациями [34–36].

Из сравнения выражений (1) и (5) видим, что в градиентном методе функционала плотности интеграл $\frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' w(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')$ из (5) заменяется на интеграл $\int \left(-a\rho^2 + \frac{C}{2} (\nabla\rho)^2 \right) d\vec{r}$. Явный вид потенциала взаимодействия молекул флюида w в градиентном методе не фигурирует, он входит в уравнения только посредством параметров a и C . Как следует из сравнения интегралов $\frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' w(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')$ и $\int \left(-a\rho^2 + \frac{C}{2} (\nabla\rho)^2 \right) d\vec{r}$, для того, чтобы градиентный метод правильно описывал объемную фазу, пара-

метр a должен быть связан с потенциалом w следующим образом:

$$a = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} w(|\vec{r}|) = -2\pi \int_0^\infty dr r^2 w(r). \quad (8)$$

В [1–3] константы a и d были связаны с параметрами флюида в критической точке, а коэффициент C – с поверхностным натяжением на плоской границе жидкость–пар. Таким образом, константы a и C были взяты как независимые параметры. Однако между ними существует известная связь [33] через соотношение

$$C = \frac{k_B T}{3} 2\pi \int_0^\infty dr r^4 c^{(2)}(\rho; r), \quad (9)$$

где $c^{(2)}(\rho; r)$ – прямая двухчастичная корреляционная функция однородного флюида с плотностью ρ . Используя вытекающее из определения прямой двухчастичной корреляционной функции выражение

$$c^{(2)}(\rho; |\vec{r} - \vec{r}'|) = \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}')}{\rho(\vec{r})} - \frac{1}{k_B T} \frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}')}, \quad (10)$$

где $F[\rho]$ есть свободная энергия системы, принимая во внимание сферическую симметрию системы и учитывая, что $F[\rho]$ равна сумме первого, второго и четвертого слагаемых в правой части (5), видим, что из (9) и (10) следует [40]

$$C = -\frac{2}{3} \pi \int_0^\infty dr r^4 w(r). \quad (11)$$

Таким образом, константы a и C связаны через второй и соответственно четвертый интегральные моменты дальнедействующего центрального потенциала.

Следуя [33, 35, 36], мы рассмотрели два модельных центральных потенциала $w(r)$. Первый потенциал есть потенциал Юкавы

$$w_Y(r) = -\frac{\alpha\lambda^3 e^{-\lambda r}}{4\pi \lambda r}, \quad (12)$$

где мы положили $\lambda = 1/d$, а параметр α выбрали так, чтобы интегральный метод можно было сравнивать с градиентным. Если в (12) положить $\alpha \equiv 2a$, то в соответствии с (12) находим $-2\pi \int_0^\infty dr r^2 w_Y(r) = a$. При этом для потенциала Юкавы связь между параметрами a и C имеет совсем простой вид $C/2 = a/\lambda^2 = ad^2$.

Как и в [1–3], получим значение a из экспериментальных данных о критических параметрах флюида, но вычислим константу C как $2ad^2$. Этот способ и оценка для C из [1–3] дают близкие ре-

зультаты: $2ad^2/C \approx 1.07$. Заметим, что профили плотности в градиентном методе функционала плотности заметно зависят от выбора C . Для нахождения термодинамических характеристик пузырьков оценки C , взятые в [1–3], позволяет связать теорию с экспериментом безотносительно вида межмолекулярного потенциала. Но ниже мы при выбранном $\lambda = 1/d$ будем пользоваться “согласованным” значением $C = 2ad^2$.

Второй потенциал – это потенциал Леннарда-Джонса в форме Вика-Чендлера-Андерсона [41]:

$$w_{LJ}(r) = \begin{cases} -\varepsilon, & r < r_{\min}, \\ 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right], & r > r_{\min}, \end{cases} \quad (13)$$

где $r_{\min} = 2^{1/6} \sigma_{LJ}$, ε и σ_{LJ} – параметры потенциала Леннарда-Джонса ($\sigma_{LJ} \neq \sigma$). Опять-таки, в целях сравнения результатов, выберем [40] эти параметры такими, чтобы второй и четвертый моменты потенциала Леннарда-Джонса

$$\begin{aligned} LJ_2 &= 4\pi \int_0^\infty dr r^2 w_{LJ}(r) = \frac{-32\sqrt{2}\pi}{9} \varepsilon \sigma_{LJ}^3 \equiv B\varepsilon \sigma_{LJ}^3, \\ LJ_4 &= 4\pi \int_0^\infty dr r^4 w_{LJ}(r) = \\ &= \frac{-288 \times 2^{5/6} \pi}{35} \varepsilon \sigma_{LJ}^5 \equiv A\varepsilon \sigma_{LJ}^5 \end{aligned} \quad (14)$$

совпадали с соответствующими моментами потенциала Юкавы

$$\begin{aligned} Y_2 &= 4\pi \int_0^\infty dr r^2 w_Y(r) = -\alpha, \\ Y_4 &= 4\pi \int_0^\infty dr r^4 w_Y(r) = -6 \frac{\alpha}{\lambda^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Отсюда получаем $\varepsilon = -\alpha/B\sigma_{LJ}^3 \approx 0.3152\lambda^3 \alpha$, $\sigma_{LJ} = \lambda^{-1} \sqrt{6B/A} \approx 0.5856\lambda^{-1}$. В силу (8) и (11) равенство правых частей (14) и (15) обеспечивают идентичность потенциалов для градиентного приближения метода функционала плотности.

Заметим теперь, что в выражении (8) для параметра a интегрирование ведется по всему объему системы. В случае образования паровой прослойки вокруг лиофобной частицы это вносит ощутимую ошибку, влияние которой мы заметили в разделе 1 при использовании метода упругой ленты. Действительно, используя параметр a в градиентном разложении, мы включаем взаимодействие молекул флюида в точке \vec{r} с молекулами флюида, которые находятся в объеме, занимаемом твердой частицей (поскольку интегрирова-

ние межчастичного потенциала w в (8) ведется, в том числе, по объему, занимаемому частицей). При этом взаимодействие с молекулами твердого ядра уже учтено слагаемым $\int_V \rho w_{pf}(r) d\vec{r}$ в (1). Это

достаточно сильно влияет на величину Ω^{pf} , однако на профиль плотности почти не влияет, так как определяющую роль в уравнении (3) играет факт наличия расходимости при $r = R_p$, т.е. отталкивающая часть потенциала $w_{pf}(r)$, и коэффициент $\rho_p \varepsilon_{pf}$ при ней; на отталкивающую часть $w_{pf}(r)$ такая “лишняя добавка межмолекулярного взаимодействия” не влияет. Притягивающая же часть $w_{pf}(r)$ очень мала в случае лиофобной частицы. Также отметим, что притягивающая часть $w_{pf}(r)$ играет роль на больших расстояниях от частицы, где приближение среднего поля более оправданно, а отталкивающая – на малых расстояниях. Это обстоятельство, во-первых, объясняет “аномальное” значение Ω^{pf} для первой картинки $\rho(r) = \rho^L$ в методе упругой ленты (где плотность флюида высока вблизи частицы) и, во-вторых, позволяет надеяться на малую погрешность Ω^{pf} для остальных картинок (где плотность мала вблизи частицы).

Заметим теперь, что в случае нуклеации капельки на лиофильной частице лишнее интегрирование по объему частицы лишь немного увеличило бы и без того большой энергетический параметр ε_{pf} взаимодействия с лиофильной частицей и поэтому мало повлияло бы на результат. Кроме того, в случае нуклеации капельки на лиофильной частице в методе упругой ленты первой картинкой был бы профиль $\rho(r) = \rho^G \ll \rho^L$ с малой плотностью, поэтому абсолютное значение ошибки в случае нуклеации капельки незаметно по сравнению с погрешностью Ω^{pf} для профиля $\rho(r) = \rho^L$ в случае нуклеации пузырька вокруг лиофобной частицы.

Рассмотрим итерационное решение уравнения (6) для пузырька вокруг лиофобной частицы. При поиске профиля плотности в седловой точке функционала (5) в качестве нулевого приближения брался профиль-ступенька, отвечающий пузырьку

$$c \text{ с радиусом } r_c = \frac{2\gamma^{GL}}{p(\mu_\infty) \left(e^{\frac{\mu - \mu_\infty}{k_B T}} - 1 \right) - \rho^L(\mu_\infty)(\mu - \mu_\infty)}$$

(капиллярное приближение по формуле (2.7) из [3]), где $p(\mu_\infty)$ – давление флюида при μ_∞ . Дальнейшая процедура описана в [35, 36]. Поиск минимума Ω^{pf} проходил намного проще, чем поиск седловой точки, так как система с увеличением числа итераций стремится прийти в искомый ми-

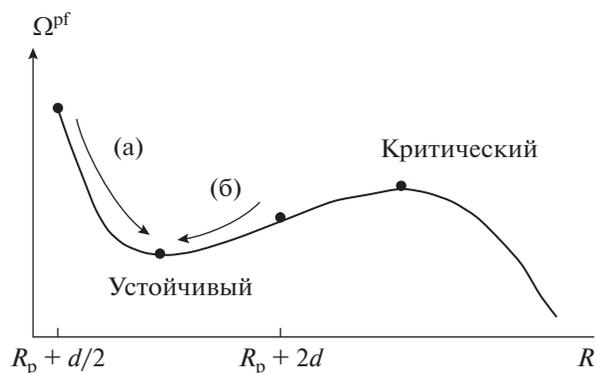


Рис. 3. Эволюция системы в процессе итерационного решения уравнения при поиске устойчивого решения с использованием (а) анзаца с $r_c = R_p + d/2$ (однородная жидкость) и (б) анзаца с $r_c = R_p + 2d$.

нимум. Для поиска профиля плотности устойчивого пузырька, ввиду его небольшого радиуса, был использован анзац в виде однородной жидкости вне сферы радиусом $R_p + d/2$. Чтобы убедиться, что состояние в минимуме Ω^{pf} действительно устойчиво, мы использовали также анзац с радиусом $R_p + 2d$. В итоге итерационной процедуры были получены одинаковые профили плотности. Эволюция состояния системы в процессе проведения итераций с такими анзацами схематично показана стрелками на рис. 3.

Результаты расчетов в сравнении с профилями, полученными в [1] как решения дифференциального уравнения (3) в градиентном методе функционала плотности, приведены на рис. 4. Видим, что градиентное приближение завышает радиус пузырька и делает его профиль более пологим. Профили критических паровых прослоек практически не отличаются от профилей однородных пузырьков. Это объясняется короткодействием потенциала взаимодействия с частицей. Профили устойчивых прослоек из интегрального метода не достигают нуля при $r = R_p + d/2$, как это происходит в градиентном методе. Такое различие было замечено в [26] при рассмотрении флюида вблизи плоской стенки, обладающей только бесконечно большим отталкивающим потенциалом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большой термодинамический потенциал системы из сферической лиофобной твердой частицы и растянутой жидкости был исследован в рамках градиентного приближения с помощью метода упругой ленты и в рамках интегрального метода функционала молекулярной плотности.

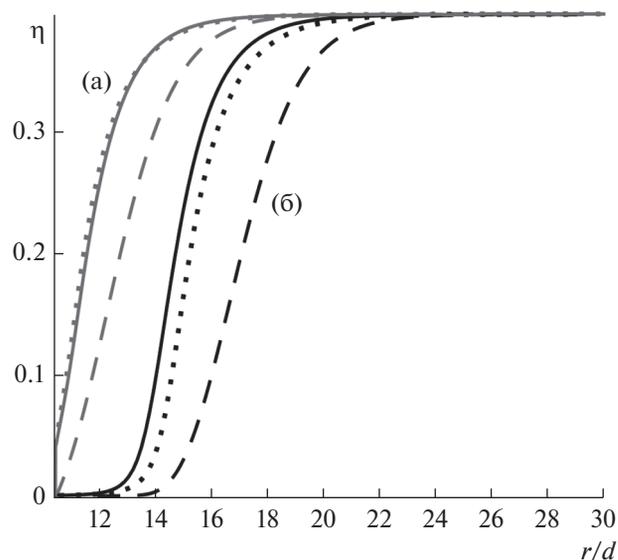


Рис. 4. Профили плотности стабильных (кривые (а)) и критических (кривые (б)) паровых прослоек для флюидов с потенциалом Юкавы (пунктирные линии) и с потенциалом Леннард-Джонса (сплошные линии) в сравнении с решениями дифференциального уравнения (3) (прерывистые линии). Здесь $T = 90$ К, $R_p = 10d$, $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\sigma^3$, $\rho_p = 1.07 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$, $(\mu - \mu_\infty)/k_B T = -0.275$.

Полученные в результате этого исследования равновесные профили плотности флюида вокруг твердой частицы были сравнены с профилями, которые для такой же системы дает решение уравнения Эйлера для градиентного метода функционала плотности.

Форма найденного пути минимального перепада энергии подтверждает наличие минимума большого термодинамического потенциала, то есть существование стабильных паровых прослоек в случае гетерогенной нуклеации. Профили плотности, полученные двумя способами (как численные решения дифференциального уравнения на точки стационарности функционала и как экстремумы пути минимального перепада энергии) практически совпадают, в том числе и на границе с твердой частицей.

Для двух моделей дальнедействующего межмолекулярного потенциала (Юкавы и Леннард-Джонса) были найдены профили плотности системы в рамках интегрального метода функционала плотности. Было обнаружено заметное количественное различие в толщинах пузырьков вокруг лиофобных частиц по сравнению с градиентным методом. Однако устойчивые паровые прослойки, соответствующие минимуму большого термодинамического потенциала системы, были обнару-

жены в рамках интегрального метода для обеих моделей.

Таким образом, нами были получены ответы на все вопросы, сформулированные во Введении.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-03-00997а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shchekin A.K., Gosteva L.A., Lebedeva T.S.* // *Physica A.* 2020. V. 560. 125105.
2. *Щёкин А.К., Гостева Л.А., Лебедева Т.С., Тамьяненко Д.В.* // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83. С. 235.
3. *Shchekin A.K., Gosteva L.A., Tatyanyenko D.V.* // *Colloids Surf. A.* 2021. V. 615. 126277.
4. *Rusanov A.I., Kuni F.M.* // *Colloids Surf.* 1991. V. 61. P. 349.
5. *Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusanov A.I., Widom B.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 65. P. 71.
6. *Куни Ф.М., Щёкин А.К., Гринин А.П.* // *УФН.* 2001. Т. 171. С. 345.
7. *Shchekin A.K., Podguzova T.S.* // *Atmos. Res.* 2011. V. 101. P. 493.
8. *Warshavsky V.B., Podguzova T.S., Tatyanyenko D.V., Shchekin A.K.* // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. 194708.
9. *Варшавский В.Б., Подгузова Т.С., Тамьяненко Д.В., Щёкин А.К.* // *Коллоид. журн.* 2013. Т. 75. С. 557.
10. *Shchekin A.K., Shabaev I.V., Hellmuth O.* // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. 054704.
11. *Cahn J.W., Hilliard J.E.* // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 28. P. 258.
12. *Cahn J.W.* // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. P. 3667.
13. *Lutsko J.F.* // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. 164501.
14. *Kitamura H., Onuki A.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. 124513.
15. *Baidakov V.G.* // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. 074502.
16. *Thiele U., Archer A.J., Pismen L.M.* // *Phys. Rev. Fluids.* 2016. V. 1. 083903.
17. *Shchekin A.K., Lebedeva T.S., Tatyanyenko D.V.* // *Fluid Phase Equilib.* 2016. V. 424. P. 162.
18. *Щёкин А.К., Лебедева Т.С., Тамьяненко Д.В.* // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. С. 520.
19. *Shchekin A.K., Lebedeva T.S.* // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 146. 094702.
20. *Shchekin A.K., Lebedeva T.S., Suh D.* // *Colloids Surf. A.* 2019. V. 574. P. 78.
21. *Лебедева Т.С., Су Д., Щёкин А.К.* // *Известия РАН. Механика твердого тела.* 2020. № 1. С. 68.
22. *Indekeu J.O., Ragil K., Bonn D., Broseta D., Meunier J.* // *J. Stat. Phys.* 1999. V. 95. P. 1009.
23. *Nakanishi H., Fisher M.E.* // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 49. P. 1565.
24. *Talanquer V., Oxtoby D.W.* // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. P. 1483.
25. *Padilla K., Talanquer V.* // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. P. 1319.
26. *Blokhuis E.M., Kuipers J.* // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. 054702.
27. *Pismen L.M., Pomeau Y.* // *Phys. Rev. E.* 2000. V.62. P.2480.
28. *Henkelman G., Uberuaga B.P., Jonsson H.* // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 9901.
29. *Henkelman G., Jonsson H.* // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 9978.
30. *Bitzek E., Koskinen P., Gähler F., Moseler M., Gumbusch P.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. 170201.
31. *Sheppard D., Terrell R., Henkelman G.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. 134106.
32. *Lutsko J.F.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. 244501.
33. *Evans R.* // *Adv. Phys.* 1979. V. 28. P. 143.
34. *Evans R.* // *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids.* Ed. by *Henderson D.* New York: Marcel Dekker, 1992, Ch. 3. P. 85.
35. *Zeng X.C., Oxtoby D.W.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. P. 4472.
36. *Быков Т.В., Щёкин А.К.* // *Коллоид. журн.* 1999. Т. 61. С. 164.
37. *Lutsko J.F.* // *Adv. Chem. Phys.* 2010. V. 144. Ch. 1. P. 1.
38. *te Vrugt M., Löwen H., Wittkowski R.* // *Adv. Phys.* 2020. V. 69. P. 121.
39. *Huang D., Quan X., Cheng P.* // *Int. Comm. Heat Mass Transf.* 2018. V. 93. P. 66.
40. *Lu B.Q., Evans R., Telo da Gama M.M.* // *Mol. Phys.* 1985. V. 55. P. 1319.
41. *Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C.* // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. P. 5237.

УДК 544.773.3

О ВЛИЯНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИДКОСТЕЙ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ЭЛЕКТРОДИСПЕРГИРОВАНИЯ

© 2021 г. А. И. Григорьев^{1,*}, С. О. Ширяева¹

¹Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150000 Россия

*e-mail: grig@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 14.04.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 06.05.2021 г.

Теоретическим аналитическим путем исследованы особенности влияния электропроводности и вязкости жидкости на ее электродиспергирование с торца капилляра, по которому жидкость подается в разрядную систему. Показано, что при диспергировании весьма электропроводной маловязкой жидкости она эмитирует сильно заряженные мелкие капельки, изначально неустойчивые по отношению к собственному заряду, распадающиеся на несколько сотен еще более мелких, сильно заряженных и также неустойчивых. Вокруг каждой из капелек загорается коронный разряд и возникает свечение, названное наблюдателями “веерным”. При диспергировании слабо электропроводной или сильно вязкой жидкости она эмитирует заряженные мелкие капельки, устойчивые по отношению к собственному заряду (в первом случае) или сильно заряженные капельки, распадающиеся на две-три устойчивые по отношению к собственному заряду (во втором).

DOI: 10.31857/S0023291221050050

ВВЕДЕНИЕ

Электродиспергирование жидкости весьма широко используется в технике и науке при создании ионно-кластерно-капельных пучков в жидкометаллических источниках ионов, в жидкометаллической эпитахии и литографии, при получении порошков тугоплавких металлов, в жидкостной масс-спектрометрии (для анализа труднолетучих веществ и веществ органического происхождения). Оно применяется также в реактивной космической технике для точной регулировки орбит, для быстрого рассеяния оптически плотных аэродисперсных систем, при создании потоков монодисперсных капель для термоядерного синтеза, в капле струйной печати, в ускорителях макрочастиц, при электрораспылении инсектицидов, лаков, красок и горюче-смазочных материалов. Явление диспергирования заряженных капель во внешних электрических полях используется для истолкования разнообразных геофизических феноменов, связанных с грозovým электричеством.

В связи с общим исследованием электрических разрядов с металлических острий в конце 19-го и начале 20-го веков использовались острия из различных металлов с целью возможного получения каких-либо различий в форме разрядов (см., например, ссылки в [1]). Выяснилось, что

критические условия зажигания разряда вокруг острия зависят от многих особенностей приготовленного острия: его вещества, особенностей обработки и, в частности, от порядкового номера разряда с одного и того же острия. Исследователи, выбирая лучшее из нескольких острий, пришли к выводу, что следует исследовать сначала жидкие острия, вырастающие на полусферическом жидком мениске под влиянием электрического поля между электродами, а сами жидкости в разрядной ситуации отличаются от металлов и обладают по сравнению с ними рядом перспективных свойств [1]. Слегкой руки Зелени [1] выяснили, что электрический разряд с жидких электродов отличается большим разнообразием наблюдаемых форм, зависящих от физико-химических свойств жидкостей, таких как коэффициенты вязкости и электропроводности жидкости, и геометрии разрядной системы и подаваемой на электроды разности потенциалов [1–4]. В частности, были зафиксированы формы электрических разрядов, схематически изображенные на рис. 1 и 2 (для более детальной визуальной информации см. работы [1, 2, 4]). Свечение, приведенное на рис. 1 (впоследствии названное “веерным”), наблюдалось при эмиссии капель прямо с мениска жидкости на торце капилляра, по которому жидкость подавалась в разрядную систему. Веерное свечение возникало у вершин менисков жидкостей,

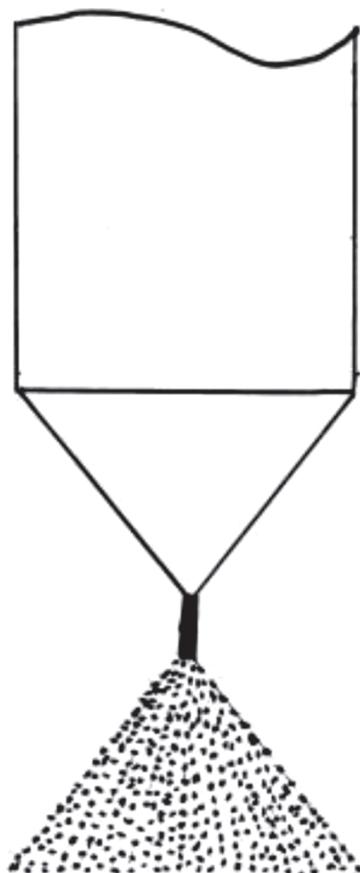


Рис. 1. Схематическое изображение "веерного" свечения.

обладающих высокой электропроводностью: этилового спирта, растворов соляной кислоты и воды. Отметим, что электропроводность воды в зависимости от того какая она — морская, дождевая, озерная, дистиллированная, деионизованная или перегнанная в вакууме — различается на несколько порядков величины [5, стр. 326, 6, стр. 27, 531], но при описании экспериментов это, как правило, не указывается [4, 7, 8].

Когда веерное свечение не возникало, из мениска выбрасывались струи. На рис. 2 схематически изображены примеры форм распада струй для разных значений азимутального параметра m , характеризующего осесимметричность струи, при различных значениях прикладываемого напряжения и вязкости, зафиксированные в работах [1–4, 7–9]. Следует отметить, что струи распадаются на отдельные капли уже в силу капиллярной неустойчивости.

Напомним, что при электродиспергировании жидкости в "веерной" форме струи не образуются, а капли выбрасывает мениск. Формы распада струй, приведенные на рис. 2, — только примеры нескольких десятков форм распада, эксперимен-

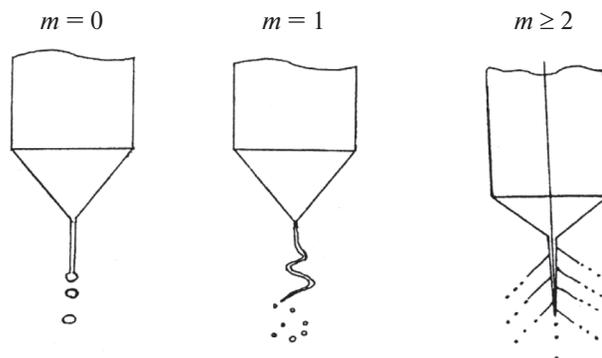


Рис. 2. Схемы распада струи при возбуждении азимутальных мод с $m = 0, 1$ и ≥ 2 .

тально наблюдавшихся, например, в [2] и других цитированных работах.

Интересна в связи с вышесказанным, приведенная в [9] фотография струйки сильно заряженных капель, вылетающей с конца капилляра. На ней зафиксированы капли, дважды распадающиеся из-за электростатической неустойчивости: прямо на срезе капилляра (где образуется облачко дочерних капелек) и на расстоянии нескольких сантиметров от среза капилляра, где распад повторяется. Такие распады и лежат в основе физической модели "веерного" свечения, но все начинается с электростатических распадов сильно заряженных капель.

Собственно говоря, работа [9] была первой работой, в которой производилась экспериментальная проверка критерия электростатической неустойчивости Рэлея сильно заряженной капли [10]. Впоследствии подобные экспериментальные проверки многократно повторялись (см., например, [11–15]) и повторяются до сих пор по мере усовершенствования экспериментальной техники и повышения точности измерений.

Теоретическим аналитическим путем критерий электростатического распада был выведен Рэлеем в конце 19-го века в весьма сжатой форме [10], и подробное изложение расчетов было воспроизведено почти через столетие другими авторами [16]. Само критическое условие электростатического распада сильно заряженной сферической капли идеальной несжимаемой идеально проводящей жидкости Рэлей вывел в виде безразмерного неравенства, составленного из радиуса капли R , ее заряда Q и коэффициента поверхностного натяжения жидкости σ , имеющего в системе СИ вид

$$W \equiv \frac{Q^2}{64\pi^2 \epsilon_0 R^3 \sigma} \geq 1, \quad (1)$$

а первые попытки его экспериментальной проверки были предприняты только через семьдесят лет.

В связи со сказанным, в экспериментах [9, 11–15] капля заряжалась до рэлеевского предела ($W = 1$) так, чтобы выполнялось неравенство (1). Как показали эксперименты [17], при выполнении (1) “родительская” капля выбрасывает несколько сотен “дочерних” капелек на два порядка меньшего размера и еще меньшего заряда, теряя при этом 23% исходного заряда Q и примерно 0.5% процента исходной массы M . Образующиеся дочерние капельки оказываются заряженными выше рэлеевского предела и, в свою очередь, распадаются по тому же закону, а родительская капля, сбросив примерно четверть заряда и ничтожную часть массы, становится устойчивой по отношению к оставшемуся заряду [18, 19].

В силу большой кривизны поверхности дочерних капель и значительного заряда на них, вокруг каждой из капель зажигается коронный разряд. Веерную форму он принимает вследствие движения дочерних капелек вдоль внешнего электростатического поля и их кулоновского расталкивания [20].

Утверждение, что дочерние капельки, образующиеся при электростатическом распаде, заряжены выше рэлеевского предела, не очевидно. Поэтому остановимся на этом вопросе отдельно.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДОЧЕРНЕЙ КАПЕЛЬКИ

Примем, что образовавшаяся при электростатическом распаде исходно сферической (с радиусом R и зарядом Q) капли идеальной несжимаемой электропроводной жидкости дочерняя капелька имеет заряд q , радиус r и находится во внешнем электростатическом поле напряженностью E . Поле E создается зарядом остатка родительской капли для распада заряженной капли или разрядной системой при электродиспергировании с мениска на торце капилляра. Поле E в пределах объема, занимаемого отрывающейся капелькой, для предстоящей качественной оценки будем считать квазиоднородным на том основании, что характерный линейный размер дочерней капельки на два порядка меньше толщины капилляра или радиуса родительской капли [18, 19]. Свободная энергия дочерней капельки $F(r, q, E)$ есть сумма энергии капиллярных сил и электростатической энергии электрического заряда q и энергии зарядов, индуцированных полем E в дочерней капельке:

$$F(r, q, E) = 4\pi r^2 \sigma + \frac{q^2}{8\pi \epsilon_0 r} + \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \left(\frac{r^3}{3} + C \right) + q\phi_*$$

Здесь C — размерная константа, зависящая от геометрии пространства, занятого электростатическим полем, ϕ_* — электростатический потенциал внешнего для капельки поля, в котором она находится. Речь идет об уже оторвавшейся от мениска капельке. Заряд q она получила за время отрыва от мениска на торце капилляра, поддерживающегося при постоянном потенциале. Потенциал ϕ_* есть потенциал суммарного внешнего поля в том месте, где находится капелька, и от ее радиуса не зависит. Слагаемое $q\phi_*$ в записанном выше выражении определяет энергию заряда капельки во внешнем поле. В том месте, где находится капелька, $E = |\nabla \phi_*|$.

Исследуем (2) на экстремум, для чего найдем первую производную от $F(r, q, E)$ по радиусу r и приравняем ее нулю:

$$\frac{\partial F}{\partial r} = 8\pi r \sigma - \frac{q^2}{8\pi \epsilon_0 r^2} + \frac{\epsilon_0 E^2 r^2}{2} = 0;$$

или, разделив все на $8\pi r \sigma$,

$$\frac{q^2}{64\pi^2 \sigma r^3} \equiv 1 + \frac{\epsilon_0 E^2 r}{16\pi \sigma} \Rightarrow W_d = 1 + w_d, \quad (2)$$

где W_d — параметр Рэлея дочерней капельки,

$w_d \equiv \frac{\epsilon_0 E^2 r}{16\pi \sigma}$ — безразмерный параметр Тейлора дочерней капельки, характеризующий устойчивость капельки по отношению к индуцированному полем E заряду [21]. Учтем, что параметр Тейлора всегда положителен, значит, параметр Рэлея дочерней капельки всегда больше единицы и дочерние капельки всегда распадаются.

Если взять от $F(r, q, E)$ вторую производную по r , то получим, что $(\partial^2 F / \partial r^2) > 0$. Иначе говоря, экстремуму $F(r, q, E)$ по r соответствует минимум, и наличие на дочерней капельке запредельного в смысле реализации электростатической неустойчивости заряда выгодно с термодинамической точки зрения.

ВЕЕРНОЕ СВЕЧЕНИЕ

Из всех физических характеристик процесса электродиспергирования на сам процесс должны влиять радиус струйки диспергируемой жидкости r , коэффициент поверхностного натяжения жидкости σ , ее коэффициент кинематической вязкости ν и удельная электропроводность χ . В безразмерных переменных, в которых $\sigma = \rho = r = 1$ (здесь ρ — массовая плотность жидкости), остаются только вязкость и электропроводность жидкости. В контексте сказанного и проведем дальнейшее изложение.

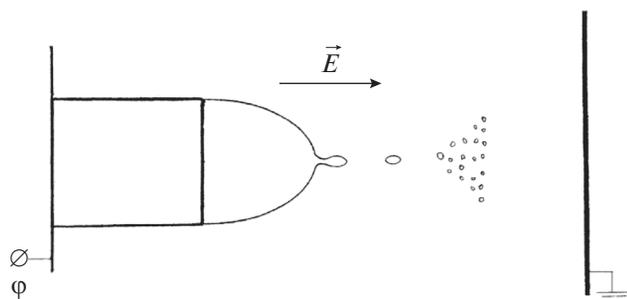


Рис. 3. Схема отрыва капельки от мениска и дальнейшего ее электростатического распада в процессе формирования “веерного” свечения.

Итак, пусть в результате электростатического распада мениска на торце капилляра, по которому жидкость подается в разрядную систему, мениск выбросил капельку, заряженную выше рэлеевского предела. Она, в свою очередь, в результате реализации электростатической неустойчивости выбросит еще несколько сотен на два порядка более мелких и также сильно заряженных капелек и т.д. Естественно, возникает вопрос, когда наступит предел описанной серии последовательных распадов? Как показано в [22], предел серии последовательных электростатических распадов может положить вязкость жидкости. Когда коэффициент кинематической вязкости, обезразмеренный в системе, в

которой $\sigma = \rho = r = 1$, и имеющий вид $v\sqrt{\frac{\rho}{\sigma r}}$, станет сравним с единицей, заряженные капельки из-за демпфирующего влияния вязкости станут делиться пополам, на капельки, устойчивые по отношению к собственному заряду (заряд не превысит рэлеевского предела).

Следует обратить внимание, что величина безразмерного коэффициента кинематической вязкости зависит от v , r , ρ , σ . Таким образом, безразмерный коэффициент кинематической вязкости для одной и той же жидкости может быть большим или малым в зависимости от размеров капли (ее радиуса r), плотности жидкости ρ и коэффициента поверхностного натяжения σ [22].

Как отмечалось выше, в случае маловязких заряженных капель, когда $v\sqrt{\frac{\rho}{\sigma r}} \ll 1$, каждая выброшенная мениском капля эмитирует около двух сотен существенно более мелких сильно заряженных капелек, вокруг каждой из которых загорится поддерживающийся за счет фотоионизации коронный разряд [20], феноменологически воспринимаемый как веерное свечение.

Следует отметить, что в экспериментальных работах [23, 24] реально наблюдаемое веерное свечение в окрестности вершин осевших на твердую подложку сильно заряженных капель воды

положено в основу физической модели распространяющегося явления, известного как огни Св. Эльма.

Подчеркнем, что веерное свечение появляется только в случае хорошо проводящих жидкостей. Так, Зелени [1, 2] наблюдал его на вершине менисков воды, этилового спирта и раствора соляной кислоты, Инглиш [4] и Войцеховские [23, 24] – для воды, Дрозин [7] – для воды, метилового спирта, ацетона, этилнитрата и уксусной кислоты.

Электропроводность жидкости χ обеспечивает появление заряда на эмитируемой капельке. Чем больше электропроводность χ , тем быстрее капля накопит максимальный для ее размеров заряд. Проводившиеся ранее [18, 19] расчеты параметров электростатического распада сильно заряженных капель и жидких менисков, а также закономерностей образования монодисперсных капель жидкостей при электростатическом распаде струи на срезе капилляра [25] осуществлялись на модели идеально проводящей жидкости. В данном же рассмотрении мы берем реальную жидкость. В этой связи для того, чтобы дочерняя капля унесла максимально возможный для своего размера и потенциала заряд, необходимо, чтобы характерное время электрической релаксации τ_χ было существенно меньше характерного времени отрыва капельки – обратной величины инкремента неустойчивости γ заряженной перетяжки, связывающей вершину мениска с отрывающейся каплей (см. рис. 3).

Как отмечалось выше, веерное свечение появляется только в окрестности вершин хорошо проводящих маловязких жидкостей. Иначе говоря, необходимо выделить по коэффициенту кинематической вязкости v и удельной электропроводности χ область, в которой реализуется разряд с жидкого мениска именно в виде веерного свечения. Капелька должна успеть зарядиться до возможного предела, причем ее размер должен быть достаточно велик для реализации последующего электростатического распада, и только затем отрываться от мениска. Только в этом случае с гарантией будет обеспечена серия последовательных распадов дочерних капелек, которым не помешает вязкость.

Если коэффициент кинематической вязкости жидкости v велик, то струя после вылета из сопла будет распадаться на капли медленно и до первого отрыва капли приобретет конечную длину, как и отмечается в многочисленных публикациях по диспергированию жидкостей и созданию эмпирической классификации экспериментально наблюдаемых режимов диспергирования [2, 26–30].

ОЦЕНКА ХАРАКТЕРНОГО ВРЕМЕНИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЖИДКОСТИ

Характерное время электрической релаксации τ_χ — время, за которое амплитудное значение флуктуации электрического потенциала или заряда уменьшится за счет электропроводности в e раз; τ_χ имеет вид [6 (стр. 27), 31, 32 (стр. 642)]:

$$\tau_\chi \equiv \varepsilon/\chi, \quad (3)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость жидкости, χ — ее удельная электропроводность.

Из (3) следует, что характерное время электрической релаксации τ_χ обратно пропорционально электропроводности и прямо пропорционально диэлектрической проницаемости. Учитывая, однако, диапазоны изменения указанных физических величин, следует признать зависимость τ_χ от электропроводности определяющей.

Оценим τ_χ для пресной воды, с которой проводилось большинство экспериментов, количественно. Для оценки диэлектрическую проницаемость пресной воды примем $\varepsilon = 81$, а удельную электропроводность ([6], стр. 531) возьмем как $\chi = 9 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ и получим по (3) $\tau_\chi = 9 \times 10^8 \text{ с} \approx 10^7 \text{ с}$.

Чтобы обезразмерить время электрической релаксации τ_χ при $\sigma = \rho = r = 1$, достаточно умножить τ_χ на $\sqrt{\frac{\sigma}{\rho r^3}}$, и тогда характерное безразмерное время электрической релаксации примет вид

$$\tau_\chi \equiv \frac{\varepsilon}{\chi} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho r^3}} = 9 \times 10^{-8} \times 4 \times 10^5 \approx 3.6 \times 10^{-2}.$$

Напомним, что R — радиус капли или мениска, а r — радиус струйки или дочерней капельки, вырывающейся мениском на вершине капилляра.

ОЦЕНКА ХАРАКТЕРНОГО ВРЕМЕНИ ОТРЫВА ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЕЛЬКИ ОТ ЖИДКОГО ЗАРЯЖЕННОГО МЕНИСКА НА ТОРЦЕ КАПИЛЛЯРА, ПО КОТОРОМУ ЖИДКОСТЬ ПОДАЕТСЯ В РАЗРЯДНУЮ СИСТЕМУ

Необходимо, иначе говоря, оценить характерное время развития неустойчивости в перетяжке, связывающей торец мениска с отрывающейся каплей (см. рис. 3). Для этого найдем инкремент неустойчивости в перетяжке и возьмем обратную ему величину. Для качественной оценки перетяжку смоделируем отрезком струи и будем исходить из задачи об устойчивости цилиндрической струи вязкой жидкости по отношению к осесимметричным возмущениям, решение которой приведено в [33]. В отличие от [33] будем считать, что

жидкость электропроводна, а струя заряжена так, что на единице длины невозмущенной капиллярным волновым движением поверхности струи находился заряд μ_0 . В итоге, к постановке задачи [33] об устойчивости цилиндрической струи вязкой жидкости необходимо добавить в динамическом граничном условии давление электрических сил на поверхность струи.

Математическая формулировка задачи

В связи со сказанным выше, рассмотрим задачу исследования на устойчивость осесимметричных капиллярных волн на однородно заряженной, с поверхностной плотностью заряда χ , цилиндрической поверхности струи радиуса r . Жидкость примем несжимаемой, вязкой, проводящей, с коэффициентом поверхностного натяжения σ и плотностью ρ .

Задачу будем решать в цилиндрических координатах. Орт \mathbf{e}_z совпадает по направлению с осью симметрии невозмущенной капиллярным волновым движением цилиндрической поверхности струи. Все рассмотрение проведем в безразмерных переменных, в которых $\sigma = \rho = r = 1$, а поверхность, возмущенная капиллярным волновым движением, описывается соотношением

$$f(r, z, t) \equiv r - 1 - \xi(z, t) = 0, \quad |\xi| \ll 1,$$

где $\xi(z, t)$ — возмущение поверхности струи.

Полная математическая формулировка задачи имеет следующий вид:

$$\nabla \mathbf{g} \mathbf{U}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad \Delta \Phi(\mathbf{r}, t) = 0,$$

$$\partial_t \mathbf{U}(\mathbf{r}, t) + (\mathbf{U}(\mathbf{r}, t) \mathbf{g} \nabla) \mathbf{U}(\mathbf{r}, t) = -\nabla p(\mathbf{r}, t),$$

$$r \rightarrow 0: \quad \mathbf{U}(\mathbf{r}, t) \rightarrow 0,$$

$$r \rightarrow \infty: \quad \nabla \Phi(\mathbf{r}, t) \rightarrow 0,$$

$$r = \xi: \quad \frac{df(r, z, t)}{dt} = 0, \quad p(\mathbf{r}, t) + p_\chi(\mathbf{r}, t) - p_\sigma(\mathbf{r}, t) = 0, \\ \Phi(\mathbf{r}, t) = \Phi_s(t).$$

Здесь $\mathbf{U}(\mathbf{r}, t)$ — поле скоростей течения жидкости в струе, генерируемое капиллярными волнами на поверхности струи, $p(\mathbf{r}, t)$ — гидродинамическое давление в струе, $p_\chi(\mathbf{r}, t)$ и $p_\sigma(\mathbf{r}, t)$ — давление электрических сил и давление сил поверхностного натяжения на поверхности струи, $\Phi \equiv \Phi(\mathbf{r}, t)$ — потенциал электростатического поля, $\Phi_s(t)$ — потенциал поверхности струи.

В качестве дополнительных условий примем: условие постоянства объема струи V , приходящегося на одну длину волны λ ,

$$\int_V dV = \pi\lambda,$$

$$V = \{0 \leq r \leq 1 + \xi(z, t), \quad z_0 \leq z \leq z_0 + \lambda\},$$

а также условие сохранения заряда на отрезке струи длиной λ ,

$$-\int_S \frac{1}{4\pi} \mathbf{n}(\mathbf{r}, t) \operatorname{grad} \Phi dS = 2\pi\chi\lambda,$$

$$S = \{r = 1 + \xi(z, t), \quad z_0 \leq z \leq z_0 + \lambda\},$$

где z_0 – фиксированная координата вдоль оси симметрии струи, от которой отсчитывается длина волны, $\mathbf{n}(\mathbf{r}, t)$ – орт нормали к поверхности струи.

Линеаризуя поставленную задачу возле невозмущенной поверхности струи, будем решать ее стандартными методами [33], отыскивая решения для электростатического $\Phi(\mathbf{r}, t)$ и гидродинамического $\psi(\mathbf{r}, t)$ потенциалов, функции тока $f(\mathbf{r}, t)$ и возмущения поверхности $\xi(\varphi, z, t)$ в виде

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}, t) &= d \exp(ist) \exp(ikz + im\varphi) K_m(kr), \\ \psi(\mathbf{r}, t) &= c \exp(ist) \exp(ikz + im\varphi) I_m(kr) \\ f(\mathbf{r}, t) &= b \exp(ist) \exp(ikz + im\varphi) K_m(kr) \\ \xi(\varphi, z, t) &= a \exp(ist) \exp(ikz + im\varphi), \end{aligned} \quad (4)$$

где s – частота (в общем случае комплексная), k – волновое число, $I_m(x)$ и $K_m(x)$ – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода порядка m , m – азимутальный параметр. При $m = 0$ будем иметь осесимметричные волны, при $m = 1$ – изгибные, при $m \geq 2$ – изгибно-деформационные, что продемонстрировано рис. 2.

Подставляя (4) в систему граничных и дополнительных условий задачи, найдем дисперсионное уравнение задачи об устойчивости осесимметричных капиллярных волн на поверхности заряженной струи вязкой несжимаемой электропроводной жидкости. В безразмерных переменных, в которых $\sigma = \rho = r = 1$, для осесимметричных капиллярных волн ($m = 0$) это дисперсионное уравнение будет иметь вид

$$\begin{aligned} s^2 - \frac{2vk^2s}{I_0(k)} \left\{ sI_1'(k) - \frac{2kl}{(l^2 + k^2)} \frac{I_1(k)}{I_1(l)} I_1'(l) \right\} = \\ = G(k) (1 - k^2 - w(1 - H(k))) (l^2 - k^2) / (l^2 + k^2), \end{aligned} \quad (5)$$

$$l \equiv \sqrt{k^2 + s/v}, \quad G(k) \equiv k \frac{I_1(k)}{I_0(k)}, \quad H(k) \equiv k \frac{K_1(k)}{K_0(k)},$$

$$w \equiv 4\pi\epsilon_0^2.$$

w – зарядовый безразмерный параметр, характеризующий устойчивость струи к поверхностному заряду.

Вещественная часть частоты s определяет реальную частоту капиллярных волн ω , мнимая же часть частоты s в зависимости от значений физических величин, входящих в (5), определяет инкремент неустойчивости волн γ либо декремент их затухания η .

В соответствии с проведенным в [33] анализом рассмотрим случай маловязкой жидкости, когда выполняется условие $l \gg k$ (напомним, что $l^2 \equiv k^2 + s/v$, и значит, что в этом случае $(s/v) \gg k^2$). Тогда для длинных волн на струе, длина которых много больше ее радиуса ($k \ll 1$), выполняются соотношения [33, стр. 636]

$$I_0(k) \approx 1, \quad I_1(k) \approx \frac{k}{2}, \quad I_1(l) \approx \frac{l}{2},$$

$$I_1'(l) = I_1'(k) \approx \frac{1}{2},$$

и уравнение (5) принимает вид

$$s^2 + 3vk^2s - \frac{k^2(1 - k^2)}{2} = 0,$$

а его решения

$$s_{1,2} = -\frac{3vk^2}{2} \pm \sqrt{\frac{9v^2k^4}{4} + \frac{k^2(1 - k^2)}{2}}. \quad (6)$$

На рис. 4 приведен график зависимости безразмерного инкремента неустойчивости капиллярных волн на струе от безразмерного волнового числа для безразмерного коэффициента кинематической вязкости жидкости 0.125 и зарядового параметра $w = 1.05$, рассчитанной по (6). Видно, что максимальное значение безразмерного инкремента $\gamma_* \approx 0.3$, а размерное выражение для инкремента определится выражением

$$\gamma \approx 0.3 \sqrt{\frac{\sigma}{\rho R^3}} \approx 10^5 \frac{1}{c}.$$

Характерное время отрыва заряженной капельки от жидкого заряженного мениска на торце капилляра, по которому жидкость подается в рядную систему, запишется как

$$\tau_\gamma \equiv \frac{1}{\gamma} = 10^{-5} \text{ с.}$$

ВЫДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТИ РЕАЛИЗАЦИИ “ВЕЕРНОГО” СВЕЧЕНИЯ

Сравнивая $\tau_\chi = 10^{-7}$ с и $\tau_\gamma \approx 10^{-5}$ с, получим, что в рассматриваемом случае пресной воды $\tau_\chi \ll \tau_\gamma$ (следует отметить, что для дождевой или морской воды τ_χ будет еще меньше) и отрывающаяся капелька за характерное время отрыва успеет набрать максимально возможный заряд, превыша-

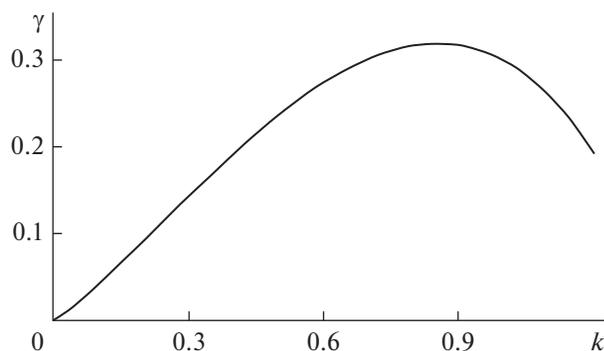


Рис. 4. Зависимость безразмерного инкремента γ капиллярных осесимметричных волн на поверхности струи маловязкой жидкости от безразмерного волнового числа k , рассчитанная при $w = 1.05$ и значении безразмерного коэффициента кинематической вязкости $\nu = 0.125$.

ющий согласно (2) критическое по Рэлею его значение.

Таким образом, область устойчивого существования “верного” свечения в безразмерном виде можно обозначить в виде системы неравенств:

$$\frac{\varepsilon}{\chi} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho R^3}} \ll \left[-\frac{3\nu k^2}{2} \pm \sqrt{\frac{9\nu^2 k^4}{4} + \frac{k^2(1-k^2)}{2}} \right]^{-1} \ll 1. \quad (7)$$

Если условие (7) не выполняется, то феноменологическая картина электродиспергирования будет совсем иной: с вершины мениска будут выбрасываться слабо либо сильно заряженные струи вязкой жидкости, которые будут распадаться (в силу присущей жидким струям капиллярной неустойчивости) на слабо либо сильно заряженные капли. Заряженные капли вязкой жидкости распадутся на две–три дочерних слабо заряженных, устойчивых по отношению к собственному заряду капелек, а коронный разряд возле них может как зажечься, так и не зажечься в зависимости от величины напряженности электрического поля в их окрестности (в зависимости от радиусов и зарядов дочерних капелек).

РОЛЬ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТИ

При увеличении вязкости жидкости ее влияние на распад заряженных струй определится снижением инкремента неустойчивости по сравнению с маловязкими жидкостями. Согласно [33] (стр. 637, формула (124.19)) величина инкремента вязкой жидкости обратно пропорциональна коэффициенту вязкости. Так, если вязкость увеличится в сто раз, то инкремент уменьшится примерно в сто раз и в сто раз увеличится характерное время отрыва капли от струи. При той же объемной скорости расхода жидкости через капилляр

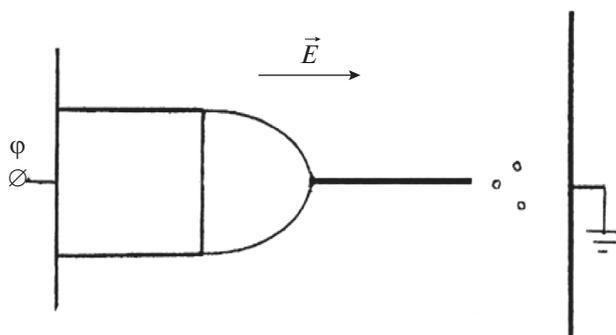


Рис. 5. Схематическое изображение выброса заряженным мениском жидкости на торце капилляра, по которому она подается в разрядную систему, струи вязкой жидкости.

мениск превратится в струю, от торца которой и будут отрываться капли, как это показано на рис. 5.

На рис. 6 приведен график зависимости безразмерного инкремента осесимметричных волн на струе сильновязкой жидкости γ от безразмерного волнового числа k , рассчитанной по дисперсионному уравнению (5), взятому в пределе большой вязкости. При численных расчетах принималось: $w = 1.05$, $\nu = 125$, т.е. коэффициент кинематической вязкости стал в тысячу раз больше, чем на рис. 4, при прочих равных условиях. Сравнение рис. 4 и 6 показывает, что величина инкремента неустойчивости вязкой жидкости при увеличении ее коэффициента кинематической вязкости в тысячу раз уменьшилась примерно в тысячу раз.

Радиусы струй, принятые при проведении оценки характерных времен, получены из сравне-

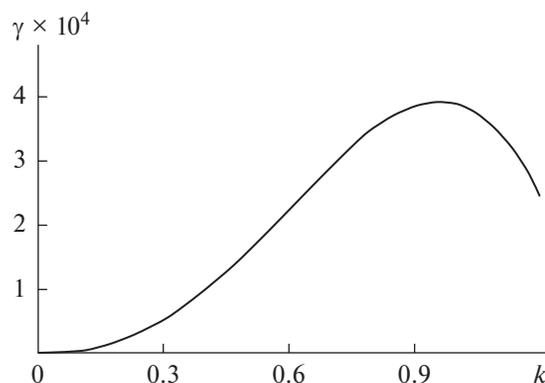


Рис. 6. Зависимость безразмерного инкремента капиллярных осесимметричных волн на струе сильновязкой жидкости γ от безразмерного волнового числа k , рассчитанная при $w = 1.05$ и значении безразмерного коэффициента кинематической вязкости $\nu = 125$.

ния толщины капилляра, численное значение которого приведено в тексте работы [2], с диаметром струи по фотографиям режимов электродиспергирования, приведенных в [2]. Погрешность такой оценки значительна, и полученные таким образом данные могут быть использованы лишь по порядку величины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог сказанному выше, отметим, что и вязкость, и электропроводность жидкости существенно влияют на ее электродиспергирование в электрическом поле и на феноменологию этого явления. В зависимости от численных величин указанных двух характеристик жидкости в этом процессе могут образовываться как высокодисперсные, так и грубодисперсные капли, причем как заряженные, так и незаряженные.

Из размерного вида критических параметров Рэлея W (1) и Тейлора w (2) видна их зависимость от величины коэффициента поверхностного натяжения диспергируемой жидкости и радиуса жидкого мениска.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zeleny J.* // Proc. Camb. Philos. Soc. 1914. V. 18. Pt. 1. P. 71.
2. *Zeleny J.* // Phys. Rev. 1917. V. 10. P. 1.
3. *Zeleny J.* // Phys. Rev. 1920. V. 16. P. 102.
4. *English W.H.* // Phys. Rev. 1948. V. 74. P. 179.
5. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
6. *Стреттон Дж.А.* Теория электромагнетизма. ОГИЗ Гостехиздат, 1948.
7. *Drozin V.G.* // J. Colloid Sci. 1955. V. 10. P. 158.
8. *Буряев Т.К., Пашин М.М.* // Электричество. 1971. № 5. С. 70.
9. *Doyle A., Moffet D.R., Vonnegut B.* // J. Colloid Sci. 1964. V. 19. P. 136.
10. *Rayleigh (Strutt J.W.)* // Philos. Mag. 1882. V. 14. P. 184.
11. *Duft D., Lebbeus H., Huber B.A.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. 084503.
12. *Grimm R.L., Beauchamp J.L.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 8244.
13. *Sheng F.C., Black N.D., Kiefer P.A., Shaw R.A.* // Am. J. Phys. 2007. V. 75. P. 499.
14. *Hunter H.C., Ray A.K.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 6156.
15. *Karyappa R.B., Deshmukh S.D., Thaokar R.M.* // J. Fluid Mech. 2014. V. 754. P. 550.
16. *Hendrics C.D., Schneider J.M.* // J. Amer. Phys. 1963. V. 1. P. 450.
17. *Schweizer J.W., Hanson D.N.* // J. Colloid Interface Sci. 1971. V. 35. P. 417.
18. *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 3. С. 19.
19. *Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O.* // J. Aerosol Sci. 1994. V. 25. P. 1079.
20. *Григорьев А.И., Синкевич О.А.* // ЖТФ. 1984. Т. 54. С. 1276.
21. *Taylor G.I.* // Proc. Roy. Soc. (London). 1964. V. A280. P. 383.
22. *Григорьев А.И.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 1.
23. *Войцеховский Б.В., Войцеховский Б.Б.* // Письма в ЖЭТФ. 1976. Т. 23. С. 37.
24. *Войцеховский Б.Б.* // ДАН СССР. 1982. Т. 262. С. 84.
25. *Zemskov A. A., Shiryayeva S.O., Grigor'ev A.I.* // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 158. P. 54.
26. *Cloupeau M., Prunet-Foch B.* // J. Electrostatics. 1990. V. 25. P. 165.
27. *Cloupeau M., Prunet-Foch B.* // J. Aerosol Sci. 1994. V. 25. P. 1021.
28. *Jaworek A., Krupa A.* // J. Aerosol Sci. 1999. V. 30. P. 873.
29. *Verdoold S., Agostinho L.L.F., Yurteri C.U., Marijnissen J.C.M.* // J. Aerosol Sci. 2014. V. 67. P. 87.
30. *Park I., Kim S.B., Hong W.S., Kim S.S.* // J. Aerosol Sci. 2015. V. 89. P. 26.
31. *Pfeifer R.J.* // Phys. Fluids. 1973. V. 16. P. 454.
32. *Калашников С.Г.* Электричество. М.: Наука, 1970.
33. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.

