



ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует оригинальные и обзорные статьи, краткие сообщения, письма редактору по фотонике молекулярных, супрамолекулярных, полимерных и наноразмерных систем, фотохимии, фотобиологии, радиационной химии, плазмохимии, ядерной химии, химии новых атомов, процессам и материалам для оптических информационных систем.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 6, 2023 г.

ФОТОНИКА

Перестройка конформаций адсорбированных полиамфолинов при периодическом изменении полярности заряженного вытянутого золотого наносфероида

Н. Ю. Кручинин, М. Г. Кучеренко, П. П. Неясов 423

Зарядовые характеристики титаноцена дикарборанила по методу Малликена

Г. В. Лукова, А. А. Милов 437

ФОТОХИМИЯ

Механизм взаимодействия нитросоединений с олефинами в ацетонитриле

С. Д. Плехович, С. В. Зеленцов, И. Т. Гримова 443

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Деформационно-прочностные свойства гамма-облученного пластифицированного связующего на основе низкомолекулярных каучуков полидиенуретана

Э. Нуруллаев, В. Д. Онискив, Л. Л. Хименко, Э. М. Ибрагимова 449

Влияние азометиновых производных 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксibenзальдегида на радиационно-индуцированные реакции с участием алкильных и альфа-гидроксильных радикалов

Г. А. Ксендзова, Н. И. Островская, Р. Л. Свердлов, В. Л. Сорокин 455

Реологические свойства гелевых систем на основе гамма-облученной редкосшитой полиакриловой кислоты

*В. А. Абрамов, А. Р. Гатауллин, С. А. Богданова, С. В. Демидов,
Р. А. Кемалов, С. Р. Алляров* 460

Радиационно-индуцированная модификация спектров отражения пленок диазохиноннволачного фоторезиста при имплантации ионов Ag^+

А. А. Харченко, Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич, В. С. Просолович 465

ПЛАЗМОХИМИЯ

Цепное окисление гидрохинона водой, активированной импульсным излучением горячей плазмы

И. М. Пискарев 472

Исследование процесса плазмохимического синтеза тонких пленок Ga_2O_3 , одностадийно легированных Zn в плазме

*Л. А. Мочалов, М. А. Кудряшов, И. О. Прохоров, М. А. Вшивцев,
Ю. П. Кудряшова, Е. А. Славовская, А. В. Князев* 478

Кинетика разложения парацетамола в водном растворе под действием диэлектрического барьерного разряда в кислороде

*А. А. Игнатъев, А. А. Гуцин, В. И. Гриневич, Е. Ю. Квиткова,
А. А. Извекова, В. В. Рыбкин* 485

Влияние нетермической плазменной струи на изменение поверхностных свойств семян пшеницы

Б. Б. Балданов, Ц. В. Ранжуров 490

Плазмохимическое осаждение тонких пленок GaS на различные типы подложек

*М. А. Кудряшов, Л. А. Мочалов, И. О. Прохоров, М. А. Вшивцев,
Ю. П. Кудряшова, В. М. Малышев, Е. А. Слаповская*

495

Кинетика разложения ибупрофена в водном растворе под действием
тлеющего разряда постоянного тока в воздухе

*А. А. Игнатъев, П. А. Иванова, А. Н. Иванов, А. А. Гуцин,
Д. А. Шутов, В. В. Рыбкин*

500

УДК 539.199,544.723.2

ПЕРЕСТРОЙКА КОНФОРМАЦИЙ АДсорбированных ПОЛИамФОЛИТОВ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ ИЗМЕНЕНИИ ПОЛЯРНОСТИ ЗАРЯЖЕННОГО ВЫТЯНУТОГО ЗОЛОТОГО НАНОСФЕРОИДА

© 2023 г. Н. Ю. Кручинин^а, *, М. Г. Кучеренко^а, П. П. Неясов^а

^а Оренбургский государственный университет, Центр лазерной и информационной биофизики, Оренбург, Россия

*E-mail: kruchinin_56@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2023 г.