УДК 544.72.05

“НЕРЕЗОНАНСНОЕ” УСИЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ С ПЛАЗМОННЫМИ ЧАСТИЦАМИ

© 2021 г. А. И. Звягина¹, А. А. Ежов², Н. В. Кузьмина¹, М. А. Калинина¹, *

¹Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

²Физический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kalinina@phyc.che.ac.ru

Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 26.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Усиление поглощения видимого света органическими хромофорами, обусловленное их взаимодействием с металлическими наночастицами, представляет большой интерес как способ повышения эффективности фотовольтаических элементов и фотокатализаторов. Поскольку в качестве органического компонента часто используют хромофоры, склонные к ароматическому стекингу, изучение условий усиления оптического поглощения в системах на их основе имеет принципиальное значение. В работе исследованы ультратонкие слоистые системы на основе изопентилдиимида перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты и двумерных плазмонных ансамблей различного строения из наночастиц золота. Показано, что для системы, содержащей одиночные (неагрегированные) наночастицы, наблюдается аддитивное спектральное поведение, несмотря на совпадение спектров поглощения компонентов. В то же время усиление оптического поглощения на 35% реализуется в системе на основе ансамблей агрегатов наночастиц при отсутствии совпадения спектральных характеристик плазмонного и органического компонентов. Полученные результаты открывают новые возможности управления взаимодействием света с ультратонкими пленками красителей-хромофоров, используемых для создания устройств органической оптики и оптоэлектроники.

DOI: 10.31857/S0023291221050153

ВВЕДЕНИЕ

Плазмонные ансамбли (ПА) на твердых поверхностях представляют собой латерально организованные наноструктуры, состоящие из плазмонных наночастиц, в большинстве случаев, золота и серебра [1–3]. Эти системы являются основой для целого ряда практических приложений, связанных с усилением оптических свойств за счет плазмонного резонанса, таких как усиленные поверхностью спектроскопия комбинационного рассеяния (SERS) [4–6] и инфракрасная спектроскопия [7, 8], флуоресценция и абсорбция, усиленные плазмоном [9–13], и ряда других.

ПА, интегрированные с тонкими органическими пленками, имеют особое значение для развития новых технологий, связанных со сборкой слоистых структур способом “снизу вверх”. Эта стратегия широко применяется в конструировании органических солнечных батарей, фотовольтаических и оптоэлектронных устройств [14–17]. В органических преобразователях солнечного света плазмонные частицы вводятся в слои полимеров или красителей для увеличения эффектив-

ности поглощения видимого света [18–23]. Как правило, конструкция этих элементов следует принципу максимально полного перекрытия спектров поглощения органических слоев и плазмонных наночастиц для достижения резонансного усиления поглощения светового излучения [11, 24–26]. В таких системах управление поглощением путем настройки характеристик коллективно-го плазмона в организованных агрегатах наночастиц [1, 27] используется значительно реже, чем настройка оптических характеристик системы путем варьирования размера или формы частиц [28–32]. Наиболее сложным аспектом использования агрегированных ансамблей частиц для реализации плазмонного усиления оптического поглощения в тонких органических слоях является управление их свойствами с высокой точностью без привлечения дорогостоящих литографических методов. Поскольку количество методов самосборки частиц в ансамбли с управляемой латеральной структурой весьма ограничено, взаимодействие плазмонных частиц с веществом на границах между слоями с различной диэлектри-

ческой проницаемостью остается в значительной степени неисследованным. В то же время, знания о взаимодействии поля плазмона, создаваемого организованными протяженными ансамблями наночастиц, с тонкослойными органическими структурами, необходимы для разработки новых подходов к миниатюризации органических преобразователей солнечного света без потери ими эффективности. Влияние таких взаимодействий на оптические характеристики особенно существенно для систем, в которых агрегацию плазмонных частиц при их введении в органические слои невозможно надежно контролировать.

Ранее нами был предложен новый способ управляемой сборки двумерных ПА за счет контролируемой латеральной агрегации наночастиц золота в смешанном монослое ионогенных ПАВ на межфазной границе [33, 34]. Такие ансамбли были использованы для изучения усиленного плазмонным резонансом оптического поглощения (plasmon resonance enhanced absorption, PREA) в ультратонких слоях ряда органических хромофоров [35]. Настройка оптических характеристик ПА осуществляется непосредственно при его сборке в слое ПАВ на поверхности гидрозоля золота, затем ансамбль с фиксированным спектральным положением полосы поглощения плазмона переносят на твердую подложку с предварительно нанесенным слоем органического хромофора. Поскольку положение полосы поглощения коллективного плазмона ансамбля может быть задано с точностью до нескольких нанометров в диапазоне 525–620 нм, метод позволяет обеспечить максимально полное перекрывание спектров поглощения хромофора и ПА для достижения эффекта резонансного усиления.

Было показано, что в органических пленках со сравнительно слабыми взаимодействиями между молекулами хромофоров достигается максимальный эффект усиления оптического поглощения, более чем на 200%, при максимальном перекрытии спектров ПА и слоев органических красителей. В то же время, это эмпирическое правило спектрального перекрывания как условие резонансного усиления оптических свойств, по-видимому, не распространяется на слои J-агрегатов и кристаллитов периленовых и порфириновых красителей. Было установлено, что системы на основе тонких слоев таких агрегатов с сильными межмолекулярными взаимодействиями за счет ароматического стекинга, интегрированных с ПА с соответствующими спектральными характеристиками, проявляют только аддитивное оптическое поведение. Анализ систем со слабым межмолекулярным взаимодействием с помощью методов компьютерного моделирования показал, что поле плазмона индивидуальной частицы, создающее эффект усиления, может распространяться внутри органического слоя только в том случае,

если обеспечено ее погружение в органическую пленку. В том случае, когда частица находится на поверхности пленки, поле плазмона распространяется в фазе с меньшим показателем преломления (вакуум или воздух).

Эти данные позволяют выдвинуть гипотезу о том, что для инициирования эффекта плазмонного резонансного усиления оптического поглощения на границе фаз взаимное пространственное расположение компонентов системы не менее важно, чем совпадение их спектральных характеристик. Следовательно, существует вероятность того, что PREA-эффект может проявляться и при минимальном перекрытии спектров поглощения компонентов в таких слоях при условии, что поле плазмона проникает в органический слой. Это условие потенциально может выполняться для агрегированных плазмонных структур, так как известно, что пространственное распределение поля коллективных плазмонов отличается от такового для одиночных частиц. Это различие было выявлено для плазмонных частиц и ансамблей в вакууме и объемных фазах [36, 37], в то время как для межфазных систем оно не было подтверждено ни модельными расчетами, ни экспериментальными данными.

Для экспериментальной проверки этой гипотезы, в данной работе была создана двухслойная система слой хромофора/ПА, с заданным различным положением максимумов оптического поглощения компонентов. Ультратонкая пленка состояла из слоя агрегатов хромофора – изопентилдиимид перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты, интегрированного со стабилизированной ПАВ двумерной сеткой агрегированных плазмонных частиц золота. Оптическое поведение такой структуры было изучено в сравнении с системой на основе тех же компонентов, в которой положения максимумов поглощения слоя хромофора и ПА совпадают.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали изопентилдиимид перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (**EP-PDI**, см. рис. 1а), стеариновую кислоту (**СК**), октадециламин (**ОДА**), золотохлористоводородную кислоту и цитрат натрия (все – от Sigma-Aldrich). Хлороформ (Химмед, Россия), перегоняли над CaCl_2 и фильтровали через Al_2O_3 . Деионизированную воду с сопротивлением 16 МОм получали с помощью системы Водолей. Гидрозоль золота с размером частиц 18 ± 1 нм синтезировали по методу Туркевича [38].

Для формирования монослоев EP-PDI 530 мкл раствора в хлороформе с концентрацией 1.4×10^{-4} М наносили на поверхность деионизированной воды площадью 243 см^2 . Изотермы сжатия монослоев получали с помощью автоматизи-

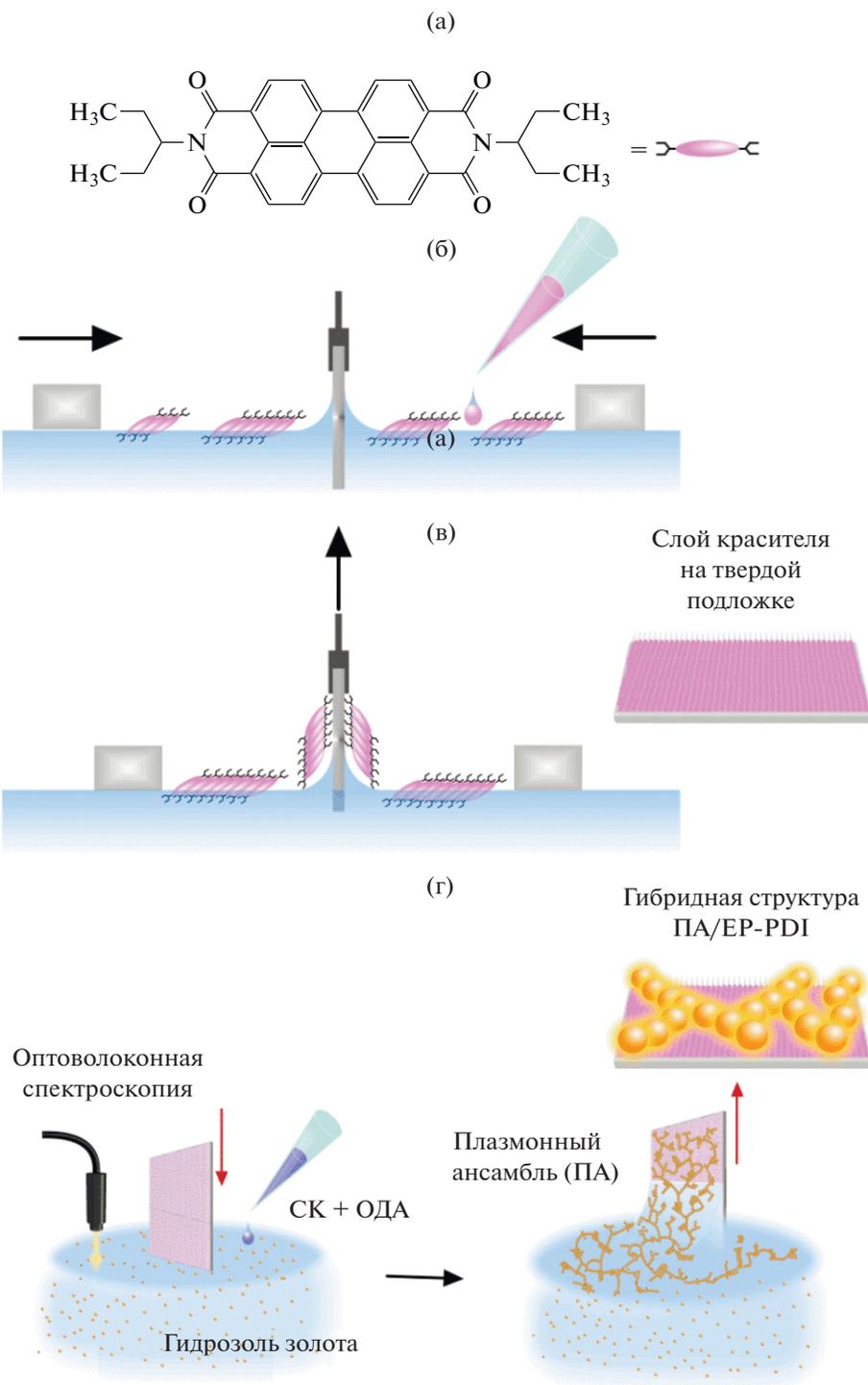


Рис. 1. Схема получения ультратонкой гибридной системы на основе хромофора и наночастиц золота, в которой реализуется нерезонансное усиление поглощения. (а) Структура EP-PDI. (б) Получение монослоя EP-PDI на межфазной границе воздух/вода. (в) Перенос плотноупакованного монослоя EP-PDI на твердую подложку. (г) Формирование гибридной системы: твердая подложка с осажденным слоем EP-PDI погружается в гидрозоль золота, на поверхность которого наносится смесь ПАВ. После формирования ПА с требуемыми спектральными характеристиками он переносится на подложку.

рованных поверхностных весов Ленгмюра (KSV Minitrough, KSV Instrument Ltd.). Очистку барьеров из полиацетала осуществляли последовательной промывкой этиловым спиртом, дистиллированной и деионизованной водой. Тefлоновую ванну Ленгмюра очищали путем последовательной промывки ацетоном, хлороформом, дистиллированной и деионизованной водой. Платиновую пластинку Вильгельми обрабатывали хлороформом и прокаливали на газовой горелке. Монослой выдерживали 20 мин до полного испарения растворителя и сжимали со скоростью 5 мм/мин при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Монослой переносили на кварцевые подложки при поверхностном давлении 18 мН/м со скоростью 3 мм/мин.

Для получения ПА из наночастиц золота на поверхность гидрозоль золота, налитого в стеклянный стакан, наносили 26 мкл смешанного раствора СК и ОДА в хлороформе (соотношение 1 : 1) с концентрацией 1×10^{-3} М. Нанесенный объем смеси содержал 1.66×10^{16} молекул и соответствовал расчетному количеству вещества, необходимому для формирования на поверхности субфазы в стакане диаметром 6.5 см плотноупакованного монослоя ПАВ (с площадью на молекулу 20 \AA^2). Формирование структуры плазмонной сетки отслеживали с помощью оптоволоконной спектроскопии поглощения/отражения. Систему оставляли на 36 или 60 мин до достижения необходимых спектральных характеристик и переносили на кварцевую или слюдяную подложку, извлекаемую вертикально из субфазы со скоростью 2 мм/мин.

Для стабилизации ПА с максимумом экстинкции при длине волны <550 нм, состоящего из отдельных наночастиц Au, температуру системы снижали до $12 \pm 2^\circ\text{C}$. Для этого стакан помещали в ледяную баню, в результате чего органический слой переходил в твердое состояние и фиксировал положение наночастиц золота.

Формирование ПА на поверхности гидрозоль золота отслеживали с помощью оптоволоконного UV-vis спектрометра AvaSpec-2048 (Нидерланды), регистрируя изменения во времени интенсивности полос поглощения в спектре смешанного монослоя ПАВ. Спектры записывали каждые 2 мин, начиная с момента нанесения раствора ПАВ на поверхность субфазы.

Электронные спектры поглощения раствора EP-PDI (в кювете с длиной оптического пути 10 мм) и кварцевых подложек со сформированными монослоем EP-PDI и гибридными системами EP-PDI/ПА различного строения регистрировали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV 2450 PC в диапазоне длин волн 190–800 нм.

Морфологию монослоев EP-PDI и гибридных систем EP-PDI/ПА исследовали в атомно-сило-

вом микроскопе (АСМ) Nanoscope V (Veeco Instruments). Изображения были получены на воздухе в полуконтактном режиме с использованием высокоразрешающих кремниевых кантилеверов NSG01 (Tipsnano) с радиусом кривизны острия <6 нм. Обработку изображений проводили с помощью программного обеспечения Gwyddion.

РУЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения покрытий на основе EP-PDI на твердой поверхности раствор хромофора в хлороформе предварительно наносили на водную субфазу для формирования монослоев Ленгмюра, которые сжимали до образования максимально плотного слоя (рис. 1б).

Плотность упаковки молекул в монослое EP-PDI определяли по изотерме сжатия (рис. 2а). Оптические свойства монослоя на поверхности воды регистрировали с помощью оптоволоконной спектроскопии поглощения (рис. 2б). Сравнение спектров поглощения, записанных в процессе сжатия монослоя EP-PDI, со спектром поглощения его раствора в хлороформе (рис. 2в) показывает, что EP-PDI образует агрегаты сразу после нанесения раствора на поверхность воды. Это связано с высокой гидрофобностью хромофора и его склонностью к ароматическому стеклингу. В спектрах поглощения монослоя EP-PDI присутствуют две полосы с максимумами вблизи 500 и 548 нм, что соответствует спектру J-агрегатов EP-PDI (рис. 2б) [39].

После сжатия монослой, состоящий из агрегатов EP-PDI, переносили на кварцевую или слюдяную подложку (рис. 1в). Спектр поглощения полученного покрытия совпадает со спектрами поглощения монослоя на поверхности воды. Это свидетельствует об отсутствии структурных изменений, вызванных межмолекулярными взаимодействиями, в процессе переноса монослоя с межфазной границы на твердую подложку. По данным АСМ монослой EP-PDI состоит из агрегатов с латеральным размером около 1 мкм и высотой от 10 до 20 нм, образующих разреженную упаковку (рис. 3).

Чтобы интегрировать слой EP-PDI с ПА из наночастиц золота размером 18 ± 1 нм в единую систему, ПА с заданными спектральными свойствами переносили с межфазной границы воздух/вода на твердую подложку, предварительно покрытую монослоем агрегатов EP-PDI (рис. 1г). Для сравнительного анализа были сформированы два типа таких гибридных систем, различающихся упаковкой наночастиц Au в ПА. В системе первого типа ПА представляет собой монослой, в основном, одиночных (неагрегированных) наночастиц с небольшим количеством димеров. В системе второго типа наночастицы в ПА образуют протяжен-

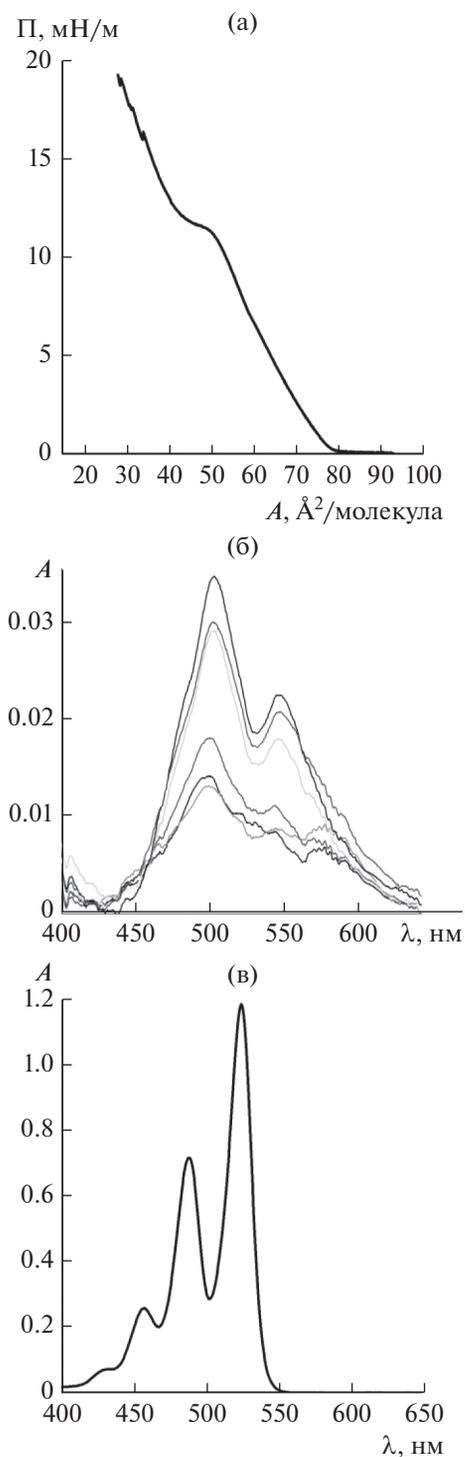


Рис. 2. (а) Изотерма сжатия монослоя ER-PDI на поверхности воды (скорость сжатия $5 \text{ \AA}^2/(\text{молекула мин})$). (б) Электронные спектры поглощения монослоя ER-PDI, записанные в процессе сжатия в диапазоне значений поверхностного давления $\Pi = 0-18 \text{ мН/м}$ с интервалом 3 мН/м , (в) Электронный спектр поглощения раствора ER-PDI в хлороформе с концентрацией $1 \times 10^{-4} \text{ М}$

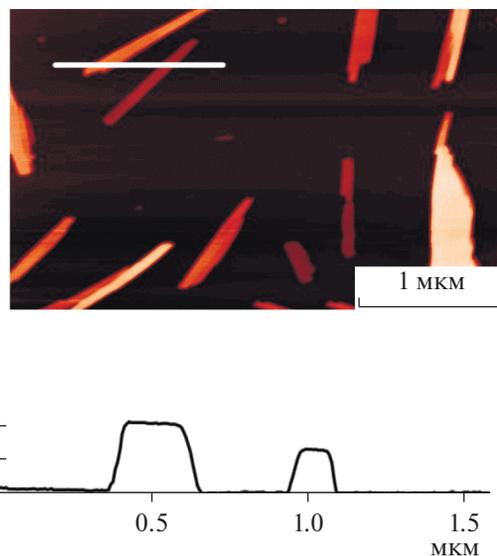


Рис. 3. АСМ-изображение и соответствующий профиль поверхности слоя ER-PDI, перенесенного с водной субфазы при $\Pi = 18 \text{ мН/м}$ на поверхность слюды.

ные цепочки и разветвленные агрегаты, состоящие, в основном, из 10 и более частиц. На рис. 4 представлены спектры экстинкции ПА на поверхности гидрозоля золота, записанные с момента нанесения ПАВ до переноса на подложку.

Спектры на рис. 4а соответствуют ПА, состоящему из отдельных наночастиц золота, равномерно распределенных по поверхности (см. АСМ-изображение на рис. 5а). Такая структура ПА определяет положение максимума экстинкции, точно совпадающее с положением характеристической полосы 548 нм для агрегатов ER-PDI (рис. 5в, кривые 1 и 2). Второй системе соответствуют спектры на рис. 4б. Постепенная агрегация наночастиц в цепочки (рис. 5б) приводит к сдвигу максимума экстинкции плазмонной структуры на 40 нм в длинноволновую область (до 590 нм) относительно максимума полосы поглощения слоя ER-PDI (рис. 5г, кривые 1 и 2).

В данной работе для стабилизации ПА из отдельных наночастиц Au, равномерно распределенных в органическом слое ПАВ, с максимумом экстинкции при длине волны $< 550 \text{ нм}$ был применен метод охлаждения вместо использованного ранее метода введения в гидрозоль золота наночастиц оксида церия размером 3 нм, которые выполняли функцию матрицы, стабилизирующей ПА [33]. При достижении необходимых спектральных характеристик ПА температуру системы понижали до $12 \pm 2^\circ\text{C}$. Этот метод позволяет избежать влияния каких-либо дополнительных факторов, помимо упаковки наночастиц в ПА, на

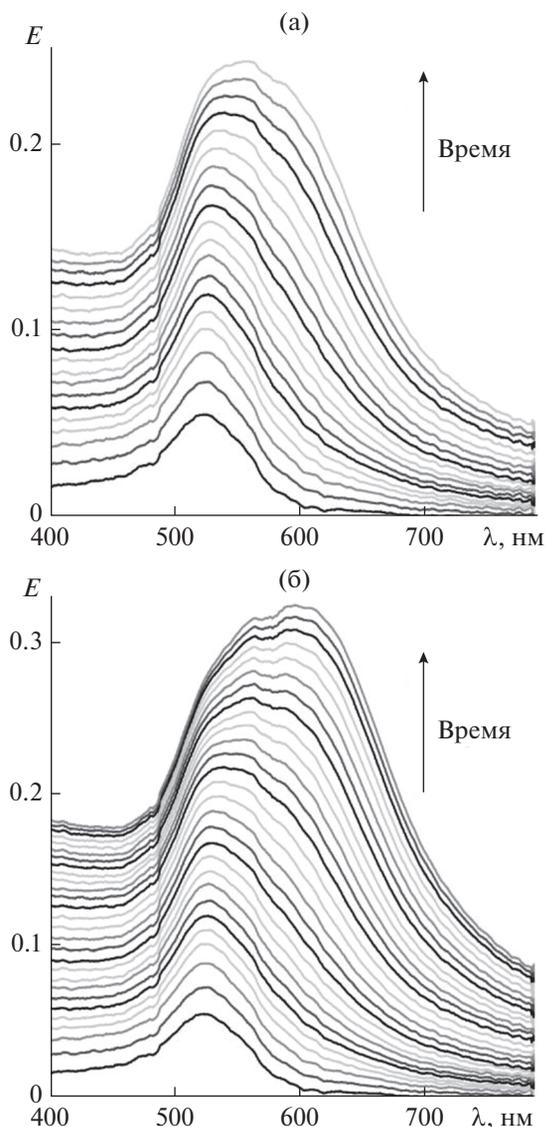


Рис. 4. Зависимость спектра экстинкции ПА на поверхности гидрозоля золота от времени; спектры записывали с интервалом 2 мин, общее время формирования ансамбля 36 (а) и 60 мин (б).

распространение поля плазмона в органическом слое.

Как следует из рис. 5в, система, в которой спектры органического слоя и ПА совпадают, демонстрирует аддитивное оптическое поведение компонентов, поскольку во всем исследуемом диапазоне длин волн не происходит усиления поглощения. Согласно данным АСМ, наночастицы золота в такой системе иммобилизованы как на поверхности кристаллов EP-PDI, так и на свободной от агрегатов хромофора поверхности подложки. Тем не менее, в такой системе прямой контакт между наночастицами золота и органи-

ческим материалом не приводит к возникновению резонансного усиления поглощения. Этот результат подтверждает сделанный нами ранее вывод о том, что поле плазмона одиночной металлической наночастицы, находящейся на межфазной границе воздух/органический слой, не проникает в агрегированную органическую фазу, если частица не погружена в органический слой [35].

В то же время, в случае гибридной системы, в которой максимумы экстинкции компонентов находятся далеко друг от друга, спектральная картина кардинально отличается от наблюдаемой для системы с одиночными наночастицами (рис. 5г). Система на основе агрегатов EP-PDI и ПА из цепочек наночастиц Au демонстрирует усиление экстинкции в диапазоне от 520 до 650 нм. Коэффициент усиления, рассчитанный как интегральное отношение экспериментального спектра (кривая 3) к модельному (кривая 4), составил 1.35. АСМ-изображение структуры ПА, перенесенного на поверхность слоя EP-PDI, представлена на рис. 5б. Видно, что наночастицы золота, находящиеся в контакте с хромофором, упакованы значительно плотнее, чем в описанной выше системе с совпадающим положением максимумов экстинкции компонентов. В то же время, увеличением числа наночастиц, контактирующих с хромофором, нельзя объяснить неаддитивное усиление поглощения в системе с несовпадающими максимумами поглощения компонентов. Наблюдаемое усиление оптического поглощения в такой системе подтверждает предположение о зависимости эффекта усиления оптического поглощения от взаимодействия поля плазмона с органическим веществом на границе фаз и указывает на то, что агрегированная органическая фаза является проницаемой для электрического поля коллективного плазмона, генерируемого непрерывной протяженной двумерной сеткой наночастиц золота.

ВЫВОДЫ

В работе на примере наночастиц золота и производного перилена экспериментально продемонстрированы условия возникновения эффекта усиления поглощения видимого света в ультратонких гибридных системах на основе металлических наночастиц и органического красителя, образующего J-агрегаты за счет ароматического стекинга. Установлено, что для усиления поглощения необходимо не только перекрывание спектров поглощения компонентов, но и создание такой упаковки наночастиц в ПА, которая обеспечивает проникновение поля плазмона в слой агрегированных органических молекул. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в планарной системе, состоящей из двумерного ПА, иммобилизованного на поверхности слоя аг-

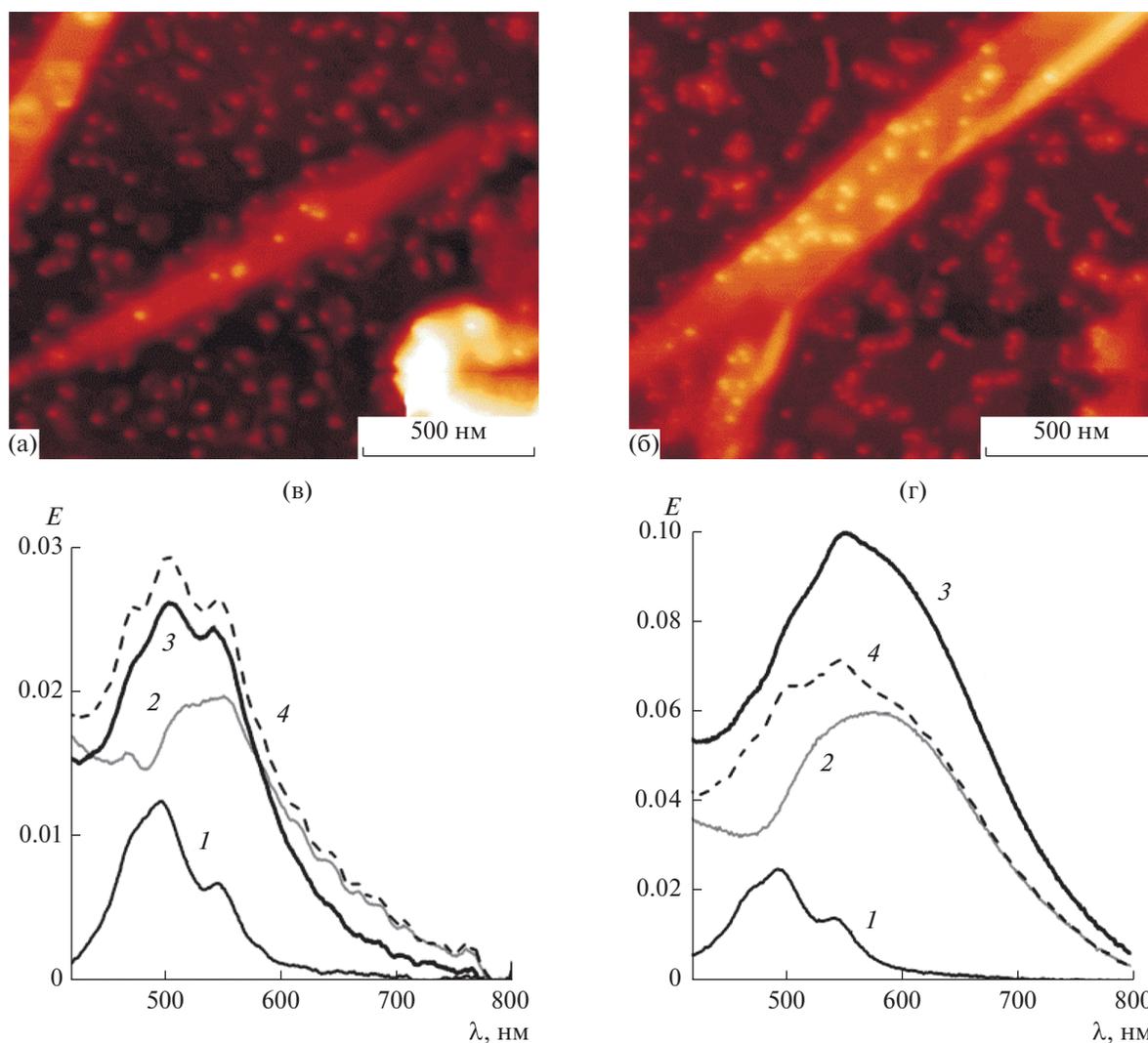


Рис. 5. (а) и (б) АСМ-изображения гибридных систем EP-PDI/ПА с максимумами экстинкции при 550 и 590 нм соответственно; (в) и (г) электронные спектры поглощения: 1 – монослой EP-PDI, 2 – ПА из наночастиц золота с максимумом экстинкции при 550 (в) и 590 нм (г), 3 – гибридной структуры EP-PDI/ПА, 4 – сумма спектров 1 и 2.

регатов производных перилена, проникновение поля коллективного плазмона в слой возможно только в случае образования наночастицами протяженных агрегатов. Понимание закономерностей возникновения усиленных полем плазмона эффектов в гибридных системах на основе органических красителей и металлических наночастиц открывает возможность для управления оптическими свойствами таких ультратонких гибридных систем путем регулирования упаковки ПА.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность М.О. Зубкову за помощь в работе. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Halas N.J., Lal S., Chang W.S., Link S., Nordlander P. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 3913.
2. Klinkova A., Choueiri R.M., Kumacheva E. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 3976.

3. *Amendola V., Pilot R., Frascioni M., Maragò O.M., Iati M.A.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2017. V. 29. P. 203002.
4. *Bosnick K., Maillard M., Brus L.* // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 9964.
5. *Futamata M.* // *Faraday Discuss.* 2006. V. 132. P. 45.
6. *Le Ru E.C., Etchegoin P.G., Meyer M.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. P. 204701.
7. *Osawa M.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997. V. 70. P. 2861.
8. *Errano S., Adrid M., Pain S.* *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy.* Chichester: Wiley, 2007.
9. *Chen Y., Munechika K., Ginger D.S.* // *Nano Lett.* 2007. V. 7. P. 690.
10. *El-Bashir S.M., Barakat F.M., AlSalhi M.S.* // *J. Lumin.* 2013. V. 143. P. 43.
11. *Lieberman I., Shemer G., Fried T., Kosower E.M., Markovich G.* // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 4855.
12. *Schaadt D.M., Feng B., Yu E.T.* // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 063106.
13. *Zasedatelev A.V., Dubinina T.V., Krichevsky D.M., Kravovskii V.I., Gak V.Y., Pushkarev V.E., Tomilova L.G., Chistyakov A.A.* // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. P. 1816.
14. *Mandal P., Sharma S.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 65. P. 537.
15. *Jang Y.H., Jang Y.J., Kim S., Quan L.N., Chung K., Kim D.H.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 14982.
16. *Lim E.L., Yap C.C., Teridi M.A.M., Teh C.H., Yusoff M.A.R., Jumali M.H.H.* // *Org. Electron.* 2016. V. 36. № September. P. 12.
17. *Hou W., Cronin S.B.* // *Adv. Funct. Mater.* 2013. V. 23. P. 1612.
18. *Chen X., Yang X., Fu W., Xu M., Chen H.* // *Mater. Sci. Eng. B.* 2013. V. 178. P. 53.
19. *Standridge S.D., Schatz G.C., Hupp J.T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 8407.
20. *Xu Q., Liu F., Liu Y., Cui K., Feng X., Zhang W., Huang Y.* // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 2112.
21. *Wang C.C.D., Choy W.C.H., Duan C., Fung D.D.S., Sha W.E.I., Xie F.-X., Huang F., Cao Y.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 1206.
22. *Xue M., Li L., Tremolet De Villers B.J., Shen H., Zhu J., Yu Z., Stieg A.Z., Pei Q., Schwartz B.J., Wang K.L.* // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 253302.
23. *Yakimov A., Forrest S.R.* // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. P. 1667.
24. *Xu Q., Liu F., Meng W., Huang Y.* // *SPIE Micro + Nano Materials, Devices, and Applications.* 2013. V. 8923. P. 892334.
25. *Rai V.N., Srivastava A.K., Mukherjee C., Deb S.K.* // *Appl. Opt.* 2012. V. 51. P. 2606.
26. *Atwater H.A., Polman A.* // *Nat. Mater.* 2010. V. 9. P. 865.
27. *Daniel M., Astruc D.* // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 293.
28. *Lee K.S., El-Sayed M.A.* // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 20331.
29. *Huang X., El-Sayed I.H., Qian W., El-Sayed M.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 2115.
30. *Link S., El-Sayed M.A.* // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 4212.
31. *Niu W., Chua Y.A.A., Zhang W., Huang H., Lu X.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 10460.
32. *Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C.* // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 668.
33. *Zvyagina A.I., Ezhov A.A., Ivanov V.K., Arslanov V.V., Kalinina M.A.* // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 11801.
34. *Babenko D.I., Ezhov A.A., Turygin D.S., Ivanov V.K., Arslanov V.V., Kalinina M.A.* // *Langmuir.* 2012. V. 28. P. 125.
35. *Zvyagina A.I., Ezhov A.A., Meshkov I.N., Ivanov V.K., Birin K.P., König B., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y., Arslanov V.V., Kalinina M.A.* // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 1413.
36. *Pal S.K., Chatterjee H., Ghosh S.K.* // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 42145.
37. *Satya Bharati M.S., Lakshmi P., Byram C., Rao S.V.* // *2019 Work. Recent Adv. Photonics (WRAP).* 2019. P. 1.
38. *Turkevich J., Cooper P.H.J.* // *Discuss. Faraday Soc.* 1951. V. 55. P. 55.
39. *Würthner F., Thalacker C., Diele S., Tschierske C.* // *Chemistry.* 2001. V. 7. P. 2245.

УДК 536.423

ОХЛАЖДЕНИЕ ГАЗА В ОБЛАКЕ ИСПАРЯЮЩИХСЯ КАПЕЛЬ

© 2021 г. Н. М. Корценштейн¹, *

¹Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

*e-mail: naumkor@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.05.2021 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Представлена модель установления теплового равновесия в смеси горячего газа (азота) и холодных капель воды в замкнутом теплоизолированном объеме. Работоспособность принятой модели подтверждена совпадением вычисленных стационарных значений температуры газа и капель и плотности пара с равновесными значениями, следующими из законов сохранения массы и энергии для смеси газ–пар–капли. Проведено численное моделирование охлаждения газа при нагреве и испарении капель. Получены аппроксимационные выражения для времени охлаждения газа в заданном температурном интервале в зависимости от начального радиуса и массовой доли капель. В расчетах наряду с каплями рассмотрены неиспаряющиеся шарики, радиус которых равен начальному радиусу капель, а материал обладает плотностью и теплоемкостью воды. Выяснено, насколько снижается температура газа и сокращается время его охлаждения с учетом испарения.

DOI: 10.31857/S0023291221050062

ВВЕДЕНИЕ

Испарение капель является предметом изучения в течение длительного времени. Тем не менее, это направление исследований продолжает быть актуальным [1, 2], в том числе, в связи с возможными приложениями. Среди них – получение наночастиц методом LPSP (low-pressure spray pyrolysis), включающим испарительное охлаждение капель с образованием в них пересыщенного раствора и его последующим распадом по нуклеационному механизму [3, 4]. Капельные кластеры, образующиеся над локально нагретой поверхностью воды, имеют, по мнению авторов [5], потенциал использования в качестве уникальных биохимических микрореакторов. Результаты исследования процессов испарения–конденсации в таких кластерах представлены в [6]. Моделирование процесса горения в двигателях и топках котлов, работающих на жидком топливе, невозможно без корректного описания процессов нагрева и испарения капель применительно к указанным объектам [7–9]. Газокапельные потоки, в том числе импульсные, предлагается использовать для испарительного охлаждения поверхностей различных аппаратов, включая мощные светодиоды [10–12]. Способность испаряющихся капель охлаждать окружающий их газ используется в кондиционировании. По аналогии предлагается использовать этот эффект для пожаротушения с помощью “водяного тумана” (water mist fire suppression systems) [13–15], а также как способ охла-

ждения потока газа в многоступенчатых компрессорах [16]. В химической технологии зачастую возникает необходимость быстрого охлаждения продуктов реакции для предотвращения образования нежелательных побочных продуктов. В этом случае также может быть предложено охлаждение реакционного объема испаряющимися каплями. Результаты численного моделирования капельного охлаждения продуктов конверсии метана в синтез-газ представлены в [17]. Быстрое охлаждение в рассмотренном случае требуется для предотвращения образования сажи.

Объектом рассмотрения данной работы является смесь горячего газа (азота) и холодных капель воды в замкнутом теплоизолированном объеме. Цель работы – получить соотношения, связывающие время охлаждения газа в заданном температурном интервале, начальные значения радиуса и массовой доли капель. Будет использовано обобщение результатов численного моделирования. На основе указанных соотношений, полученных без привязки к конкретному объекту, можно будет оценивать возможности охлаждения газа испаряющимися каплями воды в различных практических приложениях.

В первой части данной работы описана использованная математическая модель исследуемого процесса, во второй – представлены результаты моделирования и их обсуждение, заключение содержит выводы по работе.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассматривается облако неподвижных капель, равномерно распределенных в замкнутом теплоизолированном объеме V , заполненном газом. В начальный момент времени температура газа выше температуры капель, что определяет тепло- и массообмен между каплями и газом в процессе установления термодинамического равновесия. В рассматриваемых условиях сохраняющимися величинами являются суммарная масса M и внутренняя энергия смеси газ/капли/пар U , а также удельные (на единицу объема смеси) значения массы и внутренней энергии

$$\frac{M}{V} = \rho_g + \rho_d + \rho_v = \rho_g^0 + \rho_d^0 = \text{const}, \quad (1)$$

$$\frac{U}{V} = \rho_g u_g + \rho_d u_d + \rho_v u_v = \text{const}, \quad (2)$$

где ρ_i – плотность i -го компонента, u_i – внутренняя энергия единицы массы i -го компонента; индексы g, d, v относятся соответственно к газу, каплям и пару, верхним индексом 0 отмечены величины в начальный момент времени. В общем случае масса капель в единице объема – плотность капель ρ_d – определяется как

$$\rho_d = \frac{4}{3} \pi \rho_l \int_{r_d^{\min}}^{r_d^{\max}} r_d^3 f(r_d) dr_d, \quad (3)$$

где r_d – радиус капли, ρ_l – плотность вещества капли, $f(r_d)$ – нормированная на число капель в единице объема функция распределения капель по размерам

$$n_d = \int_{r_d^{\min}}^{r_d^{\max}} f(r_d) dr_d. \quad (4)$$

В процессе охлаждения газа число капель не изменяется. В данной работе будет рассмотрен случай монодисперсного распределения, для которого

$$\rho_d = \frac{4}{3} \pi \rho_l n_d r_d^3. \quad (5)$$

С учетом баланса массы компонентов смеси

$$\frac{d\rho_g}{dt} = 0, \quad \frac{d\rho_v}{dt} = -\frac{d\rho_d}{dt} \quad (6)$$

и быстрого выравнивания температур пара и газа в молекулярных столкновениях ($\tau_{vg} \sim 10^{-8}$ с) из выражения (2) следуют уравнения энергии для смеси в целом

$$\begin{aligned} & (\rho_g c_g + \rho_v c_v) \frac{dT_g}{dt} + \rho_d c_d \frac{dT_d}{dt} = \\ & = \frac{d\rho_d}{dt} (\Delta u_{vd}(T_d) + c_v (T_g - T_d)) \end{aligned} \quad (7)$$

и ее компонентов

$$(\rho_g c_g + \rho_v c_v) \frac{dT_g}{dt} = -Q_{gd}, \quad (8)$$

$$\rho_d c_d \frac{dT_d}{dt} = \frac{d\rho_d}{dt} (\Delta u_{vd}(T_d) + c_v (T_g - T_d)) + Q_{gd}. \quad (9)$$

Здесь c_i – изохорная теплоемкость i -го компонента, T – температура, Q_{gd} – количество тепла, передаваемое в единицу времени в единице объема от газа к каплям, Δu_{vd} – изменение внутренней энергии в процессе испарения, связанное с теплотой испарения L и давлением p_v^s и плотностью пара ρ_v^s в состоянии насыщения соотношением

$$\Delta u_{vd}(T) = L(T) - p_v^s(T) / \rho_v^s(T). \quad (10)$$

Теплообмен газа и капель в общем случае включает конвективную и радиационную составляющие,

$$Q_{gd} = Q_{gd}^c \left(1 + \frac{Q_{gd}^R}{Q_{gd}^c} \right). \quad (11)$$

Согласно оценкам по формулам нестационарной теплопроводности [18], в капле воды радиусом ~ 10 мкм относительная разность температур меньше 5% достигается за время $t > \tau_{0.05}^c \approx 5.5$ мкс. Имея в виду рассматривать именно такие капли, при определении конвективной составляющей будем считать профиль температуры в каплях однородным и используем выражение

$$Q_{gd}^c = \left(\frac{3\rho_d}{\rho_l r_d} \right) \frac{\text{Nu}}{2} \lambda_g (T_g - T_d), \quad (12)$$

где λ_g – коэффициент теплопроводности газа, Nu – число Нуссельта; при отсутствии обдува капель газом $\text{Nu} = 2$. Полученное в расчетах с использованием (12) время нагрева капель будет сопоставлено со значением $\tau_{0.05}^c$ для выяснения допустимости предположения об однородном профиле температуры в каплях.

Оценку сверху влияния теплообмена излучением на нагрев капель в случае прозрачного газа дает соотношение

$$\begin{aligned} & Q_{gd}^R = \sigma \left(\frac{3\rho_d}{\rho_l r_d} \right) (T_{\text{wal}} - T_d) \times \\ & \times T_{\text{wal}}^3 \left(1 + \frac{T_d}{T_{\text{wal}}} \right) \left(1 + \left(\frac{T_d}{T_{\text{wal}}} \right)^2 \right), \end{aligned} \quad (13)$$

где T_{wal} – температура стенки, ограничивающей рассматриваемый объем, σ – постоянная Стефана–Больцмана. Принимая равенство температур стенки и газа, получим

$$\frac{Q_{\text{gd}}^{\text{R}}}{Q_{\text{gd}}^{\text{c}}} = \frac{r_{\text{d}}\sigma}{\lambda_{\text{g}}} T_{\text{g}}^3 \left(1 + \frac{T_{\text{d}}}{T_{\text{g}}}\right) \left(1 + \left(\frac{T_{\text{d}}}{T_{\text{g}}}\right)^2\right). \quad (14)$$

Для смеси азота ($T_{\text{g}}^0 = 973$ К, $\lambda_{\text{g}} = 0.055$ Вт/(м К)) и капель воды ($T_{\text{d}}^0 = 293$ К) имеем $Q_{\text{gd}}^{\text{R}}/Q_{\text{gd}}^{\text{c}} \approx 10^3 r_{\text{d}}$. Следовательно, для капель радиусом 10 мкм (10^{-5} м) вкладом радиационной составляющей можно пренебречь. Разумеется, такое утверждение не относится к модели, описывающей поведение капельного кластера под действием излучения лазера [6].

Предполагается, что имеет место независимое испарение отдельных капель. Данное предположение накладывает ограничение на плотность капель. Исходя из требования n -кратного превышения среднего расстояния между каплями по отношению к диаметру капли, имеем

$$\rho_{\text{d}}^0 \leq \frac{\pi}{6} n^{-3} \rho_1. \quad (15)$$

Для капель воды при $n = 10$ $\rho_{\text{d}}^0 \leq 0.52$ кг/м³. Отметим, что накладываемое ограничение удовлетворяется для любых начальных размеров капель. В то же время размер капель определяет режим испарения. Для капель с начальным радиусом ~10 мкм, которые будут рассмотрены в данной работе, скорость испарения определяется процессом диффузии пара от капли. При этом квазистационарное изменение радиуса одиночной капли с учетом стефановского течения описывается выражением [19]

$$\frac{dr_{\text{d}}}{dt} = -\frac{\rho_{\text{vg}} D}{\rho_1 r_{\text{d}}} \left(\ln \frac{(1 - \alpha_1)}{(1 - \alpha_2)} \right). \quad (16)$$

Здесь

$$\alpha_1 = \frac{\rho_{\text{v}}}{\rho_{\text{vg}}}, \quad \alpha_2 = \frac{\rho_{\text{v}}^{\text{s}}}{\rho_{\text{vg}}}, \quad \rho_{\text{vg}} = \rho_{\text{v}} + \rho_{\text{g}} \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{g}}}, \quad (17)$$

где μ_i – молярная масса i -го компонента смеси.

Скорость нестационарного испарения капли может быть определена следующим образом [19]:

$$\frac{dr_{\text{d}}}{dt} = \left(\frac{dr_{\text{d}}}{dt} \right)_{\text{st}} \left(1 + r_{\text{d}} / \sqrt{\pi D t} \right). \quad (18)$$

Следуя [19], на основе (18) определяем значение $\tau_{0.05}^{\text{D}}$, обеспечивающее (при $t > \tau_{0.05}^{\text{D}}$) вклад нестационарности менее 5%:

$$\tau_{0.05}^{\text{D}} = 400 r_{\text{d}}^2 / \pi D. \quad (19)$$

Для капель воды радиусом 10 мкм и коэффициенте диффузии паров воды в азоте 0.26×10^{-4} м²/с значение $\tau_{0.05}^{\text{D}} \approx 0.49$ мс. В дальнейшем будем использовать для определения скорости испарения капель выражение (16). Полученное в расчетах с использованием (16) время испарения капель будет сопоставлено со значением $\tau_{0.05}^{\text{D}}$ для выяснения допустимости предположения о квазистационарном испарении.

Согласно (5) и при условии $n_{\text{d}} = \text{const}$ уравнение материального баланса для капель в единице объема имеет вид

$$\frac{d\rho_{\text{d}}}{dt} = \frac{3\rho_{\text{d}}}{r_{\text{d}}} \frac{dr_{\text{d}}}{dt}. \quad (20)$$

Решение системы уравнений (8), (9), (16), (20) с учетом (12) позволяет определить изменение температуры и массы компонентов смеси в зависимости от времени. В состоянии теплового равновесия указанные величины можно найти непосредственно из балансовых соотношений согласно (1) и (2). В частности, при неполном испарении капель, когда $\rho_{\text{v}} \leq \rho_{\text{d}}^0$, выражение для температуры смеси θ и распределение компонентов в состоянии теплового равновесия имеют вид

$$\theta = \frac{\rho_{\text{g}} \bar{c}_{\text{g}} T_{\text{g}}^0 + \rho_{\text{d}}^0 c_{\text{d}} T_{\text{d}}^0 + \rho_{\text{v}} (\bar{c}_{\text{v}} - c_{\text{d}}) T_{\text{d}}^0 - \Delta u_{\text{vd}}(T_{\text{d}}^0)}{\rho_{\text{g}} \bar{c}_{\text{g}} + \rho_{\text{d}}^0 c_{\text{d}} + \rho_{\text{v}} (\bar{c}_{\text{v}} - c_{\text{d}})}, \quad (21)$$

$$\rho_{\text{v}} = \rho_{\text{v}}^{\text{s}}(\theta), \quad \rho_{\text{d}} = \rho_{\text{d}}^0 - \rho_{\text{v}}^{\text{s}}(\theta). \quad (22)$$

При полном испарении капель до достижения теплового равновесия

$$\theta = \frac{\rho_{\text{g}} \bar{c}_{\text{g}} T_{\text{g}}^0 + \rho_{\text{d}}^0 (\bar{c}_{\text{v}} T_{\text{d}}^0 - \Delta u_{\text{vd}}(T_{\text{d}}^0))}{\rho_{\text{g}} \bar{c}_{\text{g}} + \rho_{\text{d}}^0 \bar{c}_{\text{v}}}, \quad (23)$$

$$\rho_{\text{v}} = \rho_{\text{d}}^0, \quad \rho_{\text{d}} = 0. \quad (24)$$

Здесь \bar{c}_{g} и \bar{c}_{v} – средне-интегральные значения теплоемкости газа и пара:

$$\bar{c}_{\text{g}} = \int_{\theta}^{T_{\text{g}}^0} c_{\text{g}}(T) dT / (T_{\text{g}}^0 - \theta), \quad (25)$$

$$\bar{c}_{\text{v}} = \int_{T_{\text{d}}^0}^{\theta} c_{\text{v}}(T) dT / (\theta - T_{\text{d}}^0).$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленная выше модель была применена для смеси азота ($T_{\text{g}}^0 = 973$ К, $\rho_{\text{g}} = 1.21$ кг/м³) и капель воды ($T_{\text{d}}^0 = 293$ К). Варьируемыми величинами были начальные значения плотности и радиуса капель – ρ_{d}^0 и r_{d}^0 . Для выяснения роли процесса

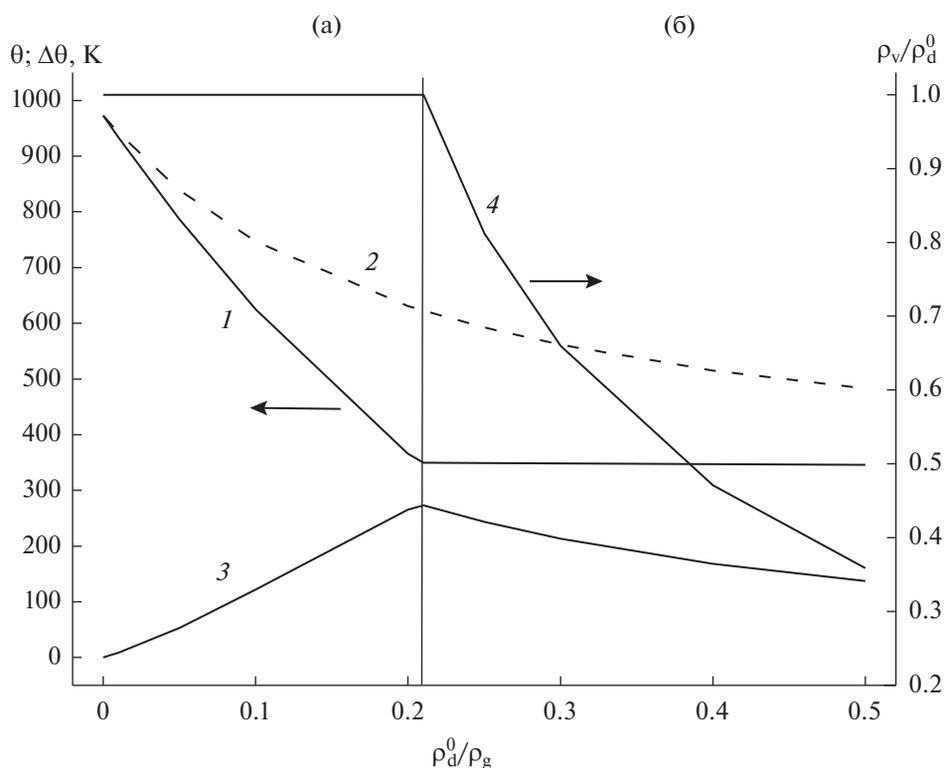


Рис. 1. Температура газа (1, 2) и плотность пара (4), соответствующие тепловому равновесию при различных значениях ρ_d^0/ρ_g . Сплошные кривые – охлаждение газа испаряющимися каплями, штриховые – не испаряющимися шариками. 3 – Разность равновесных температур. (а) Область полного испарения капель, (б) частичное испарение капель.

испарения в расчетах наряду с каплями рассмотрены не испаряющиеся шарики, радиус которых равен начальному радиусу капель, а материал, как и капли, обладает плотностью и теплоемкостью воды. Необходимые справочные данные о свойствах азота, водяного пара и воды взяты из [20].

Результаты расчета параметров теплового равновесия в смеси согласно (21)–(24) представлены на рис. 1. Видно, что с точки зрения термодинамики влияние испарения проявляется в возможности достижения более низкой равновесной температуры газа. При увеличении суммарной массы вводимых частиц разность достижимых значений температуры в случае капель и шариков возрастает в области частичного испарения капль и падает в области полного испарения капль, достигая максимальной величины на границе областей. Увеличение массовой доли вводимых капль для снижения равновесной температуры в области полного испарения неэффективно: при увеличении ρ_d^0/ρ_g вдвое снижение θ составляет менее 1%.

Результаты численного интегрирования системы уравнений (8), (9), (16), (20) с учетом (12) для указанных выше условий представлены на

рис. 2–6. Использовалась авторская программа COND-KINET-1 [21].

Изменения температуры газа и капль для случая полного (рис. 2) и частичного (рис. 3) испарения капль показаны на рис. 2, 3. Видно, что с учетом испарения не только достигается более низкая, чем для шариков, стационарная температура, но и охлаждение газа происходит быстрее. Указанный эффект имеет место и для полного испарения капль, и для частичного. В расчетах полное испарение капль моделировалось прекращением счета при уменьшении начального радиуса капли до размера ~1 мкм. Неиспарившаяся часть исходной массы капль (~0.1%) не влияла на близость результатов термодинамического (равновесная температура) и кинетического (стационарная температура) подходов. При этом оставалось неизменным количество капль, что было использовано при выводе уравнения (20), и сохранялась возможность использовать выражение для скорости испарения в виде (16).

Рисунки 4, 5 демонстрируют изменение температуры газа в процессе охлаждения испаряющимися каплями при различных начальных значениях массовой доли капль в смеси (рис. 4) и их радиуса (рис. 5). Согласно данным рис. 4, началь-

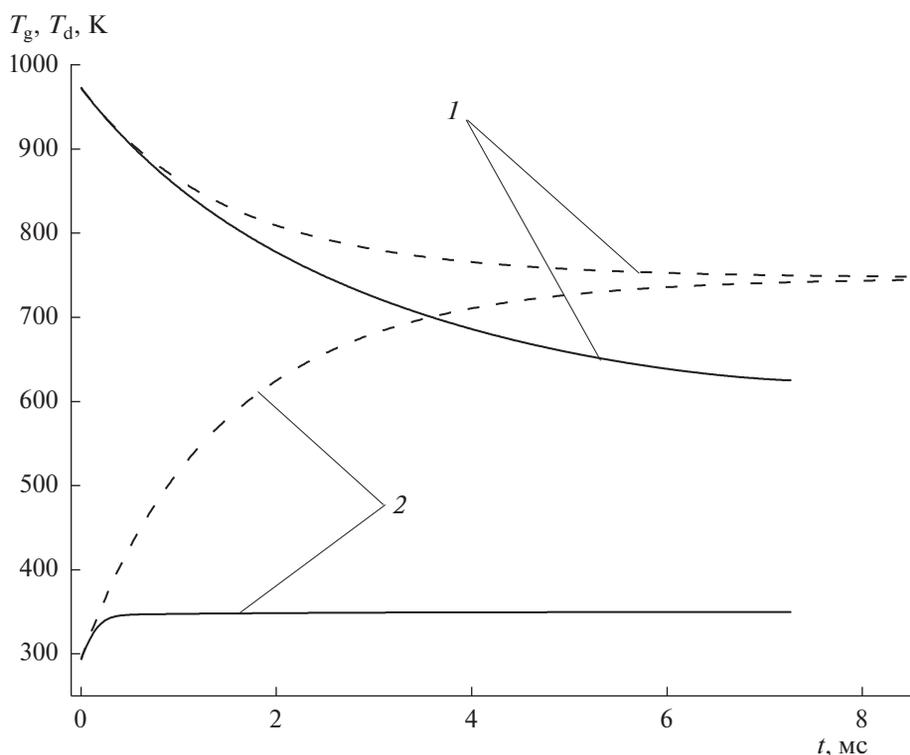


Рис. 2. Изменение температур газа (1), испаряющихся капель ($r_d^0 = 10$ мкм) и неиспаряющихся шариков радиусом 10 мкм (2) в процессе установления теплового равновесия. Сплошные кривые — охлаждение газа испаряющимися каплями, штриховые — неиспаряющимися шариками. $\rho_d^0/\rho_g = 0.1$.

ная массовая доля капель в смеси влияет на скорость охлаждения. Если значение величины ρ_d^0/ρ_g соответствует области полного испарения капель, ее увеличение позволяет достичь более низкой температуры в конце охлаждения (рис. 4, кривые 1 и 2). Для значений ρ_d^0/ρ_g области частичного испарения капель (рис. 4, кривые 3 и 4) температура в конце охлаждения слабо зависит от ρ_d^0/ρ_g . Из результатов расчетов выяснилось, что при перенормировке оси времени множителем $(10/r_d^0)^2$ кривые $T_g(t)$ для различных значений r_d^0 совмещаются с соответствующей кривой для $r_d^0 = 10$ мкм (см. рис. 5). По-видимому, это отражает тот факт, что согласно (8) и (12) в начальный момент времени скорость охлаждения газа обратно пропорциональна квадрату начального радиуса капли.

Изменение температуры и плотности капель при охлаждении газа испаряющимися каплями представлено на рис. 6. Обращает на себя внимание, что нагрев капель происходит намного быстрее их испарения. Аналогичный эффект отмечен в [4, 17]. Стационарная температура капель слабо зависит от соотношения начальных масс капель и

газа. Видно, что характерные времена процессов нагрева и испарения капель более чем на порядок превышают величины $\tau_{0,05}^c$ и $\tau_{0,05}^D$ соответственно, что подтверждает справедливость использованных допущений об однородном температурном профиле в каплях и квазистационарном испарении. Представленные результаты получены с использованием предположения о монодисперсном распределении капель. Результаты моделирования испарения полидисперсного ансамбля капель в работе [22] сопоставлены с аналогичными результатами для монодисперсного приближения и с экспериментальными данными [23]. Можно сказать, что три группы результатов достаточно близки. Аналогичный вывод сделан в [24] при сравнении результатов моделирования гетерогенной конденсации пара на моно- и полидисперсных центрах.

На основании проведенных расчетов полученные данные о времени снижения температуры газа от начального значения T_g^0 до заданного значения T_g . Используются различные значения массовой доли капель в смеси и их начального радиуса. Для случая $r_d^0 = 10$ мкм эти данные демонстрирует рис. 7. Видно, что испаряющиеся капли быстрее

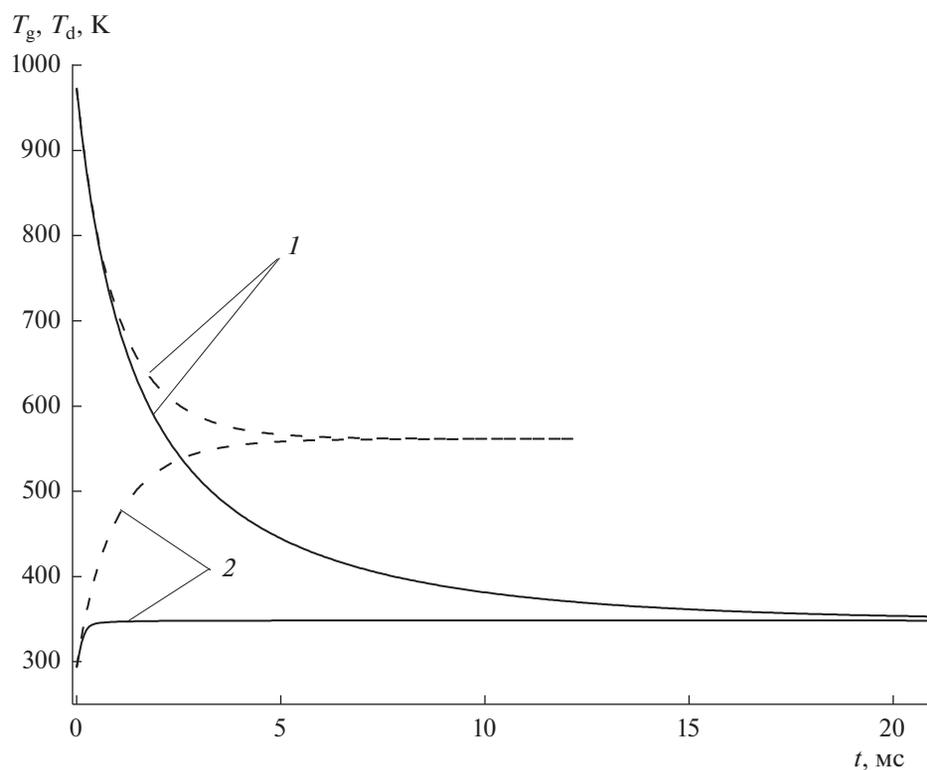


Рис. 3. Изменение температуры газа (1), испаряющихся каплей ($r_d^0 = 10$ мкм) и неиспаряющихся шариков радиусом 10 мкм (2) в процессе установления теплового равновесия. Сплошные кривые – охлаждение газа испаряющимися каплями, штриховые – неиспаряющимися шариками. $\rho_d^0/\rho_g = 0.3$.

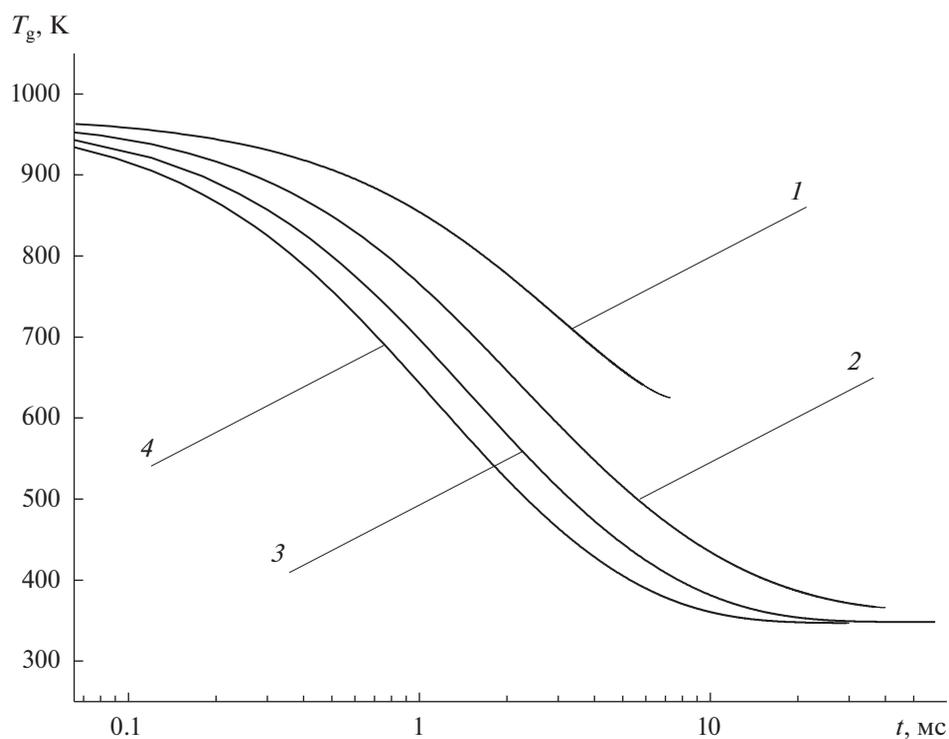


Рис. 4. Изменение температуры газа в процессе охлаждения испаряющимися каплями ($r_d^0 = 10$ мкм) при различных значениях ρ_d^0/ρ_g : 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.3, 4 – 0.4.

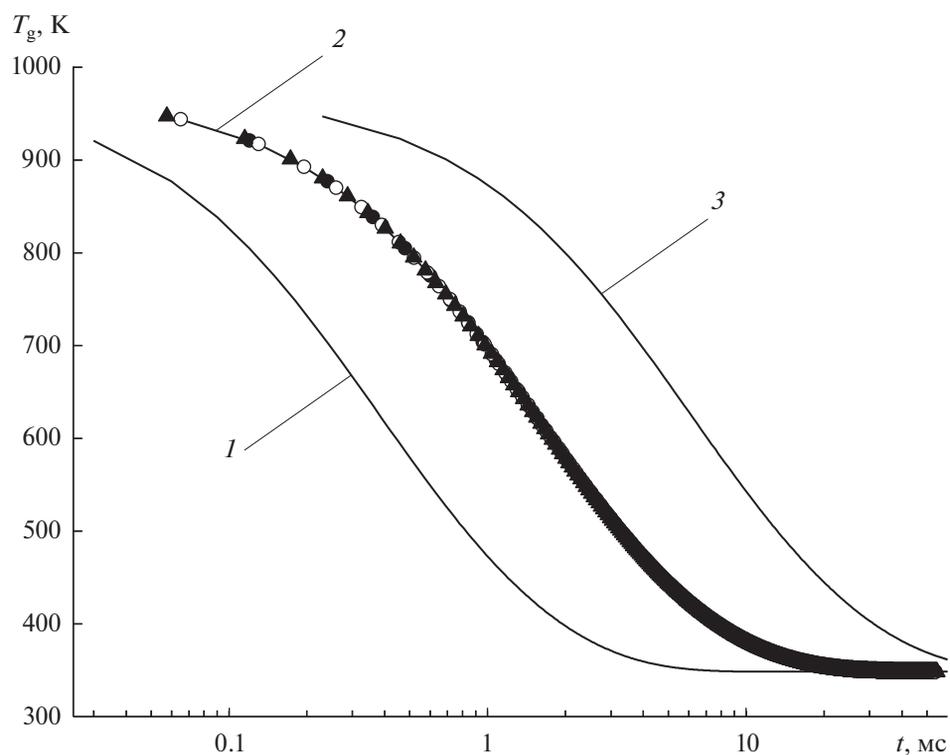


Рис. 5. Изменение температуры газа в процессе охлаждения испаряющимися каплями ($\rho_d^0/\rho_g = 0.3$) при различных значениях r_d^0 : 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20 мкм. Сплошные кривые – зависимость от реального времени, значки – зависимость от нормированного времени.

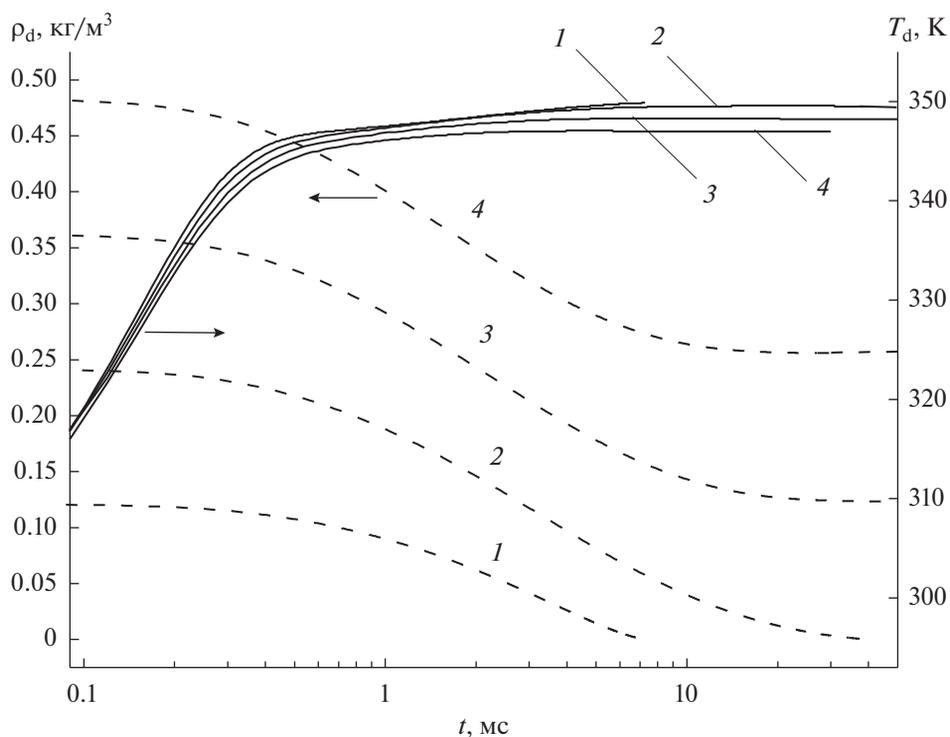


Рис. 6. Изменение температуры (сплошные кривые) и плотности капель (штриховые кривые) в процессе охлаждения газа испаряющимися каплями ($r_d^0 = 10$ мкм) при различных значениях ρ_d^0/ρ_g : 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.3, 4 – 0.4.

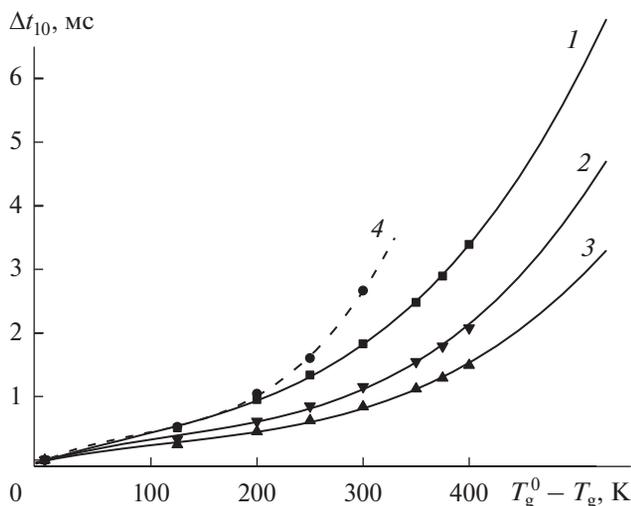


Рис. 7. Время охлаждения газа испаряющимися каплями ($r_d^0 = 10$ мкм, сплошные кривые) и неиспаряющимися шариками радиусом 10 мкм (штриховая кривая) в зависимости от величины температурного интервала при различных значениях ρ_d^0/ρ_g : 1 – 0.2, 2 – 0.3, 3 – 0.4, 4 – 0.2. Значки – результаты расчета, кривые – аппроксимация полиномами третьей степени.

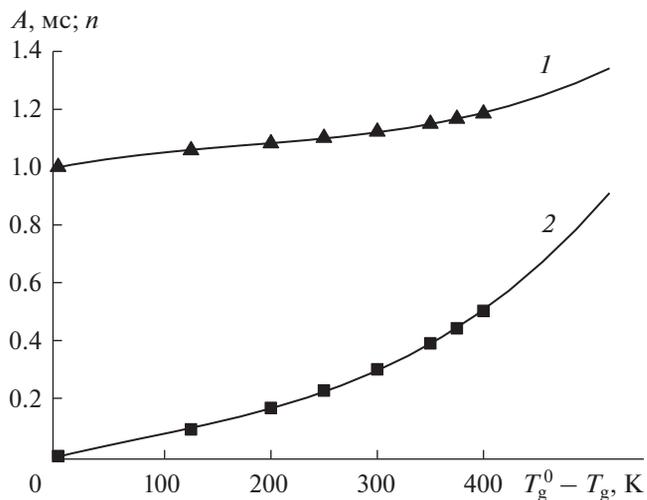


Рис. 8. Параметры степенной аппроксимации величины Δt_T согласно выражению (26): 1 – n , 2 – A . Значки – результаты расчета, кривые – аппроксимация полиномами третьей степени.

охлаждают газ, чем шарики, и до более низких температур. Время охлаждения газа уменьшается с ростом начального значения массовой доли капель ρ_d^0/ρ_g . Для каждого значения ρ_d^0/ρ_g время охлаждения описывается полиномом третьей степени аргумента $y = (T_g^0 - T_g)/1000$. В целом полученные данные могут быть аппроксимированы выражением

$$\Delta t_T = A \left(\frac{r_d^0}{10} \right)^2 \left(\frac{\rho_d^0}{\rho_g} \right)^{-n} \quad (26)$$

Здесь Δt_T – время охлаждения газа от начального значения T_g^0 до заданного значения T_g , начальный радиус капель выражен в мкм, а величина A и время охлаждения выражены в мс. Найденные по результатам численного моделирования значения A и n представлены на рис. 8. Они также описываются полиномами третьей степени:

$$A = -0.00143 + 0.880638y - 1.45544y^2 + 6.07539y^3, \quad (27)$$

$$n = 0.99947 + 0.690143y - 2.19456y^2 + 4.1189y^3. \quad (28)$$

Видно, что с учетом погрешности вычислений при определении времени охлаждения выражения (27) и (28) обеспечивают правильное асимптотическое поведение параметров A и n : при условии $T_g \rightarrow T_g^0$

следует $A \rightarrow 0$, $n \rightarrow 1$, $\Delta t_T \sim (r_d^0)^2 (\rho_d^0)^{-1}$, что соответствует уравнению энергии для газа (8) с учетом (12). Выражения (26)–(28) позволяют определить время охлаждения газа испаряющимися каплями в заданном температурном интервале в зависимости от начальных значений массовой доли и радиуса капель, что соответствует заявленной цели данной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные возможности численного моделирования позволяют, с одной стороны, дать детальное описание процессов в изучаемом объекте с получением результатов, зачастую применимых только к рассмотренной ситуации. С другой стороны, имеется возможность, упростив постановку задачи, на основе результатов численного моделирования получить обобщающие зависимости. В данной работе была реализована именно такая возможность.

Использована упрощенная модель процесса установления теплового равновесия в смеси горячего газа и холодных капель воды в замкнутом объеме. На основе компьютерной реализации модели определены температура газа, а также масса и температура капель в зависимости от времени. Обобщение данных численного моделирования позволило определить искомые зависимости для времени охлаждения газа. Справедливость принятых упрощающих предположений о квазистационарном испарении и однородном температурном профиле в каплях подтверждена результатами расчетов. Потенциальное влияние учета полидисперсного распределения капель

оценено на основе сопоставления с литературными данными.

Можно предположить, что учет такого неучтенного в модели фактора, как обдув капель газом, привел бы к снижению времени охлаждения. Следовательно, результаты, полученные на основе (26)–(28), дают оценку сверху времени охлаждения газа испаряющимися каплями. Эта информация, полученная без привязки к конкретному объекту, может служить ориентиром при оценке возможностей охлаждения газа испаряющимися каплями воды в различных приложениях. Задачей дальнейших исследований является определение зависимости времени охлаждения от отношения теплоты испарения к начальному теплосодержанию газа, а также рассмотрение процесса охлаждения газа в газокпельном потоке.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарен С.А. Фадееву за обсуждение постановки задачи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zang D., Tarafdar S., Tarasevich Y.Yu., Choudhury M.D., Dutta T. // Phys. Rep. 2019. V. 804. P. 1.
2. Кучма А.Е., Есипова Н.Е., Михеев А.А., Шекин А.К., Ицков С.В. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 724.
3. Nandiyanto A. B. D., Okuyama K. // Adv. Powder Technol. 2011. V. 22. P. 1.
4. Фисенко С.П., Ходыко Ю.А. // Инж.-физ. журн. 2020. Т. 93. С. 1368.
5. Fedorets A.A., Bormashenko E., Dombrovsky L.A., Nosonovsky M. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2019. V. 377. 20190121.
6. Dombrovsky L.A., Fedorets A.A., Levashov V.Yu., Kryukov A.P., Bormashenko E., Nosonovsky M. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2020. V. 161. 120255.
7. Фролов С.М., Басевич В.Я., Посвянский В.С., Сметанюк В.А. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 7. С. 49.
8. Kryukov A.P., Levashov V. Yu., Sazhin S. S. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2004. V. 47. P. 2541.
9. Sazhin S.S. // Fuel. 2017. V. 196. P. 69.
10. Gatapova E.Ya., Sahu G., Khandekar S., Hu R. // Appl. Therm. Eng. 2021. V. 184. 116270.
11. Terekhov V.I., Karpov P.N., Nazarov A.D., Serov A.F. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2020. V. 158. 120057.
12. Saverchenko, V.I., Fisenko, S.P. Evaporative cooling of the substrate by pulse-periodic spray with femtoliter droplets. Preprint, March 2021. <https://doi.org/10.13140/rg.2.2.23363.73766>
13. Yao B., Chow W.K. // J. Appl. Fire Sci. 2001. V. 10. P. 277.
14. Zhdanova A.O., Volkov R.S., Voytkov I.S., Osipov K.Y., Kuznetsov G.V. // Int. J. Heat Mass Transf. 2018. V. 126. P. 703.
15. Kuznetsov G.V., Kralinova S.S., Voytkov I.S., Islamova A.G. // Appl. Sci. 2019. V. 9. 5190. <https://doi.org/10.3390/app9235190>
16. Беркович А.Л., Полищук В.Г., Назаренко А.В. // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского политехнического университета. 2015. № 2 (219). С. 33.
17. Деревич И.В., Фокина А.Ю. // Инженерный журнал: наука и инновации. 2013. Вып. 8. <http://engjournal.ru/catalog/mathmodel/hidden/886.html>.
18. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967.
19. Fuchs N.A. Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media. New York: Pergamon Press, 1959.
20. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
21. Корценштейн Н.М., Герасимов Г.Я., Петров Л.В., Шмельков Ю.Б. // Теплоэнергетика. 2020. № 9. С. 6.
22. Ягодников Д.А., Антонов Ю.В., Власов Ю.Н. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Машиностроение”. 2011. № 4. С. 71.
23. Терехов В.И., Терехов В.В., Шишкин Н.Е., Би К.Ч. // Инж.-физ. журн. 2010. Т. 83. С. 829.
24. Корценштейн Н.М., Ястребов А.К. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 444.

УДК 539.199+544.723.2

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯЖЕННОЙ ИЛИ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ВЫТЯНУТОЙ СФЕРОИДАЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ

© 2021 г. Н. Ю. Кручинин^{1, *}, М. Г. Кучеренко¹

¹Центр лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета,
просп. Победы, 13, Оренбург, 460018 Россия

*e-mail: kruchinin_56@mail.ru

Поступила в редакцию 13.05.2021 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 18.05.2021 г.

Методом молекулярной динамики исследованы изменения конформационной структуры полиэлектrolитных полипептидов, адсорбированных на поверхности заряженной, а также поляризованной вдоль большой оси вытянутой сфероидальной золотой наночастицы. Представлена аналитическая модель структуры гауссовой макроцепи, адсорбированной на сфероидальной наночастице. Модель отражает особенности формирования структуры адсорбированной макроцепи, связанные с геометрией незаряженной, неполяризованной вытянутой сфероидальной наночастицы, а при необходимости также учитывает поверхностный заряд или поляризацию частицы посредством введения больцмановского фактора для равновесных конфигураций макроцепи в потенциальном поле. На поверхности поляризованного вытянутого металлического наносфероида происходило набухание адсорбированных полиамфолитных полипептидов в приполярных областях, а также смещение звеньев однородно заряженных полипептидов в приполярную область, заряженную противоположно знаку заряда звеньев. На поверхности заряженной вытянутой сфероидальной золотой наночастицы макромолекула полиэлектролита обволакивала всю наночастицу и набухла при увеличении полного заряда наносфероида.

DOI: 10.31857/S0023291221050074

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время плазмонные наночастицы с адсорбированными на их поверхности макромолекулярными цепями находят широкое применение при создании различных сенсоров и нанозондов, а также и других устройств наноэлектроники [1–7]. При этом особый интерес вызывает использование металлических наночастиц, имеющих форму вытянутых или сжатых эллипсоидов вращения [8–12]. Такие нанобъекты занимают промежуточное положение между цилиндрическими и сферическими наночастицами.

Ранее в работах [13–21] нами были исследована адсорбция, а также электрически индуцированная перестройка конформационной структуры полиамфолитных и однородно заряженных полипептидов на металлических поверхностях различной формы: плоской поверхности кристалла [15, 17], поверхностях наночастиц сферической [13–16, 19, 21] и цилиндрической формы

[18, 20]. Было показано, что конформационная структура адсорбированных на поверхности полиэлектролитов зависит от ее формы и от характера распределения электрических зарядов на поверхности металлического нанобъекта.

Форма вытянутой сфероидальной наночастицы существенно отличается от формы как сферической, так и цилиндрической наночастиц, а поэтому будет оказывать большое влияние на конформационную структуру адсорбированных на ней макромолекулярных цепей. На поверхности как заряженного, так и поляризованного вдоль большой оси вытянутого металлического сфероида распределение электрических зарядов будет значительно отличаться от их распределения на поверхности нанобъектов сферической и цилиндрической формы. Так, распределение поверхностной плотности зарядов σ_Q на поверхности заряженного (с полным зарядом Q) вытянутого металлического сфероида, в отличие от

однородного распределения на поверхности сферической наночастицы и цилиндрического нанопровода, неоднородно [22]:

$$\sigma_Q = \frac{Q}{4\pi a^2 b \sqrt{\left(\frac{x^2+z^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4}\right)}}, \quad (1)$$

где b – длина большой полуоси, направленной вдоль оси y , a – длина малых полуосей.

На поверхности вытянутого сфероида, поляризованного во внешнем однородном электрическом поле, направленном вдоль большой оси, формируется распределение поверхностной плотности зарядов σ_p [22]:

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

где $\sigma_{\max} = \frac{D_y}{V}$ – значение поверхностной плотности заряда на полюсе такого сфероида, D_y – дипольный момент сфероида, V – объем сфероида. Видно, что распределение электрических зарядов на поверхности поляризованного вытянутого сфероида заметно отличается от распределения по закону косинуса поверхностной плотности зарядов поляризованной сферической наночастицы или поперечно поляризованного нанопровода.

Такие неоднородные распределения поверхностной плотности зарядов как на поверхности заряженной вытянутой сфероидальной металлической частицы, так и на поверхности вытянутого сфероида, поляризованного вдоль большой оси в однородном электрическом поле, будут оказывать существенное влияние на конформационную структуру адсорбированных макроцепей полиэлектролитов, и она будет значительно отличаться от случаев адсорбции на поверхности нанобъектов сферической и цилиндрической формы.

Таким образом, целью данной работы является исследование конформационных изменений макромолекул полиэлектролитов на поверхности заряженной, а также поляризованной вдоль большой оси вытянутой сфероидальной металлической наночастицы.

2. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование было произведено для молекулярной системы, в которой полипептид, содержащий в своей структуре заряженные звенья, располагался на поверхности вытянутой сфероидальной золотой наночастицы. Атомы сфероидальной наночасти-

цы 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 четыре в целом нейтральных полиамфолитных полипептида с разным порядком расположения заряженных аминокислотных остатков:

1) полипептид A400R100D100, состоящий из 600 аминокислотных остатков, а именно из 400 звеньев Ala (A) и равномерно распределенных 100 звеньев Asp (D, заряд $-1e$) и 100 звеньев Arg (R, заряд $+1e$) – (ADA₂RA)₁₀₀,

2) полипептид A480R60D60, состоящий из 600 аминокислотных остатков, а именно из 480 звеньев Ala и равномерно распределенных 60 звеньев Asp и 60 звеньев Arg – (A₂DA₄RA₂)₆₀,

3) полипептид A784R98D98, состоящий из 980 аминокислотных остатков, а именно из 784 звеньев Ala и равномерно распределенных 49 пар звеньев Asp и 49 пар звеньев Arg – (A₄R₂A₈D₂A₄)₄₉,

4) полипептид A880R54D54, состоящий из 988 аминокислотных остатков, а именно из 880 звеньев Ala и равномерно распределенных 27 пар звеньев Asp и 27 пар звеньев Arg – A₈(A₈D₂A₁₆R₂A₈)₂₇A₈.

Также были рассмотрены три отрицательно заряженных полипептида, состоящих из 800 аминокислотных остатков:

5) полипептид A760D40 (суммарный заряд макроцепи $-40e$), состоящий из 760 звеньев Ala и равномерно распределенных 40 звеньев Asp – (A₁₀DA₉)₄₀,

6) полипептид A720D80 (суммарный заряд макроцепи $-80e$), состоящий из 720 звеньев Ala и равномерно распределенных 80 звеньев Asp – (A₅DA₄)₈₀,

7) полипептид A640D160 (суммарный заряд макроцепи $-160e$), состоящий из 640 звеньев Ala и равномерно распределенных 160 звеньев Asp – (A₂DA₂)₁₆₀.

МД-моделирование было произведено с использованием программного комплекса NAMD 2.14 [23] при постоянной температуре (термостат Берендсена) 900 К с последующим снижением до 300 К. Длина временной траектории достигала 15 нс. Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM22 [24]. Нековалентные взаимодействия со сфероидальной золотой наночастицей описывались потенциалом Леннарда-Джонса, параметризованным в работе [25]. Потенциал Ван-дер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 нм с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Электростатические взаимо-

действия рассчитывались непосредственно на расстоянии 1.2 нм, а на большем расстоянии использовался метод “частица–сетка” Эвальда (PME) [26] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами 24 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [27]. Для контроля получения равновесных конформаций осуществлялось наблюдение за изменением среднеквадратичного расстояния между атомами полипептида в различных конформациях.

Были рассмотрены случаи адсорбции полипептидов на нейтральной поверхности вытянутой сфероидальной золотой наночастицы и на поверхности такой наночастицы, поляризованной во внешнем электрическом поле, направленном вдоль ее большой оси, а также на поверхности золотого сфероида, несущего положительный заряд. В случае поляризованного вдоль большой оси вытянутого сфероида заряды на его поверхности были распределены согласно формуле (2). Были получены следующие значения индуцированного дипольного момента сфероидальной наночастицы: $p_{0.25} \approx 9.8$, $p_{0.5} \approx 19.5$ и $p_{1.0} \approx 39$ кД. При этих значениях дипольного момента наносфероида атомы на его положительно заряженном полюсе имели парциальные заряды $+0.25e$, $+0.5e$ и $+1e$ соответственно. Также были рассмотрены вытянутые золотые сфероиды с различным полным положительным зарядом, у которых поверхностная плотность зарядов была распределена по формуле (1): $Q_{0.25} \approx 107e$, $Q_{0.5} \approx 214e$ и $Q_{1.0} \approx 426e$. При таких значениях полного заряда сфероида атомы на его заряженном полюсе имели парциальные заряды $+0.25e$, $+0.5e$ и $+1.0e$ соответственно, а в экваториальной области на участках, расположенных на концах малых полуосей, парциальные заряды были меньше в 4 раза согласно (1).

Сначала была исследована адсорбция первых четырех в целом нейтральных полиамфолитных полипептидов на нейтральной поверхности сфероидальной наночастицы, а полученные результирующие конформационные структуры были использованы в дальнейшем в качестве стартовых при МД-моделировании адсорбции на поверхностях поляризованного, а также заряженного наносфероидов. Для получения стартовых конформаций отрицательно заряженных полипептидов (под номерами 5–7) они предварительно адсорбировались на положительно заряженной поверхности золотого сфероида с полным зарядом $Q_{0.25}$ до формирования конформационной структуры, при которой макроцепь полностью обволакивала сфероидальную наночастицу. Были получены по три стартовых конформаций для каждого рассмотренного полипептида, при которых он обволакивал сфероидальную наночастицу.

По результатам МД-моделирования на поляризованной, а также положительно заряженной сфероидальной наночастице на конечном стационарном участке траектории по всем полученным конформациям рассчитывались радиальные распределения средней плотности атомов полипептидов вдоль большой оси сфероида по слоям с шагом 1 нм от центра, а также распределения линейной плотности их атомов вдоль большой оси вытянутого наносфероида.

3. АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ГАУССОВОЙ МАКРОЦЕПИ, АДсорБИРОВАННОЙ НА СФЕРОИДАЛЬНОЙ НАНОЧАСТИЦЕ

В предыдущих наших работах полимерные молекулы представлялись идеальными гауссовыми цепями без объемных взаимодействий, но учитывалось ван-дер-ваальсово притяжение звеньев макромолекулы к поверхности адсорбента либо в его нанопорах, либо когда он является сферической наночастицей или нанопроволокой [28–30]. Во всех этих случаях проявлялась специфика формы адсорбента, в том числе и кривизна его поверхности. В данной работе изучение этого вопроса продолжено. Теперь вместо сферических наночастиц и нанопроволок будут исследованы сфероидальные наночастицы, т.е. частицы, имеющие форму вытянутых эллипсоидов вращения. Очевидно, что такие объекты занимают промежуточное положение между цилиндром и сферой, поскольку характеризуются набором различных радиусов кривизны. На то, что конформационная структура адсорбированных макроцепей будет зависеть от особенностей формы частиц, указывает особый вид дифференциального оператора, определяющего основное уравнение для конформационной функции $\psi(\mathbf{r})$ гауссовой макроцепи [31]. Эта функция определяет конформации полимерной молекулы в растворителе вблизи криволинейной поверхности адсорбента [28–30].

Плотность $n(\mathbf{r}) = \psi^2(\mathbf{r})$ звеньев адсорбированной макроцепи в поле заряженной или поляризованной частицы будет определять конформационную функцию $\psi(\mathbf{r})$.

Дифференциальное уравнение – уравнение Гроссберга–Хохлова для конформационной функции ψ гауссовой макроцепи имеет вид [31]

$$\frac{a^2 kT}{6} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = [V(\mathbf{r}) - \varepsilon] \psi(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где a – размер звена цепи, kT – энергия теплового кванта. В отсутствие адсорбирующего потенциала ($V = 0$) уравнение (3) принимает вид уравнения на собственные значения оператора свободной диффузии, или уравнения Гельмгольца, записанного в некоторых криволинейных, в данном слу-

чае – сфероидальных, координатах для области вне сфероида.

В работах [13, 30] было предложено использовать потенциал $V(r)$ поля сферической наночастицы в виде δ -функциональной ямы, моделирующей притяжение звеньев макромолекулы к поверхности наночастицы на сфере радиуса r_0 , и с барьером в виде твердой стенки при $r = R$:

$$V(r) = \begin{cases} -\alpha\delta(r - r_0), & r > R \\ \infty, & r = R \end{cases} \quad (4)$$

В сфероидальных координатах ξ, η, φ потенциал (4) соответствующим образом модифицируется. Вытянутые сфероидальные координаты (ВСК) 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 $\xi \in [1, \infty]$, $\eta \in [-1, 1]$, $\varphi \in [0, 2\pi]$ [32, 33]. Угол φ – полярный, лежащий в плоскости, перпендикулярной оси сфероида, потенциал (4) от этого угла не зависит.

Адсорбционный потенциал поверхности сфероидальной наночастицы, в случае ван-дер-ваальсовой адсорбции также может быть эффективно представлен комбинацией простейших модельных потенциалов “твердая стенка–дельта-функциональная яма”: $V_1(\xi) = V_\infty(2a) - \alpha\delta(\xi - (2a + \delta r_0))$ (a – длина большой полуоси сфероида).

В случае, когда частице сообщается избыточный электрический заряд q , или 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 либо потенциал $V_2(\xi)$ заряженной частицы, либо потенциал $V_2(\xi, \eta)$ внешнего поля \mathbf{E}_0 вместе с потенциалом V_p поля поверхности поляризованного сфероида. Суммарный потенциал поля для заряженного по поверхности сфероида в пространстве вне наночастицы может быть записан в виде

$$V(\xi) = V_1(\xi) + V_2(\xi) = V_\infty(2a) - \alpha\delta(\xi - 2(a + \delta r_0)) + V_q(\xi), \quad (5)$$

где потенциал статического поля [22]

$$V_2(\xi) = V_q(\xi) = \frac{qe_1}{\sqrt{a^2 - b^2}} \operatorname{arth} \left(\frac{2\sqrt{a^2 - b^2}}{\xi d} \right). \quad (6)$$

Для поляризованного сфероида в случае ориентации вектора \mathbf{E}_0 вдоль большой оси $a > b$ можем записать

$$V(\xi, \eta) = V_1(\xi) + V_2(\xi, \eta) = V_\infty(2a) - \alpha\delta(\xi - 2(a + \delta r_0)) - e_1 E_0 r \cos \theta + V_p(\xi, \eta), \quad (7)$$

где потенциал внешнего статического поля \mathbf{E}_0 вместе с потенциалом V_p поля поверхности поляризованного сфероида определен выражением [22, 34]

$$V_2(\xi, \eta) = -e_1 E_0 \frac{\xi \eta}{\sqrt{a^2 - b^2}} \left(\frac{d}{2} \right)^2 \times \left\{ 1 - \frac{\operatorname{arth} \left(\frac{2\sqrt{a^2 - b^2}}{\xi d} \right) - \frac{2\sqrt{a^2 - b^2}}{\xi d}}{\operatorname{arth} \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} - \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}} \right\}. \quad (8)$$

В случае малого заряда q и слабого внешнего поля E_0 учет потенциалов (6) и (8) может быть произведен в рамках теории возмущений, как это было сделано в работах [14, 18, 19]. Если же поле E_0 не мало, необходимо решать уравнение Гроссберга–Хохлова (3) с потенциалами (6) или (8) в общем виде, что представляет собой сложную задачу в попытке получения аналитического решения. Поэтому в данной работе мы рассматриваем упрощенную модель формирования конформаций макроцепи при ее адсорбции на заряженной или поляризованной сфероидальной наночастице. В такой модели статическое поле (6) поверхностного заряда или поле поляризации (8) для равновесных конформаций макромолекулы учитывается в виде больцмановского фактора, а в уравнении (3) учитываются только ван-дер-ваальсов потенциал и потенциал твердой стенки $V_1(\xi)$.

Больцмановский фактор $W(\xi, \eta) = \exp[-V_2(\xi, \eta)/kT]$ для цепи полиэлектролита с электрическим зарядом звена (группы звеньев) e_1 в поле заряженного сфероида определяется потенциалом (6):

$$W_{e_1}(\xi) = \exp \left\{ -\frac{qe_1}{kT\sqrt{a^2 - b^2}} \operatorname{arth} \left(\frac{2\sqrt{a^2 - b^2}}{\xi d} \right) \right\}. \quad (9)$$

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

$$W_p(\xi) = \exp \left\{ -\frac{q\mathbf{p}\mathbf{n}_\xi}{kTh_1\sqrt{a^2 - b^2}} \frac{d}{d\xi} \operatorname{arth} \left(\frac{2\sqrt{a^2 - b^2}}{\xi d} \right) \right\}, \quad (10)$$

где \mathbf{n}_ξ – единичный орт ВСК, а h_1 – масштабный параметр Ламе.

Факторы $W_{e_1}(\xi, \eta)$, $W_p(\xi, \eta)$ в случае полиэлектролита и полиамфолита, аналогичные (9) и (10), получаем при использовании потенциала $V_2(\xi, \eta)$, заданного выражением (8) для незаряженного сфероида в поляризующем поле.

Покажем, при каких условиях проявление поля V_2 в формировании конформационной функции $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\xi, \eta)$ редуцируется к больцмановскому фактору $W(\xi, \eta) = \exp[-V_2(\xi, \eta)/kT]$. Пусть функция $\psi_0(\mathbf{r}) = \psi_0(\xi, \eta, \varphi)$ представляет собой решение уравнения

$$-\frac{a^2}{6} \nabla^2 \psi_0(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon}{kT} \psi_0(\mathbf{r}), \quad (11)$$

то есть уравнения (3) при $V = 0$. Представляя функцию $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\xi, \eta, \varphi)$ в виде

$$\begin{aligned} \psi(\xi, \eta, \varphi) &= \psi_0(\xi, \eta, \varphi) W(\xi, \eta) = \\ &= F(\xi) S(\eta) \exp(\pm im\varphi) \exp[-V(\xi, \eta)/kT] \end{aligned} \quad (12)$$

и подставляя (12) в (3), получаем, что функция (12) является решением уравнения (3) при выполнении следующего равенства для безразмерного потенциала $V(\xi, \eta)/kT$:

$$\begin{aligned} \frac{a^2}{6} \nabla^2 \psi_0(\mathbf{r}) \left[\exp\left(-\frac{V(\mathbf{r})}{kT}\right) - 1 \right] = \\ = \frac{V(\mathbf{r})}{kT} \psi_0(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{V(\mathbf{r})}{kT}\right). \end{aligned} \quad (13)$$

Если реальные потенциалы (6) или (8) не удовлетворяют условию (13), для оправдания использования аппроксимации решения в факторизованном виде (12) можно считать e_1 и \mathbf{p} (или температуру T) вариационными параметрами для наилучшего (хотя бы и приближенного) выполнения равенства (13).

3.1. Конформации адсорбированной макроцепи в случае незаряженного и неполяризованного сфероида

В отсутствие потенциального поля, т.е. при $V = 0$, аксиально-симметричное уравнение (3) (уравнение Гельмгольца) в вытянутых сфероидальных координатах принимает вид [32, 33]:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi_0(\xi, \eta) + \frac{6d^2 \varepsilon}{4a^2 kT} \psi_0(\xi, \eta) = \\ = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial \psi_0}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \psi_0}{\partial \eta} \right] + \\ + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \varphi^2} + \\ + c^2 (\xi^2 - \eta^2) \psi_0(\xi, \eta) = 0, \quad \left(c = \frac{d}{2a} \sqrt{\frac{6\varepsilon}{kT}} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Индекс 0 у функции $\psi_0(\xi, \eta)$ в (14) отражает факт отсутствия потенциала $V_2(\xi)$ либо потенциала $V_2(\xi, \eta)$.

Решения уравнения (14) могут быть представлены в факторизованном виде через радиальную

$F(\xi)$ и угловую $S(\eta)$ вытянутые сфероидальные функции [32, 33]:

$$\psi_0(\xi, \eta, \varphi) = F(\xi) S(\eta) \exp(\pm im\varphi), \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (15)$$

После разделения переменных (λ_{ml} – параметр разделения) для этих функций вытянутого сфероида [32] получаем два уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} (\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} F_{ml}(c, \xi) - \\ - \left[\lambda_{ml} - c^2 (\xi^2 - 1) + \frac{m^2}{(\xi^2 - 1)} \right] F_{ml}(c, \xi) = 0, \end{aligned} \quad (16a)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\eta} (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} S_{ml}(c, \eta) + \\ + \left[\lambda_{ml} + c^2 (1 - \eta^2) - \frac{m^2}{(1 - \eta^2)} \right] S_{ml}(c, \eta) = 0. \end{aligned} \quad (16b)$$

В осесимметричном случае ($m = 0$) уравнения для радиальной и угловой функций вытянутого сфероида принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} F_{0l}(c, \xi) \right] - \\ - \left[\lambda_{0l} - c^2 (\xi^2 - 1) \right] F_{0l}(c, \xi) = 0, \\ \frac{d}{d\eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} S_{0l}(c, \eta) \right] + \\ + \left[\lambda_{0l} + c^2 (1 - \eta^2) \right] S_{0l}(c, \eta) = 0. \end{aligned}$$

Угловые вытянутые сфероидальные функции (УВСФ) задаются в виде ряда [32]

$$S_{ml}(c, \eta) = \sum_{r=0, 1}^{\infty} d_r^{ml}(c) P_{m+r}^m(\eta), \quad (17)$$

где присоединенные полиномы Лежандра $P_l^m(\eta)$ удовлетворяют уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} P_l^m(\eta) \right] + \\ + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right] P_l^m(\eta) = 0. \end{aligned}$$

После того как вычислены собственные значения λ_{ml} , коэффициенты $d_r^{ml}(c)$ находятся из рекуррентных соотношений [32].

Другая форма записи УВСФ удобна для использования при малых значениях параметра c (Приложение 1. П1.1), т.е. при вырождении сфероида в сферу. В этом случае УВСФ $S_{ml}(c, \eta)$ естественным образом трансформируются к виду с выделенным главным членом – присоединенным полиномом Лежандра $P_l^m(\eta)$.

3.2. Радиальная вытянутая сфероидальная функция

Вытянутые радиальные сфероидальные функции (РВСФ) двух родов могут быть использованы для построения решения вблизи поверхности сфероида, а также в периферийной части адсорбированной макромолекулы, где плотность ее звеньев должна убывать с расстоянием. Возрастающую с ростом радиального аргумента функцию $F_{ml}^{(1)}(c, \xi)$ можно выбрать в виде суперпозиции функций Бесселя $J_{m+r+1/2}(c\xi)$ мнимого аргумента с полужелым индексом

$$F_{ml}^{(1)}(c, \xi) = \sqrt{\frac{\pi}{2c\xi}} \left(\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2} \right)^{m/2} \times \left[\sum_{r=0,1}^{\infty} d_r^{ml}(c) \frac{(2m+r)!}{r!} \right]^{-1} \times \sum_{r=0,1}^{\infty} d_r^{ml}(c) \frac{(2m+r)! i^{r+m-l}}{r!} J_{m+r+1/2}(c\xi),$$

$$c = i \frac{d}{a} \sqrt{\frac{3|\epsilon|}{2kT}} \tag{18}$$

Монотонно убывающую с ростом радиального аргумента функцию РВСФ $F_{ml}^{(3)}(c, \xi)$ можно выбрать в виде суперпозиции функций Ханкеля $H_{m+r+1/2}^{(1)}(c\xi)$ первого рода мнимого аргумента с полужелым индексом

$$F_{ml}^{(3)}(c, \xi) = \sqrt{\frac{\pi}{2c\xi}} \left(\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2} \right)^{m/2} \times \left[\sum_{r=0,1}^{\infty} d_r^{ml}(c) \frac{(2m+r)!}{r!} \right]^{-1} \times \sum_{r=0,1}^{\infty} d_r^{ml}(c) \frac{(2m+r)! i^{r+m-l}}{r!} H_{m+r+1/2}^{(1)}(c\xi),$$

$$c = i \frac{d}{a} \sqrt{\frac{3|\epsilon|}{2kT}} \tag{19}$$

При $|c| \rightarrow 0$ сфероид вырождается в шар, и в качестве РВСФ вместо (18) и (19) можно использовать более простые выражения (П2.1) и (П2.2), приведенные в Приложении 2.

В другом предельном случае больших значений параметра $|c| \gg 1$ сфероид превращается в цилиндр кругового сечения. Поведение радиальных сфероидальных функций при этом определяют функции Бесселя (П2.3) с целым индексом, но более сложным аргументом [32]. Выражениями (П2.4) определяется переход к общеупотребительным функциям Бесселя мнимого аргумента.

3.3. Осесимметричное решение краевой задачи

Решение уравнения (3) для осесимметричной конформационной функции $\psi_0(\mathbf{r}) = \psi_0(\xi, \eta)$ макроцепи для слоя $2a/d \leq \xi \leq 2(a + \delta r_0)/d$ и снаружи этого слоя, т.е. при $\xi > 2(a + \delta r_0)/d$ может быть записано в виде

$$\psi_0(\xi, \eta) = \begin{cases} \sum_l^{\infty} [A_l F_{0l}^{(1)}(c, \xi) + B_l F_{0l}^{(3)}(c, \xi)] S_{0l}(c, \eta), & 2a/d \leq \xi \leq 2(a + \delta r_0)/d \\ \sum_l^{\infty} C_l F_{0l}^{(3)}(c, \xi) S_{0l}(c, \eta), & \xi > 2(a + \delta r_0)/d \end{cases} \tag{20}$$

При этом граничные условия на поверхности сфероида и условие сшивки решений в точке разрыва первой производной (точке локализации дельта-функциональной адсорбционной ямы) определяются выражениями

$$A_l F_{0l}^{(1)}(c, 2a/d) + B_l F_{0l}^{(3)}(c, 2a/d) = 0, \xi_a = 2a/d,$$

$$A_l F_{0l}^{(1)}(c, 2(a + \delta r_0)/d) + B_l F_{0l}^{(3)}(c, 2(a + \delta r_0)/d) = C_l F_{0l}^{(3)}(c, 2(a + \delta r_0)/d) \xi_{a+\delta} = 2(a + \delta r_0)/d.$$

Коэффициенты B_l, C_l могут быть выражены через нормировочный коэффициент A_l :

$$B_l = - \frac{F_{0l}^{(1)}(c, 2a/d)}{F_{0l}^{(3)}(c, 2a/d)} A_l,$$

$$C_l = \left[1 - \frac{F_{0l}^{(3)}(c, 2a/d) F_{0l}^{(1)}(c, 2(a + \delta r_0)/d)}{F_{0l}^{(1)}(c, 2a/d) F_{0l}^{(3)}(c, 2(a + \delta r_0)/d)} \right] B_l,$$

а уравнение для собственных значений c получаем из условия конечного разрыва для первой производной РВСФ, вытекающего из уравнения (16а) в точке $\xi_{a+\delta} = 2(a + \delta r_0)/d$,

$$F'_{1l}(2(a + \delta r_0)/d) - F'_{1l}(2(a + \delta r_0)/d) = - \frac{3\alpha}{2a^2 kT} \frac{F_{1l}(2(a + \delta r_0)/d)}{(2(a + \delta r_0)/d)^2 + 1} \tag{21}$$

В случае заряженного или поляризованного металлического сфероида общее решение для конформационной функции получаем объедине-

нием “электронейтрального” решения (8) в суперпозиционной форме (16) решения краевой задачи с бoльцмановскими факторами (9) либо (10):

$$\psi(\xi, \eta, \phi) = \psi_0^S(\xi, \eta, \phi)W(\xi, \eta) = \exp[-V_2(\xi, \eta)/kT] \times \left\{ \begin{array}{l} \sum_l \left[A_l F_{0l}^{(1)}(c, \xi) + B_l F_{0l}^{(3)}(c, \xi) \right] S_{0l}(c, \eta), \quad 2a/d \leq \xi \leq 2(a + \delta r_0)/d \\ \sum_l C_l F_{0l}^{(3)}(c, \xi) S_{0l}(c, \eta), \quad \xi > 2(a + \delta r_0)/d \end{array} \right\}. \quad (22)$$

Выражения (20)–(22) представляют полное решение задачи о конформациях гауссовой цепи полиэлектролита или полиамфолита, адсорбированной на электрически заряженном или поляризованном проводящем наносфероиде в стационарном внешнем поле.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1. МД-моделирование полиамфолитных полипептидов на поверхности поляризованной или заряженной вытянутой сфероидальной золотой наночастицы

При МД-моделировании всех рассмотренных полиамфолитных полипептидов на нейтральной поверхности вытянутой сфероидальной золотой наночастицы происходила адсорбция макромолекул, а полиамфолитная макроцепь при этом обволакивала сфероид (рис. 1а) [35].