После доработки 07.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Исследована перестройка конформаций полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхности заряженного вытянутого золотого наносфероида при периодическом изменении во времени его полярности вдоль оси вращения с использованием молекулярно-динамического моделирования. Рассчитаны радиальные распределения плотности атомов полипептидов в экваториальной области наносфероида, а также распределения линейной плотности атомов полипептидов вдоль большой оси наносфероида. При низкой температуре моделирования происходило образование опоясывающей полиамфолитной опушки в центральной области наносфероида, а также ее упорядочивание по слоям в зависимости от типа звеньев при увеличении заряда наносфероида с одновременным увеличением ширины макромолекулярной опушки вдоль оси вращения. Толщина такой опушки по поперечному сечению зависит от расстояния между противоположно заряженными звеньями в полиамфолите. При высокой температуре и высоких абсолютных значениях полного заряда сферической наночастицы происходили периодические смещения полиамфолитной опушки к полюсам наносфероида, которые для противоположно заряженных металлических наносфероидов происходили в противофазе. Представлена математическая модель описания конформационной структуры макромолекулы полиамфолита на вытянутом наносфероиде в переменном электрическом поле с аппроксимацией вытянутого сфероида сфероцилиндром.

Ключевые слова: золотая наночастица, наносфероид, полиамфолиты, конформационная структура, молекулярная динамика

DOI: 10.31857/S0023119323060074, EDN: QIQMJY

1. ВВЕДЕНИЕ

Функциональные золотые наночастицы и квантовые точки различной формы, которые образуют конъюгаты с биополимерами широко используются в биохимии и биомедицине в качестве нанозондов и для доставки лекарственных препаратов, также в элементах различных химических сенсоров, основанных на эффекте гигантского комбинационного рассеяния и Ферстеровского переноса энергии между связанными макроцепью нанобъектами [1–15]. Перспективным является управление функциональными характеристиками таких гибридных наносистем путем изменения конформаций адсорбированной на наночастице макроцепи. При этом с макроцепью могут быть связаны различные функциональные молекулы, например, молекулы органических люминофоров. Это возможно осуществить воздействием как внешнего статического электрического поля, так и электро-

магнитного излучения на макромолекулу полиэлектролита, адсорбированную на поверхности наночастицы [16–26].

На поверхности заряженных металлических наночастиц вытянутой или сплюснутой сферической формы формируется неоднородное распределение поверхностной плотности электрического заряда в отличие от однородного на поверхности металлических нанобъектов сферической или цилиндрической формы. Это приводит к сильным конформационным изменениям адсорбированного на поверхности металлического наносфероида в целом нейтрального полиамфолита или однородно заряженного полиэлектролита [19, 21, 23, 25]. При помещении металлического наносфероида во внешнее электрическое поле на его поверхности индуцируются поверхностные электрические заряды, распределение плотности которых также существенно отличается от рас-

пределения по закону косинуса на поверхности сферической наночастицы и зависит от соотношения между длинами полуосей сфероидальной наночастицы. Если внешнее электрическое поле изменяется во времени с частотой, достаточно низкой для перестройки конформаций адсорбированной на поверхности металлического наносфероида полиамфолитной макроцепи, то ее конформационная структура с течением времени претерпевает значительные изменения [20, 24].

Ранее в работе [20] была исследована перестройка конформационной структуры полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхности в целом нейтральной вытянутой сфероидальной золотой наночастицы с периодическим изменением во времени ее полярности вдоль большой оси со сверхвысокой частотой. При этом при низкой температуре МД-моделирования наблюдалось образование кольцеобразной макромолекулярной опушки в экваториальной области наносфероида, а ее ширина вдоль оси вращения зависела от амплитуды внешнего поляризуемого переменного электрического поля. При повышении температуры были возможны периодические изменения формы полиамфолитной опушки от плотно обволакивающей весь наносфероид к гантелеобразной дважды за период колебаний.