На рис. 2а (кривая 1) изображена зависимость средней линейной плотности атомов полипептида A480R60D60 вдоль большой оси вытянутого нейтрального золотого сфероида (положительные значения по оси абсцисс соответствуют верхней половине сфероида на рис. 1). Видно, что примерно на 4 нм в обе стороны от центра сфероида вдоль большой оси средняя линейная плотность атомов полипептида почти не изменяется, а при дальнейшем смещении к полюсам быстро снижается, что обусловлено резким уменьшением площади поверхности сфероида в приполярной области. На рис. 2б и 2в изображены радиальные зависимости средней плотности в центральной (на участке от –1 до +1 нм вдоль большой оси от центра сфероида) и в приполярной (на участке от 5 до 6 нм, вверху на рис. 1) областях нейтрального сфероида соответственно. В обоих случаях формируются характерные радиальные распределения средней плотности атомов с пиком у поверхности, которые схожи с ранее полученными распределениями при адсорбции полипептидов на плоской, цилиндрической и сферической поверхностях [13–20]. На рис. 2в (кривая 1) видно, что этот пик радиального распределения плотности атомов полипептида не такой острый в при-

полярной области в отличие от пика радиального распределения плотности атомов в центральной части нейтрального сфероида (рис. 2б). Это связано с резким изменением радиуса поперечного сечения сфероида в приполярной области, на участке от 5 до 6 нм, вдоль большой оси. Схожая картина наблюдалась и для остальных рассмотренных полиамфолитных полипептидов.

При МД-моделировании на поверхности поляризованной вдоль большой оси (рис. 1б) сфероидальной золотой наночастицы происходила перестройка конформационной структуры всех рассмотренных полиамфолитов в большей степени в сильно заряженных приполярных областях (2), а в протяженной слабо заряженной центральной области сфероида конформационные изменения были незначительны. В заряженных приполярных областях наблюдалось выбрасывание петель макроцепи вдоль нормали к поверхности сфероида. При этом на поверхности был адсорбирован аминокислотный остаток со знаком заряда, противоположным знаку заряда поверхности (для положительно заряженной области это был остаток Asp), аминокислотный остаток другого знака максимально отдалялся от поверхности, а между ними находились нейтральные звенья Ala. Таким образом, плотность адсорбированной макромолекулы плавно изменялась от рыхлой на полюсах к плотной в центральной части сфероидальной наночастицы.

На рис. 2а (кривые 2 и 3) изображены распределения средней линейной плотности атомов полипептида A480R60D60 вдоль большой оси сфероида в зависимости от значения его дипольного момента (положительные значения по оси абсцисс соответствуют положительно заряженной половине сфероида). Видно, что они мало отличаются от распределения линейной плотности атомов макроцепи на поверхности нейтральной сфероидальной наночастицы. На рис. 2б (кривые 2 и 3) показаны радиальные распределения средней плотности атомов полипептида в центральной слабо заряженной области сфероида при различных значениях его дипольного момента, которые практически совпадают за исключе-

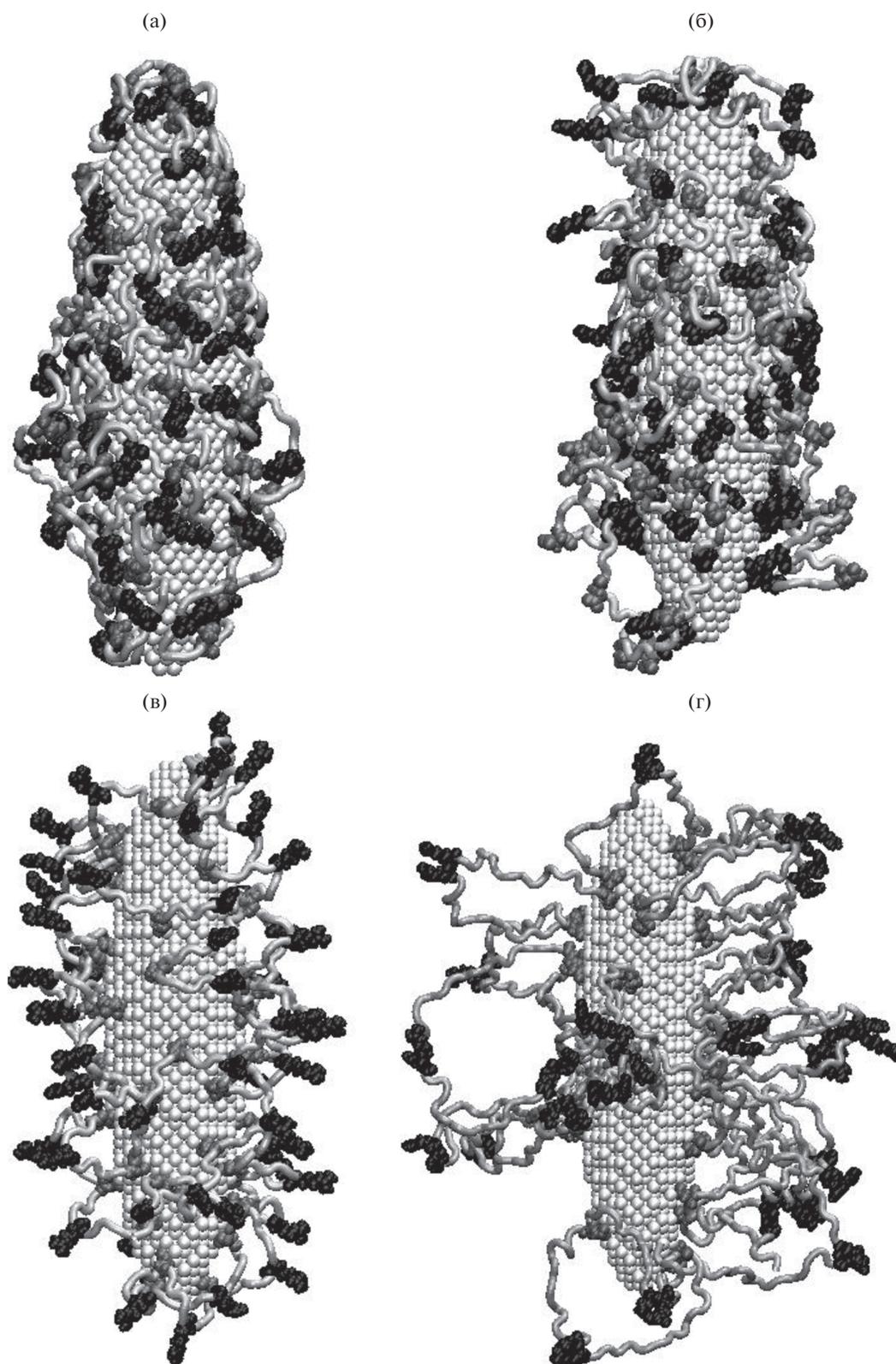


Рис. 1. Полипептид A480R60D60 после МД-моделирования на незаряженной поверхности вытянутой сфероидальной золотой наночастицы (а), а также на поверхности наночастицы, поляризованной вдоль большой оси с дипольным моментом $p_{1,0}$, направленным снизу вверх (б). Полипептиды A480R60D60 (в) и A880R54D54 (г) на поверхности заряженной сфероидальной золотой наночастицы с полным зарядом $Q_{1,0}$. Светло-серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Arg, а серым – звенья Asp.

нием небольших флуктуаций. При этом в приполярных областях поляризованного сфероида радиальные распределения средней плотности атомов полипептида значительно отличаются от случая неполяризованной сфероидальной наночастицы (рис. 2в, кривые 2 и 3). На графиках видно, что по мере увеличения дипольного момента сфероида пиковое значение радиального распределения плотности атомов полипептида в приполярной области уменьшается, а сам пик смещается, удаляясь от поверхности. Это показывает, что в данной пространственной области адсорбированная макромолекула набухает.

На рис. 3а изображены радиальные распределения плотности атомов аминокислотных остатков Asp полипептида A480R60D60 на поверхности поляризованного с дипольным моментом $p_{1,0}$ вытянутого золотого сфероида на разных участках вдоль большой оси: в экваториальной области (кривая 1), в области положительно (кривая 3) и отрицательно (кривая 5) заряженных полюсов, посередине между центром сфероида и его полюсами – положительным (кривая 2) и отрицательным (кривая 4). Видно, что в положительно заряженной половине сфероида (кривые 2 и 3) звенья Asp находятся у его поверхности, а в отрицательно заряженной половине отдалены от нее (кривые 4 и 5).

Для остальных рассмотренных полиамфолитных полипептидов наблюдался сходный характер конформационных изменений с учетом того, что чем больше было расстояние между положительными и отрицательными звеньями в макроцепи, тем большим был размер петель макроцепи, “выброшенных” по нормали к поверхности в раствор. Соответственно толщина адсорбированного макромолекулярного слоя в приполярных областях также становилась большей.

Другой характер конформационных изменений имел место при адсорбции полиамфолита на заряженной вытянутой сфероидальной металлической наночастице. На рис. 1в и 1г видно, что в отличие от случая поляризованного сфероида наблюдается выбрасывание петель полипептида вдоль нормали к поверхности сфероида не только в приполярных областях, но и по всей поверхности наночастицы. При этом, чем больше расстояние между разноименно заряженными звеньями в макроцепи рассмотренных полипептидов, тем сильнее эффект такого набухания (рис. 1г).

На рис. 2а (кривые 4 и 5) изображено распределение средней линейной плотности атомов полиамфолитного полипептида A480R60D60 вдоль большой оси сфероида в зависимости от значения его полного заряда. Как и в случае поляризованного сфероида, распределение средней линейной плотности макроцепи почти не отличается от случая адсорбции на нейтральной

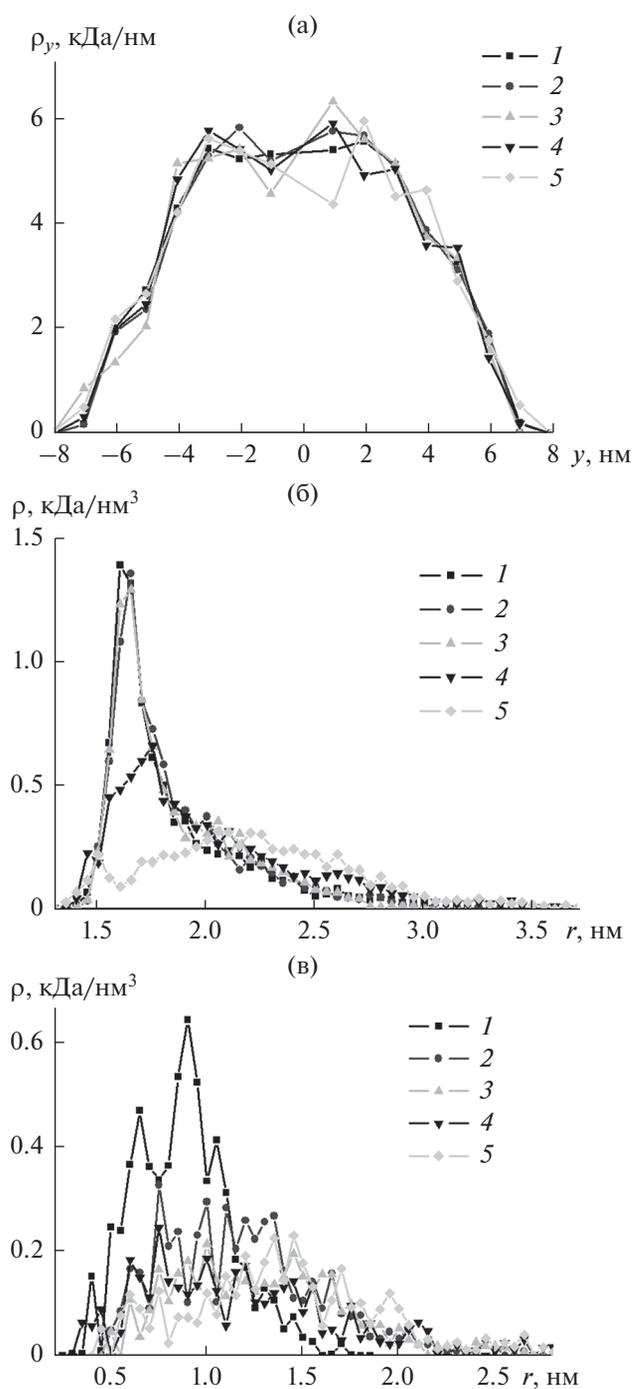


Рис. 2. Распределение средней линейной плотности атомов полипептида A480R60D60 вдоль большой оси сфероидальной золотой наночастицы (а), а также радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида в ее центральной области (б) и в области верхнего (рис. 1) полюса (в) при разных значениях дипольного момента, а также полного заряда наночастицы. Цифрами обозначены распределения: 1 – на нейтральной поверхности наночастицы, 2 и 3 – на поверхности поляризованной наночастицы с дипольным моментом $p_{0,5}$ и $p_{1,0}$, а 4 и 5 – заряженной наночастицы с полным зарядом $Q_{0,5}$ и $Q_{1,0}$.

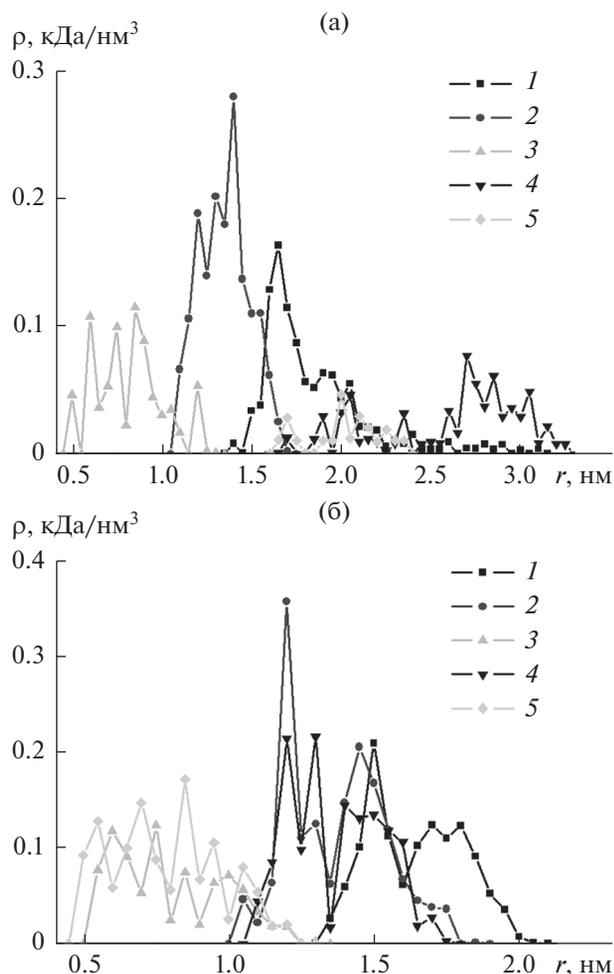


Рис. 3. Радиальные зависимости средней плотности атомов аминокислотных остатков Asp полипептида A480R60D60 на поверхности поляризованного с дипольным моментом $p_{1,0}$ (а) и заряженного с полным зарядом $Q_{1,0}$ (б) наносфероида в разных областях вдоль его большой оси: 1 – в экваториальной области, посередине между центром сфероида и его полюсом – верхним (2) и нижним (4), в верхней (3) и нижней (5) приполярных областях.

поверхности. На рис. 2б (кривые 4 и 5) изображены радиальные распределения плотности атомов полипептида в центральной области заряженного сфероида. Видно, что в отличие от случая поляризованного сфероида в центральной области заряженного сфероида по мере увеличения значения его полного заряда происходит все большее набухание адсорбированной макромолекулы. Это связано с отталкиванием положительно заряженных звеньев Arg от положительно заряженной поверхности сфероида, что приводило к выбрасыванию петель макроцепи в раствор в центральной области сфероида. В приполярных областях (рис. 2в, кривые 4 и 5)

характер радиальных распределений плотности атомов полипептида на заряженном сфероида был схож со случаем адсорбции на поляризованной сфероидаальной наночастице. При этом пиковые значения радиальных распределений плотности атомов полипептида в центральной и промежуточных (посередине между полюсом и центром сфероида вдоль большой оси) областях наносфероида с полным зарядом $Q_{1,0}$ почти не различались, а в приполярных областях они были лишь немногим меньше. На рис. 3б видно, что все звенья Asp находятся у поверхности сфероидаальной наночастицы с полным зарядом $Q_{1,0}$ во всех ее областях в отличие от случая адсорбции на поверхности поляризованного сфероида (рис. 3а).

4.2. МД-моделирование отрицательно заряженных полипептидов на поверхности поляризованной или положительно заряженной вытянутой сфероидаальной золотой наночастицы

На рис. 4а и 4б представлены результирующие конформации отрицательно заряженного полипептида A720D80 на поверхности вытянутой заряженной сфероидаальной золотой наночастицы со значениями полного заряда $Q_{0,25}$ и $Q_{1,0}$ соответственно. Видно, что при увеличении значения полного заряда сфероида все отрицательно заряженные звенья Asp смещаются на положительно заряженную поверхность сфероида, а в раствор выбрасываются петли, состоящие из аминокислотных остатков Ala. Чем больше было расстояние между остатками Asp в макроцепи рассмотренных заряженных полипептидов, тем более длинные фрагменты макроцепи в виде петель выбрасывались в раствор. Кроме того, несмотря на неоднородное распределение плотности поверхностных зарядов на поверхности заряженного сфероида (1), перемещения звеньев макроцепи вдоль большой оси сфероида не происходило. Это видно на рис. 5а (кривые 1 и 2), где изображены зависимости линейной плотности адсорбированного полипептида A720D80 при различных значениях полного заряда сфероидаальной наночастицы.

На рис. 5б и 5в (кривые 1 и 2) изображены радиальные распределения плотности атомов полипептида A720D80 в центральной и приполярной областях наносфероида при различных значениях его полного заряда. Видно, что пики радиальных зависимостей средней плотности атомов макроцепи в центральной (рис. 5б) и приполярной (рис. 5в) при увеличении значения полного заряда наносфероида уменьшаются, что говорит о набухании адсорбированной макромолекулы. Как и в случае рассмотренных выше полиамфолитов, адсорбированных на поверхности заряженной сфероидаальной наночастицы, пико-

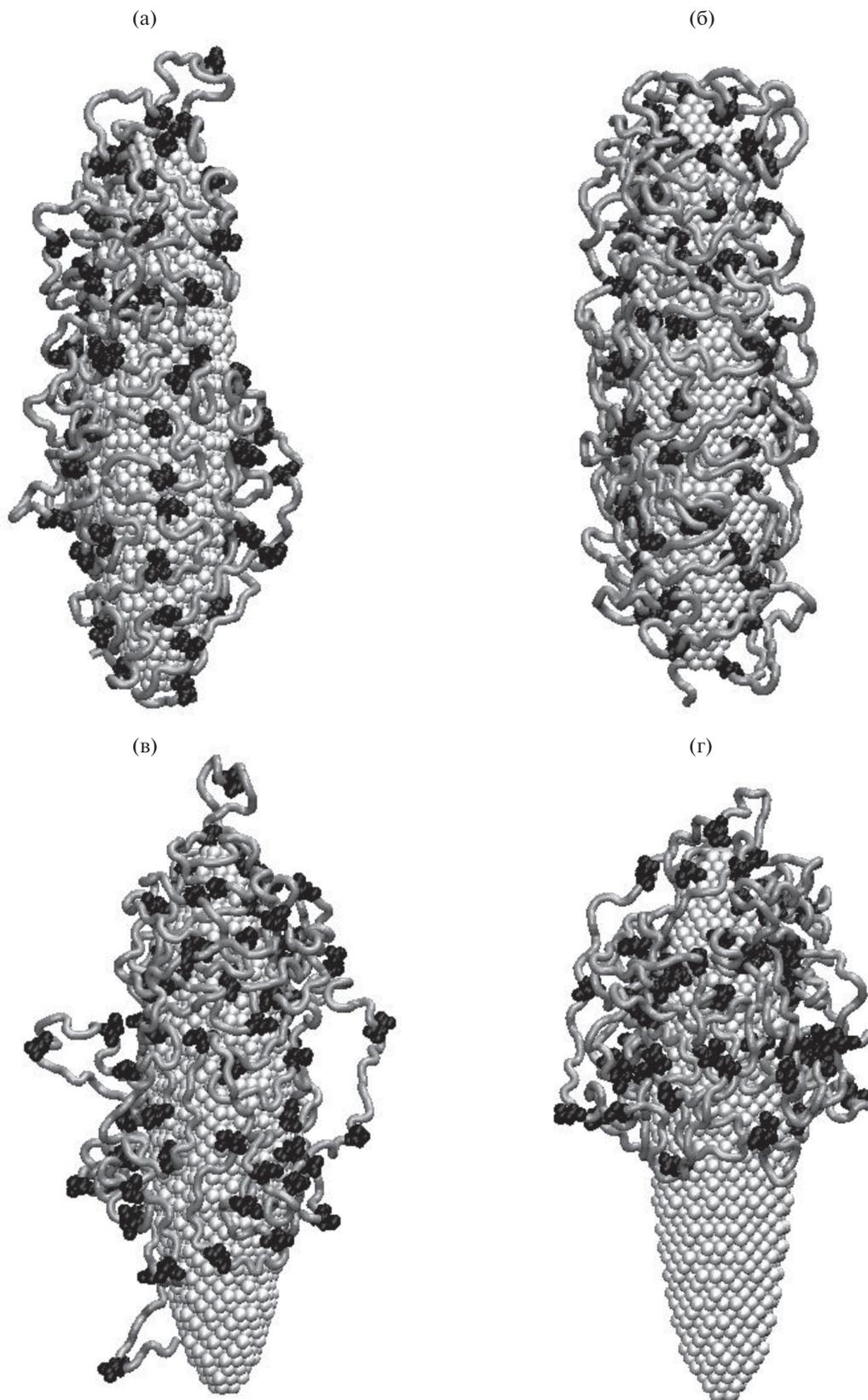


Рис. 4. Полипептид A720D80 после МД-моделирования на поверхности заряженной вытянутой сфероидальной золотой наночастицы с полным зарядом $Q_{0,25}$ (а) и $Q_{1,0}$ (б) или поляризованной вдоль большой оси с направленным снизу вверх дипольным моментом $p_{0,5}$ (в) и $p_{1,0}$ (г). Светло-серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Asp.

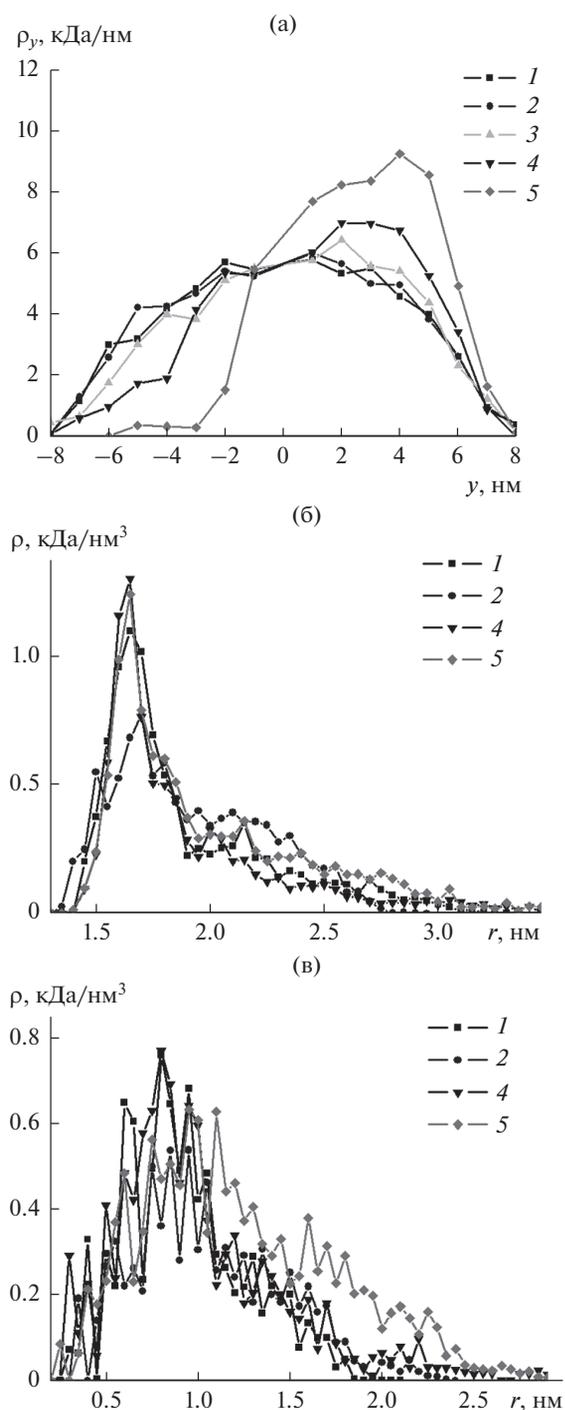


Рис. 5. Распределение средней линейной плотности атомов полипептида A720D80 вдоль большой оси сфероидальной золотой наночастицы (а), а также радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида в центральной области (б) и в области верхнего (рис. 4) полюса (в) при различных значениях полного заряда, а также дипольного момента наночастицы. Цифрами обозначены распределения на заряженной наночастице с полным зарядом $Q_{0,25}$ (1) и $Q_{1,0}$ (2), а также на поляризованной наночастице с дипольным моментом $p_{0,25}$ (3), $p_{0,5}$ (4) и $p_{1,0}$ (5).

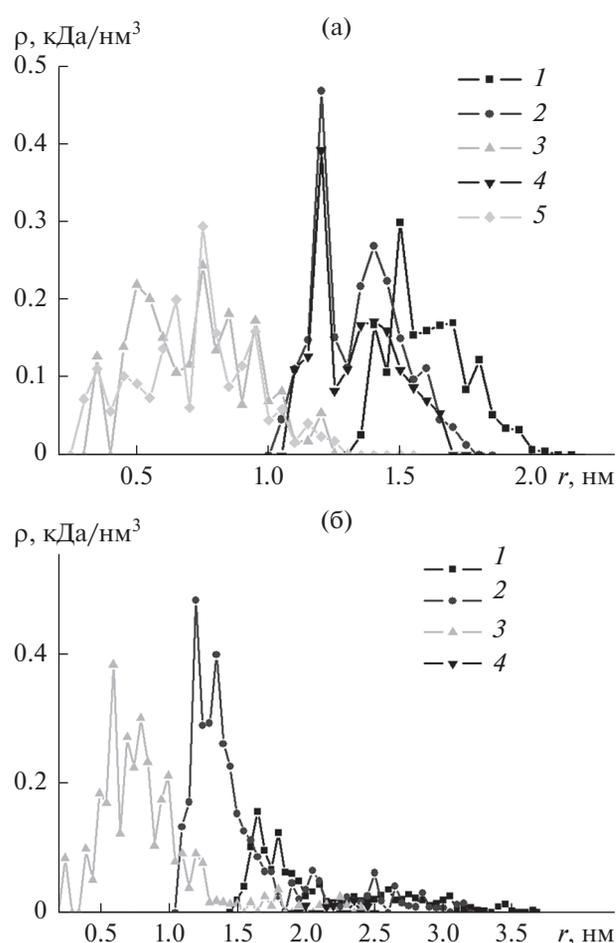


Рис. 6. Радиальные зависимости средней плотности атомов аминокислотных остатков Asp полипептида A720D80 на поверхности заряженного с полным зарядом $Q_{1,0}$ (а) и поляризованного с дипольным моментом $p_{1,0}$ (б) наносфероида в разных областях вдоль его большой оси: 1 – в экваториальной области, посередине между центром сфероида и его полюсом – верхним (2) и нижним (4), а также в верхней (3) и нижней (5) приполярных областях.

вые значения радиальных распределений плотности атомов полипептида в центральной и промежуточных (посередине между полюсом и центром сфероида вдоль большой оси) областях заряженного наносфероида с полным зарядом $Q_{1,0}$ почти не различались, постепенно снижаясь в приполярных областях. На рис. 6а видно, что кривые радиальных распределений плотности атомов аминокислотных остатков Asp полипептида A720D80 схожи с аналогичными кривыми, построенными для макромолекулы полиамфолита на поверхности заряженного сфероида (рис. 3б).

На поверхности поляризованной вдоль большой оси вытянутой сфероидальной золотой наночастицы по мере увеличения значения ее дипольного момента происходило смещение зве-

ньев отрицательно заряженного полипептида в положительно заряженную половину сфероида. На рис. 4в и 4г видно, что при значении дипольного момента сфероида $p_{0.5}$ на поверхности отрицательно заряженной приполярной области звенья полипептида A720D80 отсутствуют, а при значении дипольного момента $p_{1.0}$ практически все звенья макроцепи сместились в верхнюю положительно заряженную половину сфероидальной наночастицы. Аналогичная картина наблюдалась и для полипептида A760D40, а в случае полипептида A640D160 с наибольшим полным зарядом макроцепи все ее звенья сместились в положительно заряженную половину сфероида уже при значении его дипольного момента $p_{0.5}$.

На графиках зависимости линейной плотности атомов полипептида A720D80 вдоль большой оси сфероидальной наночастицы от значения ее дипольного момента (рис. 5а, кривые 3–5) видно, что при увеличении значения дипольного момента происходит все большее смещение звеньев макроцепи в положительно заряженную область поляризованного сфероида. Пиковые значения радиальных распределений средней плотности атомов полипептида A720D80 в центральной области сфероида (рис. 5б, кривые 4 и 5) при различных значениях дипольного момента сфероида почти не различаются, а сами зависимости имеют схожий вид. На рис. 5в (кривые 4 и 5) изображены радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида в положительно заряженной приполярной области поляризованной сфероидальной наночастицы. Видно, что при увеличении дипольного момента сфероида (кривая 5) происходит набухание адсорбированной макроцепи в этой области, что связано со смещением звеньев из нижней отрицательно заряженной области сфероида (рис. 4г) в положительно заряженную приполярную область. Радиальные зависимости средней плотности атомов аминокислотных остатков Asp полипептида A720D80 на поверхности поляризованного с дипольным моментом $p_{1.0}$ (рис. 6б) наносфероида в разных областях вдоль его большой оси также показывают, что произошло смещение звеньев отрицательно заряженной макромолекулы в положительно заряженную половину сфероида. Как следствие, в нижней отрицательно заряженной половине сфероида (рис. 4в) значения радиальных распределений плотности атомов аминокислотных остатков Asp полипептида A720D80 имеют значения, близкие к нулю.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на поверхности заряженной, а также поляризованной вдоль большой оси вытянутой сфероидальной металлической наночасти-

цы конформационная структура адсорбированных полиэлектролитов существенно отличается от структуры полиэлектролитов, адсорбированных как на поверхностях поляризованной сферической наночастицы и поперечно поляризованного цилиндрического нанопровода, так и на однородно заряженных металлических поверхностях плоской, цилиндрической и сферической формы [13–21].

В случае полиамфолитных полипептидов структура адсорбированной макромолекулы на поверхности поляризованного вытянутого металлического сфероида оказывается рыхлой в его приполярных областях сфероида и плотной в его центральной области. Такое набухание адсорбированных макромолекул в приполярной области сфероида обусловлено выбросом вдоль нормали к поверхности петель макроцепи, содержащих на концах заряженные звенья одного знака с зарядом на поверхности металлической сфероидальной наночастицы в ее приполярной области. При адсорбции однородно заряженных полипептидов на поляризованной сфероидальной наночастице происходит смещение макроцепи в противоположно заряженную по отношению к заряду макромолекулы приполярную область сфероида и ее набухание в этой области.

При адсорбции на поверхности заряженной вытянутой сфероидальной наночастицы как полиамфолитных, так и однородно заряженных полипептидов наблюдается набухание адсорбированных макромолекул по всей поверхности наносфероида. При этом в случае полиамфолитных полипептидов макромолекулярная “опушка” состоит из трех слоев: на поверхности находятся звенья макроцепи, противоположно заряженные по отношению к поверхности сфероида, далее идет слой нейтральных звеньев, а во внешнем слое находятся звенья, заряженные одноименно с поверхностью сфероида. Толщина такой опушки тем больше, чем больше расстояние между противоположно заряженными звеньями в полипептиде. В случае однородно заряженных полипептидов набухание адсорбированной макромолекулы на поверхности противоположно заряженной сфероидальной наночастицы связано с выбросом петель, образованных нейтральными звеньями.

Такие конформационные изменения на поверхности вытянутых сфероидальных нанообъектов могут быть использованы как при создании новых, так и модификации существующих сенсоров на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния, нанозондов с переключаемыми под воздействием электрического поля параметрами, а также в ближнепольной оптической микроскопии. Кроме того такие наноструктуры могут быть использованы в оптимизированном варианте люминесцентно-оптического измерителя концентрации молекулярного (в том числе

синглетного) кислорода в газах и жидких растворах [28, 29].

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Другая форма записи УВСФ (17) удобна для использования при малых значениях параметра c , т.е. при вырождении сфероидов в шар. В этом случае УВСФ естественным образом трансформируются к виду с выделенным главным членом – присоединенным полиномом Лежандра:

$$\begin{aligned} S_{ml}(c, \eta) &= P_l^m(\eta) + \sum_{k=1}^{\infty} c^{2k} [S(\eta)]_k, \\ \lambda_{ml} &= l(l+1) + \sum_{k=1}^{\infty} c^{2k} [\lambda]_{2k}, \\ [\lambda]_2 &= \frac{1}{2} \left[1 - \frac{(2m-1)(2m+1)}{(2l-1)(2l+3)} \right], \\ [S(\eta)]_k &= d_{l-m}^{ml}(c) \sum_{r=l-m-2k \geq 0}^{l-m+2k} [d_r]_k P_{m+r}^m(\eta). \end{aligned} \quad (\text{П1.1})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Поведение радиальных сфероидальных функций (18) и (19) при $|c| \rightarrow 0$ будут определяться следующими функциями Бесселя и Ханкеля с полуцелым индексом:

$$\begin{aligned} F_{ml}^{(1)}(c, \xi) &= \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{2c\xi}} \left(\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2} \right)^{m/2} J_{m+r+1/2}(c\xi) + O(c^2), \quad (\text{П2.1}) \\ c &= i \frac{d}{a} \sqrt{\frac{3|\epsilon|}{2kT}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_{ml}^{(3)}(c, \xi) &= \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{2c\xi}} \left(\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2} \right)^{m/2} H_{m+r+1/2}^{(1)}(c\xi) + O(c^2), \quad (\text{П2.2}) \\ c &= i \frac{d}{a} \sqrt{\frac{3|\epsilon|}{2kT}} \end{aligned}$$

Поведение радиальных сфероидальных функций при больших параметрах $|c| \gg 1$ определяют функции Бесселя с целым индексом, но сложным аргументом [32]:

$$\begin{aligned} F_{ml}(c, \xi) &= \sqrt{\frac{\pi}{2c\xi}} \times \\ &\times J_m \left(c\sqrt{\xi^2 - 1} - \frac{2(l-m)+1}{2} \arctg\sqrt{\xi^2 - 1} \right) \times \quad (\text{П2.3}) \\ &\times \left[1 + O\left(\frac{1}{c}\right) \right]. \end{aligned}$$

Цилиндрические функции мнимого аргумента выражаются через обычные функции Бесселя и Ханкеля первого рода

$$\begin{aligned} I_\nu(x) &= \exp\left(-\frac{\pi}{2}\nu i\right) J_\nu(ix), \\ K_\nu(x) &= \frac{\pi i}{2} \exp\left(\frac{\pi}{2}\nu i\right) H_\nu^{(1)}(ix), \end{aligned} \quad (\text{П2.4})$$

причем

$$H_\nu^{(1)}(x) = \frac{i}{\sin(\pi\nu)} [J_\nu(x) \exp(-i\pi\nu) - J_{-\nu}(x)].$$

Это дает возможность записать вытянутые радиальные сфероидальные функции через монотонно изменяющиеся функции Бесселя мнимого аргумента, удобные для построения решения краевой задачи уравнения (3).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang M., Gandhi N.S., Burrage K., Gu Y. // *Langmuir*. 2019. V. 35. P. 4435.
2. Walsh T.R. // *Acc. Chem. Res.* 2017. V. 50. P. 1617.
3. Dahal U., Dormidontova E.E. // *Macromolecules*. 2020. V. 53. P. 8160.
4. Sajib M.S.J., Sarker P., Wei Y., Tao X., Wei T. // *Langmuir*. 2020. V. 36. P. 13356.
5. Chen Y., Cruz-Chu E.R., Woodard J., Gartia M.R., Schulten K., Liu L. // *ACS Nano*. 2012. V. 6. P. 8847.
6. Ramezani F., Amanlou M., Rafii-Tabar H. // *J. Nanoparticle Res.* 2014. V. 16. P. 2512.
7. Shao Q., Hall C.K. // *Nanoscale*. 2017. V. 9. P. 380.
8. Klimov V.V., Ducloy M., Letokhov V.S. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 358. P. 192.
9. Liaw J.-W., Wu H.-Y., Huang C.-C., Kuo M.-K. // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V. 11. Article 26.
10. Chandra S., Doran J., McCormack S.J. // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 459. P. 218.
11. Piralaee M., Asgari A., Siahpoush V. // *Optik*. 2018. V. 172. P. 1064.
12. Norton S.J., Vo-Dinh T. // *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2007. V. 6. P. 627.
13. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 175.
14. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. С. 177.

15. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Biophysics. 2020. V. 65. No. 2. P. 186.
16. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 440.
17. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. P. 1433.
18. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 57.
19. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G., Neyasov P.P.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 362.
20. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Eurasian Physical Technical J. 2021. P. 16.
<https://doi.org/10.31489/2021No1/16-28>
21. *Кручинин Н.Ю.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 302.
22. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
23. *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.
24. *MacKerell A.D. Jr., Bashford D., Bellott M., Dunbrack R.L., Jr., 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.
25. *Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17281.
26. *Darden T., York D., Pedersen L.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089.
27. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
28. *Kucherenko M.G., Rusinov A.P., Chmereva T.M., Ignat'ev A.A., Kislov D.A., Kruchinin N.Yu.* // Optics and Spectroscopy. 2009. V. 107. P. 480.
29. *Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Yu., Chmereva T.M.* // High Energy Chem. 2009. V. 43. P. 592.
30. *Кучеренко М.Г., Кручинин Н.Ю., Чмерева Т.М.* // Вестник ОГУ. 2010. № 5. С. 124.
31. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
32. *Комаров И.В., Пономарев Л.И., Славянов С.Ю.* Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. М.: Наука, 1976.
33. *Абрамовиц М., Стиган И.* Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979.
34. *Смайт В.* Электростатика и электродинамика. М.: Изд. ИЛ, 1954.
35. *Humphrey W., Dalke A., Schulten, K.* // J. Mol. Graphics. 1996. V. 14. P. 33.

ПРОЦЕССЫ ДЕЗАГРЕГАЦИИ АЛКИЛФОСФОРИЛЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ БРОМИДА ТЕТРАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ

© 2021 г. Т. Г. Мовчан¹, *, А. Ю. Чернядьев¹, Е. В. Плотникова¹, А. Ю. Цивадзе¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: movchan_tamara@mail.ru

Поступила в редакцию 13.03.2021 г.

После доработки 18.03.2021 г.

Принята к публикации 19.03.2021 г.

Проведен анализ растворимости в диметилсульфоксиде и дезагрегации в воде под влиянием бромидов тетрадецилтриметиламмония (C_{14} ТАБ) безметалльного фталоцианина, модифицированного четырьмя алкилфосфорильными группами (I). Методами электронной спектроскопии поглощения и люминесцентной спектроскопии установлено, что в диметилсульфоксиде соединение I находится не только в ассоциированном состоянии, как считалось ранее, но и в мономерном, причем в количестве, обеспечивающем излучение высокой интенсивности. В водных же средах в интервале pH 7–9 доминируют агрегаты I, которые разрушаются на отдельные молекулы под влиянием введенного в систему C_{14} ТАБ. По данным электронной спектроскопии поглощения и люминесцентной спектроскопии соединение I в мицеллярном растворе C_{14} ТАБ при pH 7.4 устойчиво к агрегированию не только при 298 К, но и при быстром замораживании до 77 К.

DOI: 10.31857/S0023291221040078

ВВЕДЕНИЕ

Фталоцианины, как известно, относятся к классу циклических тетрапирролов, которые являются близкими структурными аналогами порфиринов. Фталоцианины могут применяться в качестве красителей, пигментов красок, активных компонентов электронно-оптических устройств, термо- и электрохромных материалов. Они также представляют интерес как фотосенсибилизаторы (ФС) генерации синглетного кислорода в фотодинамической терапии (ФДТ)¹ [1–4] в силу того, что Q-полосы поглощения фталоцианинов обычно совпадают по энергетическому положению с фототерпевтическим окном, которое соответствует красному и ближнему ИК-диапазону электромагнитных волн. В настоящее время известны и уже применяются на практике ФС для ФДТ, созданные на основе порфиринов, фталоцианинов, хлоринов и бактериохлоринов – соединений, способных эффективно генерировать синглетный молекулярный кислород и другие активные формы кислорода (см., например, [1–5]).

¹ Метод ФДТ основан на использовании ФС, способных избирательно накапливаться в клетках опухоли, а при облучении светом генерировать свободные радикалы или синглетный кислород, оказывающие цитотоксическое действие на патологически измененные клетки.

Сенсибилизаторы на основе порфиринов (гематопорфирин и его производные, а также применяемые в настоящее время препараты Фотофрин II, Фотосан-3, Фотогем) относят к ФС первого поколения. Хотя они и отвечают определенным критериям идеального сенсибилизатора [1], однако имеют и ряд недостатков. В частности, в растворах они существуют в виде смеси индивидуальных молекул и их агрегатов, что снижает эффективность генерации синглетного кислорода по сравнению с молекулярным раствором. Поглощение света этими препаратами в диапазоне фототерапевтического окна является недостаточным для поражения обширных и глубоко расположенных опухолей.

Хлорины, бактериохлорины и фталоцианины, как известно, интенсивно поглощают свет в области фототерапевтического окна и поэтому являются более перспективными фотосенсибилизаторами ФДТ по сравнению с препаратами на основе порфиринов. Однако в водных растворах и в живых тканях (pH \approx 7.4) порфирины, хлорины и фталоцианины обычно существуют в виде агрегатов [1–4], которые в отличие от неагрегированных молекул красителя очень слабо генерируют синглетный молекулярный кислород [1–6].

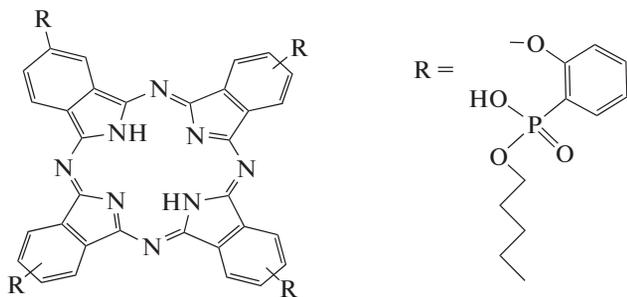


Рис. 1. Структурная формула молекулы I.

Проблему агрегации фталоцианинов, порфиринов и хлоринов в воде можно решить путем их растворения в присутствии ПАВ. Этот метод оказался эффективным при использовании как неионогенных [3, 5–7], так и ионогенных ПАВ: анионных [5, 6, 8, 14, 15] и катионных [5, 6, 8, 12–17]. Так, в мицеллярных растворах классических ПАВ (додецилсульфата натрия, бромида гексадецилтриметиламмония, тритона X-100) и сравнительно новых (бромидов алкилтрифенилфосфония — C_n ТФФБ, где $n = 12, 14, 16$) нам удалось добиться стабилизации катионных хлоринов в мономолекулярной (мономерной) форме при концентрации 2.5 мкМ [5]. При этом эффект мономеризации хлоринов в присутствии C_n ТФФБ наблюдался уже в домицеллярном диапазоне концентраций ПАВ, а в мицеллярном усиливался. Под влиянием C_n ТФФБ дезагрегирует в водных растворах и краунзамещенный фталоцианин магния ($Mgcr_8Pc$), а регистрируемые в них высокоинтенсивные полосы поглощения ($\lambda_{max} = 683$ нм) и флуоресценции ($\lambda_{max} = 694$ нм) $Mgcr_8Pc$ указывают на существование его именно в виде мономеров [14, 16]. Ранее [13, 17] нами было установлено, что за счет применения катионных ПАВ (бромидов алкилтриметиламмония — C_n ТАБ с $n = 12, 14, 16$) в водных средах в интервале pH 6–9 достигается эффект распада на отдельные молекулы агрегатов тетра(4-карбокситенокси)фталоцианината цинка, $ZnPc(COOH)_4$ [17] и тетра(2-фосфорил)феноксифталоцианината цинка, $ZnPc(PO(OH)_2)_4$ [13].

Цель данной работы состоит в изучении процессов дезагрегации под влиянием ПАВ безметалльного фталоцианина с 4 алкилфосфорильными группами. Соединения этого класса в мономерном состоянии могут эффективно генерировать синглетный кислород, обладают улучшенными лиофильными характеристиками по сравнению с фталоцианинами с кислотными заместителями и могут локализоваться как в лиофильных, так и в лиофобных участках живых тканей. Кроме того, алкильные группы могут обеспечить достаточно прочное связывание молекул красителя с мицел-

лой (за счет проникновения в ее ядро), а также, возможно, и с мембраной живых клеток.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Исследуемый 2,(3),9,(10),16,(17),23,(24)-тетра[2-пентоксифосфорил]феноксифталоцианин (I) [11] был получен согласно методикам [10, 11], его структурная формула приведена на рис. 1. В качестве типичного катионного ПАВ применяли бромид тетрадецилтриметиламмония, C_{14} ТАБ (Acros Organics, содержание основного вещества 99.8%). Для приготовления буферных растворов с pH 4, 6.86, 7.4 и 9.18 использовали стандарт-титры, соответствующие ГОСТ 8.135–2004.

Методика измерений

Растворы соединения I готовили из его кристаллов в диметилсульфоксиде (ДМСО), трижды дистиллированной воде (pH 6) и буферных системах с pH 4, 6.86, 7.4 и 9.18. Низкое значение pH воды обусловлено ее способностью легко сорбировать углекислый газ из воздуха даже при кратковременном контакте.

C_{14} ТАБ вводили в эти растворы в виде сухого порошка. При отсутствии полного растворения I (в воде и кислой среде с pH 4) исследовались пробы над осадком, который находился в равновесии с растворенным веществом. Образцы для исследования в домицеллярной области ПАВ готовили разбавлением раствора I. Концентрацию I (c_2) варьировали от 1 до 10 мкМ в экспериментах с его фиксированными значениями, а в его насыщенных растворах вплоть до 55 мкМ.

Свежеприготовленные растворы I без ПАВ и в его присутствии выдерживали в закрытых емкостях в защищенном от света месте в течение нескольких суток (в зависимости от pH среды), наблюдая за изменением их окраски (визуально) и степени растворения I (путем анализа электронных спектров поглощения (ЭСП)).

ЭСП регистрировали с помощью однолучевого сканирующего спектрофотометра UV-2800 (UNICO, США) по методике, изложенной в [16, 17]. Спектры флуоресценции соединения I измеряли на модульном спектрофлуориметре Fluolog 3 (Horiba Jobin Yvon S.A.S., Япония) по методике, использованной в работе [13], при длине волны возбуждения 627 нм. При этом ширина щелей каналов возбуждения и регистрации составляла 4 нм. Для регистрации спектров флуоресценции $ZnPc(PO(OH)_2)_4$ с низкой интенсивностью (в водных растворах без ПАВ) ширину обеих щелей увеличивали до 7 нм. Измерения кривых затухания флуоресценции были выполнены методом счета единичных фотонов с помо-

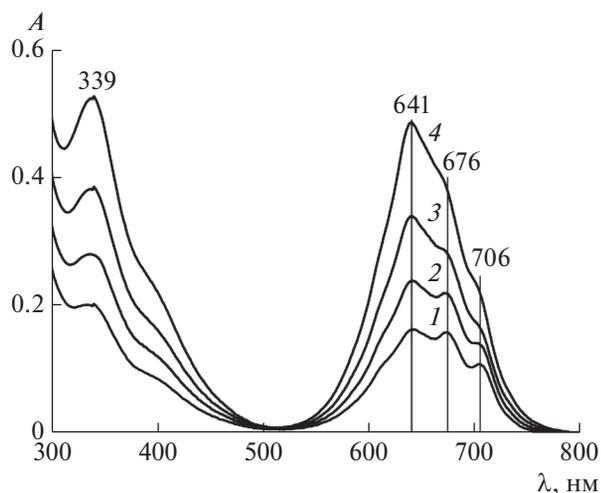


Рис. 2. ЭСП соединения **I** в ДМСО при концентрации $c_2 = 3.75$ (1), 5.39 (2), 7.53 (3) и 10 мкМ (4). $l = 1$ см.

стью модуля FluoroHub, управляемого программой DataStation 2.6. Использовали импульсный диод (NanoLED) с $\lambda_{\max} = 370$ нм в качестве источника возбуждения и ФЭУ R928 в качестве детектора, ширина щели канала эмиссии составляла 3 нм для всех измерений кривых затухания и определения аппаратной функции. Времена жизни флуоресценции определяли путем моделирования экспериментальных кривых одноэкспоненциальной функцией в программе DAS 6.6.

Все эксперименты проводили при комнатной температуре (25°C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворение фталоцианина **I** в ДМСО

Известно, что фталоцианины характеризуются двумя основными полосами поглощения, которые возникают в результате $\pi-\pi^*$ -переходов в сопряженной 18 π -электронной системе кольца [2]: В-полосой (или полосой Сорэ) с максимумом в области примерно 300–400 нм и Q-полосой в области 550–750 нм. При этом между спектрами поглощения безметалльных фталоцианинов H_2Pc и фталоцианинатов металлов MPc существует большое различие. В случае MPc из-за более высокой D_{4h} - или C_{4v} -симметрии и вырожденного характера ЛУМО в Q-диапазоне есть только один разрешенный переход. Поэтому характерной чертой спектров поглощения их мономеров является наличие одной интенсивной и узкой полосы в области 650–750 нм [8–19].

В спектре же безметалльных H_2Pc наблюдается расщепление Q-полосы поглощения [11, 15, 18, 19] по причине их более низкой по сравнению с MPc симметрии D_{2h} . Для H_2Pc наблюдаются два разре-

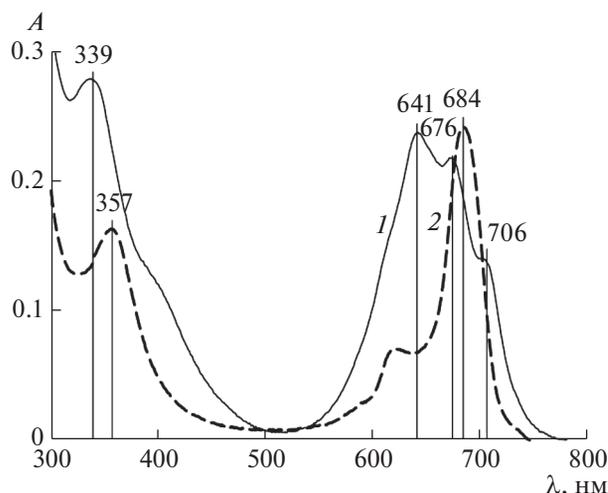


Рис. 3. ЭСП соединения **I** (1) и $ZnPc(PO(OH)_2)_4$ (2) [13] в ДМСО при их концентрации $c_2 = 5.39$ и 2 мкМ (2). $l = 1$ см.

шенных электронных перехода (благодаря двум протонам в ядре кольца) в области Q-полосы. С коротковолновой стороны эти полосы сопровождаются менее интенсивными вибранными полосами [18, 19].

На рис. 2 приведены ЭСП соединения **I** в ДМСО. Они содержат интенсивную полосу Сорэ при 339 нм, а в Q-диапазоне – широкую полосу со слабо выраженными максимумами при 641, 676 и 706 нм. Они, естественно, отличаются от спектра мономера $MPc - (ZnPc(PO(OH)_2)_4)$ [13] (кривая 2 на рис. 3), измеренного нами ранее. В Q-диапазоне ЭСП соединения **I** (рис. 2 и кривая 1 на рис. 3) просматривается расщепленная полоса его мономера [11]. Однако с увеличением содержания (c_2) **I** поглощение усиливается в большей степени при 339 и 641 нм, чем при 675 и 706 нм.

В интервале $c_2 = 1-10$ мкМ наблюдается линейная зависимость оптической плотности (A) в указанных максимумах от концентрации раствора **I** в ДМСО. Рассчитанные из зависимости $A(c_2)$ коэффициенты экстинкции (значения $\lg \epsilon$) иллюстрируют тенденцию снижения интенсивности поглощения в ряду максимумов $339 \rightarrow 641 \rightarrow 676 \rightarrow 706$ нм (табл. 1). Для мономеров **I** (в смеси 5% NaOH и метанола), напротив, проявляется тенденция повышения относительной интенсивности поглощения (A_{\max}/A_{704} , %) в ряду максимумов $404.9 \rightarrow 641 \rightarrow 666.7 \rightarrow 704.2$ нм (табл. 1). Исходя из изложенного выше, можно предположить, что полученные спектры поглощения **I** в растворах ДМСО включают компоненты, отражающие присутствие этого фталоцианина как в агрегированном виде, так и в виде отдельных молекул.

Таблица 1. Характеристики спектров поглощения соединения **I** в органических растворителях: положение максимумов, λ_{\max} , с коэффициентами экстинкции $\lg \epsilon$ (в скобках) и оптическая плотность A/A_{704} (относительно оптической плотности при 704 нм, %) при соответствующих длинах волн (в скобках)

Растворитель	λ_{\max} , нм ($\lg \epsilon$)			
	Q-полоса			полоса Сорэ
ДМСО	706 (4.36)	676 (4.6)	641 (4.77)	339 (4.74)
Хлороформ [11]	—	—	621.5	358.7
Смесь 5% NaOH и метанола [11]	A/A_{704} , % (λ_{\max})			
	100 (704.2)	87 (666.7)	42 (641)	21 (404.9)

Спектр возбуждения флуоресценции **I** в ДМСО (кривая 1 на рис. 4), близкий к спектру поглощения мономеров **I** в смеси 5% NaOH и метанола [11], по-видимому, коррелирует со спектром поглощения мономеров **I** в ДМСО (соответствующей компонентой в его общем спектре поглощения). Наличие мономеров **I** подтверждает и наблюдаемая для него в ДМСО интенсивная полоса флуоресценции (кривая 2 на рис. 4), поскольку агрегаты и Н-димеры **I** практически не излучают [2, 12–17]. Спектр испускания (с максимумом при 716 нм) смещен относительно спектра возбуждения (с максимумом при 706 нм) на 10 нм.

Таким образом, установлено, что при растворении в ДМСО соединение **I** находится не только в ассоциированном состоянии, как считалось ранее [11], но и в мономерном, причем в количестве, способном вызывать высокоинтенсивное излучение. Отсутствие в молекуле **I** атома металла, координирующего молекулы ДМСО, не обеспечивает его практически полного растворения до мономеров, которое мы наблюдали в случае $\text{ZnPc}(\text{PO}(\text{OH})_2)_4$ [13].

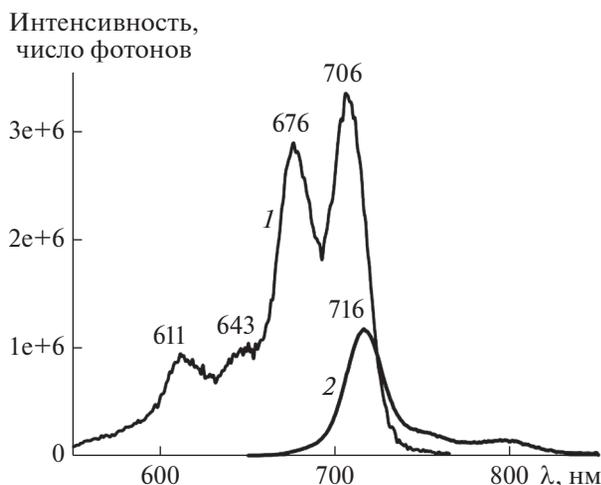


Рис. 4. Спектры возбуждения (1) и флуоресценции (2) соединения **I** ($c_2 = 10$ мкМ) в ДМСО при длине волны возбуждения 486 и 627 нм соответственно.

*Растворимость соединения **I** в водной среде при изменении pH*

Визуальные наблюдения (в ходе которых бесцветный водный раствор становился изумрудно-зеленым) и регистрация ЭСП показали, что соединение **I** практически не растворяется в кислой водной среде (pH 4 и 6). Измеренные спектры поглощения **I** в буферных системах с pH в интервале 6.86–9.18 (рис. 5) имеют полосу Сорэ ($\lambda = 332$ нм) и Q-полосу (с максимумом в области 622–632 нм), характерные для безметалльных фталоцианинов, присутствующих преимущественно в агрегированном состоянии [11, 15]. При этом скорость растворения **I** увеличивается с ростом pH, но она меньше, чем металлсодержащего $\text{ZnPc}(\text{PO}(\text{OH})_2)_4$ с большим числом кислотных групп [13]. Рассчитанные для диапазона концентраций $c_2 = 1$ –20 мкМ коэффициенты экстинкции (значения $\lg \epsilon$) в максимумах полосы поглощения агрегатов **I** равны 4.56, 4.6 и 4.63 при pH 6.86, 7.4 и 9.18 соответственно. Полученные значения отражают небольшое повышение интенсивности поглощения агрегатов с увеличением pH в указанном диапазоне.

Слабоинтенсивный спектр флуоресценции соединения **I** (кривая 4 на вставке рис. 5) подтверждает незначительное присутствие мономеров **I** в водной среде даже при pH 9.18.

Наблюдаемое в буферных средах в интервале pH 6.86–9.18 растворение **I** обусловлено диссоциацией его кислотных групп по аналогии с фталоцианином цинка с аналогичными заместителями [12], а образование агрегатов — π - π -взаимодействиями ароматических систем электронов и гидрофобными взаимодействиями алкилфосфорильных групп соседних молекул **I**.

Незначительные изменения оптической плотности растворов **I** в диапазоне pH 6.86–9.18 свидетельствует о том, что после диссоциации всех кислотных групп дальнейшее повышение pH не влияет на процесс его растворения. По сравнению с **I** в молекуле $\text{ZnPc}(\text{PO}(\text{OH})_2)_4$ больше кислотных групп, что, вероятно, способствует ускорению процесса растворения последнего.

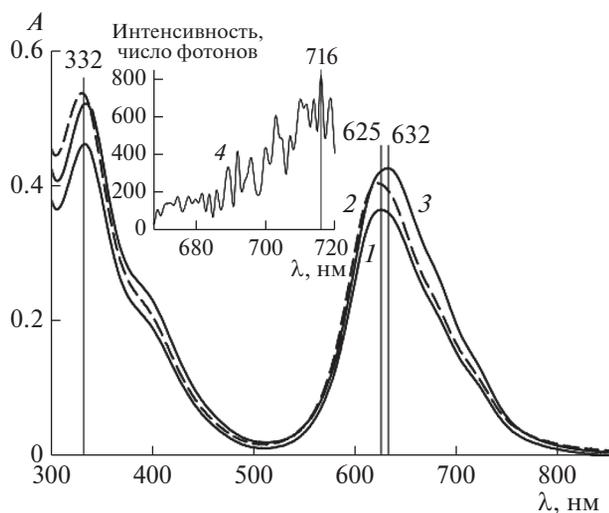


Рис. 5. Спектры поглощения (1–3) и флуоресценции при длине волны возбуждения 627 нм (4) соединения I ($c_2 = 10$ мкМ) в водных средах с рН 6.86 (1), 7.4 (2) и 9.18 (3, 4). $l = 1$ см.

Низкая растворимость I при рН 4 и 6, по-видимому, обусловлена слабой диссоциацией его фосфорильных групп в таких кислых средах.

Агрегационное состояние фталоцианина I в водных растворах ПАВ

Как уже отмечалось, соединение I хорошо растворяется в интервале рН 6.86–9.18, но до агрегатов. Рассмотрим сначала возможность их разрушения с помощью ПАВ в среде с рН 7.4. На рис. 6 приведены ЭСП I при его постоянной концентрации ($c_2 = 1.83$ мкМ) и варьируемой концентрации ПАВ (c_1).

Рисунок 6а соответствует домицеллярной области концентрации C_{14} ТАБ. По мере увеличения содержания ПАВ его влияние на спектр поглощения I становится все более заметным. Так, максимум полосы Сорэ смещается в сторону больших значений λ : от 332 нм в отсутствие ПАВ (кривая 1) до 342 нм уже при $c_1 = 0.16$ мМ (кривая 2). В диапазоне длин волн 550–800 нм, в котором C_{14} ТАБ не поглощает, на кривой 2 можно заметить маленький пик вблизи 670 нм и плечо около 704 нм. При $c_1 = 1$ мМ в спектре поглощения наблюдается расщепленная Q-полоса I с выраженными максимумами при 670 и 704 нм (кривая 3 на рис. 6а). Интенсивность в обоих максимумах Q-полосы превышает интенсивность полосы Сорэ при $\lambda = 342$ нм.

Рисунок 6б отвечает переходу концентрации C_{14} ТАБ через ККМ. Влияние ПАВ на спектры поглощения I в основном проявляется в Q-диапазоне, поэтому приведенные на этом рисунке дан-

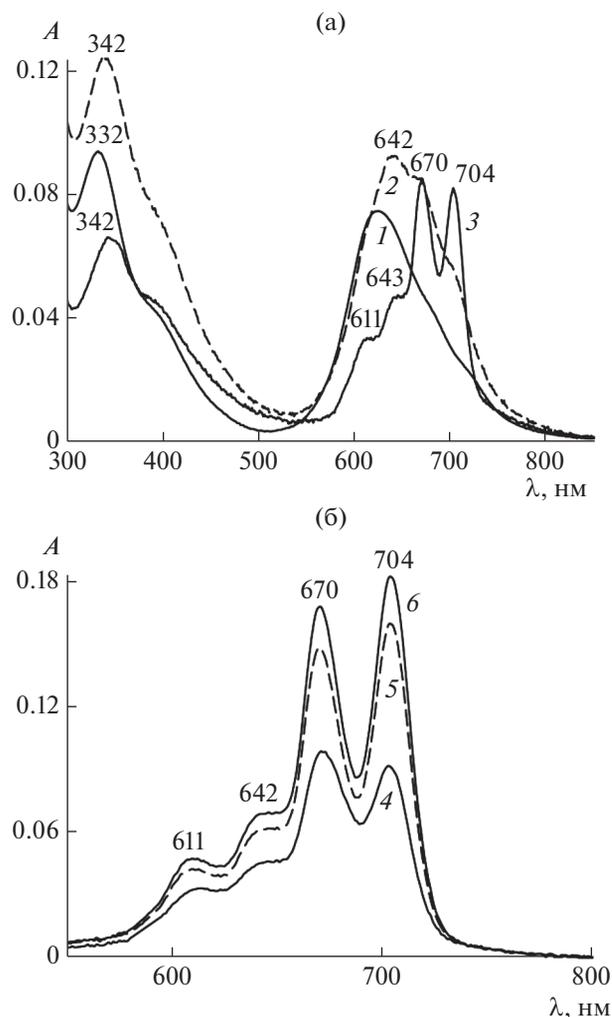


Рис. 6. ЭСП соединения I ($c_2 = 1.83$ мкМ) в водных растворах с рН 7.4: (а) в диапазоне длин волн 300–850 нм при концентрации C_{14} ТАБ $c_1 = 0$ (1), 0.16 (2) и 1 мМ (3); (б) в диапазоне длин волн 550–800 нм при $c_1 = 1.7$ (4), 4.9 (5) и 12 мМ (6). $l = 1$ см.

ные ограничены интервалом длин волн 550–800 нм. Можно заметить, что по мере увеличения содержания C_{14} ТАБ не только усиливается интенсивность расщепленной Q-полосы, но и изменяется соотношение интенсивностей в ее максимумах, приближаясь к таковому для полосы мономера. Действительно, при $c_1 = 1.7$ мМ интенсивность поглощения в Q-полосе при $\lambda = 704$ нм еще меньше, чем при $\lambda = 670$ нм (кривая 4), а при $c_1 \geq 4.9$ мМ – наоборот, она становится большей, чем при $\lambda = 670$ нм (кривые 5, 6).

Обнаруженные изменения в спектрах поглощения при переходе от низких концентраций C_{14} ТАБ к значениям близким к ККМ и выше свидетельствуют о появлении мономеров I и постепенном росте их количества, который замедляется после достижения ККМ C_{14} ТАБ. Они обуслов-

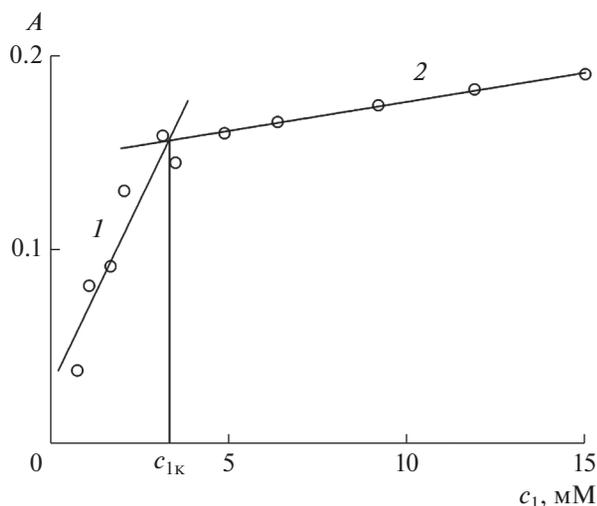


Рис. 7. Зависимость оптической плотности при $\lambda_{\text{max}} = 704 \text{ нм}$ соединения **I** ($c_2 = 1.83 \text{ мкМ}$) от концентрации $C_{14}\text{TAB}$ в среде с рН 7.4.

лены процессами солюбилизации, в которых ПАВ играет роль солюбилизатора в ионной или мицеллярной форме [13, 17, 20]. При увеличении концентрации ПАВ солюбилизация и мономеризация **I** идут до тех пор, пока весь **I** не перейдет в мономерную форму. С этим связано замедление и прекращение роста оптической плотности солюбилизата в растворе ПАВ после ККМ.

Для большей наглядности результатов мономеризации **I** на рис. 7 приведена зависимость оптической плотности A при $\lambda = 704 \text{ нм}$ от концентрации $C_{14}\text{TAB}$ (c_1) при постоянном содержании **I** ($c_2 = 1.83 \text{ мкМ}$). Видно, что увеличение c_1 приводит к росту A , а значит, пропорциональному ей количеству мономеров **I**. Наибольшие изменения A происходят в области, близкой к ККМ $C_{14}\text{TAB}$, а после ККМ рост A продолжается, но уже малыми темпами.

Заметим, что график такого вида, как на рис. 7 с прямыми 1 и 2, уже исследовался [21, 22], а точка излома интерпретировалась как ККМ. Точка пересечения прямых 1 и 2 на рис. 7 дает значение $c_{1к} = 3.3 \text{ мМ}$. Оно меньше ККМ $C_{14}\text{TAB}$ (3.8 мМ)

в отсутствие **I** и буфера и близко к значению 3.25 мМ , полученному нами для водного раствора $C_{14}\text{TAB}$ с солюбилизованным краунзамещенным фталоцианиннатом магния Mgcr_8Pc [20]. Как известно, солюбилизат всегда понижает значение ККМ ПАВ [23]. Замена водной среды на буферную (рН 7.4) также приводит к снижению ККМ ионных ПАВ [24, 25]. Поэтому полученное значение $c_{1к} = 2.9 \text{ мМ}$ может быть ККМ $C_{14}\text{TAB}$ в среде с рН 7.4 в присутствии **I**.

Для **I** (в интервале концентраций $c_2 = 1-10 \text{ мкМ}$) в системе **I**– $C_{14}\text{TAB}$ –буфер (рН 7.4) при $c_1 = 6.3 \text{ мМ}$, отвечающей полному растворению фталоцианина, рассчитаны коэффициенты экстинкции в максимумах Q-полосы (табл. 2). Полученное для $\lambda = 704 \text{ нм}$ значение $\epsilon_{704} = 0.91 \times 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ($\lg \epsilon = 4.96$) отражает высокую интенсивность поглощения, что важно с точки зрения применения **I** в ФДТ.

Влияние $C_{14}\text{TAB}$ на дезагрегацию **I** в интервале рН 6.86–9.18 аналогично влиянию этого ПАВ в среде с рН 7.4. Спектры поглощения **I** в мицеллярных растворах $C_{14}\text{TAB}$ (при $c_1 = 2 \text{ ККМ}$) также отвечают его мономерному состоянию, при этом с ростом рН наблюдается небольшое повышение интенсивности поглощения.

При рН 6 после введения $C_{14}\text{TAB}$ в насыщенный раствор **I** система начинает медленно окрашиваться в зеленовато-изумрудный цвет в результате перехода небольшого количества **I** из твердого состояния в раствор. Для установления равновесного состояния требуется не менее 5 суток. При $c_1 = 6 \text{ мМ}$ в спектре поглощения **I** в пробе раствора над осадком наблюдается полоса поглощения (кривая 1 на рис. 8), свидетельствующая о наличии мономеров **I**. При увеличении содержания $C_{14}\text{TAB}$ происходит не только усиление интенсивности поглощения в максимумах расщепленной Q-полосы, но и изменение соотношения интенсивностей в этих максимумах (кривые 2 и 3 на рис. 8).

Используя закон Ламберта–Бера, определяющий связь оптической плотности A с концентрацией поглощающего свет вещества, $c_2 = A/\epsilon$, а также значение коэффициента экстинкции

Таблица 2. Фотофизические параметры мономеров **I** в буферном растворе с рН 7.4, содержащем $C_{14}\text{TAB}$, при 298 и 77 К: положение максимумов поглощения ($\lambda_{\text{max, abs}}$), возбуждения флуоресценции ($\lambda_{\text{max, ext}}$) и флуоресценции ($\lambda_{\text{max, fl}}$), молярные коэффициенты экстинкции ($\lg \epsilon$) и времена жизни флуоресценции (τ)

Параметр	T = 298 К				T = 77 К			
	$\lambda_{\text{max, abs}}$, нм ($\lg \epsilon$)	610 (4.47)	642 (4.65)	670 (4.93)	704 (4.96)	–	–	–
$\lambda_{\text{max, ext}}$, нм	606	641	670	704	606	641	669	710
$\lambda_{\text{max, fl}}$, нм	715				711			
τ , нс	7.31				8.2			

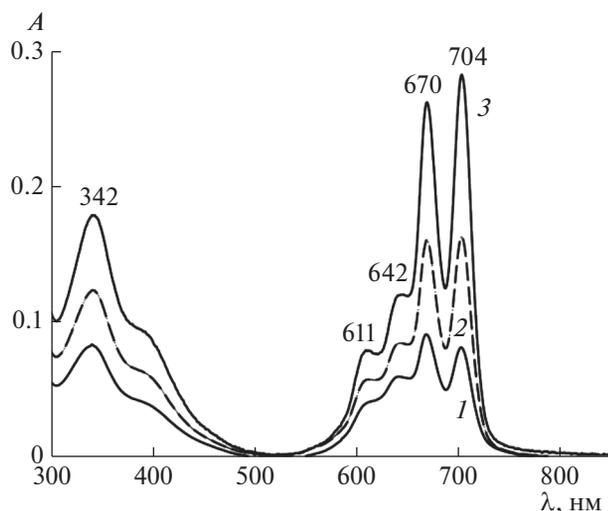


Рис. 8. ЭСП соединения **I** в его водном насыщенном растворе при рН 6 в присутствии C_{14} ТАБ ($c_1 = 6$ мМ) спустя 5 сут после приготовления (**1**) и после установления равновесного состояния при $c_1 = 6$ (**2**) и 33.2 мМ (**3**). $l = 0.1$ см.

($\epsilon_{704} = 0.91 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), полученное для **I** в растворах C_{14} ТАБ при рН 7.4, мы оценили содержание молекулярно растворенного **I** по данным спектров **1–3** на рис. 8. Для значений A_{704} 0.079 (кривая **1**), 0.178 (кривая **2**) и 0.283 (кривая **3**) при $c_1 = 6, 15.5$ и 33.2 мМ соответственно и $l = 0.1$ см получили значения $c_2 = 8.68, 19.6$ и 31.1 мкМ (или 24, 54 и 86% от исходной концентрации 36 мкМ).

В присутствии мицелл C_{14} ТАБ растворение **I** наблюдается и при рН 4. Однако процесс установления равновесного состояния – более длительный, чем при рН 6, а количество растворенного вещества также зависит от содержания ПАВ. На рис. 9 показаны спектры поглощения **I** в пробах надосадочной жидкости в его насыщенных растворах при $c_1 = 7$ и 12 мМ спустя 10 суток после введения ПАВ. Судя по форме Q-полосы, можно предположить, что они отвечают смеси агрегатов и мономеров **I**. По данным спектров **1** и **2** на рис. 9 значения оптической плотности при 704 нм и $l = 0.1$ см равны $A_{704} = 0.0924$ и 0.277 для $c_1 = 7$ и 12 мМ соответственно. Рассчитанные аналогично тому, как это было сделано выше, величины c_2 равны 10.2 мкМ (при $c_1 = 7$ мМ) и 30.4 мкМ (при $c_1 = 12$ мМ), что соответственно составляет 18 и 55% от исходной концентрации ($c_2 = 55$ мкМ) фталоцианина.

Таким образом, методом спектрофотометрии установлено, что в водных средах, содержащих агрегаты **I**, под влиянием C_{14} ТАБ происходит их разрушение вплоть до мономеров в широком диапазоне значений рН (4–9.18). Количество образу-

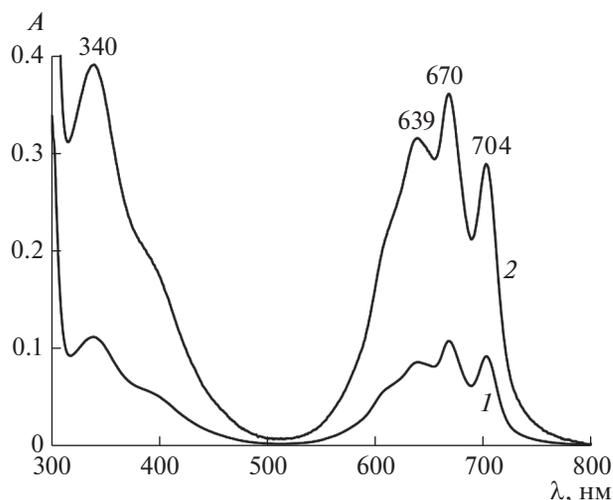


Рис. 9. ЭСП соединения **I** в буферном (рН 4) насыщенном растворе при концентрации C_{14} ТАБ $c_1 = 7$ (**1**) и 12 мМ (**2**). $l = 0.1$ см.

ющихся мономеров **I** зависит от времени, рН среды и концентрации C_{14} ТАБ.

*Характеристики флуоресценции фталоцианина **I** в водных растворах ПАВ и устойчивость его мономерной формы при замораживании*

Предположение о дезагрегации безметалльного фталоцианина **I** в водных мицеллярных растворах C_{14} ТАБ, сделанное на основе данных спектрофотометрии, подтверждают результаты исследования его флуоресценции, спектры которой отражают содержание именно мономерной формы фталоцианина.

Исследования люминесцентных свойств безметалльного фталоцианина **I** в растворе C_{14} ТАБ при рН 7.4 проводили не только при комнатной температуре (298 К), но и после замораживания раствора при 77 К. На рис. 10 показаны спектры возбуждения флуоресценции **I**, а на рис. 11 – спектры его флуоресценции при этих значениях температуры. Обсудим сначала результаты флуоресцентных измерений, полученные при 298 К, и сопоставим их с данными спектроскопии поглощения.

Форма спектра возбуждения флуоресценции **I**, приведенного рис. 10 (кривая **1**), практически совпадает с формой спектров поглощения мономера **I** в аналогичной среде (кривые **5, 6** на рис. 6б). Спектр флуоресценции с максимумом при 715 нм (кривая **1** на рис. 11) имеет высокую интенсивность и хорошо соответствует правилу зеркальной симметрии по отношению к спектрам поглощения и возбуждения флуоресценции **I** в присутствии мицелл C_{14} ТАБ при рН 7.4. Это указывает на наличие большого числа неагрегированных

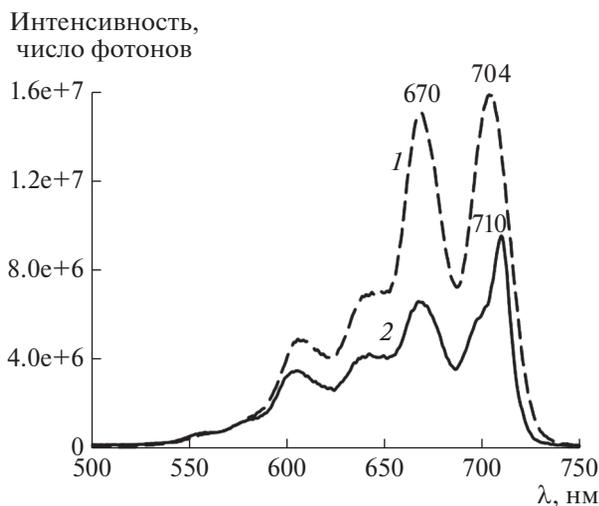


Рис. 10. Спектр возбуждения флуоресценции фталоцианина I при 298 К (1) и 77 К (2). Длина волны возбуждения 780 нм.

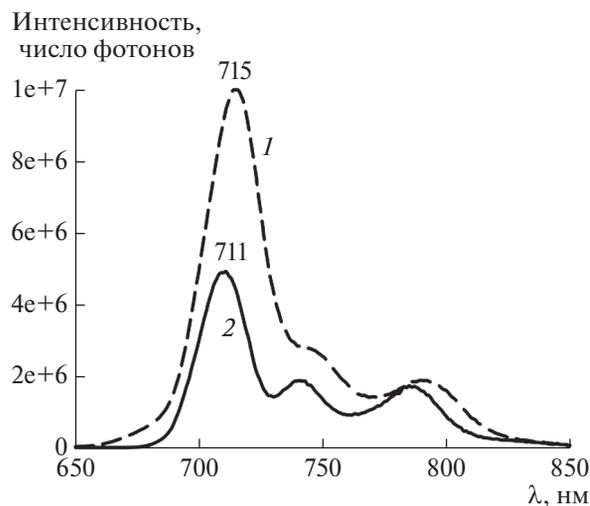


Рис. 11. Спектр флуоресценции фталоцианина I при температуре 298 К (1) и 77 К (2). Длина волны возбуждения 605 нм.

молекул фталоцианина в растворе, так как его агрегаты не флуоресцируют. Спектр испускания (кривая 1 на рис. 11) смещен относительно спектра поглощения (рис. 6б) на 11 нм. Небольшое значение сдвига Стокса в растворе ПАВ говорит о том, что величина поглощенной энергии близка к величине энергии релаксации синглетного состояния и при возбуждении молекул I не происходит существенных изменений их конформации.

Кривая затухания флуоресценции I в растворе C_{14} ТАБ при рН 7.4 (нижняя кривая на рис. 12), измеренная методом счета единичных фотонов, характеризуется близким к моноэкспоненциальному спаду интенсивности, что свидетельствует об одинаковом микроокружении всех центров флуоресценции в таком растворе. При этом время жизни флуоресценции (τ) составило 7.31 нс. Заметим, что измеренное ранее [13] в аналогичной среде время τ для $ZnPc(PO(OH)_2)_4$ составило 3.11 нс. Большее значение τ для раствора I по сравнению с раствором $ZnPc(PO(OH)_2)_4$ может указывать на более глубокое проникновение молекулы I, содержащей алкильные группы, внутрь мицеллы ПАВ.

На рис. 10 приведены спектры возбуждения флуоресценции I в системе I– C_{14} ТАБ–буфер с рН 7.4 при 77 и 298 К. Видно, что они близко соответствуют друг другу, однако спектр при 77 К имеет более высокое разрешение вследствие того, что заселенность колебательных спутников электронных уровней молекул красителя уменьшается. В замороженной до 77 К системе также удается наблюдать свечение (кривая 2 на рис. 11). Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 11 показывает, что после замораживания наблюдается гипсохромный сдвиг спектра флуоресценции и уменьшение

полуширины полос эмиссии. Сопоставление кривых на рис. 10 и 11 выявляет уменьшение значения сдвига Стокса между крайней полосой в спектре возбуждения (с максимумом на 710 нм при 77 К и на 704 нм при 298 К, рис. 10) и крайней полосой в спектре эмиссии (с максимумом на 711 нм при 77 К и на 715 нм при 298 К, рис. 11). Обнаруженные различия во флуоресценции I при 77 и 298 К типичны для растворов органических красителей, охлажденных до температуры жидкого азота [26].

Таким образом, близкие по форме спектры возбуждения флуоресценции (рис. 10), а также спектры флуоресценции (рис. 11), зарегистрированные при 77 и 298 К, указывают на то, что молекулы красителя остаются в дезагрегированном состоянии и при быстром замораживании системы жидким азотом. Эмиссия агрегатов I при 77 К

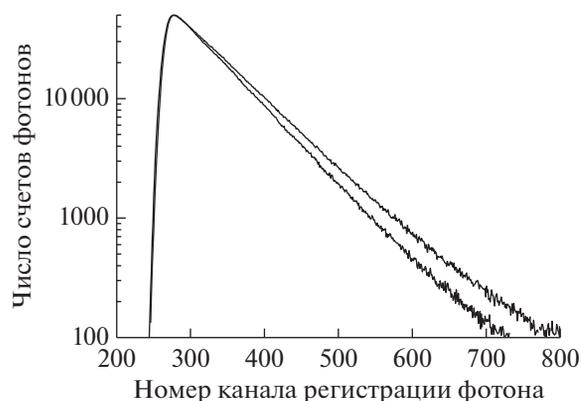


Рис. 12. Кривые затухания флуоресценции фталоцианина I при 298 К (нижняя) и 77 К (верхняя).

и 298 К в области 850–1200 нм полностью отсутствует, что указывает на сохранение всех молекул красителя в растворе в присутствии ПАВ в мономерном состоянии.

Кривые затухания флуоресценции **I** в аналогичной системе при 77 и 298 К, измеренные методом счета единичных фотонов, характеризуются близким к моноэкспоненциальному спаду интенсивности. При этом времена жизни флуоресценции составляют 7.31 и 8.20 нс при 298 и 77 К соответственно, что указывает на близкий характер микроокружения молекул красителя при этих значениях температуры, то есть на сохранение структуры мицелл, содержащих молекулы красителя, и при быстром охлаждении до температуры жидкого азота.

Полученные результаты указывают на возможность применения мицеллярных растворов фталоцианина **I** в качестве препаратов ФДТ совместно с методом криотерапии новообразований. При таком сочетании мицеллярный раствор фталоцианина может наноситься по контуру новообразования перед процедурой криотерапии для последующей качественной обработки контура опухоли сразу после завершения процедуры вымораживания ее основного тела.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами спектроскопии поглощения и флуоресценции установлено, что в водных растворах в интервале рН 6.86–9.18 безметалльный алкилфосфорилзамещенный фталоцианин **I** присутствует в основном в виде агрегатов, а в растворах диметилсульфоксида – в виде смеси агрегатов с мономерами **I**. Под влиянием бромида тетрадецилтриметиламмония (C₁₄ТАБ) агрегаты соединения **I** разрушаются до мономерного состояния. Количество разрушенных агрегатов в водных средах зависит от времени, рН среды и концентрации C₁₄ТАБ.

Полученные методами флуоресцентной спектроскопии результаты исследований по устойчивости к агрегации безметалльного фталоцианина **I** в водном растворе C₁₄ТАБ с рН 7.4 при замораживании до температуры 77 К указывают на возможность использования этого соединения для ФДТ в сочетании с методом криотерапии новообразований.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д. х. н. В.Е. Баулину за предоставленный образец алкилфосфорилзамещенного фталоцианина **I** для проведения данного исследования. Мы также благодарны Центру коллективного пользования ФМИ ИФХЭ РАН за возмож-

ность проведения флуоресцентных измерений на его оборудовании.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер темы НИОКТР АААА-А19-119031490082-6) при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00743).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудинова, Березов // Биомедицинская химия. 2009. Т. 55. С. 558.
2. Nackiewicz J., Kliber M. // ARKIVOC. 2015 (i). P. 269. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.p008.923>
3. Якубовская Р.И., Плютинская А.Д., Лукьянец, Е.А. // Российский биотерапевтич. журн. 2014. Т. 13. С. 65.
4. Церковский Д.А., Протопович Е.Л., Ступак Д.С. // Онкологический журн. 2019. Т. 13. № 2. С. 79.
5. Градова М.А., Мовчан Т.Г., Худяева И.С., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Лобанов А.В., Бельх Д.В. // Макрогетероциклы. 2020. Т. 13. С. 23.
6. Jadhao M., Mukherjee S., Joshi R., Kumar H., Kumar G.S. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 77161.
7. Motloung B.M., Babu B., Prinsloo E., Nyokong T. // Polyhedron. 2020. V. 188. 114683.
8. Lapshina M., Ustyugov A., Baulin V., Terentiev A., Tsviadze A., Goldshleger N. // J. Photochem. Photobiol. B. 2020. V. 202. P. 111722.
9. Komissarov A.N., Makarov D.A., Yuzhakova O.A., Savvina L.P., Kuznetsova N.A., Kaliya O.L., Lukyanets E.A., Negrimovsky V.M. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. P. 169.
10. Баулин В.Е., Овсянникова Е.В., Калашникова И.П., Гирина Г.П., Андреев В.Н., Алпатова Н.М., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. С. 7.
11. Калашникова И.П., Баулин Д.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Журн. общей химии. 2018. Т. 88. С. 1510.
12. Гольдшлегер Н.Ф., Гак В.Ю., Лапшина М.А., Баулин В.Е., Ширяев А.А., Цивадзе А.Ю. // Изв. Академии наук. Серия хим. 2018. С. 2205.
13. Мовчан Т.Г., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 26.
14. Мовчан Т.Г., Аверин А.А., Баулин Д.В., Плотникова Е.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 528.
15. Гольдшлегер Н.Ф., Гак В.Ю., Калашникова И.П., Баулин В.Е., Иванчихина А.В., Смирнов В.А., Ширяев А.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхно-

- сти и защита материалов. 2018. Т. 54. № 4. Приложение. С. S3.
16. Мовчан Т.Г., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Аверин А.А., Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 694.
17. Мовчан Т.Г., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 750.
18. Phthalocyanines Properties and Applications. V. 1. Ed. by Leznoff C.C., Lever A.B.P. N.Y.: Wiley-VCH, 1989. P. 139.
19. Phthalocyanines Properties and Applications. V. 3. Ed. by Leznoff C.C., Lever A.B.P. N.Y.: Wiley-VCH, 1993. P. 5.
20. Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 187.
21. Гольдшлегер Н.Ф., Черняк А.В., Калашикова И.П., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Журн. общей химии. 2012. Т. 82. С. 856.
22. Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 3. С.
23. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 98.
24. Werawatganone P., Wurster D.E. // J. Pharm. Sci. 2007. V. 96. P. 448.
25. Yagui C.O.R., Hsu H.W.L., Pessoa A., Tavares L.C. // Braz. J. Pharm. Sci. 2005. V. 41. P. 237.
26. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.

УДК 544.773

САМОСБОРКА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ В ЭМУЛЬСИЯХ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

© 2021 г. А. Г. Нугманова¹, М. А. Калинина¹, *

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: kalinina@phyc.che.ac.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 30.05.2021 г.

Принята к публикации 31.05.2021 г.

Металлоорганические каркасы (МОК), интегрированные с неорганическими коллоидными носителями, представляют собой новый класс функциональных гибридных материалов со свойствами, полезными для ряда применений, в частности, в селективной сорбции и в (фото)катализе. Разработан новый метод синтеза пористых композитов, состоящих из оксида графена и кристаллитов МОК на основе порфиринов. Оксид графена выступает одновременно в качестве защитной матрицы для МОК и эмульгатора, обеспечивающего сборку несмешивающихся компонентов с различной растворимостью в эмульсиях Пикеринга. Ацетат цинка играет роль металлокластера, закрепляющего кристаллиты МОК на поверхности оксида графена, а также участвует в синтезе МОК в качестве вторичного строительного блока. Такое сочетание компонентов позволяет избежать химической модификации оксида графена при сборке композитного материала. С помощью этой стратегии получены две серии модельных супрамолекулярных композитов на основе мезо-тетра(4-пиридил)порфирината цинка и мезо-ди(4-пиридил)-ди(4-карбоксифенил)порфирината цинка, и исследована взаимосвязь их строения, морфологии и свойств. Разработанный коллоидно-химический метод позволяет существенно упростить синтез супрамолекулярных композитных материалов и может быть адаптирован для различных комбинаций неорганических матриц и МОК.

DOI: 10.31857/S0023291221050098

ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганические каркасы (МОК) — это непрерывно расширяющийся класс новых гибридных материалов, которые получают путем самосборки из органических линкеров и ионов металлов или металлокластеров [1, 2]. Эти материалы обладают уникальной комбинацией свойств, таких как кристалличность, экстремально развитая поверхность и высокая пористость, что, в сочетании с практически неограниченными синтетическими возможностями по функционализации этих структур, обуславливает перспективы их практического использования для создания селективных сорбентов и катализаторов [3–9]. Особый интерес представляют порфириновые МОК, поскольку порфирины и их комплексы обладают как координационными, так и полезными оптическими, в частности хромофорными и флуоресцентными, свойствами [10–16]. В то же время, как и большинство других типов МОК, собранных посредством образования слабых координационных связей между компонентами, порфириновые МОК неустойчивы и легко распадаются как в жидкой, так и в воздушной среде [17–21]. Стаби-

лизация МОК может быть реализована за счет использования ковалентной сборки, которая, однако, имеет ограниченную применимость для материалов этого типа [22, 23], или путем закрепления МОК на неорганических носителях, обеспечивающих их механическую устойчивость за счет адгезии. Сборка частиц МОК на поверхности (ПОВМОК) может протекать на оксидах металлов, слоистых двойных гидроксидах или активированных углях [12, 24–27]. Двумерные углеродные материалы, такие как графен и его окисленная коллоидная форма (оксид графена, ОГ), также могут быть использованы в качестве неорганических стабилизаторов МОК [28, 29]. Наиболее широко используемый метод создания композитов состава ПОВМОК/ОГ предполагает химическую модификацию кислородных групп (например, с помощью прививки пиридинных фрагментов [30]) для закрепления ПОВМОК на поверхности углеродных частиц [28–34]. Этот подход требует использования достаточно сложной синтетической процедуры и существенных затрат времени.

В данной работе предлагается принципиально новый подход к интеграции ПОВМОК и ОГ, ос-

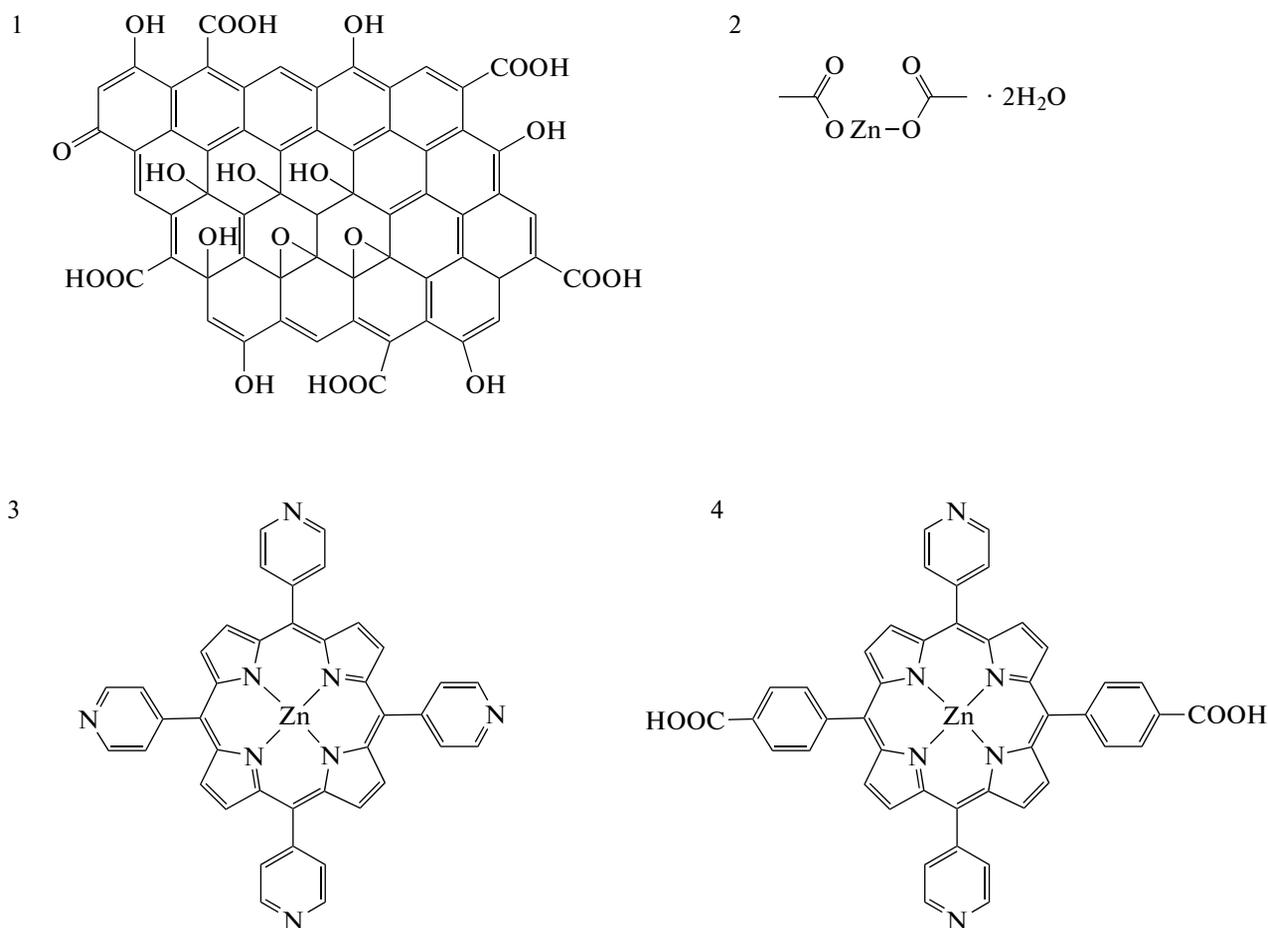


Рис. 1. Структурные формулы компонентов композитных материалов: 1 – оксид графена, 2 – ацетат цинка, 3 – мезо-тетра(4-пиридил)порфиринат цинка, 4 – мезо-ди(4-пиридил)-ди(4-карбоксифенил)порфиринат цинка.

нованный на уникальных коллоидно-химических свойствах этих неорганических частиц. Как правило, ОГ получают с помощью окислительно-расщепления графитовой пудры в сольвотермальных условиях с образованием водной суспензии двумерных частиц [35]. В результате окисления углеродного каркаса по обеим сторонам углеродной плоскости формируются гидроксильные, карбоксильные и эпоксидные группы (рис. 1). Вследствие такого уникального строения ОГ, представляющего собой “частицу-арлекин”, он проявляет свойства слабого ПАВ, способного к стабилизации эмульсий Пикеринга [36] и формированию адсорбционных слоев на межфазной границе масло/вода [37–41].

Ранее нами было показано, что монослои ОГ, перенесенные на твердые подложки с межфазной границы масло/вода, могут быть использованы в качестве темплата для последней сборки ряда ПОВМОК на основе порфиринов [40, 41]. Закрепление порфиринов на частицах ОГ происходит за счет взаимодействия с кластерами ацетата цинка, предварительно адсорбированными на

монослое ОГ. Эта простая методика позволяет получать протяженные однородные пленки ПОВМОК на основе порфиринов на планарных подложках. В данной работе эта стратегия была адаптирована к синтезу композитов ПОВМОК/ОГ по методу “в один шаг” в эмульсиях Пикеринга, стабилизированных ОГ. Частицы ОГ были использованы в качестве инициаторов роста ПОВМОК и их стабилизации в порах формирующейся затем трехмерной губчатой структуры. Два различных композита ПОВМОК/ОГ на основе ацетата цинка в качестве металлосодержащего кластера и мезо-тетра(4-пиридил)порфирината цинка (ZnTPyP) или мезо-ди(4-пиридил)-ди(4-карбоксифенил)порфирината цинка (ZnDPyDCPP) в качестве линкера (рис. 1), были получены в смешанных системах состава хлороформ/вода и гексан/диметилсульфоксид соответственно.

Линкер ZnTPyP является одним из наиболее хорошо изученных и широко используемых для синтеза супрамолекулярных структур на основе порфиринатов металлов [42–44]. Этот порфириновый комплекс может собираться в ПОВМОК

путем формирования прочных пространственно направленных связей Zn—N с кластерами ацетата цинка в качестве вторичных строительных блоков [45–48]. Карбоксифенил-замещенные порфирины также являются широко используемыми органическими соединениями для получения целого ряда МОК и ПОВМОК, собираемых с помощью ионных взаимодействий между Zn^{2+} и карбоксильными группами органических линкеров [12, 40, 41, 49, 50]. В данной работе в качестве строительного блока координационного полимера использован бифункциональный комплекс порфирина ZnDPyDCPP. Это сравнительно новый линкер, который практически не использовался для синтеза координационных полимеров [41, 51–53]. Различие в молекулярной структуре двух линкеров, ZnTPyP и ZnDPyDCPP, может быть полезным для изучения влияния строения линкера на структуру и свойства композитов ПОВМОК/ОГ. Зависимость устойчивости и морфологии эмульсий Пикеринга и строения полученных на их основе композитов от состава эмульсий была изучена с помощью комбинации методов, включающих рентгеновскую дифракцию, низкотемпературную адсорбцию азота, оптическую, флуоресцентную и растровую электронную микроскопию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). СЭМ-изображения были получены с использованием рабочей станции Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 1 и 5 кВ с использованием детектора вторичных электронов. Для различения объектов разного химического состава использовался детектор обратно рассеянных электронов. Изображения во вторичных и обратно рассеянных электронах были получены для одних и тех же точек, чтобы разделить топографический и композиционный контрасты.

Рентгеновская порошковая дифракция. Дифрактограммы были измерены с использованием дифрактометра Empyrean (PANalytical), оборудованного 1-D позиционно-чувствительным детектором X'Celerator для порошков, нанесенных на держатели с нулевым фоном кремния. Использовалось Ni-фильтрованное CuK_{α} -излучение. Калибровка угловой шкалы в нижней области была подтверждена с использованием свежего порошка бегената серебра (Sigma-Aldrich). Была использована стандартная геометрия Брэгга–Брентано (отражение), позволяющая получать дифракцию вне плоскости.

Низкотемпературная адсорбция азота. Величины удельной поверхности полученных гибридных материалов определяли методом БЭТ из дан-

ных по низкотемпературной адсорбции азота, полученных с использованием анализатора АТХ-06 (КАТАКОН, Россия). Измерения проводили при пяти различных значениях парциального давления в интервале 0.05–0.25.

Оптическая микроскопия. Изображения капель эмульсии и порошкообразных материалов были получены с помощью микроскопа Lomo Mikmed-2, оснащенного камерой Olympus XC50, при 20-кратном увеличении. Флуоресцентные изображения получали при возбуждении ртутной лампой DRS100, оснащенной полосовым фильтром возбуждения 520–560 нм и фильтром эмиссии 500–700 нм.

Материалы

Растворители и реагенты. Использованный в работе хлороформ марки “х. ч.” предварительно сушили над $CaCl_2$, затем перегоняли над CaH_2 . Пиррол очищали над оксидом алюминия перед использованием. Остальные реагенты и растворители: диметилсульфоксид (ДМСО, $\geq 98\%$), N,N-диметилформамид (ДМФА $\geq 98\%$), $NaHCO_3$ ($>99.5\%$), этанол ($>99\%$), метанол ($>99\%$), трифторуксусную кислоту ($\geq 98\%$) производства Sigma-Aldrich, — использовали без дополнительной очистки. ZnTPyP и ZnDPyDCPP были синтезированы согласно ранее описанным методикам [41]. Гидрозоли ОГ синтезировали из расслоенного углерода модифицированным методом Хаммерса [35].

Синтез материалов на основе ZnTPyP. Гидрозоль ОГ (концентрации 1.5 мас. % с латеральным размером листов 5 мкм или концентрации 0.5 мас. % с размером 0.5 мкм) и дигидрат ацетата цинка (110 мг) смешали с 5 мл водно-этанольного раствора, содержащего 5 мас. % спирта. ZnTPyP растворяли в хлороформе. Концентрацию подбирали по массовому соотношению порфирина и ОГ (от 1 : 1 до 1 : 10). Оба полученных раствора смешивали в закрытых флаконах, интенсивно встряхивали и обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин. Затем добавляли 0.5 мл этанола и флакон снова встряхивали, обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин и помещали в печь на 48 ч при $70^\circ C$. Полученный порошок фильтровали, несколько раз промывали водой и метанолом и сушили в течение ночи под вакуумом. После сушки собирали черный или темно-фиолетовый порошок.

Синтез золя ОГ в ДМСО. 50 мл 1.5%-ого гидрозоля ОГ (размер листов 5 мкм) выпаривали в ротторном испарителе и сушили сначала в печи при $70^\circ C$ в течение 24 ч, а затем 48 ч под вакуумом. 700 мг полученного сухого порошка добавляли к 47 мл ДМСО и дополнительно обрабатывали ульт-

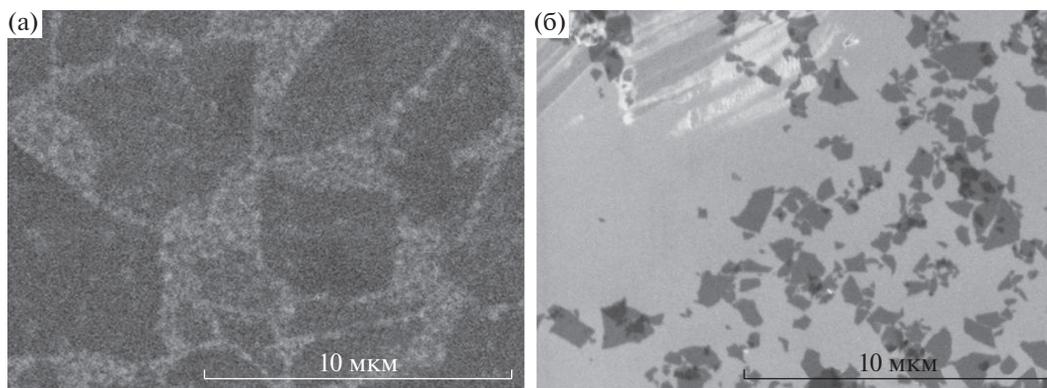


Рис. 2. СЭМ-изображения листов ОГ размером 5 (а) и 0.5 мкм (б), осажденных из их гидрозолей на подложки из диоксида кремния.

тразвуком в течение 1 ч до образования гомогенного органозоля с концентрацией 1.5 мас. %.

Синтез материалов на основе ZnDPyDCPP. 1.5 мас. % золь ОГ в ДМСО и дигидрат ацетата цинка (II) (110 мг) смешивали с определенным объемом ДМСО. ZnDPyDCPP растворяли в ДМСО (концентрацию раствора задавали так, чтобы обеспечить соотношение порфирина/ОГ, равное 1 : 1 или 1 : 10). Полученные растворы смешивали в запечатанном флаконе и обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин. Затем во флакон добавляли 10 мл *n*-гексана, смесь встряхивали до образования эмульсии и помещали в печь на 48 ч при 70°C. Полученный порошок фильтровали, несколько раз промывали водой и метанолом и сушили в течение ночи под вакуумом. Собирали черный или темно-фиолетовый порошок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходных эмульсий Пикеринга на основе ZnTPyP использовались смешанные системы на основе хлороформа, воды и этанола, стабилизированные ОГ со средним размером листов 0.5 или 5 мкм, демонстрирующие сравнительно высокую устойчивость в течение нескольких дней. СЭМ-изображения частиц ОГ в исходных гидрозолях, использованных для приготовления эмульсий, приведены на рис. 2.

Предварительное добавление Zn(OAc)₂ в концентрации до 0.5 М в гидрозоль ОГ не оказывает существенного влияния на устойчивость приготовленных эмульсий.

Для формирования эмульсий с ZnDPyDCPP, плохо растворимым в хлороформе, была подобрана другая комбинация несмешивающихся растворителей. Растворимость всех компонентов была достигнута при использовании золя ОГ в ДМСО в качестве полярной фазы и *n*-гексана в качестве неполярной. Гибридные материалы ПОВМОК/ОГ, содержащие ZnDPyDCPP, были

синтезированы по той же методике, что и материалы на основе ZnTPyP.

Три наиболее важных параметра, которые могут влиять на устойчивость эмульсий Пикеринга такого состава и на свойства образующихся из них твердых материалов после выпаривания растворителей, — это соотношение компонентов, их относительные концентрации и размер частиц ОГ. Изучение влияния этих параметров на свойства конечных твердых композитов ПОВМОК/ОГ позволяет оптимизировать процедуру их синтеза.

На рис. 3 приведены микрофотографии эмульсий, стабилизированных ОГ с размером частиц 5 мкм, при варьируемом соотношении концентраций ОГ/ZnTPyP и постоянной концентрации Zn(OAc)₂. Средний размер капель исходной эмульсии составлял 45 мкм. Этот параметр постепенно увеличивается при добавлении порфирина вплоть до концентрации 8×10^{-3} М, при которой происходит фазовое расслоение эмульсии. Разделение компонентов может быть следствием конкурентной адсорбции ОГ и порфирина на границе фаз масло/вода [54, 55]. Разрушение межфазных адсорбционных слоев за счет агрегации ОГ при формировании гибридной структуры может также привести к потере устойчивости эмульсионной системы. Образование гибридной структуры ПОВМОК/ОГ проявляется в характерном увеличении толщины стабилизирующего слоя и потемнении контуров капель масляной фазы на оптических микрофотографиях (рис. 3а–3г).