Другой характер перестройки конформационной структуры полиамфолитной макроцепи будет происходить при ее адсорбции на поверхности заряженной вытянутой сфероидальной металлической наночастицы во внешнем переменном электрическом поле. В этом случае неоднородно распределенные по поверхности электрические заряды, обусловленные наличием заряда у наносфероида, будут суммироваться с зарядами, индуцированными внешним переменным электрическим полем, что приведет к значительному изменению распределения поверхностной плотности заряда. Если вектор внешнего поляризуемого переменного электрического поля изменяется вдоль большой оси вытянутого наносфероида, то в его центральной части образуется область, в которой при переполяризации наночастицы поверхностная плотность заряда не меняет знак. При увеличении полного заряда наносфероида ширина такой области будет увеличиваться. Поэтому изменения конформационной структуры полиамфолитной макроцепи в переменном электрическом поле на поверхности заряженного вытянутого золотого наносфероида будут значительно отличаться от ранее рассмотренного случая в целом нейтральной вытянутой сфероидальной наночастицы [20]. Изменение величины и знака полного заряда наносфероида при периодическом изменении во времени его полярности делает возможным управление характером конформационных изменений адсорбированной на нем полиамфолитной макроцепи.

Таким образом, целью данной работы является исследование конформационных изменений полиамфолитов, адсорбированных на поверхности вытянутого золотого наносфероида при периодическом изменении во времени его полярности в зависимости от его полного электрического заряда.

2. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование полиамфолитных полипептидов на поверхности вытянутой сфероидальной золотой наночастицы было произведено с использованием программного комплекса NAMD 2.14 [27]. Модель вытянутого золотого наносфероида была получена путем вырезания из кристалла золота эллипсоида вращения с большой полуосью длиной 6 нм и малыми полуосями длиной 1.5 нм. Были рассмотрены три в целом нейтральных полиамфолитных полипептида:

1) полипептид P1, состоящий из 600 аминокислотных остатков с 480 звеньями Ala (A) с равномерно распределенными 60 звеньями Asp (D, заряд $-1e$) и 60 звеньями Arg (R, заряд $+1e$) – $(A_2DA_4RA_2)_{60}$;

2) полипептид P2, состоящий из 980 аминокислотных остатков с 784 звеньями Ala с равномерно распределенными 49 парами звеньев Asp и 49 парами звеньев Arg – $(A_4R_2A_8D_2A_4)_{49}$;

3) полипептид P3, состоящий из 988 аминокислотных остатков с 880 звеньями Ala с равномерно распределенными 27 парами звеньев Asp и 27 парами звеньев Arg – $A_8(A_8D_2A_{16}R_2A_8)_{27}A_8$.

Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM36 [28, 29]. Нековалентные взаимодействия с золотым наносфероидом описывались параметризованным в работе [30] потенциалом Леннард-Джонса, который находит широкое применение при исследовании адсорбции молекул на поверхности золотой наночастицы [31–39]: глубина потенциальной ямы для атома золота задавалась равной 5.29 ккал/моль. Потенциал Вандер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 нм с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Электростатические взаимодействия рассчитывались непосредственно на расстоянии 1.2 нм, а на большем расстоянии использовался метод “частица–сетка” Эвальда (PME) [40] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами 24 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [41].

В качестве стартовых были использованы обволакивающие сфероидальную наночастицу конформации полипептидов, полученные в результате МД-моделирования на поверхности нейтрального наносфероида в отсутствие внешнего электрического поля [19, 20].

Поверхность сфероидальной наночастицы заряжалась путем присваивания парциальных зарядов атомам, расположенным на ее поверхности [42, 43]. Распределение поверхностной плотности зарядов на поверхности заряженного с полным зарядом Q вытянутого металлического сфероида неоднородно [44]:

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

где a – длина большой полуоси, направленной вдоль оси x , b – длина малых полуосей. Были рассмотрены золотые наносфероиды, заряженные с различным полным положительным зарядом: $Q_{0.1} \approx 42.7e$, $Q_{0.2} \approx 85.4e$, $Q_{0.3} \approx 128.1e$ и $Q_{0.5} \approx 214e$, на которых поверхностная плотность зарядов была распределена по формуле (1). При таких значениях полного заряда сфероида атомы на его полюсе имели парциальные заряды: $+0.1e$, $+0.2e$, $+0.3e$ и $+0.5e$, а в экваториальной области парциальные заряды были меньше в 4 раза. Для компенсации избыточного заряда всей молекулярной системы добавлялись ионы хлора, которые были распределены случайным образом по всей ячейке моделирования.