Пурпурная окраска сухих порошков, полученных из сформированных эмульсий методом вакуумной сушки, а также их флуоресценция в красной области спектра, характерная для порфиринов [56], усиливаются с увеличением концентрации ZnTPyP в масляной фазе (рис. 3). Это усиление свидетельствует как об эффективной интеграции молекул ZnTPyP с неорганической матрицей, так и о со-

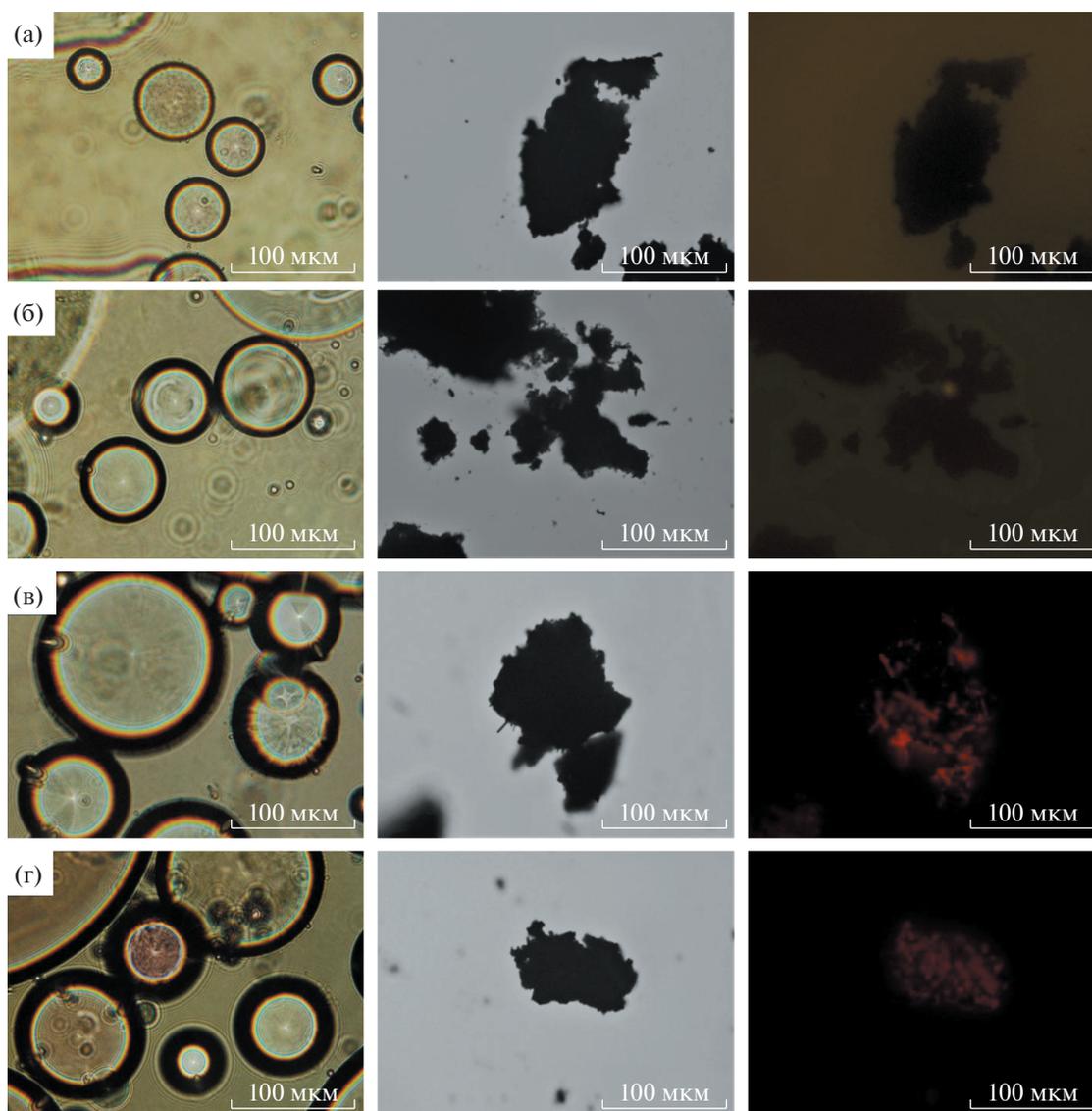


Рис. 3. Оптические микрофотографии эмульсий Пикеринга, стабилизированных ОГ (колонка слева), и полученных на их основе порошков (в центре) при концентрации ZnTPyP, равной 0 (а), 5.9×10^{-4} (б), 2.9×10^{-3} (в) и 5.2×10^{-3} М (г). В правой колонке приведены изображения соответствующих гибридов, полученные во флуоресцентном микроскопе. Концентрация Zn(OAc)₂ – 0.05 М, средний размер наноллистов ОГ – 5 мкм.

хранении их оптических свойств в полученных гибридных материалах.

Для эмульсий Пикеринга на основе смеси растворителей гексан/ДМСО, содержащих бифункциональный линкер, была выявлена тенденция, обратная наблюдаемой для системы с ZnTPyP (рис. 4). Введение ZnDPyDCPP даже в малых концентрациях приводит к практически мгновенному увеличению объема эмульсионной фазы и росту устойчивости эмульсии. Это наглядно свидетельствует о способности этого бифункционального порфирина эффективно взаимодействовать с листами ОГ, покрытыми адсорбированными металлокластерами, за счет наличия

карбоксильных групп. Сухие порошки, содержащие ZnDPyDCPP, так же, как и материалы с ZnTPyP, обладают фиолетовой окраской и сильной характеристической эмиссией, что указывает на включение этого порфирина в матрицу ОГ.

Полученные сухие порошки характеризуются губчатой морфологией, образованной складками листов ОГ, на которых можно различить адсорбированные микрорекристаллиты в случае систем с высокими значениями концентрации ZnTPyP в исходной эмульсии. В качестве примера на рис. 5а приведено СЭМ-изображение порошка, синтезированного с использованием 5.2×10^{-3} М ZnTPyP. Исследование поверхности порошков с

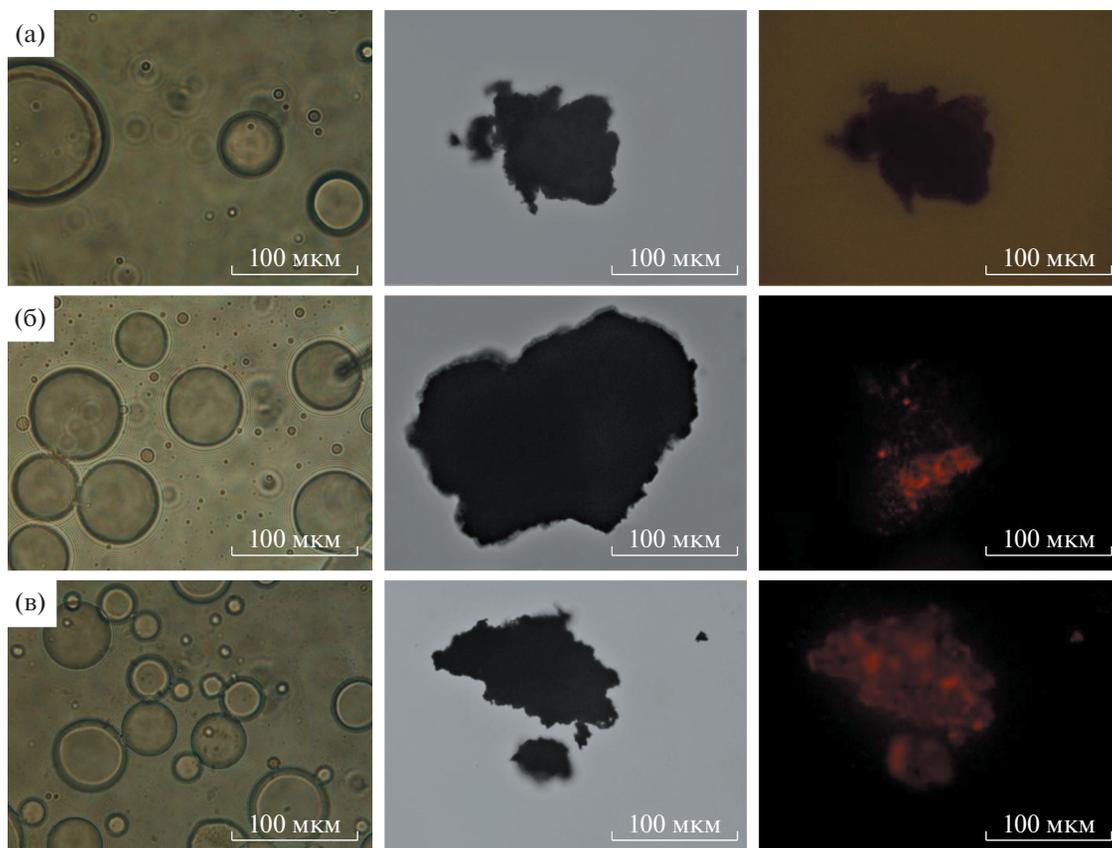


Рис. 4. Оптические микрофотографии эмульсий Пикеринга, стабилизированных ОГ (колонка слева), и полученных на их основе порошков (в центре) при концентрации ZnDPyDCPP, равной 0 (а), 6.5×10^{-4} (б) и 3.4×10^{-3} М (в). В правой колонке приведены изображения соответствующих гибридов, полученные во флуоресцентном микроскопе. Концентрация Zn(OAc)₂ – 0.05 М, средний размер листов ОГ – 5 мкм.

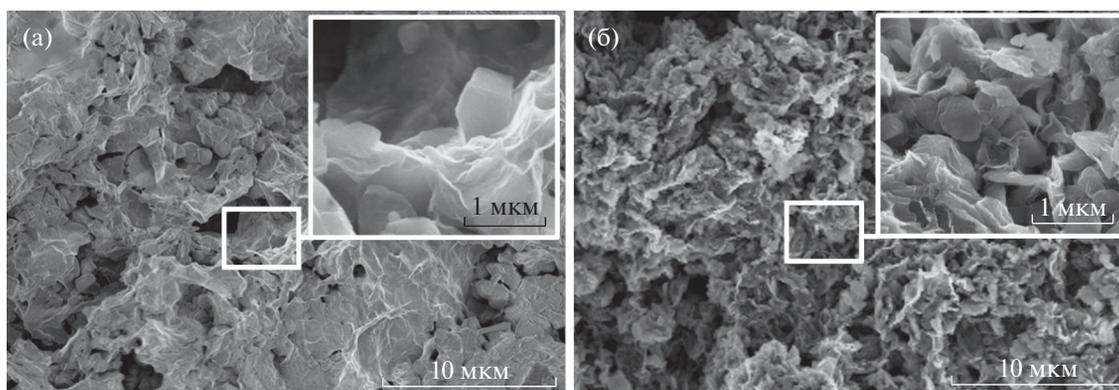


Рис. 5. СЭМ-изображения гибридных материалов POVMOK/ОГ с линкерами ZnTPyP (а) и ZnDPyDCPP (б). Концентрация Zn(OAc)₂ – 0.05 М, размер листов ОГ – 5 мкм.

помощью СЭМ в режиме обратного рассеяния электронов показало, что кристаллиты образуются из органического материала, тогда как адсорбированная соль металла присутствует, в том числе, и на свободных от кристаллитов фрагментах ОГ (рис. 6а).

Атомное отношение Zn/C, определенное с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), оказалось меньше, чем для свободных от кристаллитов листов ОГ, что подтверждает образование POVMOK на поверхности ОГ (табл. 1).

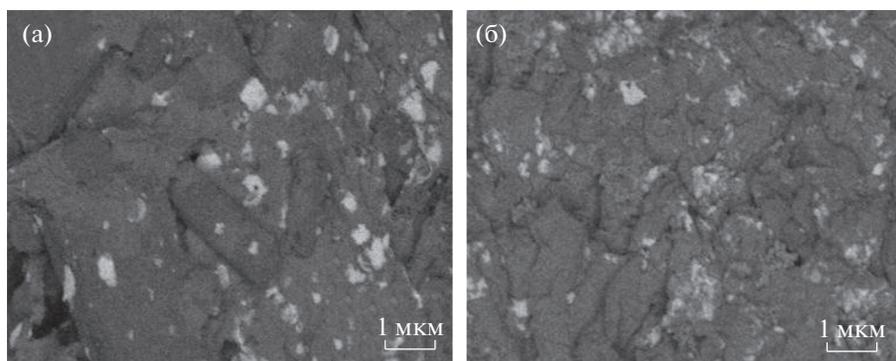


Рис. 6. СЭМ-изображения порошков ZnTPyP/Zn(OAc)₂/ОГ (а) и ZnDPyDCPP/Zn(OAc)₂/ОГ (б), полученные в обратно рассеянных электронах.

Порошки, полученные из эмульсий, содержащих ZnDPyDCPP, также представляют собой углеродные губки, однако морфология кристаллитов отличается от наблюдаемой в системах на основе ZnTPyP. В порошках с высокой концентрацией ZnDPyDCPP поверхность ОГ покрыта множественными пластинчатыми кристаллами, сходными по морфологии с формирующимися при эпитаксиальном росте ПОВМОК [40, 41, 57]. Средний размер кристаллитов составляет <1 мкм (рис. 5б), что значительно меньше, чем размер кристаллитов в порошке с ZnTPyP (рис. 5а). Результаты исследования поверхности с помощью СЭМ в режиме обратного рассеяния электронов в сочетании с ЭДРС подтвердили образование кристаллитов из органического материала на поверхности листов ОГ, покрытых равномерно распределенной солью металла (рис. 6б, табл. 2).

Для изучения взаимосвязи между соотношением компонентов и структурой полученных порошков была использована порошковая рентгеновская дифракция. Дифракционная картина для контрольного образца порошка, не содержащего порфирина, соответствует дифракции на чистом ОГ [58]. Изменение дифракции на порошках гибридных материалов ПОВМОК/ОГ при росте концентрации ZnTPyP в эмульсиях свидетельствует о значительном увеличении степени кристалличности материалов (рис. 7а, кривые 1–3). Важной особенностью этой закономерности является отсутствие дифракции, характерной для ацетата цинка (рис. 7а, кривая 6) или для чистого порфирина (рис. 7а, кривая 5). Это позволяет

предположить, что они либо полностью расходуются на образование материала, либо их избыток удаляется при промывке.

Дифракция, наблюдаемая для гибридных систем, обусловлена структурой органических кристаллитов, интегрированных с матрицей ОГ (см. рис. 7). Дифрактограммы 1 и 2 на рис. 7а соответствуют триклинной ячейке со следующими параметрами: $a = 7.34 \text{ \AA}$, $b = 10.68 \text{ \AA}$, $c = 9.02 \text{ \AA}$, $\alpha = 106.39^\circ$, $\beta = 89.47^\circ$, $\gamma = 100.15^\circ$. Для сравнения приведены дифрактограммы эпитаксиальной ПОВМОК состава ZnTPyP/Zn(OAc)₂ на пленке ОГ и аналогичных МОК, полученных в смешанном растворе хлороформ/этанол/метанол в сольватермальных условиях (рис. 7в) [41]. Видно, что структура ПОВМОК, образующаяся в эмульсиях Пикеринга, отличается от известных объемных и пленочных структур аналогичного состава. Это различие связано с полиморфизмом порфириновых МОК, обусловленным известной чувствительностью этих структур к условиям синтеза [10].

Дифракционные картины для полученных гибридов ПОВМОК/ОГ на основе ZnDPyDCPP содержат пики, отвечающие формированию кристаллической структуры в полифазной системе. По этой причине полученные данные (рис. 7б) трудно надежно отнести к определенному типу кристаллографической ячейки. Полифазные кристаллические структуры ранее были обнаружены для МОК, а также ПОВМОК, собранных из ZnDPyDCPP и Zn(OAc)₂ (рис. 7г) [41]. Этот полиморфизм возникает из-за вариаций возможных координационных мотивов с участием различных

Таблица 1. Элементный состав порошка ZnTPyP/Zn(OAc)₂/ОГ, полученного методом эмульсионного синтеза, по данным ЭДРС

Содержание, ат. %	C	O	Zn
Максимальное	95.94	20.07	2.27
Минимальное	77.93	2.50	1.39

Таблица 2. Элементный состав порошка ZnDPyDCPP/Zn(OAc)₂/ОГ, полученного методом эмульсионного синтеза, по данным ЭДРС

Содержание, ат. %	C	O	S	Zn
Максимальное	70.27	27.91	8.23	12.52
Минимальное	65.45	7.81	1.97	2.31

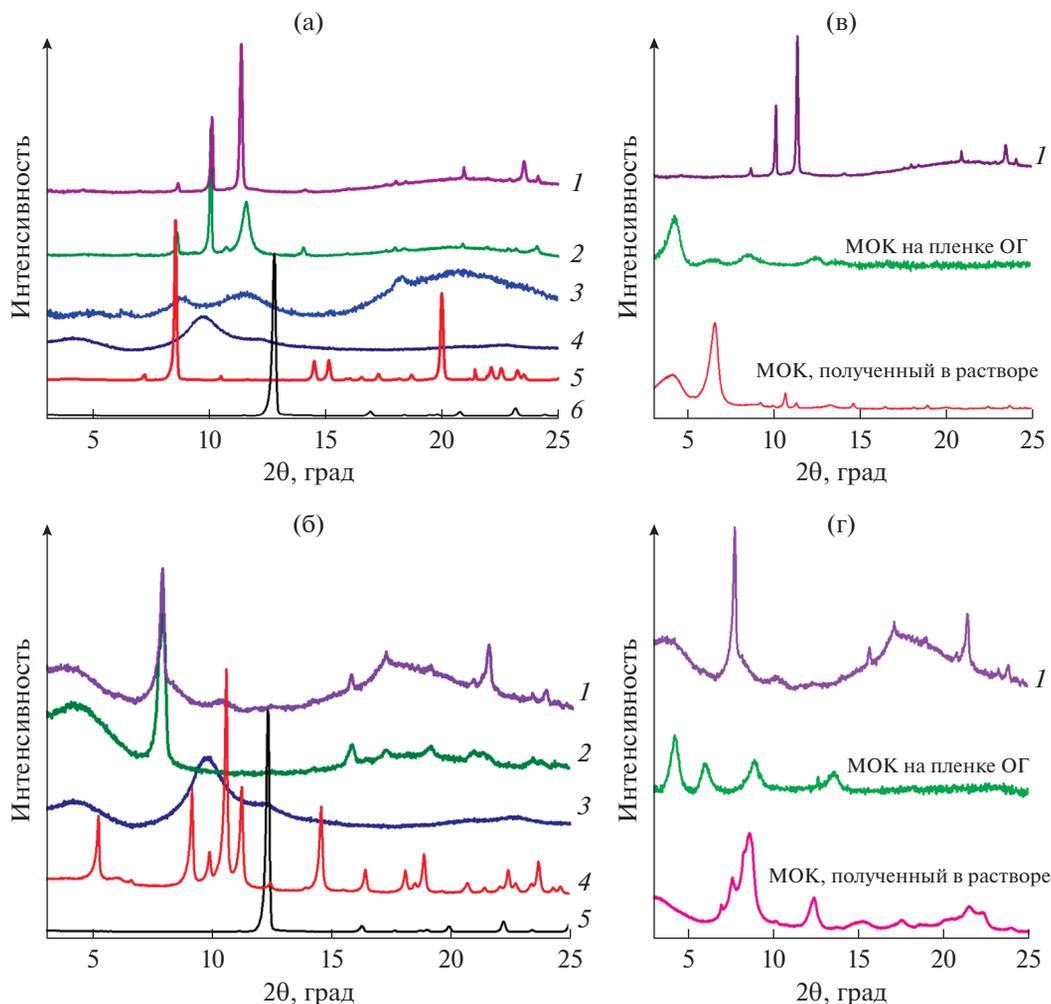


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы порошков ПОВМОК/ОГ, полученных в эмульсиях Пикеринга при различной концентрации порфириновых линкеров. (а, в) Системы на основе ZnTPyP с концентрацией линкера 5.2×10^{-3} (1), 2.9×10^{-3} (2), 5.9×10^{-4} (3) и 0 М (4). (б, г) Системы на основе ZnDPyDCPP с концентрацией линкера 3.4×10^{-3} (1), 6.5×10^{-4} (2) и 0 М (3). Также представлены дифрактограммы МОК, синтезированных с использованием тех же линкеров методом эпитаксиального роста на пленке ОГ и в сольвотермальных условиях в растворе (в, г). Концентрация $Zn(OAc)_2$ – 0.05 М, средний размер частиц ОГ около 5 мкм для обеих систем. Для сравнения приведены рентгенограммы индивидуальных соединений: ZnTPyP (5 на рис. 7а), ZnDPyDCPP (4 на рис. 7б) и $Zn(OAc)_2$ (6 на рис. 7а, 5 на рис. 7б).

типов связей между карбоксильными и пиридильными группами и металлосодержащими кластерами.

Результаты измерений низкотемпературной адсорбции азота согласуются с рентгеновскими данными. Рассчитанная по методу БЭТ удельная поверхность гибридных порошков увеличивается с концентрацией обоих порфириновых линкеров (см. рис. 8). При этом удельная поверхность гибридов ПОВМОК/ОГ на два порядка больше, чем контрольного сухого порошка ОГ. Такое увеличение удельной поверхности свидетельствует об образовании кластеров ПОВМОК с высокой пористостью. Средний диаметр пор для порошка на основе ZnTPyP, определенный из изотерм ад-

сорбции азота, составил 1.5 нм. Зависимость удельной поверхности от соотношения порфирин/ОГ в порошках на основе бифункционального линкера аналогична наблюдаемой для порошков на основе ZnTPyP (рис. 8б, кривые 1 и 3). Увеличение относительного количества порфина в материале приводит к улучшению его сорбционных свойств. В то же время гибриды на основе ZnDPyDCPP продемонстрировали более высокую сорбционную способность, чем на основе ZnTPyP (рис. 8а). Это различие, скорее всего, является следствием разной упаковки этих ПОВМОК. По данным рентгеновской дифракции бифункциональный линкер участвует в самосборке структуры с большим количеством до-

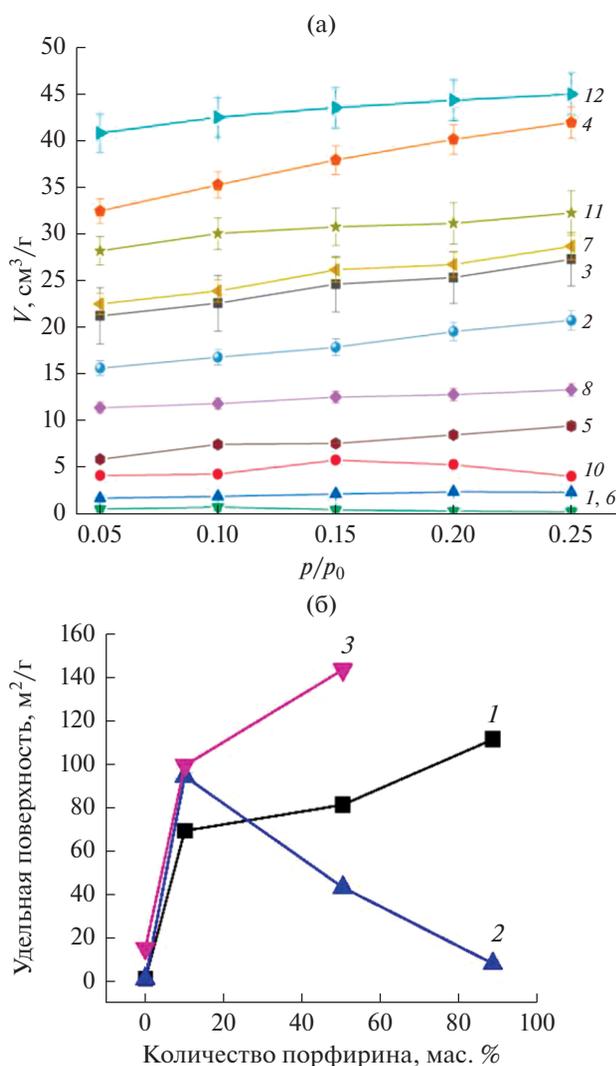


Рис. 8. (а) Изотермы адсорбции азота на различных гибридных материалах ПОВМОК/ОГ. (1–4) Гибриды ZnTPyP/GO на основе 0.05 М Zn(OAc)₂ и 5-мкм ГО с концентрацией порфирина 0 (1), 5.9×10^{-4} (2), 2.9×10^{-3} (3) и 5.2×10^{-3} М (4). (5) Гибрид ZnTPyP/GO на основе 0.5 М Zn(OAc)₂ и 5-мкм ГО с 5.2×10^{-3} М порфирина. (6–9) Гибриды ZnTPyP/GO на основе 0.05 М Zn(OAc)₂ и 0.5-мкм ГО с концентрацией порфирина 0 (6), 5.9×10^{-4} (7), 2.9×10^{-3} (8) и 5.2×10^{-3} М (9). (10–12) Гибриды ZnDPyDCPP/GO на основе 0.05 М Zn(OAc)₂ и 5-мкм ГО с концентрацией порфирина 0 (10), 6.5×10^{-4} (11) и 3.5×10^{-3} М (12). (б) Зависимости удельной поверхности порошков ПОВМОК/ОГ от содержания в них ZnTPyP при размере частиц ОГ 5 (1) и 0.5 мкм (2). Кривая 3 получена для системы на основе ZnDPyDCPP с частицами ОГ размером 5 мкм. Концентрация Zn(OAc)₂ составляла 0.05 М для всех исследованных материалов.

ступных металлических центров, в то время как структура с линкером ZnTPyP обладает более плотной упаковкой за счет образования координационных связей с Zn-центрами соседних молекул этого порфирина, а также с кластерами ацетата цинка [53].

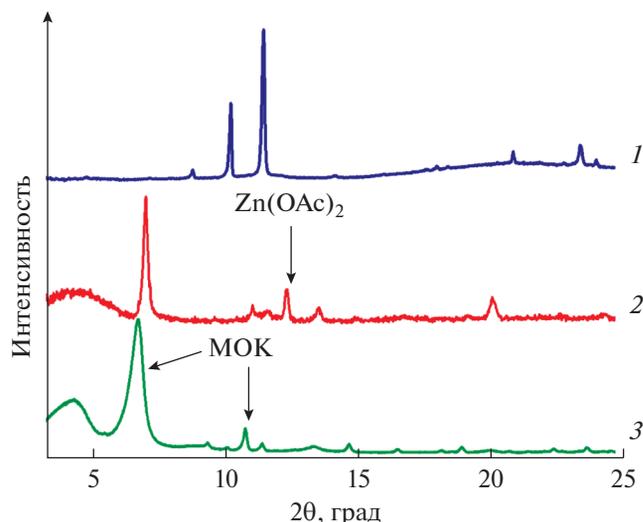


Рис. 9. Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных из эмульсий Пикеринга на основе ZnTPyP и ОГ с концентрацией Zn(OAc)₂ 0.05 (1) и 0.5 М (2). Для сравнения приведена дифрактограмма для МОК состава ZnTPyP/Zn(OAc)₂, синтезированного сольвотермальным методом (3) [41]. Средний размер частиц ОГ – 5 мкм.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что предлагаемый метод интеграции ГО и ПОВМОК на основе порфирина в стабилизированных ОГ эмульсиях Пикеринга может быть применен как к различным линкерам, так и к разным комбинациям растворителей.

Поскольку простое смешивание водного раствора Zn(OAc)₂ и раствора линкера в хлороформе в отсутствие ОГ приводит к формированию не кристаллов МОК, а смеси отдельных фаз кристаллической соли металла и аморфного порфирина, то на основании полученных данных можно предположить, что образование ПОВМОК инициировано межфазным адсорбционным слоем ОГ. Таким образом, ОГ необходим для организации компонентов ПОВМОК в кристаллиты в условиях эмульсионного синтеза.

Помимо концентрации линкера еще одним важным параметром при получении гибридов ПОВМОК/ОГ является концентрация соли металла. В отличие от сольвотермального синтеза, в условиях которого избыток соли металла способствует образованию МОК на основе порфирина [59], увеличение концентрации Zn(OAc)₂ на порядок приводит к обратному эффекту при синтезе в эмульсиях Пикеринга.

На дифракционной картине для гибрида ПОВМОК/ОГ на основе ZnTPyP, полученного в эмульсии с 0.5 М Zn(OAc)₂, видна комбинация дифракционных пиков, характерных для ацетата цинка и кристаллов МОК (рис. 9). Удельная поверхность таких гибридных материалов не превы-

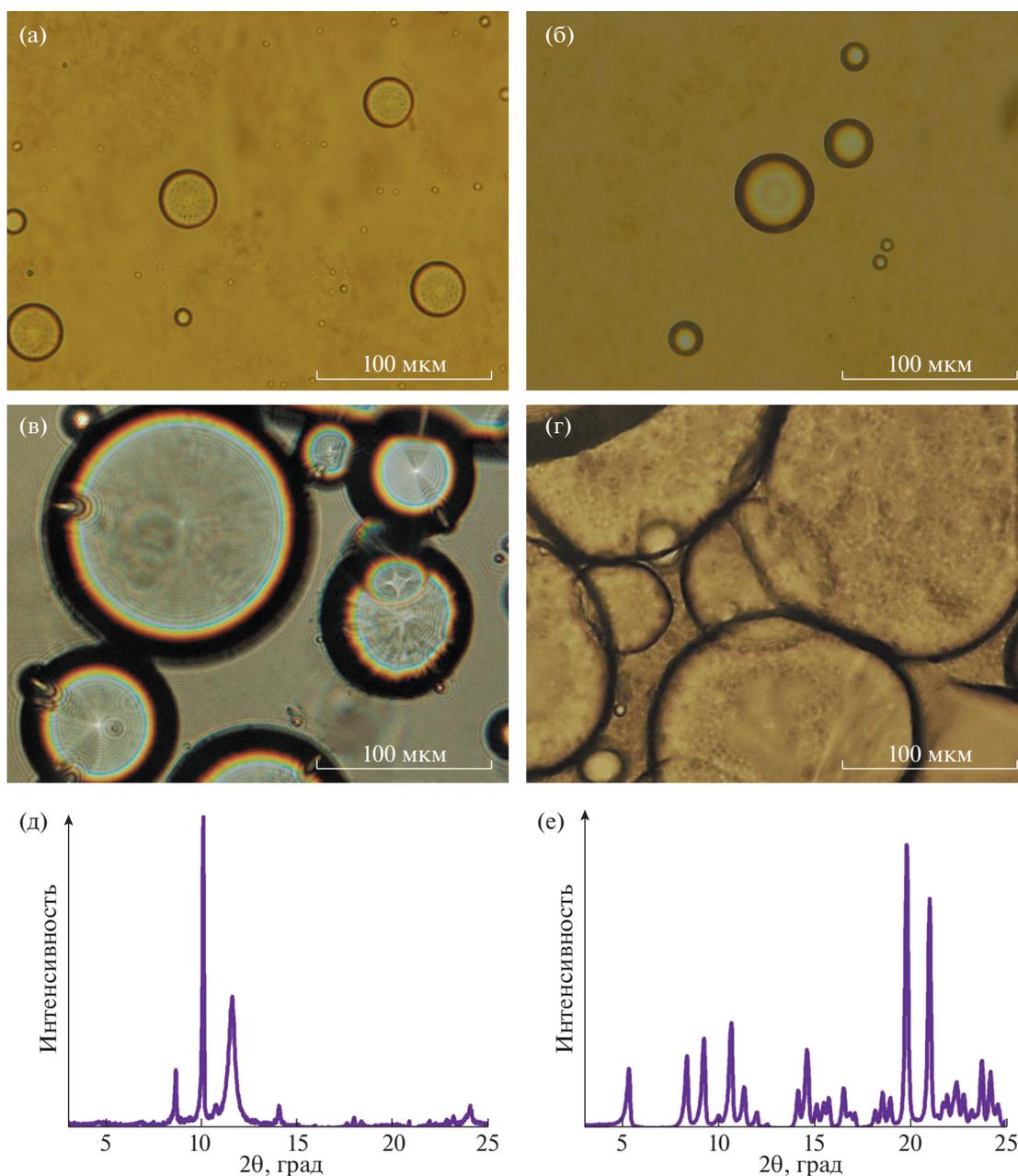


Рис. 10. Оптические микрофотографии эмульсий Пикеринга с размером частиц ОГ 5 (а, в) и 0.5 мкм (б, г); концентрация ZnTPyP: 0 (а, б) и 2.9×10^{-3} М (в, г). Дифрактограммы порошков ПОВМОК/ОГ, полученных из эмульсий с концентрацией ZnTPyP 2.9×10^{-3} М и размером частиц ОГ 5 (д) и 0.5 мкм (е). Концентрация $Zn(OAc)_2$ – 0.05 М.

шает $40 \text{ м}^2/\text{г}$, что значительно меньше, чем у порошков гибридов, синтезированных в менее концентрированном растворе $Zn(OAc)_2$. Это уменьшение обусловлено меньшим количеством пористой фракции ПОВМОК, образующейся при высокой концентрации соли металла. Избыток $Zn(OAc)_2$, по-видимому, пассивирует поверхность листов ОГ за счет его конкурентной кристаллизации на поверхности, препятствуя тем самым образованию ПОВМОК. Зарождение и рост кристаллов

МОК происходит преимущественно в растворе, а не на поверхности ОГ-матрицы. Определенное количество таких кристаллов может осаждаться на ОГ на стадии приготовления сухих порошков, в результате чего вместо интегрированной гибридной структуры ПОВМОК/ОГ образуется простая смесь МОК и ОГ.

Наконец, третьим параметром, который может влиять на сборку гибридного материала, является размер наноллистов ОГ, выступающих в ка-

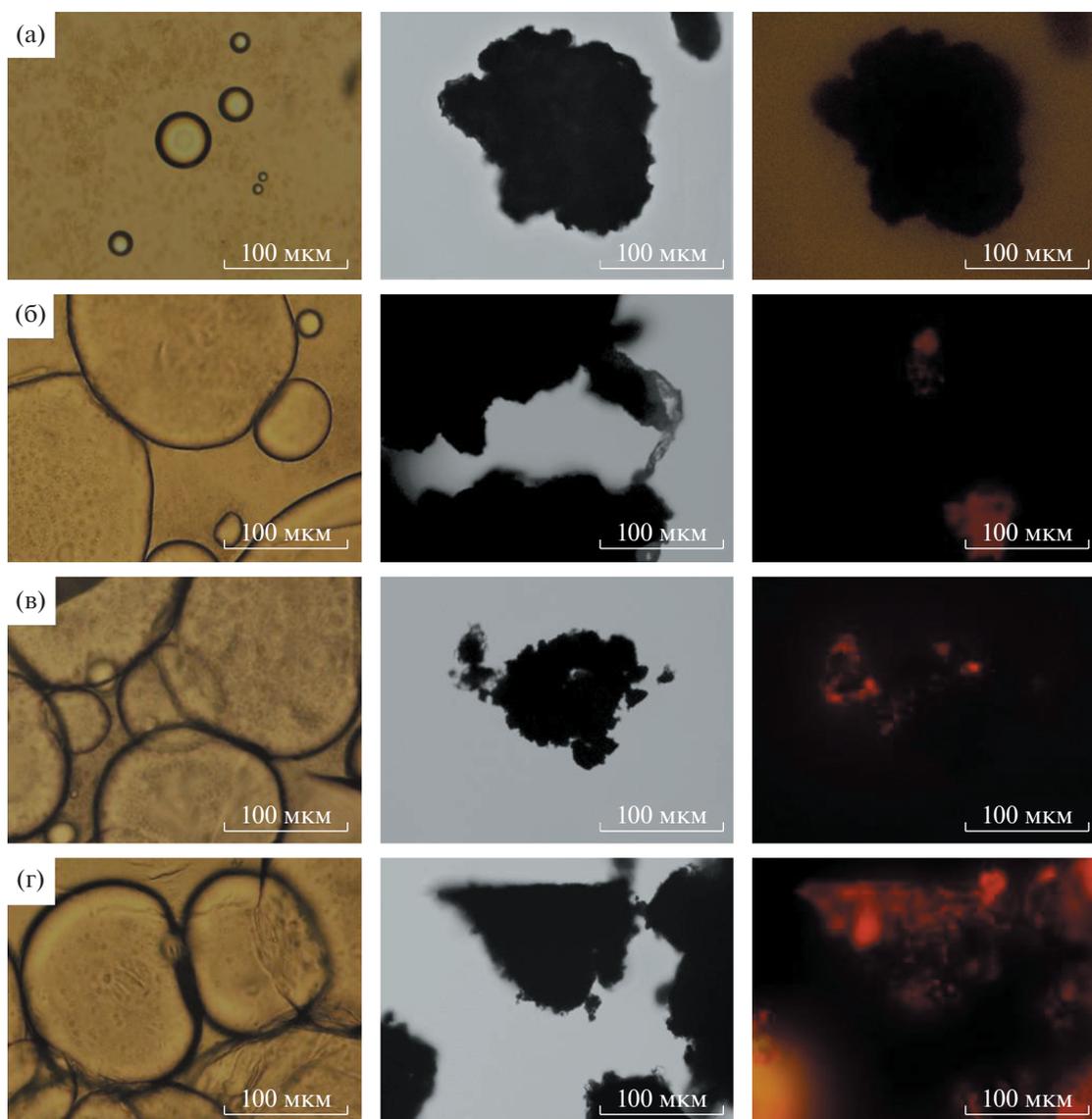


Рис. 11. Оптические микрофотографии эмульсий Пикеринга, стабилизированных ОГ (слева), и полученных из них порошков (в центре) при концентрации ZnTPyP 0 (а), 5.9×10^{-4} (б), 2.9×10^{-3} (в) и 5.2×10^{-3} М (г). В правом столбце приведены изображения соответствующих гибридов, полученные во флуоресцентном микроскопе. Концентрация Zn(OAc)₂ – 0.05 М, средний размер листов ОГ – 0.5 мкм.

честве твердых матриц при формировании ПОВМОК.

Известно, что частицы ОГ субмикронных размеров стабилизируют эмульсии Пикеринга, однако структура и устойчивость таких эмульсий зависят от сочетания образующих их растворителей [60]. В нашей работе средний размер капель эмульсий Пикеринга, образовавшихся из смеси хлороформ/вода/этанол и стабилизированных частицами ОГ размером 0.5 мкм в присутствии 2.9×10^{-3} М ZnTPyP, достигает 150–200 мкм, что заметно больше, чем в случае аналогичных эмульсий с 5-микронным ОГ (рис. 10в, 10г). Это различие может быть обусловлено лучшей рас-

творимостью мелких частиц ОГ в смеси вода/этанол благодаря более высокой степени их окисления. Подчеркнем, что эмульсии, приготовленные с использованием 0.5-мкм частиц ОГ, оказались значительно менее устойчивыми эмульсиями, содержащими частицы ОГ со средним размером 5 мкм, независимо от концентрации ZnTPyP (рис. 11). Эта неустойчивость приводит к самопроизвольному фазовому разделению компонентов даже при низкой концентрации ZnTPyP.

Дифрактограммы ПОВМОК/ОГ, полученных с 0.5-мкм частицами ОГ, представляют собой сочетание дифракционных пиков кристаллических порфирина и соли цинка и ПОВМОК (рис. 10е).

Вследствие фазового разделения сорбционные свойства этих материалов (рис. 8б, кривая 2) демонстрируют тенденцию, противоположную наблюдаемой для гибридов ПОВМОК/ОГ с крупными частицами ОГ: их удельная поверхность уменьшается с увеличением содержания ZnTPyP. Полученные результаты свидетельствуют о том, что небольшие листы ОГ не могут инициировать равномерный рост порфириновой ПОВМОК, скорее всего, из-за сравнительно большого количества дефектов в углеродном каркасе. По этой причине для синтеза интегрированных гибридных ПОВМОК-структур в эмульсиях Пикеринга предпочтительны золи ОГ с крупными частицами.

ВЫВОДЫ

В работе предложен новый метод синтеза функциональных гибридных материалов на основе металлоорганических каркасов порфиринов цинка и оксида графена в эмульсиях Пикеринга. Окисленная форма двумерного углерода обеспечивает стабилизацию зародышей и рост кристаллитов ПОВМОК. Ацетат цинка выступает в качестве адгезионного слоя, обеспечивающего сцепление ПОВМОК с частицами ОГ. Такая стратегия позволяет использовать порфирины различного строения и избегать трудоемкой синтетической модификации ОГ. Выход эмульсионного синтеза зависит от соотношения компонентов и их концентрации и, в особенности, от размера частиц ОГ, определяющего их способность играть роль стабилизатора эмульсии.

Предложенная стратегия синтеза гибридных структур в эмульсиях Пикеринга может быть распространена и на другие типы двумерных материалов в сочетании с органическими линкерами сложного строения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.Е. Баранчикову (ИОНХ РАН) за любезную помощь в исследованиях с помощью СЭМ, а также Х.Э. Ерову (ИОНХ РАН) за помощь в исследованиях сорбции азота по БЭТ. Анализы проводили на оборудовании ЦКП ИФХЭ РАН и ЦКП ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Финансовая поддержка предоставлена Российским научным фондом (грант № 20-13-00279).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.-I. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. P. 2334.
2. Tranchemontagne D.J., Hunt J.R., Yaghi O.M. // *Tetrahedron.* 2008. V. 64. P. 8553.
3. Reinsch H., Stock N. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 8339.
4. Stock N., Biswas S. // *Chem. Rev.* 2011. V. 112. P. 933.
5. Lustig W.P., Mukherjee S., Rudd N.D., Desai A. V., Li J., Ghosh S.K. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 3242.
6. Candia-Onfray C., Rojas S., Zannoni M.V.B., Salazar R. // *Curr. Opin. Electrochem.* 2021. V. 26. 100669.
7. Goetjen T.A., Liu J., Wu Y., Sui J., Zhang X., Hupp J.T., Farha O.K. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 10409.
8. Drost M., Tu F., Berger L., Preischl C., Zhou W., Gliemann H., Wöll C., Marbach H. // *ACS Nano.* 2018. V. 12. P. 3825.
9. Bai Y., Liu C., Shan Y., Chen T., Zhao Y., Yu C., Pang H. // *Adv. Energy Mater.* 2021. V. 11. 2100346.
10. Gao W.Y., Chrzanowski M., Ma S. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 5841.
11. Liberman I., Shimoni R., Ifraemov R., Rozenberg I., Singh C., Hod I. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 1933.
12. Sokolov M.R., Enakieva Y.Y., Yapryntsev A.D., Shiryayev A.A., Zvyagina A.I., Kalinina M.A. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. 2000681.
13. Dong B.-X., Qian S.-L., Bu F.-Y., Wu Y.-C., Feng L.-G., Teng Y.-L., Liu W.-L., Li Z.-W. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. V. 1. P. 4662.
14. Epp K., Bueken B., Hofmann B.J., Cokoja M., Hemmer K., De Vos D., Fischer R.A. // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 6452.
15. Shultz A.M., Farha O.K., Hupp J.T., Nguyen S.T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 4204.
16. Jiang Z.W., Zou Y.C., Zhao T.T., Zhen S.J., Li Y.F., Huang C.Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 3300.
17. Abrahams B.F., Hoskins B.F., Michail D.M., Robson R. // *Nature.* 1994. V. 369. P. 727.
18. Farha O.K., Hupp J.T. // *Acc. Chem. Res.* 2010. V. 43. P. 1166.
19. Kosal M.E., Chou J.H., Wilson S.R., Suslick K.S. // *Nat. Mater.* 2002. V. 1. P. 118.
20. Fateeva A., Clarisse J., Pilet G., Grenèche J.M., Nouar F., Abeykoon B.K., Guegan F., Goutaudier C., Luneau D., Warren J.E., Rosseinsky M.J., Devic T. // *Cryst. Growth Des.* 2015. V. 15. P. 1819.
21. Fateeva A., Chater P.A., Ireland C.P., Tahir A.A., Khimiyak Y.Z., Wiper P.V., Darwent J.R., Rosseinsky M.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 7440.
22. Lin G., Ding H., Chen R., Peng Z., Wang B., Wang C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 8705.
23. Feng X., Liu L., Honsho Y., Saeki A., Seki S., Irlle S., Dong Y., Nagai A., Jiang D. // *Angew. Chem.* 2012. V. 124. P. 2672.
24. Demel J., Kubát P., Millange F., Marrot J., Císařová I., Lang K. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 2779.
25. Shi R.-H., Zhang Z.-R., Fan H.-L., Zhen T., Shanguan J., Mi J. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 394. P. 394.

26. *Petit C., Badosz T.J.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 6521.
27. *Liu J., Bo X., Li M., Yin D., Guo L.* // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 513. P. 438.
28. *Petit C., Badosz T.J.* // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. P. 2108.
29. *Liu X.W., Sun T.J., Hu J.L., Wang S.D.* // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 3584.
30. *Jahan M., Bao Q., Loh K.P.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 6707.
31. *Jahan M., Bao Q., Yang J.X., Loh K.P.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 14487.
32. *Kumar R., Raut D., Ramamurty U., Rao C.N.R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 7857.
33. *Geng D., Chen Y., Chen Y., Li Y., Li R., Sun X., Ye S., Knights S.* // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 760.
34. *Yang Z., Yao Z., Li G., Fang G., Nie H., Liu Z., Zhou X., Chen X., Huang S.* // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 205.
35. *Hummers W.S., Offeman R.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
36. *Kim J., Cote L.J., Kim F., Yuan W., Shull K., J. Huang J.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 8180.
37. *Jahandideh H., Ganjeh-Anzabi P., Bryant S.L., Trifkovic M.* // Langmuir. 2018. V. 34. P. 12870.
38. *Zhou X., Huang X., Qi X., Wu S., Xue C., Boey F.Y.C., Yan Q., Chen P., Zhang H.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 10842.
39. *Frost R., Jönsson G. E., Chakarov D., Svedhem S., Kase-mo B.* // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 3356.
40. *Zvyagina A.I., Shiryayev A.A., Baranchikov A.E., Chernyshev V. V., Enakieva Y.Y., Raitman O.A., Ezhov A.A., Meshkov I.N., Grishanov D.A., Ivanova O.S., Gorbunova Y.G., Arslanov V. V., Kalinina M.A.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 948.
41. *Meshkov I.N., Zvyagina A.I., Shiryayev A.A., Nickolsky M.S., Baranchikov A.E., Ezhov A.A., Nugmanova A.G., Enakieva Y.Y., Gorbunova Y.G., Arslanov V. V., Kalinina M.A.* // Langmuir. 2018. V. 34. P. 5184.
42. *Guo P., Chen P., Ma W., Liu M.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 20243.
43. *Chen Y., Li A., Huang Z.-H., Wang L.-N., Kang F.* // Nanomaterials. 2016. V. 6. P. 51.
44. *Seidel R.W., Goddard R., Föcker K., Oppel I.M.* // CrystEngComm. 2010. V. 12. P. 387.
45. *Deiters E., Bulach V., Kyritsakas N., Hosseini M.W.* // New J. Chem. 2005. V. 29. P. 1508.
46. *Shi N., Yin G., Wei X., Xu Z.* // Carbon. 2009. V. 47. P. 534.
47. *Tashiro K., Murafuji T., Sumimoto M., Fujitsuka M., Yamazaki S.* // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 13824.
48. *Ermakova E. V., Ezhov A.A., Baranchikov A.E., Gorbunova Y.G., Kalinina M.A., Arslanov V.V.* // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 530. P. 521.
49. *Wang Y.Y., Chen S.M., Haldar R., Wöll C., Gu Z.G., Zhang J.* // Adv. Mater. Interfaces. 2018. V. 5. 1800985.
50. *Seoane B., Castellanos S., Dikhtiarenko A., Kapteijn F., Gascon J.* // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 307. P. 147.
51. *Deng X., Hu J.-Y., Luo J., Liao W.-M., He J.* // Top. Curr. Chem. 2020. V. 378. P. 27.
52. *Wu H., Yang F., Lv X.-L., Wang B., Zhang Y.-Z., Zhao M.-J., Li J.-R.* // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 14525.
53. *Rui X., Zha Q.-Z., Wei T.-T., Xie Y.-S.* // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 48. P. 111.
54. *Huo J., Marcello M., Garai A., Bradshaw D.* // Adv. Mater. 2013. V. 25. P. 2717.
55. *Zhu G., Zhang M., Bu Y., Lu L., Lou X., Zhu L.* // Chem. An Asian J. 2018. V. 13. P. 2891.
56. *Taniguchi M., Lindsey J.S.* // Photochem. Photobiol. 2018. V. 94. P. 290.
57. *Решетникова А.К., Звягина А.И., Енакиева Ю.Ю., Арсланов В.В., Калинина М.А.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 711.
58. *Chen W., Yan L., Bangal P.R.* // Carbon. 2010. V. 48. P. 1146.
59. *Park J., Feng D., Yuan S., Zhou H.-C.C.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 430.
60. *Kim J., Cote L.J., Kim F., Yuan W., Shull K.R., Huang J.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 8180.

УДК 544.72

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АДсорбЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕД НА МЕТАЛЛЫ

© 2021 г. Е. И. Пахомов¹, *

¹Военная академия войсковой противовоздушной обороны Вооруженных Сил Российской Федерации им. Маршала Советского Союза А.М. Василевского, ул. Котовского, 2, Смоленск, 214027 Россия

*e-mail: planeta-registr.com@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.04.2021 г.

После доработки 15.05.2021 г.

Принята к публикации 17.05.2021 г.

В статье предлагается новый способ определения длительной прочности металлов в условиях воздействия сильнодействующих адсорбционно-активных сред. Оригинальность работы, заключается в предложенном способе определения характеристик поверхностного слоя образцов, ослабленного совместным механическим и физико-химическим воздействием агрессивной среды с использованием оптической регистрации момента образования поверхностной трещины и разрушения образца. Описано устройство электронно-оптического стенда, реализующего предложенный способ.

DOI: 10.31857/S0023291221050104

ВВЕДЕНИЕ

Общий научный подход к объяснению эффекта Ребиндера был предложен еще в двадцатых годах прошлого столетия [1], однако современные представления о теории и механизмах его протекания все еще нуждаются в уточнении и развитии [2, 3]. По-прежнему не до конца изучено явление жидкометаллического охрупчивания (ЖМО) металлов, которое является одной из форм проявления эффекта Ребиндера. В частности, остаются невыясненными механизмы избирательного действия жидкометаллических составов (ЖМС) на металлы в широких диапазонах температуры и давления. Нуждаются в детальном исследовании вопросы взаимодействия жидкого и твердого металлов на атомном уровне, а также взаимосвязи процессов адсорбции, диффузии, капиллярного течения жидкого металла, роли дислокаций и напряжений при деформации и разрушении.

Остаются актуальными вопросы прогнозирования главных проявлений ЖМО в металлических конструкциях – пластической деформации и трещинообразования. Их наличие является характерным признаком потери работоспособности металлических изделий, свидетельствующим об опасности внезапного катастрофического разрушения в процессе эксплуатации.

Наличие проблем в области теории повышает значение экспериментальных исследований, которые служат важнейшим источником достовер-

ных знаний об изучаемых явлениях. Развитие экспериментальной физико-химической механики материалов сложилось таким образом, что испытание металлов на длительную прочность стало одним из основных способов исследования явления ЖМО [4–7]. При его использовании рельефно проявляются главные закономерности процесса ЖМО, а получаемые результаты отличаются наибольшей наглядностью и точностью [4].

Появление новых знаний о теории и практике экспериментальных исследований явления ЖМО создало ряд предпосылок для их дальнейшего развития.

1. В настоящее время складывается общий подход к исследованию материалов, подверженных влиянию агрессивных сред, в соответствии с которым твердое тело рассматривается как гетерогенная система, состоящая из двух разнородных материалов [4, 7–9]. Такой подход позволяет сосредоточить внимание на поведении приповерхностных областей твердого тела, непосредственно контактирующих с ЖМС.

2. Установлена ключевая роль атомного механизма в разрушении материала образца на микроуровне [4, 10, 11]. Одним из показателей разрыва межатомных связей при ЖМО является время раскрытия хрупкой трещины. Однако отсутствие количественных данных о кинетике роста трещин, которая контролируется процессами разрыва межатомных связей в вершине, не позволяет

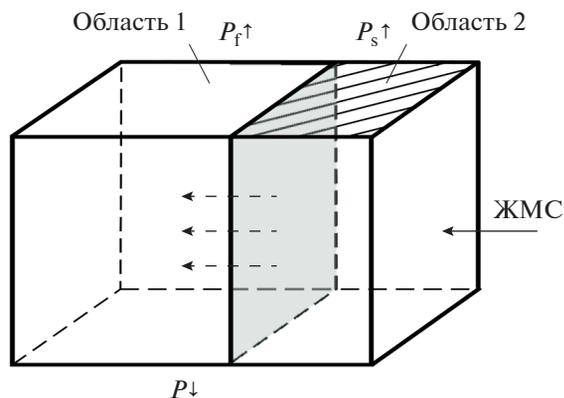


Рис. 1. Схема нагружения образца в условиях воздействия ЖМС: P – полное усилие растяжения, P_f и P_s – усилия в областях, не модифицированных и модифицированных ЖМС соответственно.

предложить корректное теоретическое описание атомного механизма ЖМО.

В целях повышения точности, информативности и достоверности проводимых испытаний целесообразно использовать прямое наблюдение за процессами разрушения с применением оптических, рентгенографических и других бесконтактных методов регистрации.

3. Существует практическая потребность применения дозированного нанесения ЖМС на образцы в малых количествах. Подавляющее большинство существующих способов микромеханических исследований предполагают испытание образцов в условиях полного погружения в ЖМС, что не всегда целесообразно и экономически оправдано. Например, в некоторых случаях разрушение твердых образцов происходит уже на стадии погружения в жидкий металл. Кроме того, многолетний опыт показал, что сопоставление результатов, полученных в воздушной и изучаемой средах, малоэффективно и трудно реализуемо.

4. Анализ накопленных экспериментальных данных свидетельствует о необходимости разработки унифицированных способов испытаний, проводимых по единой типовой схеме, позволяющих выявить и сопоставить влияние различных факторов на прочность металлов: материалов и температуры образцов и ЖМС, механических нагрузок. Например, создание системы исходных данных по уязвимости металлов и сплавов к воздействию ЖМС в различных условиях их эксплуатации может значительно ускорить процесс разработки машин и механизмов уже на этапе предварительного проектирования.

С учетом состояния и перспектив развития экспериментальной физико-химической механики в работе предложен новый способ испытаний металлов на длительную прочность в услови-

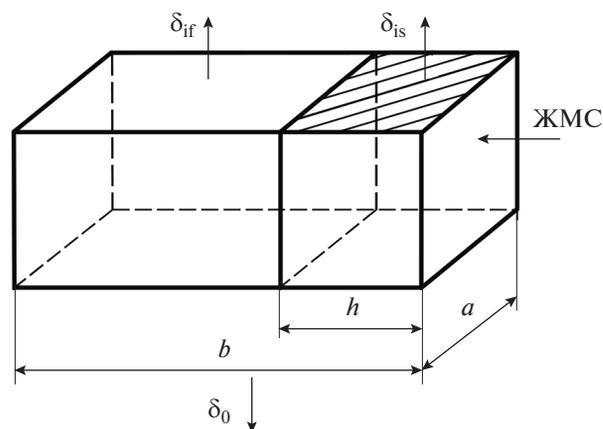


Рис. 2. Схема действия внутренних напряжений: σ_0 – приложенное напряжение, σ_{if} – напряжение в области 1, σ_{is} – напряжение в области 2, h – глубина внедрения ЖМС.

ях воздействия сильнодействующих ЖМС. Цель разработки – повышение точности измерений времени разрушения материалов, достоверности и информативности наблюдений, обеспечение возможности дозированного нанесения ЖМС в малых количествах на испытываемые образцы, а также расширение научных представлений о физикохимии поверхностных явлений, имеющих место при ЖМО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общие подходы к исследованию длительной прочности образцов, имеющих модифицированный поверхностный слой, ранее были рассмотрены в работах [4, 7–9].

Схема нагружения плоского образца при испытании на растяжение показана на рис. 1. ЖМС наносится на правую грань выбранного участка образца. С момента нанесения ЖМС начинается его проникновение вглубь образца, вследствие чего в процесс деформирования вовлекаются материалы областей 1 и 2 (рис. 2). В качестве объектов испытаний рассматривались плоские образцы, близкие по размерам к стандартным. Выбор плоской формы образцов сделан с целью устранения нелинейной зависимости концентрации жидкого металла от глубины его проникновения.

Область 1 не содержит жидкометаллических включений и является упругопластической основой образца. Область 2, модифицированная жидким металлом, является местом протекания сложных физико-химико-механических процессов [10], которые завершаются резким повышением хрупкости и понижением предела прочности материала до предела прочности при хрупком разрушении σ_s . В области 2, представляющей со-

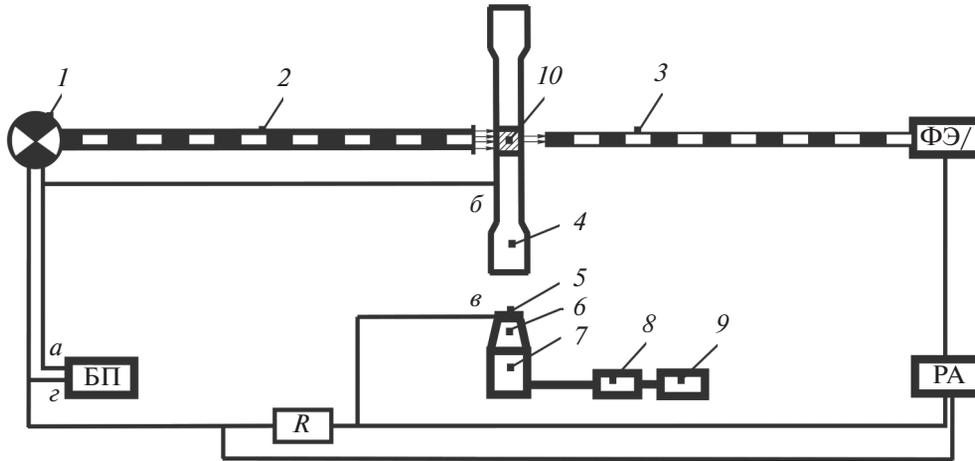


Рис. 3. Схема испытательного стенда для исследования характеристик материалов в условиях влияния ЖМС: 1 – генератор светового потока, 2, 3 – световоды, 4 – образец, 5 – ЖМС, 6 – контактор, 7 – нагреватель (охладитель), 8 – воздушный редуктор с трубопроводами, 9 – баллон со сжатым воздухом, 10 – место нанесения ЖМС.

бой хрупкую оболочку на поверхности образца, происходит зарождение и развитие магистральной трещины. Время до образования трещины является периодом замедленного разрушения образца.

Напряженно-деформированные состояния в этих областях существенно различаются [4, 7–9]. Имеет место соотношение $d\sigma_1/d\varepsilon_1 > d\sigma_2/d\varepsilon_2$, где σ_1 и σ_2 – напряжения растяжения, ε_1 и ε_2 – деформации материала соответственно в областях 1 и 2. Допускается, что ширина границы разупрочнения, разделяющей области 1 и 2, бесконечно мала. Допущение сделано на основе результатов рентгенографических исследований глубины проникновения изотопов жидкого галлия в алюминевый сплав, которые показали, что зависимость концентрации жидкого металла от пройденного расстояния носит пороговый характер.

На рис. 2 показано распределение внутренних напряжений в прямоугольном сечении образца с размерами $a \times b$ на участке нанесения ЖМС.

Для принятых схем нагружения (рис. 1) имеем [7]

$$P = P_f + P_s, \tag{1}$$

Из уравнения (1) и рис. 2 получаем [8]

$$\sigma_0 b = \sigma_{if}(b - h) + \sigma_{is} h, \tag{2}$$

Граница разупрочнения, в силу особенностей физико-химического действия ЖМС и напряженного состояния образца, продвигается в направлении, перпендикулярном вектору внешней нагрузки. В процессе ее перемещения при увеличении h происходит непрерывное перераспределение внутренних напряжений с области 2 на область 1 (см. уравнение (2)). Поскольку $\sigma_s < \sigma_y$, то

в определенный момент времени наступает хрупкое разрушение материала области 2 с образованием магистральной трещины. Поступление ЖМС в вершину трещины прекращается, и дальнейшее разрушение образца происходит без его участия. При достижении предела текучести материала на участке $b - h_s$ области 1 происходит вязкое течение металла вплоть до полного разрушения образца.

Полное разрушение наступает при выполнении условий $\sigma_{if} = \sigma_y$ и $\sigma_{is} = \sigma_s$. В итоге из уравнения (2) получаем

$$h_s = b(\sigma_y - \sigma_0)/(\sigma_y - \sigma_s),$$

где h_s – глубина магистральной трещины в момент раскрытия, σ_y – предел текучести материала области 1, σ_s – предел прочности модифицированного материала зоны 2.

Определение σ_s осуществляется экспериментально, путем последовательного подбора на одинаковых образцах такого неразрушающего режима испытаний, при котором выполняется условие $\sigma_s = \sigma_{0min}$.

Для реализации предложенного способа испытаний был разработан экспериментальный стенд, оснащенный электрооптической системой регистрации времени образования трещины t_s и времени полного разрушения образца t_c (рис. 3). Стенд включает в себя устройство для нагружения образцов, систему регистрации динамики их разрушения, контактор, систему изменения и измерения температуры наносимого ЖМС.

Устройство для нагружения образцов может быть представлено разрывной машиной, рычажным или иным устройством в зависимости от це-

ли испытания. Максимальное растягивающее усилие должно создаваться в пределах проявления эффекта ЖМО и не превышать величину σ_s . В состав стенда можно включить любое растягивающее устройство, удовлетворяющее указанному требованию (в ряде случаев ЖМО может наступить и при отсутствии нагрузки по истечении достаточно длительного времени).

Система регистрации динамики разрушения образца включает генератор светового потока 1, световоды 2 и 3, блок фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), блок регистрирующей аппаратуры (РА), блок питания (БП), систему коммутирующих проводов. В состав блока РА входят электронно-счетный частотомер и универсальный запоминающий осциллограф.

Контактор 6 служит для нанесения ЖМС 5 на образец 4 на участке 10 (на рис. 3 он заштрихован). Контактор должен иметь непроницаемую рабочую поверхность, смачиваемую ЖМС и инертную по отношению к нему. Это обеспечивает сохранность контактора, предотвращает неконтролируемый расход ЖМС и обеспечивает его удобное нанесение и точное дозирование. Контактор позволяет наносить тонкую пленку жидкого металла, которой вполне достаточно для испытания сильнодействующего ЖМС.

Система нанесения и изменения температуры ЖМС состоит из контактора 6, скрепленного с головкой нагревателя (охладителя) 7, воздушного редуктора 8, баллона высокого давления 9 со сжатым воздухом и системы подводящих воздухопроводов. Изменение температуры ЖМС осуществляется посредством контактора 6, нагреваемого или охлаждаемого от блока 7, который конструктивно совмещает в себе электроподогреватель и воздушный охладитель дроссельного типа, включающий в себя воздушный редуктор 8 и баллон высокого давления 9. Электрический нагреватель позволяет доводить температуру образца и ЖМС до 200°C, а охладитель — до -40°C.

ЖМС может наноситься как при постоянном, так и при переменном нагружении образца. В общем случае поверхность контактора может быть произвольной формы, как может быть произвольным и способ подведения контактора в зависимости от цели испытания.

Практика показала, что закономерность распространения трещины в направлении, перпендикулярном вектору растягивающей силы, особенно явно проявляется в условиях ЖМО. Эта особенность формирования трещины была использована для оптической регистрации процесса разрушения образца путем расположения в профиль по обе стороны от него светоизлучающего и светопринимающего устройств (см. рис. 3), объединенных в общую контрольно-измерительную цепь.

В исходном состоянии блоки ФЭУ и РА работают в режиме ожидания. Корпус образца препятствует проникновению света из передающего световода 2 в принимающий световод 3, поэтому сигнал на входе блока ФЭУ отсутствует. Цепь *abвг* разомкнута, напряжение на нагрузке *R* отсутствует, и, следовательно, отсутствует сигнал “запуск” на блоке РА.

После нанесения ЖМС 5 на поверхность контактора 6 последний прикладывается к образцу 4 в месте предполагаемого разрушения на участке 10. Цепь *abвг* замыкается, и напряжение, снимаемое с нагрузки *R*, поступает на блок РА. Начинают работать электронно-счетный частотомер и запоминающий осциллограф, точно фиксируя момент начала воздействия ЖМС на поверхность образца. Спустя период замедленного разрушения в образце под воздействием ЖМС и растягивающей нагрузки раскрывается трещина на глубину h_s (см. рис. 4), через которую световой поток попадает на блок ФЭУ. Электронно-счетный частотомер вырабатывает сигнал и подает его на осциллограф, регистрируя тем самым момент образования трещины t_s . Запоминающий осциллограф в это время продолжает работать, поскольку предварительно настраивается на останов от заднего фронта сигнала. После скачкообразного раскрытия трещины происходит резкое перераспределение нагрузки по сечению. Как следствие, значительно ускоряется течение металла в образовавшейся шейке (см. рис. 4б) с последующим окончательным разрушением образца в момент времени t_c .

Таким образом, динамика разрушения образца фиксируется при нарушении его сплошности по изменению светового потока, проходящего через образующуюся трещину.

Температурный режим воздействия ЖМС на образец изменяется посредством контактора, сопряженного с головкой подогревателя (охладителя) 7. Его применение дает возможность локально изменять температуру наносимого ЖМС и соответствующего участка поверхности образца, что позволяет существенно динамичнее изменять температурный режим испытаний, а также получать информацию о динамике разрушения в зависимости от величины и характера изменения температуры наносимого ЖМС в месте контакта.

Для измерения температуры образцов и ЖМС предусмотрено применение бесконтактных датчиков температуры. Заметим, что один из самых простых используемых пирометров Fluke 51 позволяет измерять температуру в пределах от -250°C до 1370°C.

Образцы для испытаний целесообразно выполнять однообразными по форме и размерам, что позволяет избежать переналадки оборудования от опыта к опыту и значительно облегчить

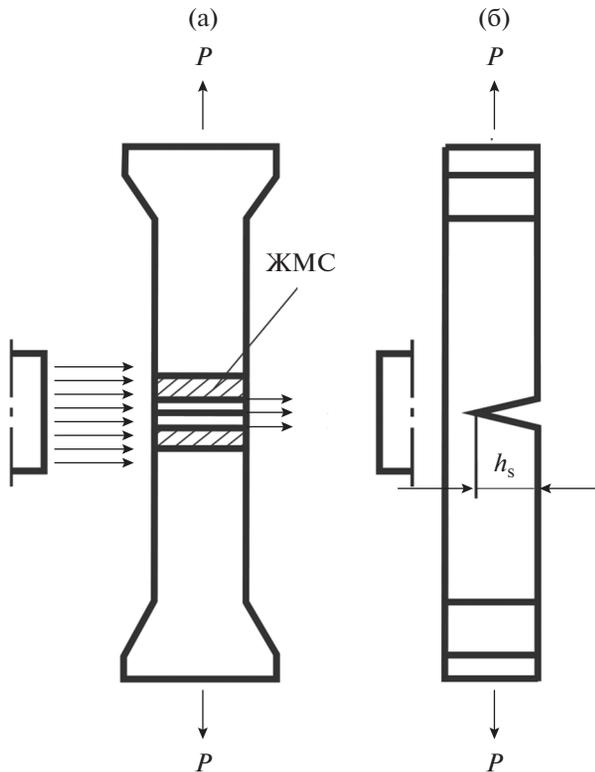


Рис. 4. Схемы прохождения светового потока в процессе испытания. (а) Фронтальный вид образца в период развития трещины; (б) профильный вид образца в момент образования хрупкой трещины.

сравнение результатов испытаний образцов, выполненных из различных материалов.

Рекомендуется применять плоские образцы толщиной 0.5–5 мм, длиной 150–200 мм, имеющие ширину плоской части для нанесения ЖМС 10–20 мм. Указанные размеры позволяют, с одной стороны, свести к минимуму расход материалов на их изготовление и расход ЖМС, а с другой – обеспечить удобство и высокую скорость выполнения однотипных операций. Полное время, необходимое для проведения отдельного эксперимента, составляет примерно 6 минут.

Потенциальные возможности нового способа, как правило, окончательно определяется после достаточно длительного периода его использования. В настоящее время установлены пределы его применимости, соблюдение которых гарантирует высокое качество экспериментальных исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера на рис. 5–8 показаны некоторые результаты испытания образцов, выполненных из сплава Д16 АТ. В качестве ЖМС использовался жидкометаллический состав с темпе-

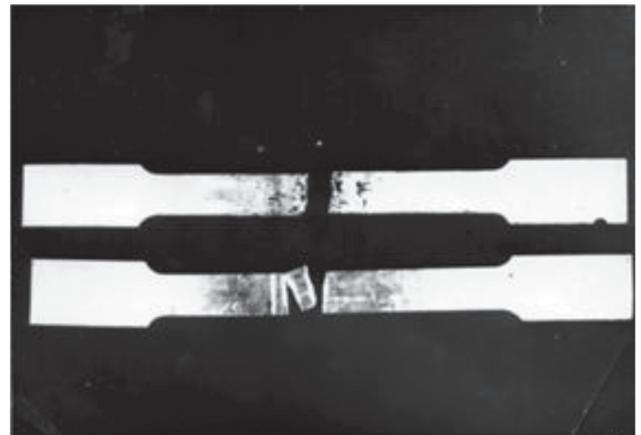


Рис. 5. Характерный вид образцов после испытаний на растяжение в контакте с ЖМС.

ратурой плавления 13.5°C. Температура образцов, ЖМС, контактора и окружающего воздуха составляла 20°C.

Типичные осциллограммы сигналов, несущих информацию о разрушении металлических пластин, представлены на рис. 6 и 7. На рис. 8 приведен пример определения длительной прочности для одного из металлических образцов. Анализ полученных результатов позволил выявить некоторые закономерности быстропротекающих процессов разрушения при ЖМО.

1. Процесс разрушения носит двухстадийный характер. На первой стадии протекает замедленное разрушение модифицированного слоя образца. Образуется “хрупкий след” (потенциальная трещина) по ходу продвижения ЖМС. Стадия завершается появлением магистральной трещины. На рис. 6 время t_s прихода сигнала об образовании трещины зафиксировано в виде первого “всплеска”.

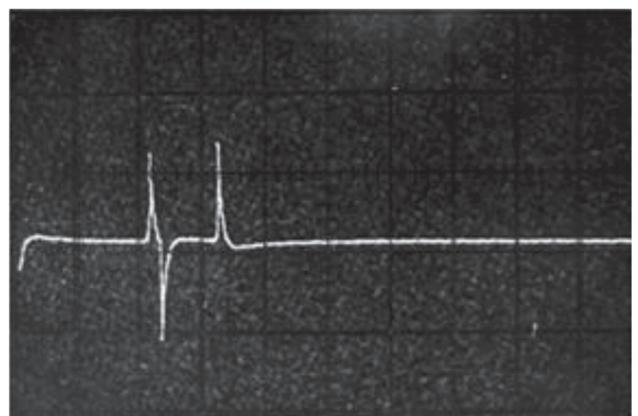


Рис. 6. Типичная осциллограмма скорости изменения светового потока, проходящего через профиль разрушающегося образца. Разрешение шкалы по горизонтали 1 деление/с.

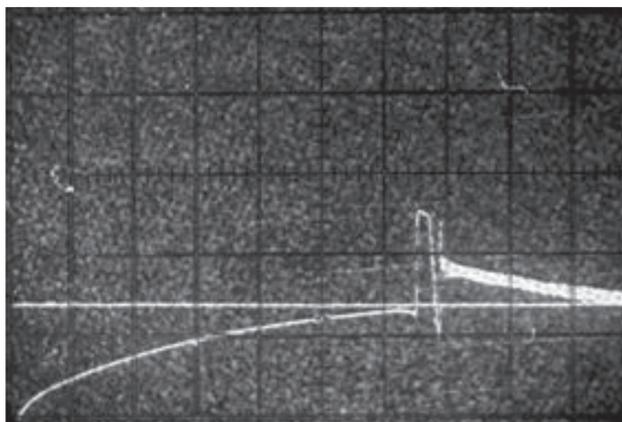


Рис. 7. Типичная осциллограмма изменения мощности светового потока, проходящего через профиль разрушающегося образца. Разрешение шкалы по горизонтали 1 деление/с.

На второй стадии происходит вязкое разрушение оставшейся шейки. Разрушение происходит без участия ЖМС, что подтверждается путем визуального осмотра излома: поверхность, соответствующая раскрывшейся трещине, оказывается хорошо смоченной жидким металлом. На оставшейся части излома следы ЖМС отсутствуют.

Время окончания вязкого разрушения образца t_c фиксируется на осциллограмме в виде второго «всплеска». Промежуток времени между поступлениями сигналов характеризуется течением металла шейки. Время замедленного разрушения составляет 2.2 с, время полного — 3.2 с.

Таким образом, времена разрушения поверхностного слоя и окончательной фрагментации конструкций при воздействии ЖМС могут не совпадать. Это обстоятельство требует уточнения понятия разрушения в зависимости от цели испытаний и функционального предназначения металлических конструкций.

2. На протяжении всего времени контакта образца с жидким металлом вплоть до его разрушения отмечается непрерывное течение металла в месте контакта с ЖМС. На рис. 7 приведена осциллограмма, снятая при испытаниях другого образца. На ней отчетливо видно постепенное увеличение светового потока, поступающего на ФЭУ. Это свидетельствует об уменьшении толщины образца, которое начинается практически сразу же после прикладывания контактора. При отводе контактора от образца течение прекращалось. Подтверждаются высказываемые ранее мнения о том, что текучесть предшествует любому хрупкому разрушению при ЖМО.

3. Наличие растягивающих усилий значительно ускоряет процесс проникновения ЖМС в структуру металлов. Визуально можно наблюдать

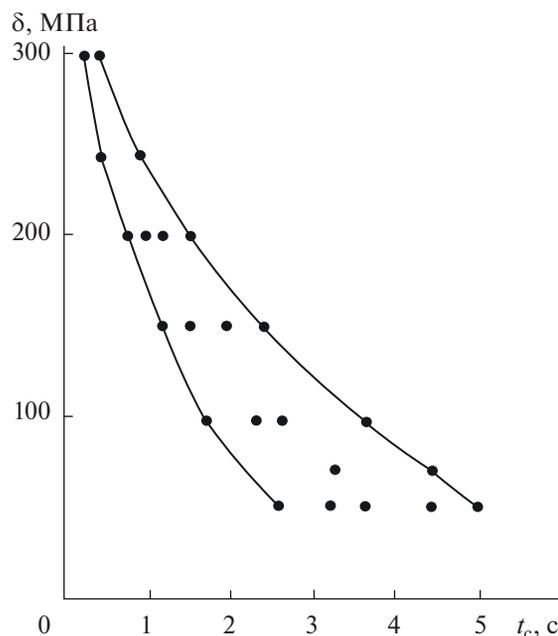


Рис. 8. Пример экспериментальной оценки длительной прочности образцов толщиной 2.86 мм. Плотность поверхностного нанесения ЖМС — 3 кг/м².

характерную картину поглощения поверхностью нагруженного образца жидкого металла: металлический образец ведет себя подобно обычной губке, буквально на глазах впитывая ЖМС. Очевидно, что подобное явление возможно только при образовании внутри образца большого количества микронесплошностей.

4. На рис. 8 приведены результаты испытаний образцов в виде зависимости $\sigma_0(t_c)$. Наблюдается определенный разброс опытных данных, границы которого показаны тонкими линиями. Очевидно, он обусловлен в первую очередь физико-химическими свойствами материалов образцов и используемого ЖМС. Причины разброса могут быть различными: термофлуктуационная природа деформации и разрушения твердого тела, вероятностный характер распределения микродефектов в структуре образцов и др. Разброс значений времени разрушения возрастает при увеличении толщины образцов и уменьшении растягивающих напряжений. Таким образом, получаемые результаты нуждаются в тщательной статистической обработке, учитывая их важность для теоретического объяснения эффекта ЖМО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный способ испытаний может быть использован для исследования следующих перечисленных ниже основных факторов, влияющих на физикохимию поверхностных явлений в процессе ЖМО.

1. Химический состав ЖМС и твердого тела.
2. Тип кристаллической решетки или ближний порядок ЖМС и металла.
3. Величины атомных радиусов химических элементов ЖМС и металла.
4. Электроотрицательность, валентность элементов, входящих в состав ЖМС и металла.
5. Атомные массы элементов, входящих в состав ЖМС.
6. Коэффициент диффузии ЖМС в металле.
7. Температура ЖМС и металла.
8. Величина и скорость приложения внешней нагрузки, наличие деформаций.
9. Наличие микро- и макродефектов на поверхности и внутри твердого тела.
10. Размер зерна металла, наличие и строение границ зерен и межзеренных прослоек.
11. Наличие примесей в ЖМС.
12. Размер и форма испытываемых конструкций.
13. Масса, концентрация и условия нанесения ЖМС.
14. Вид и величина лучевого воздействия на образцы.

15. Комбинирование механического, физико-химического и лучевого воздействий при ЖМО.

Способ испытаний может быть приспособлен для исследования свойств неметаллических материалов, подверженных воздействию адсорбционно-автивных сред различной физической природы.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально доказана адекватность модели ЖМО металлического тела как двухкомпонентной гетерогенной системы. Предложенный подход к исследованию явления ЖМО позволяет определять характеристики разрушения модифицированных слоев металла, непосредственно контактирующих с ЖМС, а также глубину модифицированного слоя в момент раскрытия магистральной трещины. Установлена новая закономерность ЖМО металлов, главная особенность которой состоит в наличии двух стадий разрушения.

2. Показана эффективность оптического метода регистрации времени разрушения образца по изменению светового потока, проходящего через образующуюся хрупкую трещину. Точность измерений, полученная с применением обычного осциллографа, составляет 0.2 с. Она может быть значительно повышена путем использования измерительной аппаратуры с более высоким разрешением по времени.

3. Разработан и апробирован способ дозированного нанесения ЖМС на испытываемые образцы, что в совокупности с высокой точностью измерений дает возможность испытывать металлы в условиях воздействия малых доз (до сотых долей грамма) сильнодействующих ЖМС.

4. Предложенный экспериментальный стенд экономичен, прост, удобен при эксплуатации и доступен для реализации в условиях лабораторий со средним уровнем технического оснащения.

Таким образом, предложенный способ испытаний может рассматриваться в качестве основы для разработки унифицированного средства решения широкого круга исследовательских задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ребиндер П.А.* "VI съезд русских физиков". М.: ОГИЗ, 1928. С. 29.
2. *Малкин А.И.* // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 239.
3. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Юрайт, 2012.
4. *Локошенко А.М.* Ползучесть и длительная прочность металлов в агрессивных средах. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2000.
5. *Иванова Н.И., Горюнов Ю.В., Перцов Н.В., Шукин Е.Д.* // Физико-химическая механика материалов. 1967. № 1. С. 16.
6. *Никитин В.И.* // Физико-химическая механика материалов. 1968. Т. 4. № 1. С. 13.
7. *Савенко В.И., Шукин Е.Д.* // Физико-химическая механика материалов. 1985. Т. 21. № 3. С. 78.
8. *Дмуховская И.Г., Попович В.В.* // Физико-химическая механика материалов. 1982. Т. 18. № 6. С. 5.
9. *Локошенко А.М.* Ползучесть и длительная прочность металлов. М.: Физматгиз, 2016.
10. *Шукин Е.Д.* // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. 1981. Вып. 13. С. 46.
11. *Kelley M.J., Stoloff N.S.* // Metall. Trans. A. 1975. V. 6. P. 159.

УДК 541.64

ИЗУЧЕНИЕ КРИОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ. 59. ВЛИЯНИЕ КРИОГЕННОЙ ОБРАБОТКИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. Е. А. Подорожко¹, М. И. Бузин¹, Е. К. Голубев², М. А. Щербина², В. И. Лозинский^{1,*}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия

*e-mail: loz@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 27.04.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 13.05.2021 г.

Исследовано влияние повторной криогенной обработки (-20°C в течение 12 ч и затем размораживание нагреванием со скоростью 0.03 град/мин) на образцы криогелей поливинилового спирта (КГПВС), находящиеся в принудительно деформированном (изгиб, сжатие, кручение) состоянии. Показано, что такое воздействие на первичный КГПВС может быть охарактеризовано как процесс вторичного формирования, поскольку криогель приобретает и далее сохраняет заданную деформацией новую геометрическую форму. При этом, чем больше деформирующая механическая нагрузка, в частности компрессионное усилие, тем выше жесткость КГПВС, получаемого в результате вторичного формирования. Исследование таких криогелей методами ДСК и рентгеновского рассеяния в больших углах продемонстрировало, что в результате вторичного формирования повышается упорядоченность структуры микрокристаллитов ПВС, уже присутствовавших в узлах физической сетки первичных криогелей, и возникают дополнительные зоны микрокристалличности. В совокупности эти образования фиксируют новую геометрию образцов вторичного КГПВС.

DOI: 10.31857/S0023291221050116

ВВЕДЕНИЕ

Макропористые физические криогели поливинилового спирта (КГПВС) образуются в результате замораживания растворов высокодезацелированных марок этого полимера (растворитель — вода, диметилсульфоксид), их выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания [1–6]. Эти упруговязкие гелевые материалы нетоксичны и биосовместимы, что позволяет использовать их в медицине (имплантаты, раневые повязки [7–11]) и в биотехнологии (носители иммобилизованных ферментов, иммуноаффинных лигандов и целых клеток [12–17]). За последние два десятилетия накоплен большой опыт направленного регулирования физико-механических, теплофизических и функциональных свойств КГПВС. Это достигается, например, варьированием характеристик гелеобразующего полимера (в частности, его молекулярной массы, степени дезацелирования и тактичности цепей), концентрации ПВС в исходном растворе и природы используемого растворителя, введением растворимых добавок или

дисперсных наполнителей, а также, что имеет принципиальное значение, тонкой настройкой режимов криогенной обработки [3, 4, 10, 18–26]. В отношении этих последних факторов, наиболее существенное влияние на свойства и макропористую морфологию КГПВС оказывают динамика оттаивания замороженных образцов, т.е. скорость их нагрева на этой стадии процесса, и количество циклов замораживания–оттаивания. Чем медленнее нагревается образец на заключительном этапе криогенной обработки, тем выше жесткость и теплостойкость получающегося криогеля [2, 27–30]. При многократном замораживании–оттаивании модуль упругости и температура плавления КГПВС возрастают с увеличением числа циклов криогенной обработки [1–5, 17, 31–36].

КГПВС относятся к физическими (т.е. нековалентным) гелям кристаллизационного типа [3, 4, 34, 37, 38]. Роль узлов надмолекулярной полимерной сетки выполняют в них зоны микрокристалличности, где цепи ПВС соединены водородными связями между боковыми гидроксильными

группами макромолекул [3, 39–43]. При этом как медленное оттаивание замороженных образцов, так и, особенно, рост числа циклов криогенной обработки, способствуют повышению степени кристалличности соответствующих КГПВС [3, 4, 38, 44, 45].

В принципе возможно формирование КГПВС самой разнообразной геометрии: начиная от простых блоков, пластин, гранул, трубок, и до сложных изделий типа биопротеза клапана сердца [46, 47] или искусственного мениска [48]. Для этого необходимы специальные емкости (литьевые формы, часто имеющие непростую конструкцию), заполняемые исходным раствором гелеобразующего полимера, обработка которого замораживанием—оттаиванием приводит к получению криогелей требуемых размера и формы. В случае формирования КГПВС в виде гранул криогенному структурированию обычно подвергается дисперсия сферических капель исходного водного раствора полимера в холодной гидрофобной жидкости [12, 49]. Все вышеперечисленные варианты в общем случае можно назвать “первичным формованием”, когда геометрия и размеры получаемых КГПВС определяется внутренним пространством литьевой формы. При механическом воздействии (например, изгибом стержнеобразного образца) такие криогели после снятия механической нагрузки опять принимают исходный вид благодаря своей высокоэластичности. Однако если деформировать образец первичного криогеля, а затем каким-либо приемом, в частности ковалентной сшивкой [50, 51], зафиксировать его в этом состоянии, то после снятия механической нагрузки получается гелевый объект, имеющий уже измененную геометрию. Подобный вариант фактически является примером “вторичного формования”.

Ранее нами было показано [52], что вторичное формование КГПВС можно осуществить и без использования химической фиксации деформированного первичного криогеля посредством повторного криогенного воздействия на образцы в деформированном состоянии. После оттаивания соответствующие криогели сохраняли вторичную форму, измененную в результате механического воздействия того или иного типа (изгиб, сжатие, скручивание и др.) на первичный КГПВС. В этой связи, целью данной работы являлось выяснение и изучение механизмов такого вторичного формования нековалентных (физических) криогелей ПВС, т.е. ответ на вопрос: почему после повторной криогенной обработки КГПВС, находящегося в принудительно деформированном состоянии, и последующего снятия механической нагрузки соответствующий образец не возвращается к геометрии первичного криогеля?

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе без дополнительной очистки был использован поливиниловый спирт с молекулярной массой 86 кДа и степенью дезацетилирования 100% (Acros Organics, США).

Водный раствор ПВС (концентрация полимера 120 г/л) готовили по методике, аналогичной ранее опубликованной [28, 29]. Полученным раствором заполняли соответствующие формы, которые помещали в камеру программируемого ультракриостата FP 45 HP (Julabo, Германия), где образцы замораживали при -20°C , выдерживали в замороженном состоянии 12 ч и далее оттаивали нагреванием со скоростью 0.03 град/мин [28, 36]. Такие первичные образцы КГПВС получали в разных литьевых формах: пластиковых пробирках (внутренний диаметр 15 мм), пластиковых чашках Петри (внутренний диаметр 50 мм), разъемных цилиндрических дуралюминовых контейнерах (внутренний диаметр 15 мм, высота 10 мм). В результате сформированные первичные криогели имели форму стержня (15 мм \times 80 мм), диска (50 мм \times 3 мм) и цилиндрического блока (15 мм \times 10 мм) соответственно. Такие блоки и вторичные криогели на их основе после криогенной обработки деформированных сжатием образцов далее использовали для проведения физико-механических испытаний, термических и рентгеноструктурных исследований.

Повторную криогенную обработку образцов КГПВС, деформированных изгибом или сжатием, проводили в условиях, аналогичных формированию первичных криогелей.

Условно-мгновенный модуль сдвига (G_0) образцов первичных и вторичных КГПВС определяли при $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$ с помощью динамометрических весов Каргина—Соголовой методом пенетрации в гель сферического индентора диаметром 5 мм при постоянной нагрузке 19.62×10^{-3} Н в соответствии с ранее описанной процедурой [18, 27].

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на приборе DSC-3 (Mettler-Toledo, Швейцария) при скорости нагревания 10 град/мин.

Рентгеноструктурный анализ образцов осуществляли с использованием съемок на просвет с помощью дифрактометра Bruker Advance D8 (Bruker, Германия); CuK_{α} -излучение, $\lambda = 1.5408$ Å.

Для анализа общей картины рассеяния использовали рентгенограммы, полученные на плоскокассетной камере с точечной коллимацией пучка (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр); время экспозиции составляло 12–16 ч.

Параметры кристаллической решетки определяли из соответствующих межплоскостных расстояний, полученных из уравнения Брэгга—Вульфа:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1)$$

где n – порядок отражения, λ – длина волны падающего рентгеновского излучения, 2θ – угол дифракции.

Средний эффективный размер кристаллитов L_{hkl} в кристаллографическом направлении hkl определяли из интегральной полуширины линии соответствующего рентгеновского рефлекса $\Delta_{hkl}(2\theta)$ с помощью формулы Селякова–Шерера

$$\Delta_{hkl}(2\theta) = \frac{\lambda}{l_{hkl} \cos \theta}, \quad (2)$$

где $I(2\theta)$ и I_{\max} – интенсивность линии при некотором угле 2θ и максимальная интенсивность соответственно.

Объемные доли кристаллитов того или иного типа пропорциональны составляющим интегральной интенсивности соответствующего рентгенографического рефлекса [53]. Выражение для интегральной интенсивности рассеяния E в сферических координатах обратного пространства имеет вид

$$E = \iiint I(s, \varphi, \varepsilon) s^2 ds d\varepsilon \sin \varphi d\varphi. \quad (3)$$

Кривую рентгеновского рассеяния перестраивали в координатах $I_s^2(s)$, после вычета инструментального рассеяния разделяли аморфное гало и кристаллические рефлексы и определяли кристалличность исследованных образцов как долю кристаллического рассеяния в общей интенсивности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Феноменология процесса вторичного формирования криогелей ПВС

Как указано во введении к данной статье, вторичное формирование криогелей ПВС заключается в деформации первичного КГПВС приложением определенного механического воздействия с последующей криогенной обработкой образца, находящегося в таком принудительно деформированном состоянии. Некоторые примеры феноменологии подобного вторичного формирования криогелей ПВС иллюстрируются фотографиями на рис. 1–3.

В частности, первичный КГПВС, полученный в виде стрежня (рис. 1а), был на этапе I изогнут и помещен в пластиковую чашку Петри (рис. 1б), где был либо подвергнут повторной криогенной обработке, либо в течение такого же времени просто выдерживался при комнатной температуре. В результате после оттаивания и извлечения замороженного образца (этап II) он приобрел изогнутую форму (рис. 1в), т.е. деформированное изгибом состояние первичного криогеля было зафиксиро-

вано в ходе второго цикла замораживания–оттаивания. В то же время, аналогичный стержень, выдержанный в принудительно деформированном виде без замораживания, после извлечения из чашки Петри (этап III), полностью “самостоятельно” распрямился (рис. 1г) вследствие упругости, свойственной криогелям ПВС.

Другой, несколько более сложный вариант вторичного формирования криогеля ПВС с использованием деформации изгибом приведен на рис. 2. В этом случае после цикла замораживания–оттаивания (этап I) исходного раствора ПВС (а) в пластиковой чашке Петри криогель был получен в виде диска (б). Этот диск после его свертывания (деформации) (этап II) в небольшой рулон (в) был обмотан липкой лентой для предотвращения упругого разворачивания (этап III) и в таком виде (г) был подвергнут повторной криогенной обработке (IV) или выдерживался при комнатной температуре (V). После удаления липкой ленты размороженный КГПВС сохранил вид рулона (д), тогда как первичный криогель, выдержанный то же время в принудительно деформированном состоянии без криогенного воздействия, после снятия липкой ленты быстро самопроизвольно восстановил свою первоначальную форму (е). Эти результаты наглядно свидетельствуют, что деформированная форма криогелей ПВС фиксируется именно в ходе второго цикла замораживания–оттаивания.

Из-за анизотропии формы показанных на рис. 1 и 2 криогелей вторичное формирование вызывало неравномерное распределение напряжений при деформации и соответственно распределение изменений в матрице таких КГПВС после их повторной криогенной обработки. Поэтому для выявления конкретных изменений далее в качестве первичных криогелей мы использовали образцы, приготовленные в цилиндрических контейнерах, а затем подвергнутые криогенному воздействию в деформированном состоянии с приложением компрессионной нагрузки в 500 или 1000 г (рис. 3а). В этом случае достигалось достаточно равномерное (за исключением краевых эффектов) деформирование криогеля ПВС по всему объему цилиндрического блока, и экспериментальная ошибка была незначительной. Данные о размерах соответствующих образцов и значения их условно-мгновенного модуля сдвига, характеризующего упругие свойства материала [54], приведены в табл. 1.

В результате такого вторичного формирования геометрия образцов изменялась – цилиндры первичного криогеля “расплющивались”, тогда как форма и размеры контрольного недеформированного КГПВС после второго цикла замораживания–оттаивания оставались практически неизменными (рис. 3б). При этом чем существеннее

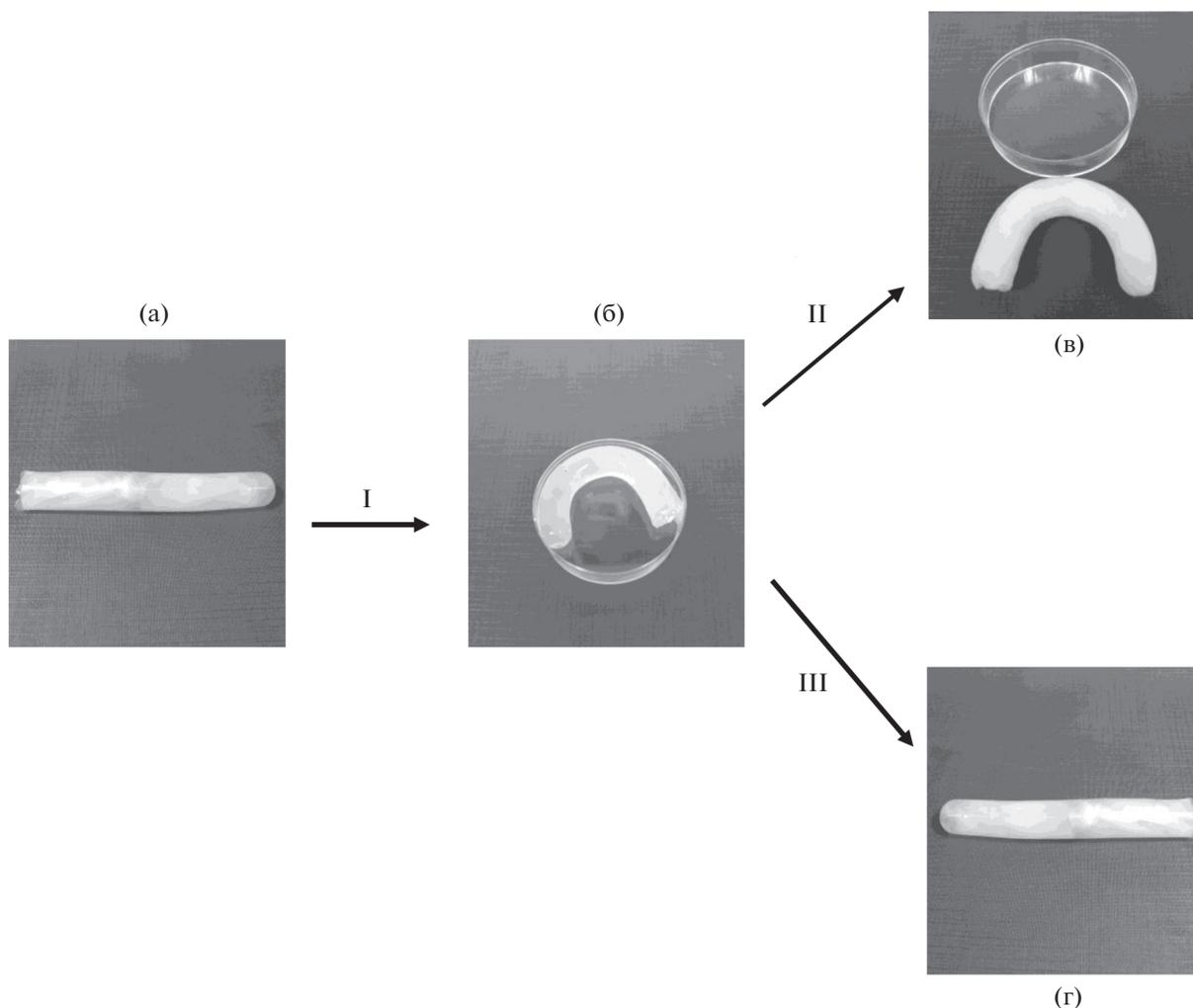


Рис. 1. Фотографические изображения полученных и исследованных в данной работе стержнеобразных криогелей ПВС (см. текст для отнесения обозначений и пояснений).

было деформирующее компрессионное усилие, тем, естественно, в большей степени уменьшалась толщина/высота этих криогелей (образцы 3, 4 и 5 на рис. 3б и в табл. 1), а также симбатно повышался и модуль упругости образцов. Повторный цикл замораживания–оттаивания недеформированного КГПВС 1 приводил к хорошо из-

вестному эффекту [2–4, 10, 19, 36, 55] возрастания жесткости криогеля 3 (в данном случае – примерно в 3 раза, табл. 1). Вторичное же формование, т.е. криогенная обработка первичного криогеля в принудительно деформированном состоянии, вызывала дополнительное повышение значения G_0 еще (в зависимости от усилия

Таблица 1. Геометрические размеры и жесткость КГПВС, полученных в данной работе

Номер образца на рис. 3	Компрессионная нагрузка при вторичном формовании, г	Диаметр образца, мм	Высота образца, мм	G_0 , кПа
1	—	15.0	10.0	11.7 ± 1.3
3	0	14.5	9.9	34.4 ± 3.0
4	500	23.6	4.8	59.8 ± 3.9
5	1000	25.0	4.0	73.5 ± 0.6

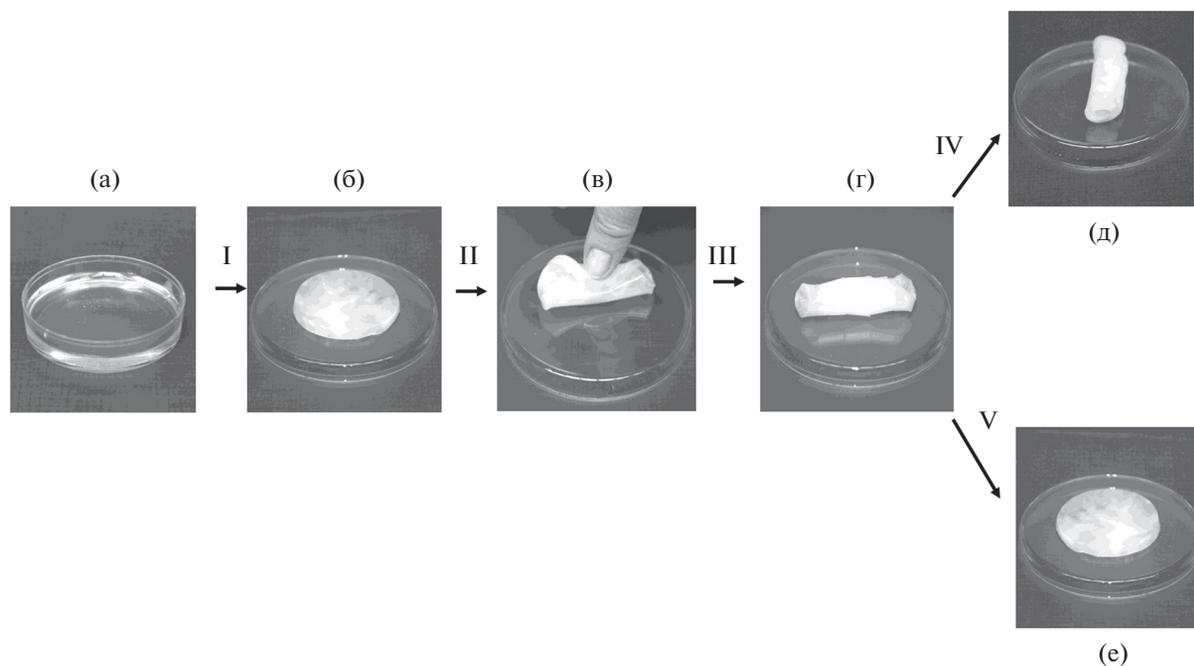


Рис. 2. Фотографические изображения исследованных в данной работе криогелей ПВС, сформированных в виде дисков (см. текст для отнесения обозначений и пояснений).

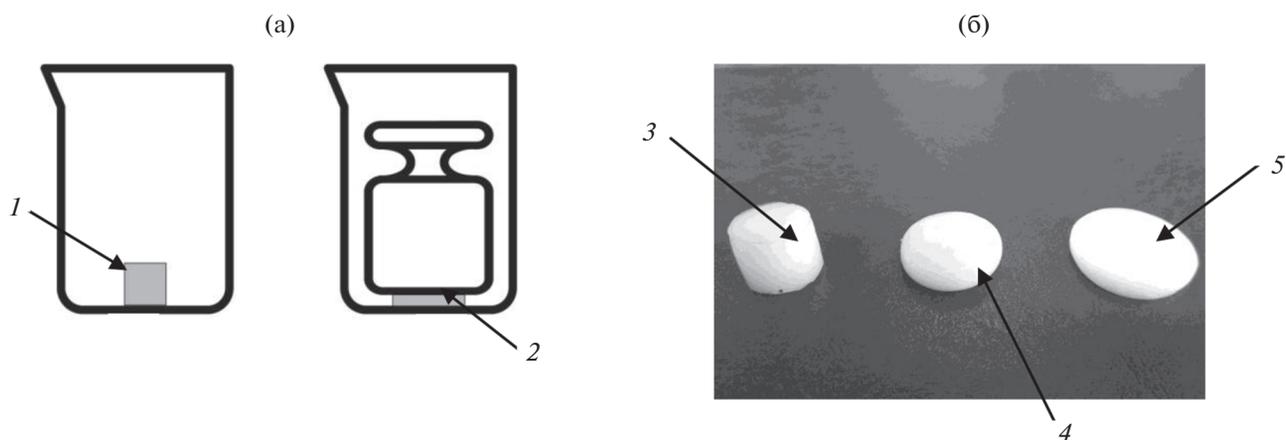


Рис. 3. Схема эксперимента при деформировании образца первичного КГПВС сжатием (а) и фотография полученных и исследованных криогелей (б) (см. текст для отнесения обозначений и пояснений).

сжатия) в 1.74 и 2.14 раз по сравнению с контрольным образцом — недеформированным криогелем также после двукратного замораживания—оттаивания (образец 3, табл. 1).

Таким образом, из приведенных выше результатов следует, что повторное криогенное воздействие на криогель ПВС, который находится в принудительно деформированном (изгибом, сжатием и др. [52]) состоянии, не только фиксирует вызванную деформацией геометрию образца, но и заметно влияет на его физико-механиче-

ские характеристики. Это с очевидностью указывает на существенные перестройки в полимерной фазе этих макропористых гелей, а именно на образование новых связей (скорее всего, дополнительного количества водородных связей) между цепями ПВС, а также, вероятно, на дополнительные кристаллизационные процессы с участием полимера. Для подтверждения этих предположений подобные КГПВС были далее исследованы с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и рассеяния рентгеновских лучей.

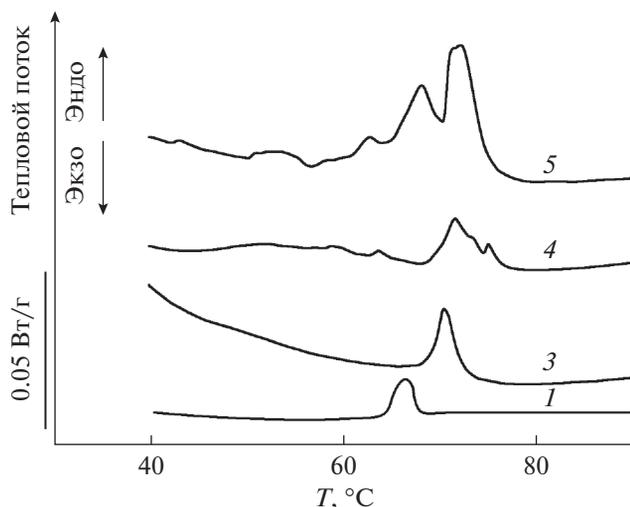


Рис. 4. Кривые ДСК (скорость нагревания 10 град/мин) для исследованных в данной работе криогелей ПВС (см. текст для отнесения обозначений и пояснений).

Исследование теплофизических характеристик криогелей ПВС

Тепловые эффекты, сопровождающие нагревание полученных в данной работе криогелей, были определены с помощью ДСК (рис. 4, табл. 2).

Нагревание исследуемых КГПВС в калориметрической ячейке приводило к появлению на ДСК-термограммах эндотермических пиков в интервале 55–80°C, положение максимумов которых смещалось в высокотемпературную область при усилении деформирующего воздействия (т.е. компрессионной нагрузки) на образец криогеля при его вторичном формовании. Также возрастало и значение энтальпии плавления (ΔH_m), что может указывать на повышение количества межмолекулярных водородных связей и на рост степени кристалличности в узлах сетки криогеля. При этом для образцов 1 и 3, т.е. соответственно для первичного криогеля и КГПВС после повторного замораживания–оттаивания в

недеформированном состоянии, регистрировались одиночные пики плавления, соответствующие значениям температуры плавления (T_m) 65 и 70°C. В то же время на термограммах образцов 4 и 5, деформированных при нагрузках 500 и 1000 г и подвергнутых в таком виде вторичной криогенной обработке, наблюдались множественные эндотермические пики плавления, причем в этих случаях температурный интервал плавления криогелей был заметно шире (рис. 4, табл. 2).

Расширение температурного интервала плавления таких криогелей ПВС, по-видимому, связано с изменением как доли аморфной фазы, так и количества надмолекулярных образований ближнего порядка. В частности, криогель ПВС, сформированный однократным замораживанием–оттаиванием (образец 1), плавится при 65°C в достаточно узком температурном интервале 64–69°C (рис. 4, табл. 2). В результате повторной криогенной обработки реализуется более плотная и упорядоченная упаковка цепей полимера в узлах сетки криогеля (образец 3), что, как известно, приводит к повышению степени кристалличности гелевой системы [3, 4, 37, 38, 44, 45]. Поэтому имеет место смещение температурного интервала плавления криогеля в область более высоких (61–76°C) значений T_m (табл. 2), но пик плавления остается мономодальным. Для КГПВС, подвергнутых вторичному формованию, наблюдалось значительное повышение температуры плавления (рис. 4, образцы 4 и 5), и при этом, чем значительнее была деформирующая образец компрессионная нагрузка, тем выше оказывалась температура плавления соответствующего криогеля (табл. 2).

Также отличительной особенностью термограмм образцов 4 и 5 было расширение температурного интервала плавления и, кроме того, снижение температуры начала плавления. Последний факт свидетельствует об образовании в результате вторичного формования некоторого количества новых менее термостойких узлов в массе таких криогелей. Можно предположить, что сжатие первичного криогеля перед повторным замораживанием приводит к частичному

Таблица 2. Полученные методом ДСК термические характеристики КГПВС

Номер образца на рис. 3	Компрессионная нагрузка при вторичном формовании, г	T_m , * °C	ΔH_m , Дж/г	Температурный диапазон плавления криогеля, °C
1	—	65	0.24	64–69
3	0	70	0.32	61–76
4	500	71	0.51	62–78
5	1000	72	1.92	57–80

* Приведена температура наиболее интенсивного пика.

сближению и, по-видимому, к дополнительному зацеплению макромолекулярных цепей. Это, свою очередь, способствует образованию новых водородных связей, уплотнению и повышению упорядоченности структуры микрокристаллитов в узлах сетки, фиксируемой затем в ходе второй криогенной обработки принудительно деформированного образца. В итоге, на термограммах ДСК для образцов 4 и, особенно, 5 (рис. 4) появляются множественные пики (в последнем случае – при 63, 69, 72°C), соответствующие различной степени организации микрокристаллитов, как уже присутствовавших в первичном криогеле, так и дополнительно образовавшихся во вторичном криогеле. Мы полагаем, что именно эти дополнительные кристаллиты служат физическими “фиксаторами” измененной формы образцов после их криогенной обработки в принудительно деформированном состоянии.

Поэтому для оценки изменений степени кристалличности вторичных криогелей ПВС по сравнению с первичным КГПВС соответствующие образцы далее были исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурный анализ образцов КГПВС

На рис. 5 приведены дифрактограммы рентгеновского рассеяния в больших углах для ряда образцов КГПВС. Дифрактограмма 1 отвечает первичному криогелю, т.е. полученному однократным замораживанием–оттаиванием. Дифрактограмма 3 соответствует образцу после двух циклов криогенной обработки, когда повторное замораживание проводилось без принудительной деформации первичного криогеля, а дифрактограммы 4 и 5 – образцам, полученным вторичным формованием путем криогенной обработки первичного криогеля под нагрузкой 500 и 1000 г соответственно.

Характерные пики, свидетельствующие о наличии кристаллической фазы, для ПВС [56], а также и для КГПВС [32, 57, 58], обычно наблюдаются на рентгенограммах в области $2\theta = 20^\circ$. В последнем случае степень кристалличности обычно невысока, в частности, для КГПВС, сформированных однократным замораживанием–оттаиванием, она не превышает 0.4–0.6%, а размер микрокристаллитов составляет порядка 30 Å, что выявляется только с помощью очень высокочувствительной техники и в основном для образцов с высокой концентрацией полимера [57].

В нашем исследовании рентгенограммы криогелей, сформированных в результате одного и двух (без принудительного деформирования) циклов замораживания–оттаивания (соответственно 1 и 3 на рис. 5), содержали фактически широкое бимодальное аморфное гало лишь со слабым пиком для криогеля 3 при $2\theta \approx 18.5^\circ$.

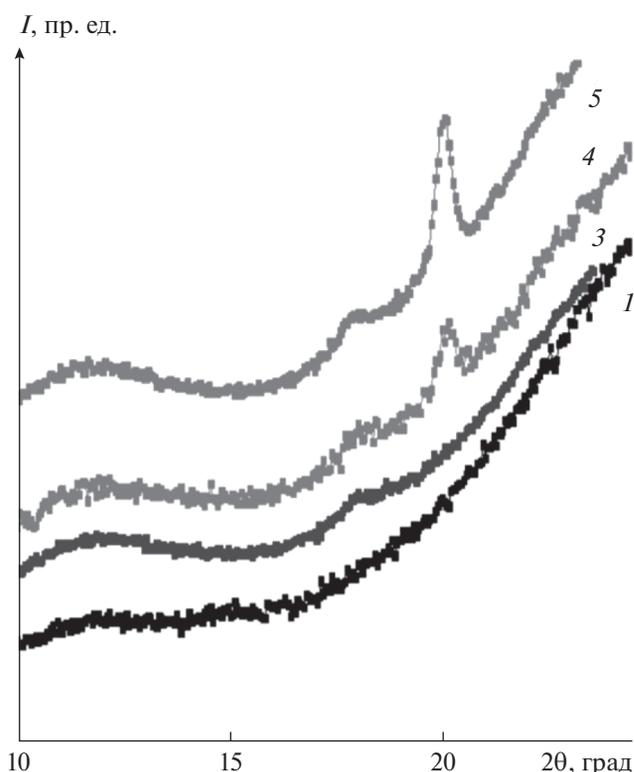


Рис. 5. Дифрактограммы рентгеновского рассеяния исследованных образцов криогелей ПВС (см. текст для отнесения обозначений и пояснений).

В то же время, для образцов КГПВС после вторичного формования (4 и 5, рис. 5) помимо такого же небольшого пика, скорее всего, связанного с формированием бахромчатых мицелл из пачек проходных цепей, детектировался четкий кристаллический рефлекс ПВС при 20° , появление которого однозначно свидетельствует о формировании складчатых кристаллитов ламеллярного типа. При этом средний размер кристаллитов, рассчитанный из интегральной полуширины рефлекса с помощью формулы Селякова–Шеррера (2), был довольно значительным и составлял около 180 Å в обоих этих образцах. В случае криогеля 4, вторичное формование которого проводилось под нагрузкой в 500 г, степень кристалличности, вычисленная как соотношение интегральных интенсивностей аморфной и кристаллической составляющих рассеяния, не превышала примерно 1%. Для криогеля 5, когда нагрузка вторичного формования было вдвое выше, т.е. 1000 г, степень кристалличности возросла уже примерно до 2%.

Таким образом, результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о хорошей их корреляции с данными ДСК и механических испытаний. Совокупность этих данных показывает, что при криогенном воздействии на принудительно деформированный (в частности, сжатием) пер-

вичный КГПВС индуцируются процессы дополнительной кристаллизации полимера. Чем значительнее при этом компрессионная нагрузка на образец, тем выше доля микрокристаллитов и более упорядочена их организация в криогеле, получающемся после такого вторичного формования. В результате возрастает жесткость гелевого материала, а сам он приобретает и далее сохраняет заданную деформацией новую геометрическую форму, фиксированную суммой вновь образовавшихся зон микрокристалличности и увеличившихся в размерах микрокристаллитов, уже существовавших в первичном криогеле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были получены и исследованы криогели поливинилового спирта, полученные приемом вторичного формования, т.е. повторной криогенной обработкой (замораживание/выдерживание в замороженном состоянии/оттаивание) первичных криогелей, находящихся в принудительно деформированном состоянии под действием механической нагрузки (изгиб, сжатие, скручивание и др.). Установлено, что физико-механические и теплофизические свойства, а также степень кристалличности подвергнутых вторичному формованию криогелей, в существенной мере зависят от величины приложенного деформирующего усилия. Чем под более высокой нагрузкой деформированный первичный криогель подвергался повторному замораживанию—оттаиванию, тем большей жесткостью и теплостойкостью обладал получающийся в результате образец вторичного КГПВС. При этом результаты исследования таких криогелей с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа указывают как на повышение упорядоченности структуры микрокристаллитов ПВС, уже присутствовавших в узлах физической надмолекулярной сетки первичных криогелей, так на появление дополнительных зон микрокристалличности. В совокупности эти образования фиксируют новую геометрию, “приобретенную” сформированным таким образом вторичным КГПВС.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Центру исследования строения молекул ИНЭОС РАН за предоставленную возможность использования дифференциального сканирующего калориметра.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ. Рентгеноструктурный ана-

лиз образцов осуществляли в рамках проекта Российского научного фонда 19-13-0039.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nambu M.* // *Kobunshi Ronbunshu*. 1990. V. 47. P. 695.
2. *Peppas N.A., Stauffer S.R.* // *J. Control. Release*. 1991. V. 16. P. 305.
3. *Лозинский В.И.* // *Успехи химии*. 1998. Т. 67. С. 641.
4. *Hassan C.M., Peppas N.A.* // *Adv. Polym. Sci.* 2000. V. 153. P. 37.
5. *Gun'ko V.M., Savina I.N., Mikhalovsky S.V.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2013. V. 187–188. P. 1.
6. *Lozinsky V.I.* // *Gels*. 2018. V. 4. Article 77.
7. *Holloway J.L., Lowman A.M., Palmese G.R.* // *Acta Biomater.* 2010. V. 6. P. 4716.
8. *Millon L.E., Nieh M.-P., Hutter J.L., Wan W.* // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 3655.
9. *Gajra B., Pandya S.S., Vidyasagar G., Rabari H., Dedania R.R., Rao S.* // *Int. J. Pharm. Res.* 2012. V. 4. P. 20.
10. *Wan W., Bannerman A.D., Yang L., Mak H.* // *Adv. Polym. Sci.* 2014. V. 263. P. 283.
11. *Lytkina D.N., Fedorishin D.A., Kalachikova P.M., Plyaskina A.A., Babeshin A.R., Kurzina I.A.* // *J. Func. Biomater.* 2021. V. 12. Article 18.
12. *Lozinsky V.I., Plieva F.M.* // *Enzyme Microb. Technol.* 1998. V. 23. P. 227.
13. *Bacheva A.V., Plieva F.M., Lysogorskaya E.N., Filipova I.Yu., Lozinsky V.I.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2001. V. 11. P. 1005.
14. *Plieva F.M., Galaev I.Y., Noppe W., Mattiasson B.* // *Trends Microbiol.* 2008. V. 16. P. 543.
15. *Mattiasson B.* // *Adv. Polym. Sci.* 2014. V. 263. P. 245.
16. *Андрюшина В.А., Карпова Н.В., Дружинина А.В., Стыценок Т.С., Подорожко Е.А., Рябев А.Н., Лозинский В.И.* // *Прикл. биохим. микробиол.* 2015. Т. 51. С. 472.
17. *Lozinsky V.I.* // *Gels*. 2020. V. 6. Article 29.
18. *Lozinsky V.I., Vainerman E.S., Domotenko L.V., Mamt-sis A.M., Titova E.F., Belavtseva E.M., Rogozhin S.V.* // *Colloid Polym. Sci.* 1986. V. 264. P. 19.
19. *Watase M., Nichinari K.* // *Macromol. Chem.* 1989. V. 190. P. 155.
20. *Mori Y., Tokura H., Yoshikawa M.* // *J. Mater. Sci.* 1997. V. 32. P. 491.
21. *Yamaura K., Fukuda M., Tanaka T., Tanigami T.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 74. P. 1298.
22. *Fukae R., Yoshimura M., Yamamoto T., Nishinari K.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120. P. 573.
23. *Curley C., Hayes J.C., Rowan N.J., Kennedy J.E.* // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2014. V. 40. P. 13.
24. *Baptista J.G.C., Rodriogues S.P.J., Matsushita A.F.Y., Vitorino C., Maria T.M.R., Burrows H.D.,*

- Pais A.A.C.C., Valente A.J.M.* // J. Mol. Liq. 2016. V. 222. P. 287.
25. *Kolosova O.Yu., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I., Lozinsky V.I.* // Eur. Polym. J. 2018. V. 102. P. 169.
26. *Kurochkin I.I., Kurochkin I.N., Kolosova O.Yu., Lozinsky V.I.* // Molecules. 2020. V. 25. Article 4480.
27. *Домотенко Л.В., Лозинский В.И., Вайнерман Е.С., Рогожин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. С. 1661.
28. *Лозинский В.И., Дамшквалн Л.Г., Шаскольский Б.Л., Бабушкина Т.А., Курочкин И.Н., Курочкин И.И.* // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 798.
29. *Лозинский В.И., Дамшквалн Л.Г., Курочкин И.Н., Курочкин И.И.* // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 343.
30. *Lozinsky V.I., Okay O.* // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 49.
31. *Nagura M., Nagura M., Ishikawa H.* // Polym. Comm. 1984. V. 25. P. 313.
32. *Yakoyama F., Masada I., Shimamura K., Ikawa T., Monobe K.* // Colloid Polym. Sci. 1986. V. 264. P. 595.
33. *Nagura M., Hamano T., Ishikawa H.* // Polymer. 1989. V. 30. P. 762.
34. *Stauffer S.R., Peppas N.A.* // Polymer. 1992. V. 18. P. 3932.
35. *Masci G., Husu I., Murtas S., Piozzi A., Crescenzi V.* // Macromol. Biosci. 2003. V. 3. P. 455.
36. *Лозинский В.И., Дамшквалн Л.Г., Курочкин И.Н., Курочкин И.И.* // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. С. 212.
37. *Auriemma F., De Rosa C., Triolo R.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 9429.
38. *De Rosa C., Auriemma F., Di Girolamo R.* // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 159.
39. *Lozinsky V.I., Domotenko L.V., Vainerman E.S., Mamtsis A.M., Rogozhin S.V.* // Polym. Bull. 1986. V. 15. P. 333.
40. *Gusev D.G., Lozinsky V.I., Vainerman E.S., Bakhmutov V.I.* // Magn. Res. Chem. 1990. V. 28. P. 651.
41. *Nishinari K., Watase M., Tanaka F.* // J. Chim. Phys. (Paris). 1996. V. 93. P. 880.
42. *Kobayashi M., Ando I., Ishii T., Amiya S.* // J. Mol. Struct. 1998. V. 440. P. 155.
43. *Kanekiyo M., Kobayashi M., Ando I., Kurosu H., Ishii T., Amiya S.* // J. Mol. Struct. 1998. V. 447. P. 49.
44. *Hassan C.M., Peppas N.A.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 2472.
45. *Ricciardi R., Auriemma F., Gaillet C., De Rosa C., Lauprêtre F.* // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 9510.
46. *Wan W.R., Campbell F., Zhang Z.F., Hui A.J., Boughner D.R.* // J. Biomed. Mater. Res. 2002. V. 63. P. 854.
47. *Jiang H., Campbell G., Boughner D., Wan W., Quantz M.* // Med. Eng. Phys. 2004. V. 26. P. 269.
48. *Kobayashi M., Chang Y., Oka M.* // Biomaterials. 2005. V. 26. P. 3243.
49. *Savina I.N., Hanora A., Plieva F.M., Galaev I.Yu., Mattiasson B., Lozinsky V.I.* // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 95. P. 529.
50. *Hirai T., Maruyama H., Suzuki T., Hayashi S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45. P. 1849.
51. *Hirai T., Maruyama H., Suzuki T., Hayashi S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 46. P. 1449.
52. *Лозинский В.И., Подорожко Е.А.* // Патент РФ № 2561120. 2014. Б.И. 2015. № 23.
53. *Guinier A.* Théorie et technique de la radiocristallographie. Paris: Dunod, 1956.
54. *Hrouz J., Ilavsky M., Havlicek J., Dušek K.* // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1978. V. 43. P. 1999.
55. *Sweezkowski W., Ku D.N., Bersee H.E.N., Kurzydłowski K.J.* // Biomaterials. 2006. V. 27. P. 1536.
56. *Pritchard J.G.* Poly(vinyl alcohol): Basic Properties and Uses. London: Gordon & Beach Sci. Publ., 1970. P. 38.
57. *Ricciardi R., Auriemma F., De Rosa C., Lauprêtre F.* // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 1921.
58. *Auriemma F., De Rosa C., Ricciardi R., Celso F.L., Triolo R., Pipich V.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 816.

УДК 543.183:519.999

ВЛИЯНИЕ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА НА ИНДУКЦИЮ ПЕПТИДОВ ГЕМОЛИМФЫ *Galleria mellonella*

© 2021 г. К. Е. Полуни¹, О. С. Федоткина², И. А. Полунина¹, А. К. Буряк¹, *

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

²ООО “СамараНИПИнефть”, Вилоновская ул., 18, Самара, 443010 Россия

*e-mail: akburyak@mail.ru

Поступила в редакцию 26.04.2021 г.

После доработки 04.05.2021 г.

Принята к публикации 07.05.2021 г.

Методами жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии МАЛДИ изучено влияние 1,1-диметилгидразина и его гидразона с ацетоном на пептидный состав гемолимфы личинок гусеницы *Galleria mellonella*. Обнаружено появление в гемолимфе индуцированных низкомолекулярных пептидных продуктов массой 1–3 кДа, фрагментов и метилированных модификаций ранее известных антибактериальных пептидов *Galleria mellonella*, а также шести неизвестных пептидов, проявляющих бактерицидную активность по отношению к грамотрицательным бактериям *Escherichia coli*.

DOI: 10.31857/S0023291221050128

ВВЕДЕНИЕ

Алкилгидразины – токсичные вещества первого класса опасности, обладают нейро- и гепатотоксическими свойствами, воздействуют на иммунную систему человека и способны полностью подавлять синтез иммуноглобулинов [1]. Развитие иммунодефицитов – основная причина увеличения инфекционной патологии и паразитарных болезней у населения территорий вблизи космодромов [2, 3]. Метаболизм алкилгидразинов в организме животных и человека до конца не изучен, поэтому в рекомендациях ВОЗ, касающихся гигиенических критериев состояния окружающей среды, проблема изучения и предотвращения токсичного воздействия гидразинов и других компонентов ракетного топлива на человека и экосистему определена как приоритетная. Несмотря на достаточно большой объем исследований, проведенных с несимметричным диметилгидразином (НДМГ) и его производными, все еще остается ряд невыясненных вопросов, касающихся механизма взаимодействия гидразинов с биополимерами и взаимосвязи состава биологических жидкостей организма с их физико-химическими свойствами.

Насекомые, в частности, личинки гусениц *Galleria mellonella* L (*GM*) широко используются в качестве модельных живых организмов при исследовании иммунного ответа на воздействие токсичных соединений [4–6]. В ответ на внешний раздражитель в организме насекомых образуется

целый букет разнообразных веществ, которые немедленно нейтрализуют бактерии, грибки или вирусы. Врожденная иммунная система *GM* производит множество пептидов бактерицидного и противогрибкового действия, которые действуют на клеточную мембрану агрессоров, вызывая ее проницаемость или даже распад благодаря сорбции на поверхность мембраны и порообразующему действию [5–7]. Биоактивные пептидные продукты, получаемые на основе иммунных реакций насекомых, являются основой для разработки новых фармакологических средств [7].

В работах [3–6, 8] проводилось исследование иммунного ответа *GM* на воздействие различных грамотрицательных и грамположительных бактерий и грибов, были идентифицированы пептиды в гемолимфе гусениц. Работы авторов [9–13] посвящены оптимизации условий разделения и идентификации пептидных смесей *GM*. Была разработана методология хроматографического разделения индуцированных пептидов и их масс-спектрометрической идентификации, обнаружены новые антимикробные пептиды, оказывающие влияние на скорость метаболических процессов. Комбинация методов обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) и масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ-МС) при исследовании пептидов существенно облегчает их поиск в сложных смесях, поскольку позволяет проводить фракционирование

целенаправленно, устанавливать аминокислотные последовательности полипептидов путем интерпретации масс-спектров по базам данных и на веб-сервисах [14–17].

Целью данной работы являлось изучение влияния НДМГ, 1,1-диметилгидразина, и его гидразона с ацетоном на пептидный состав гемолимфы личинок гусеницы *GM* путем обнаружения и идентификации пептидных продуктов, индуцированных организмом в ответ на воздействие токсикантов. Результаты экспериментальных исследований могут внести существенный вклад в понимание механизма токсичного действия гидразинов и в разработку средств повышения иммунитета населения, проживающего в экологически неблагоприятных районах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали личинки гусениц *GM*, выращенные в питомнике Института теоретической и экспериментальной биологии РАН по методике [18]. Иммунизацию личинок (38–50 особей) проводили, вводя в брюшную полость личинки по 5 мкл 1%-ного водного раствора НДМГ или его гидразона с ацетоном (группа № 1) или по 0.5 мкл 0.01%-ного раствора НДМГ или его гидразона с ацетоном (группа № 2). Через сутки после иммунизации к охлажденной гемолимфе выживших личинок *GM* добавили кристаллик фенилтиомочевины, ингибитор протеаз (Inducible serine protease inhibitor 1) и дистиллированную воду. Затем осадили клетки и дебрис полученных образцов гемолимфы в центрифуге (10000 об/мин, 15 мин). Белки осаждали трифторуксусной кислотой (ТФУ) (группа № 1) или ее 0.4%-ным раствором в метаноле (группа № 2). Суспензии разделяли в центрифуге (13000 об./мин, 15 мин) и отбирали супернатант (надосадочную жидкость) для проведения ВЭЖХ. Супернатант группы № 2 дополнительно упаривали до 100 мкл на вакуумной центрифуге. Так же была получена гемолимфа контрольной группы неиммунизированных гусениц. Супернатант гемолимфы личинок *GM*, обработанных аналогичным образом бактериальными иммунизирующими агентами, по данным [11–13] обогащен преимущественно антимикробными пептидами. Способы получения гемолимфы личинок, подготовки образцов к биохимическим и физико-химическим исследованиям подробно описаны в [11]. В настоящей работе в качестве образца сравнения использовали пептидную смесь, полученную из неиммунизированных или раненных стерильной иглой гусениц.

Разделение антибактериальных пептидов методом ОФ ВЭЖХ проводили на колонке Zorbax Eclipse XDB-C18 (Agilent Technologies, США) размером 150 мм × 4.6 мм, заполненной SiO₂-C18

(размер зерна 5 мкм, диаметр пор 80 Å) и упакованной в жидкостной хроматограф Agilent 1200 с диодно-матричным детектором и программным обеспечением ChemStation A.10.02. УФ-спектры регистрировали при 210–224 и 280 нм. Подвижная фаза: *A* – 0.04% ТФУ в воде (*V/V*), *B* – 0.04% ТФУ в ацетонитриле; режим градиентного элюирования: 10% *B* в диапазоне 0–5 мин, 10–80% *B* в диапазоне 5–40 мин, скорость потока 0.5 мл/мин, температура колонки 25°C, объем вводимой пробы 20 мкл, сбор фракций через каждые 0.5–1.5 мин.

Масс-спектрометрическое исследование фракций гемолимфы методом МАЛДИ-МС проводили с помощью масс-спектрометра UltraFlex II TOF (Bruker Daltonics, Германия) с азотным лазером (рабочая длина волны 337 нм, частота импульса 20 Гц, энергия ионизации 110 кДж), времяпролетным масс-анализатором с рефлектоном и программным обеспечением для сбора и обработки масс-спектров FlexControl 3.4 и FlexAnalysis 3.4. Ускоряющее напряжение и напряжение на рефлектроне – 25 и 26.5 кВ соответственно. Масс-спектры получали в режиме регистрации положительных ионов в массовом диапазоне 0–250 кДа. Для изучения фрагментации исходных метастабильных протонированных молекул пептидов применяли режим распада за пределами ионного источника. Масс-спектры ионов-продуктов регистрировали с помощью метода FAST (Bruker Daltonics). Точность измеренных моноизотопных масс $[M + H]^+$ в режиме рефлектрона составляла 0.007%, точность измеренных усредненных масс в линейном режиме – 0.05–0.1%, точность измеренных масс фрагментов – 1–2 Да (0.02–0.1%).

Образцы для МАЛДИ готовили на мишенях AnchorChip с матрицей (2,5-дигидроксибензойной кислотой) от Bruker Daltonics (Германия). Смешивали 10 мкл пептидного раствора и 0.3 мкл раствора матрицы (10 мг/мл) в 20%-ном растворе ацетонитрила в воде с добавкой 0.5%-ного раствора ТФУ. Полученную смесь высушивали на воздухе при атмосферном давлении.

Для увеличения достоверности идентификации новых антибактериальных пептидов проводили их гидролиз трипсином. Идентификацию пептидов осуществляли при помощи программного пакета Mascot [16]. Поиск проводили по данным спектров фрагментации метастабильных протонированных молекул пептидов $[M + H]^+$, полученным в работе [9], и присутствующих в базе данных NCBI [17] среди белков всех организмов без указания типа гидролиза или с указанием на трипсин. При помощи программного обеспечения Biotoools 3.0 (опция rapid *de-novo* sequencing [15, 19]) сделана разметка спектров по возможным аминокислотным последовательностям.

Использовали коммерческие реактивы без дополнительной очистки: 1,1-диметилгидразин (98%, Merck, Германия), ацетонитрил (HPLC-gradient grad, Aldrich, США), ТФУ (99%, Alfa Aesar, Германия), метанол, ацетон (Реахим, Россия, “ч. д. а”), а также тридистиллированную воду, дополнительно очищенную на фильтрах Millipore (Milli-P QG, Waters). Фенилтиокарбамид, трипсин, низин, це-кропин В от Sigma (США) имели квалификацию “для биохимических исследований”. Гидразон синтезировали по методике [20].

Антибактериальная активность пептидов по отношению к бактериям *Escherichia coli* (*E. coli*), штамм М17 определялась по размерам зон ограниченного роста тестовых микроорганизмов (наличие единичных точечных колоний или отсутствие колоний) вокруг бумажных дисков диаметром 6 мм, пропитанных фракциями гемолимфы по сравнению с контрольными фильтрами, пропитанными буферным раствором, не содержащим бактерицидных компонентов [11]. Диски (8 шт. для каждого образца) предварительно стерилизовали с помощью бактерицидных ламп, пропитывали анализируемыми фракциями и помещали на суточные посевы *E. coli* во влажном состоянии. Посев проводили в микробиологическом боксе на чашки Петри, которые помещали в термостат при 37°C на сутки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аддитивная модель удерживания пептидов на сорбентах основана на предположении, что характер их взаимодействия с поверхностью сорбентов определяется суммарным эффектом всех взаимодействующих участков молекул [21].

Контакт пептидных продуктов гемолимфы *GM* с гидрофобной неподвижной фазой С18 протекает с преобладанием дисперсионных взаимодействий и аналогичен процессу сорбции пептидов на липофильной клеточной мембране. На рис. 1 приведены хроматограммы пептидных смесей *GM* до иммунизации и после иммунизации гидразоном НДМГ с ацетоном (группа № 2), полученные в условиях градиентного режима ОФ ВЭЖХ. Разделение пептидов происходит за счет взаимодействий растворенного вещества с неподвижной фазой С18 и водно-органическим элюентом. Изменение состава элюента – добавление ТФУ в ацетонитрил – оказывает значительное влияние на селективность разделения пептидов в гемолимфе (рис. 1), способствует постоянному значению рН в течение всего процесса разделения и приводит к увеличению времени удерживания пептидов. При этом порядок их элюирования из колонки не изменяется. Установлено, что антимикробные пептиды, являющиеся объектами исследования, элюируются в диапазоне концентраций ацетонитрила 45–75%.

В результате иммунизации *GM* усложняется хроматографический профиль пептидных смесей гемолимфы, появляются новые пики и увеличивается интенсивность прежних сигналов, т.е. иммунизация личинок приводит к возникновению иммунного ответа и появлению множества новых пептидных компонентов в составе гемолимфы. Это может быть обусловлено как синтезом новых соединений, так и деструктивными процессами. Оптимизация условий хроматографирования позволила получать хроматограммы гемолимфы с достаточно хорошо разделенными пиками (рис. 2).

В контрольных и иммунизированных смесях гемолимфы детектированы известные антимикробные пептиды *GM* (табл. 1), которые являются, как правило, дифильными катионными молекулами с массой около 5000 Да, а также фермент лизоцим (14027 Да) и белок аполипофорин-3 (18075 Да).

Экспериментально установлено, что в диапазоне 1.7–5 мин элюируются слабоудерживаемые низкомолекулярные компоненты антикоагулянта в составе образца гемолимфы (ЭДТА и фенилтиокарбамид), имеющие максимумы поглощения в области 210–240 нм, и соединения пептидной природы, появление которых связано с прохождением хроматографического процесса по эксклюзионному механизму на макропористом сорбенте С18 [9, 10].

В диапазоне 5–40 мин появляются сигналы новых веществ пептидной природы, усиливаются или исчезают сигналы, характерные для гемолимфы контрольной группы гусениц *GM* (табл. 1). При разделении образцов гемолимфы иммунизированных и неиммунизированных личинок в этом диапазоне были отобраны фракции через каждые 2 мин. Далее эти фракции были сконцентрированы и протестированы на биологическую активность, а их пептидный состав охарактеризован масс-спектрометрически (табл. 2).

Обнаружено, что все фракции, полученные после обработки личинок НДМГ и его гидразоном, содержали смеси пептидов, активных против *E. coli* (табл. 2). Причем ширина зоны ограничения роста *E. coli* была больше при использовании гемолимфы иммунизированных личинок, чем неиммунизированных.

Хроматограммы и качественный состав фракций, полученных после иммунизации гусениц *GM* 0.01%-ными растворами НДМГ и его гидразона с ацетоном (группа № 2), оказались практически одинаковы. В пептидных смесях преобладает пептид № 4, содержится большое количество пептидов №№ 1–3, 6, лизоцима и аполипофорина-3 (табл. 2). Наличие одноименных пептидов во фракциях может быть обусловлено близкими адсорбционными характеристиками биомолекул и степенью их гидрофобности, химическим сродством к другим молекулам, образованием пептид-

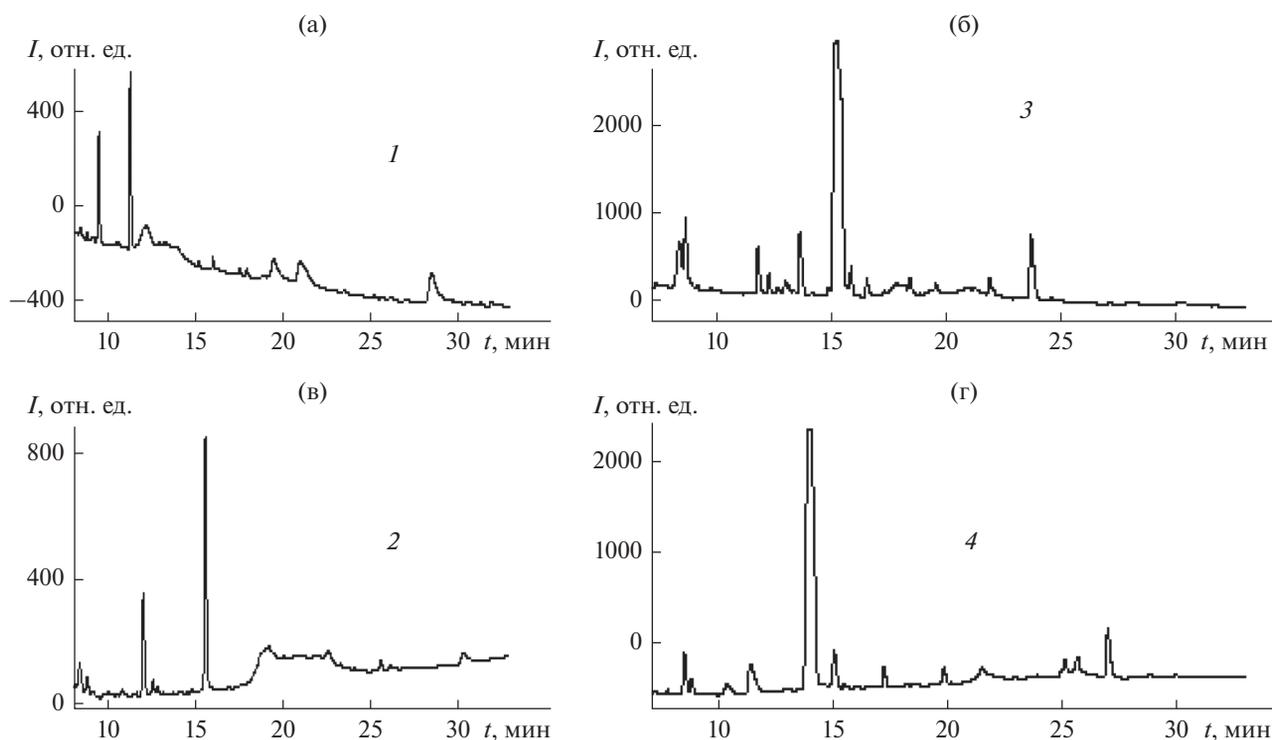


Рис. 1. Хроматограммы пептидных смесей гемолимфы *Galleria mellonella* без иммунизации (а, в) и после иммунизации 0.01%-ным водным раствором гидразона НДМГ с ацетоном (б, г) в режимах градиентного элюирования растворами, содержащими ацетонитрил (1, 3) или ацетонитрил с добавкой 0.04% ТФУ (2, 4). Детектирование при 214 нм.

ных ассоциатов, а также вкладом межмолекулярного взаимодействия малых и больших пептидов. Следует отметить, что после обработки *GM* гидразоном НДМГ с ацетоном среди пептидных продуктов была обнаружена протонированная молекула массой 5380 Да, которая может быть фрагментом ингибитора протеаз, использованного при подготовке гемолимфы к исследованиям.

Преимущество метода МАЛДИ-МС состоит в возможности анализа сложных смесей биоактивных компонентов без их разделения. В гемолимфе личинок *GM* обнаружены фрагменты известных пептидов и новые индуцированные пептиды с массами 3484, 4897, 4969, 6319, 9169 и 9187 Да, проявляющие антибактериальные свойства по отношению к *E. coli* (рис. 3, табл. 2). Фрагменты протонированных молекул пептидов № 4 (1825 Да), № 5 (1626, 2078 Да) и № 6 (6976 Да), обнаруженные в гемолимфе после обработки гусениц НДМГ и его гидразоном, были детектированы в [9] после иммунизации личинок *GM* бактериями *B. cereus* и *E. coli*.

В составе антимикробных фракций пептидных продуктов (табл. 2) присутствуют два неизвестных ранее пептида с массами 4897 и 4969 Да, отличающиеся концевым фрагментом 72 Да (аланин). Спектры фрагментации этих протонированных молекул (рис. 4) имеют сходство с

фрагментацией пептида № 2 (Lebocin-like anionic peptide 1). Определяются три разрыва пептидной связи, обусловленные, по-видимому, аспарагиновыми и глутаминовыми кислотами. Однако разрывы локализованы в иных положениях первичной структуры, чем у пептида № 2, поэтому данные пептиды не являются его производными.

В случае иммунизации высокими концентрациями НДМГ и его гидразона с ацетоном (группа № 1) методом МАЛДИ-МС детектирована индукция известных антибактериальных пептидов (табл. 1) и их фрагментов, а также большое количество неизвестных пептидов массой до 3000 Да (табл. 3). Количество низкомолекулярных пептидов уменьшается при введении меньших количеств НДМГ и его гидразона (группа № 2). Образование большого числа неизвестных пептидов, а также фрагментов известных антимикробных пептидов связано, по-видимому, с окислительно-восстановительной деструкцией пептидов и иммунным ответом гемолимфы *GM* на воздействие токсикантов.

Исследование процессов распада метастабильных протонированных молекул пептидов, ускоренных в ионном источнике, дает информацию об их фрагментации. Спектры фрагментации очень характерны и позволяют идентифицировать пептиды как по базам данных, так и путем

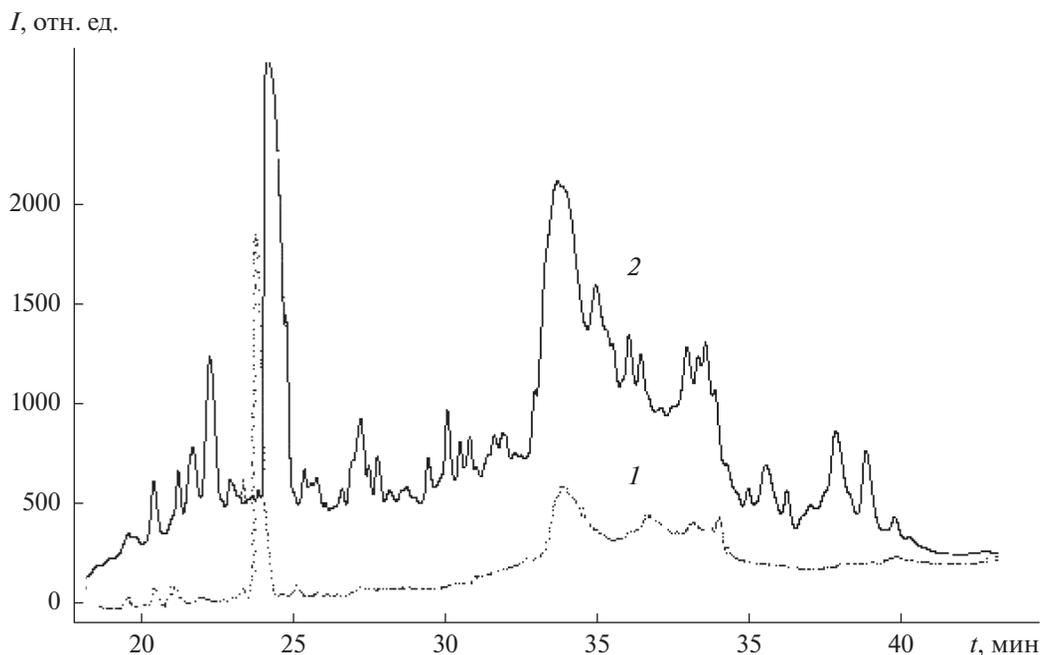


Рис. 2. Хроматограммы пептидных смесей гемолимфы *Galleria mellonella*: 1 – без иммунизации, 2 – иммунизация 1%-ным водным раствором гидразона НДМГ с ацетоном. Детектирование при 210 нм.

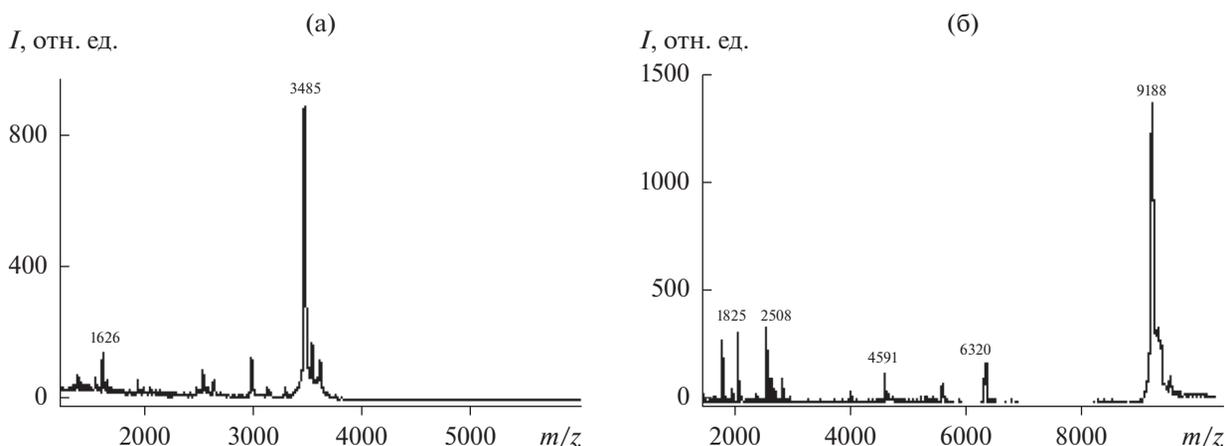


Рис. 3. Масс-спектры МАЛДИ фрагментации индуцированных пептидов $[M + H]^+$ массой 3485 (а) и 9188 Да (б), обнаруженных в гемолимфе *Galleria mellonella*, иммунизированных 0.01%-ным раствором гидразона НДМГ с ацетоном.

применения правил фрагментации и поиска соответствия масс обнаруженных ионов различным аминокислотным остаткам и пептидным фрагментам [15–17, 22]. На этой основе можно идентифицировать последовательность аминокислот в пептиде. Результаты определения аминокислотной последовательности новых пептидов по метастабильным протонированным молекулам $[M + H]^+$ в спектрах МАЛДИ-МС после распада в ионном источнике представлены в табл. 3.

При ионизации пептидных молекул их распад происходит вдоль скелета по пептидным связям, и заряд локализуется на N- или С-конце (на амино-

или карбоксильной группе). Для МАЛДИ-МС в режиме рефлектона наиболее характерным является разрыв амидной связи CO–NH в пептидах, что позволяет при анализе масс-спектров их фрагментов сделать выводы не только о молекулярной массе пептида, но и о его составе и структуре. Кислотно-индуцированные фрагменты, которые являются результатом разрыва амидной связи на С-конце аспарагиновой кислоты D (и, в меньшей степени, глутаминовой кислоты E), доминируют в МАЛДИ масс-спектрах аргининсодержащих пептидов.

Таблица 1. Антибактериальные пептиды, обнаруженные в составе гемолимфы *Galleria mellonella*

Номер	Пептид	Аминокислотная последовательность пептида*	Масса, Да	N**	pI***
1	Proline-rich antimicrobial peptide 1	DIQIPGIKKPTHRDIIPNWNPNVRTQ-PWQRFGGNKS	4320	37	10.99
2	Lebocin-like anionic peptide 1	EADEPLWLYKGDNIERAPTTADHPIL-PSIIDDVKLDPNRRYA	4816	42	4.51
3	Defensin (Galiomicin) 1	DTLIGSCVWGATNYTSDCNAECK-RRGYKGGHCGSFLNVNCWCE	4715	43	7.25
3a	Defensin (Galiomicin) 2	DTLIGRCVWGATNYTSDCNAE-CKRRGYKGGHCGSFLNVNCWCE	4786	43	7.25
4	Proline-rich antimicrobial peptide 2	EIRLPEPFRFPSPTVPKPIDIDPILPHP-WSPRQTYPIARRS	4929	42	9.97
5	Cecropin-D-like peptide	ENFFKEIERAGQRIRDAIISAAPAVE-TLAQAQKIIGGD	4253	39	6.45
6	Anionic antimicrobial peptide 2	ETESTPDYLNKNIQQLEEYTKNFNT-QVQNAFDSDKIKSEVNNFIESLGKIL-NTEKKEAPK	6975	60	4.80
7	Defensin-like peptide	DKLIGSCVWGATNYTSDCNAE-CKRRGYKGGHCGSFWNVNCWCEE	4949	44	7.46
8	Cecropin-B-analog	WKVFKKIEKIGRNIRNGIVKAG-PLIAVLGEAKAL	3728	34	11.02

* Однобуквенный код, где каждая буква – название аминокислоты (в соответствии с международной классификацией), ** N – число аминокислотных остатков в пептиде, *** pI – изоэлектрическая точка.

Для увеличения достоверности идентификации каждая полученная аминокислотная последовательность была протестирована на соответствие экспериментально определенного времени удерживания t_R и времени удерживания, рассчитанного на основании суммарной степени их гидрофобности [23, 24]. Найденные корреляции подтвердили потенциальную возможность пептидов, указанных в табл. 3, удерживаться на сорбенте в соответствии со своей относительной гидрофобностью. Критерий гидрофобности пептидов был определяющим при оценке надежности их идентификации при проведении *de novo* секвенирования [19]. Аминокислотные последовательности, не соответствующие данному критерию, в табл. 3 не приводятся. Использование экспериментальной хроматографической информации (в частности, значений t_R) позволяет из нескольких кандидатов на возможные аминокислотные последовательности, полученных из спектров фрагментации метастабильных протонированных молекул пептидов, выбрать те, которые надежно описывают аминокислотный состав пептида.

Исследование методом МАЛДИ-МС первичной структуры Cecropin-D-like peptide и Anionic antimicrobial peptide 2 позволило установить, что после иммунизации *GM* токсикантами появляется несколько модификаций этих пептидов с разницей в молекулярной массе 14–15 Да (рис. 5),

т.е. происходит метилирование первоначальных пептидов, а не их окисление, которое приводило бы к увеличению массы на 16 Да. Кроме того, в первичной структуре аминокислот №№ 5 и 6, содержащих соответственно 6 и 10 остатков глутаминовой и аспарагиновой кислот, отсутствуют метионин М, гистидин Н и триптофан W, по которым возможно их окисление [17, 21].

Биотрансформация гидразина и его производных, как известно [1, 2], протекает в печени и кишечнике организмов с участием цитохрома P450 и флавиносодержащих монооксигеназ, что сопровождается образованием диазометана, метильного радикала и ионов метилдiazония, которые могут реагировать с биомолекулами [25]. Вероятно, в результате метаболизма НДМГ в организме гусеницы метилирование пептидов ее гемолимфы протекает по остаткам глутаминовой D и аспарагиновой E кислот, а также по С-концевым аминокислотам. Это предположение связано с первичными структурами пептидов, так как наблюдается зависимость между количеством мест метилирования (D и E) и числом модификаций одного антибактериального пептида (рис. 5).

Окислительная деструкция белковых молекул в результате воздействия НДМГ хорошо известна и качественно наблюдалась в [25] спектрофотометрическими методами. Методом МАЛДИ-МС подтверждено, что воздействие НДМГ и его гид-

Таблица 2. Пептидный состав фракций гемолимфы *Galleria mellonella*, иммунизированных 0.01%-ным раствором гидразона НДМГ с ацетоном (методы анализа МАЛДИ-МС и ОФ ВЭЖХ), а также ширина зоны задержки роста *E. coli* на фильтрах, пропитанных пептидами фракций (антимикробный тест)

Номер	Пептиды в составе антибактериальных фракций	Масса молекул [M + H] ⁺ , Да	Время удерживания, t _R , мин	Размер зоны задержки роста <i>E. coli</i> , мм
5	Secropin-D-like peptide	1626	18–20	9.5 ± 1.5
	<i>Индукцированный пептид</i>	3485		
	<i>Индукцированный пептид</i>	6320		
4	Proline-rich antimicrobial peptide 2	1825	22–24	9.5 ± 2.0
	<i>Индукцированный пептид</i>	9188		
	<i>Индукцированный пептид</i>	6320		
5	Secropin-D-like peptide	2078	24–26	10.3 ± 1.7
	<i>Индукцированный пептид</i>	6320		
	<i>Индукцированный пептид</i>	9170		
1	Proline-rich antimicrobial peptide 1	4321	26–28	8.8 ± 0.5
		8400		
		4817		
2	Lebocin-like anionic peptide 1	4817	28–30	9.0 ± 0.8
	Proline-rich antimicrobial peptide 2	4930		
	<i>Индукцированный пептид</i>	4970		
4	<i>Индукцированный пептид</i>	4898	30–32	9.8 ± 1.7
	Defensin 1	4716		
	Proline-rich antimicrobial peptide 2	4930		
3	Secropin-D-like peptide	4254	34–36	9.5 ± 0.5
	Anionic antimicrobial peptide 2	6976		
	Lysozyme	14028		
5	Secropin-D-like peptide	4254	36–38	9.8 ± 1.5
	Anionic antimicrobial peptide 2	6980		
	Apolipophorin-3	18076		
6	Inducible serine protease inhibitor 1	5380	38–40	9.0 ± 0.8
	Apolipophorin-3	18076		
		18076		

Таблица 3. Аминокислотный состав пептидов массой 1–3 кДа, обнаруженных в гемолимфе *Galleria mellonella*, иммунизированных 0.01%-ным раствором гидразона НДМГ с ацетоном

Масса пептида [M + H] ⁺ , Да	Аминокислотная последовательность пептидов
1105	PTDERLGYR
1211	CAELEKWWF
1241	GLSVAQGRDALPG
1359	RRGNDNFRLDP
1590	HPTVVAYYCPMYF
1927	RMNYAASPFPSPHNFV
1948	LYYKKKYKSNIHPNT
2108	DWPTTHTWLFHGKTWPP
2340	GGASGHFNPDYSYPNSPKWP
2559	CMSMWMCGKSSRIRYMMIHAN
2563	DHWLRSRVNEGCVRSKDLEHP
3256	PGAYYMMKAEMSVTYTACDEAKNYKRFS
3731	PVCGKCSHWAPNDFGNTTHLWVDPDWELKALHG

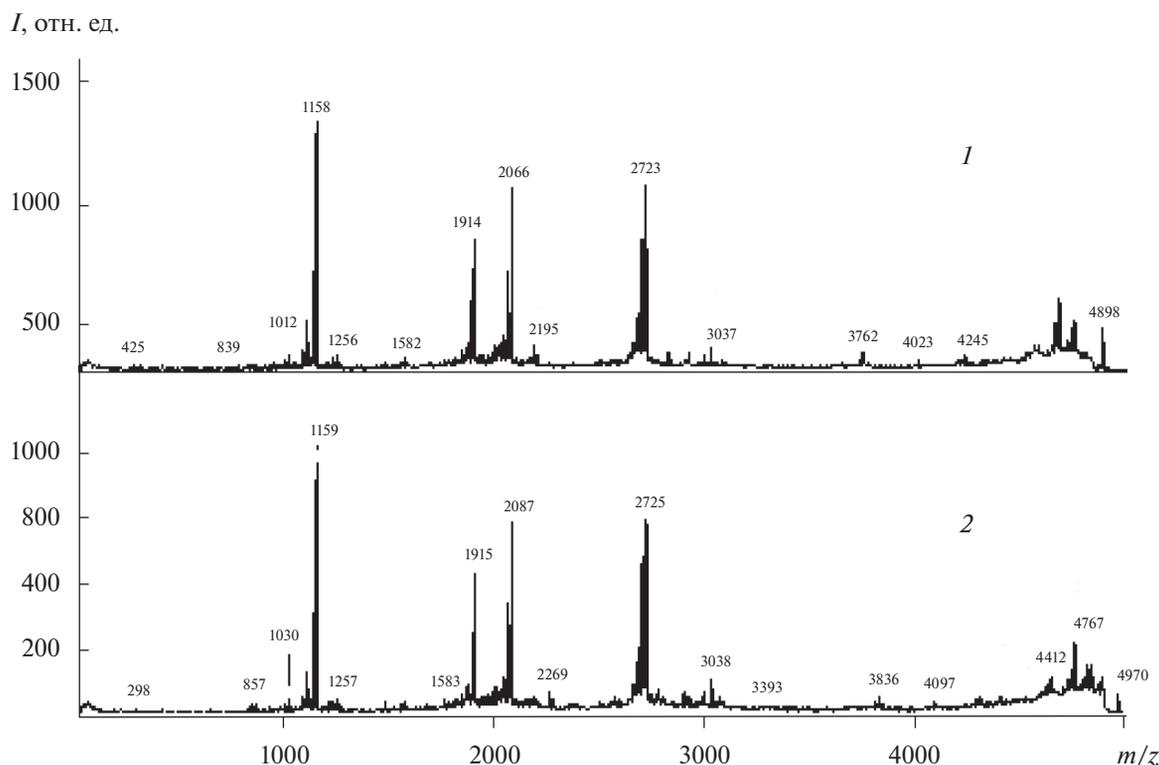


Рис. 4. Масс-спектры МАЛДИ фрагментации индуцированных пептидов $[M + H]^+$ массой 4898 и 4970 Да, в гемолимфе *Galleria mellonella*, иммунизированной 0.01%-ным раствором гидразона НДМГ с ацетоном.

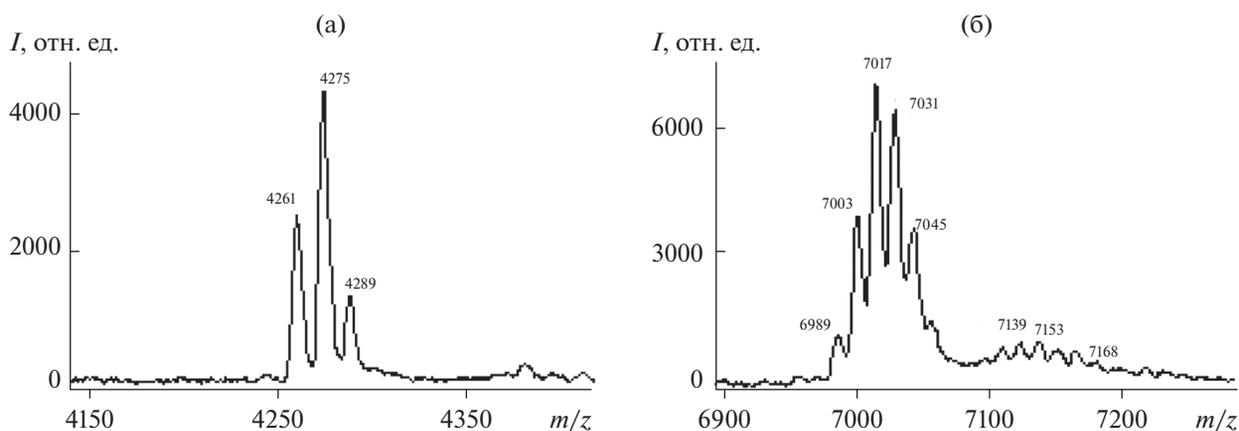


Рис. 5. Масс-спектры МАЛДИ модификаций антибактериальных пептидов Сесропин-D-like peptide (а) и Anionic antimicrobial peptide 2 (б).

разона приводит к существенному изменению состава гемолимфы *GM*: появлению большого количества низкомолекулярных пептидов, фрагментов и метилированных модификаций исходно присутствующих антимикробных компонентов. Появляются также новые антибактериальные пептиды, выделение и изучение которых позволит в дальнейшем разработать способы защиты

человека от воздействия НДМГ и его токсичных производных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ОФ ВЭЖХ и МАЛДИ-МС охарактеризован пептидный состав гемолимфы личинок гусениц *GM* после воздействия НДМГ и его

гидразона с ацетоном. Обнаружено большое число индуцированных пептидных продуктов массой 1–3 кДа, ранее известных для *GM* антибактериальных пептидов массой 5–30 кДа, их фрагментов, а также появление новых пептидных компонентов, не представленных в базах данных. Эти пептиды массой 3484, 4897, 4969, 6319, 9169 и 9187 Да проявляют антимикробную активность в отношении грамотрицательной бактерии *E. coli*. Качественный состав пептидов гемолимфы после использования НДМГ и его гидразона с ацетоном практически одинаков, их количественный состав зависит от концентрации токсикантов. Предполагается, что воздействие НДМГ на антибактериальные пептиды гемолимфы *GM* сопровождается протеканием не только деструктивных процессов, но и метилированием пептидов продуктами метаболизма НДМГ в организме гусениц по остаткам глутаминовой и аспарагиновой кислот и С-концевым аминокислотам.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кречетов П.П., Королева Т.В., Кондратьев А.Д.* Несимметричный диметилгидразин как фактор воздействия на окружающую природную среду при осуществлении ракетно-космической деятельности. М.: Пеликан, 2008.
2. Экологическая безопасность ракетно-космической деятельности / Под ред. Касимова Н.С. М.: Спутник, 2015.
3. *Sheehan G., Farrell G., Kavanagh K.* // *Virulence*. 2020. V. 11. P. 238.
4. *Champion O.L., Wagley S., Titball R.V.* // *Virulence*. 2016. V. 7. P. 840.
5. *Cutuli M.A., Petronio J.P., Vergalito F., Magnifico I., Pietrangelo L., Venditti N., Di Marco R.* // *Virulence*. 2019. V. 10. P. 527.
6. *Tsai C. J-Y., Loh J.M.S., Proft T.* // *Virulence*. 2016. V. 7. P. 214.
7. *Нолтинг Б.* Новейшие методы исследования биосистем. М.: Техносфера, 2005.
8. *Cytrynska M., Mak P., Zdybicka-Barabas A., Suder P., Jakubowicz T.* // *Peptides*. 2007. V. 28. P. 533.
9. *Пурыгин П.П., Срибная О.С., Кленова Н.А., Буряк А.К., Парамонов С.А., Литвинова Е.Г., Серебрякова М.В.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. С. 42.
10. *Буряк А.К., Срибная О.С., Пурыгин П.П.* // Биомедицинская химия. 2010. Т. 56. С. 387.
11. *Срибная О.С., Пурыгин П.П., Кленова Н.А., Буряк А.К., Литвинова Е.Г.* // Биохимия. 2010. Т. 75. С. 1305.
12. *Срибная О.С., Пурыгин П.П., Буряк А.К.* // Хим.-фарм. журнал. 2010. Т. 44. № 1. С. 51.
13. *Буряк А.К., Пурыгин П.П., Срибная О.С.* // Биомедицинская химия. 2009. Т. 55. С. 713.
14. *Aebersold R., Goodlett D.R.* // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 269.
15. *Лебедев А.Т., Артеменко А.Т., Самгина Т.Ю.* Основы масс-спектрометрии белков и пептидов. М.: Техносфера, 2012.
16. http://www.matrixscience.com/search_form_select.html
17. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/guide/proteins/>
18. Патент РФ 2038086, 1995.
19. *Артеменко К.А., Самгина Т.Ю., Лебедев А.Т.* // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. С. 225.
20. *Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И.* Гидразоны. М.: Наука, 1974. С. 17.
21. *Уилсон К., Уолкер Дж.* Принципы и методы биохимии и молекулярной биологии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015.
22. *Lange A, Beier S, Huson D.H, Parusel R., Iglauer F, Frick J.S.* // *Genome Announc.* 2018. V. 6. № 2. P. e01220.
23. *Тарасова А.И., Зубарев Р.А., Голобородько А.А., Горшков А.В., Горшков М.В.* // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. С. 7.
24. *Krokhin O.V., Craig R.V., Spicer V., Ens W., Standing K.G., Beavis R.C., Wilkins J.A.* // *J. Mol. Cell. Proteomics*. 2004. V. 3.9. P. 908.
25. *Кулмагамбетов И.Р., Муравлева Л.Е., Койков В.В., Абдрахманова Ю.Э.* // Биомедицинская химия. 2007. Т. 53. С. 276.

К 90-ЛЕТИЮ ЮРИЯ МИТРОФАНОВИЧА ЧЕРНОБЕРЕЖСКОГО

DOI: 10.31857/S0023291221050141



9 июля 2021 года исполнилось 90 лет доктору химических наук, профессору Юрию Митрофановичу Чернобережскому – видному ученому в области коллоидной химии, многолетнему члену редколлегии “Коллоидного журнала”. Его научная и преподавательская деятельность с 1955 по 1984 г. была связана с кафедрой коллоидной химии ЛГУ, а с 1984 г. по настоящее время – с Санкт-Петербургским государственным университетом промышленных технологий и дизайна, где он долгие годы заведовал кафедрой охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов.

Круг основных научных интересов Ю.М. Чернобережского составляют вопросы устойчивости дис-

персных систем, в частности безбарьерной коагуляции и гетерокоагуляции, а также процессы очистки природных и промышленных сточных вод, “суспензионный эффект”, получение пленок Ленгмюра–Блоджетт, используемых в качестве “кристаллов-анализаторов” ультрамягкой области рентгеновского спектра. Ю.М. Чернобережским опубликовано более 360 научных работ, получено 9 авторских свидетельств на изобретения, под его руководством подготовлены и защищены 3 докторских и более 30 кандидатских диссертаций.

Редколлегия, ученики и коллеги сердечно поздравляют Юрия Митрофановича с юбилеем, желают ему доброго здоровья и успехов в научной и педагогической деятельности.