Парциальные заряды на поверхности заряженной сфероидальной наночастицы в дальнейшем суммировались с парциальными зарядами, индуцированными внешним электрическим полем. На поверхности вытянутого сфероида поляризованного во внешнем однородном электрическом поле, направленном вдоль его большой оси, формируется распределение поверхностной плотности зарядов [44]:

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

где $\sigma_{\max} = \frac{p_s}{V}$ – значение поверхностной плотности заряда на полюсе вытянутого поляризованного сфероида, p_s – дипольный момент сфероида, V – объем сфероида. В процессе моделирования плотности индуцированных зарядов периодически изменялись во времени по закону синуса с периодом колебаний $T = 2.4$ нс в течение 4 периодов колебаний. Было рассмотрено пиковое значение индуцированного дипольного момента наносфероида вдоль его большой оси, равное $p \approx 39$ кД. При этом значении дипольного момента наносфероида атомы на его положительно заряженном полюсе имели парциальные заряды, равные $+1e$. Каждый период колебания был разбит на 8 равных временных отрезков по 0.3 нс, в течение которых поле не изменялось, а значение дипольного момента наночастицы на выбранном отрезке задавалось

путем его усреднения по всей длине отрезка. Дипольный момент наночастицы изменялся в следующей последовательности, начиная со стартовой конформации полипептида: $+0.69p$ (среднее значение на участке колебаний от $\pi/8$ до $3\pi/8$), $+0.97p$ (от $3\pi/8$ до $5\pi/8$), $+0.69p$ (от $5\pi/8$ до $7\pi/8$), 0 (от $7\pi/8$ до $9\pi/8$), $-0.69p$ (от $9\pi/8$ до $11\pi/8$), $-0.97p$ (от $11\pi/8$ до $13\pi/8$), $-0.69p$ (от $13\pi/8$ до $15\pi/8$), 0 (от $15\pi/8$ до $17\pi/8$). МД-моделирование было произведено при постоянных температурах 300 и 900 К (термостат Берендсена).

По результатам моделирования по полученным конформациям рассчитывались радиальные распределения плотности атомов полипептидов относительно большой оси наносфероида в его экваториальной области шириной 2 нм, а также распределения линейной плотности атомов полипептидов вдоль большой оси наносфероида.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ МД-МОДЕЛИРОВАНИЯ

В случае МД-моделирования полиамфолитного полипептида на поверхности вытянутого заряженного золотого наносфероида с периодическим изменением во времени его полярности вдоль оси вращения при температуре 300 К происходило смещение звеньев макроцепи из приполярных областей наночастицы, образуя в ее центральной области опоясывающую полиамфолитную опушку. При этом структура данной макромолекулярной опушки зависела от величины полного заряда сфероидальной наночастицы.

На рис. 1а представлена стартовая конформация полипептида P1, полученная в результате МД-моделирования на поверхности вытянутого незаряженного и неполяризованного золотого наносфероида: полиамфолит полностью обволакивает наночастицу [19, 20]. А на рис. 1б показано поперечное сечение наносфероида в его экваториальной плоскости вместе с адсорбированным полипептидом в стартовой конформации. Видно, что в экваториальной области ширина макромолекулярной опушки небольшая, а звенья макроцепи никак не упорядочены по слоям. Это также видно на радиальных распределениях плотности атомов полипептида P1 в экваториальной области (рис. 3а): пики радиальных распределений по всем типам звеньев расположены у поверхности, а сами кривые имеют характерный вид для адсорбции макромолекулы на нейтральной поверхности адсорбента [16, 17, 19]. Распределение линейной плотности атомов полипептида P1 (рис. 4, кривая 1) вдоль большой оси вытянутого золотого наносфероида в стартовой конформации показывает, что в целом звенья распределены равномерно в центральной области с уменьшением линейной плотности атомов макроцепи на концах наносфероида, что связано с уменьшением его поперечного сечения.

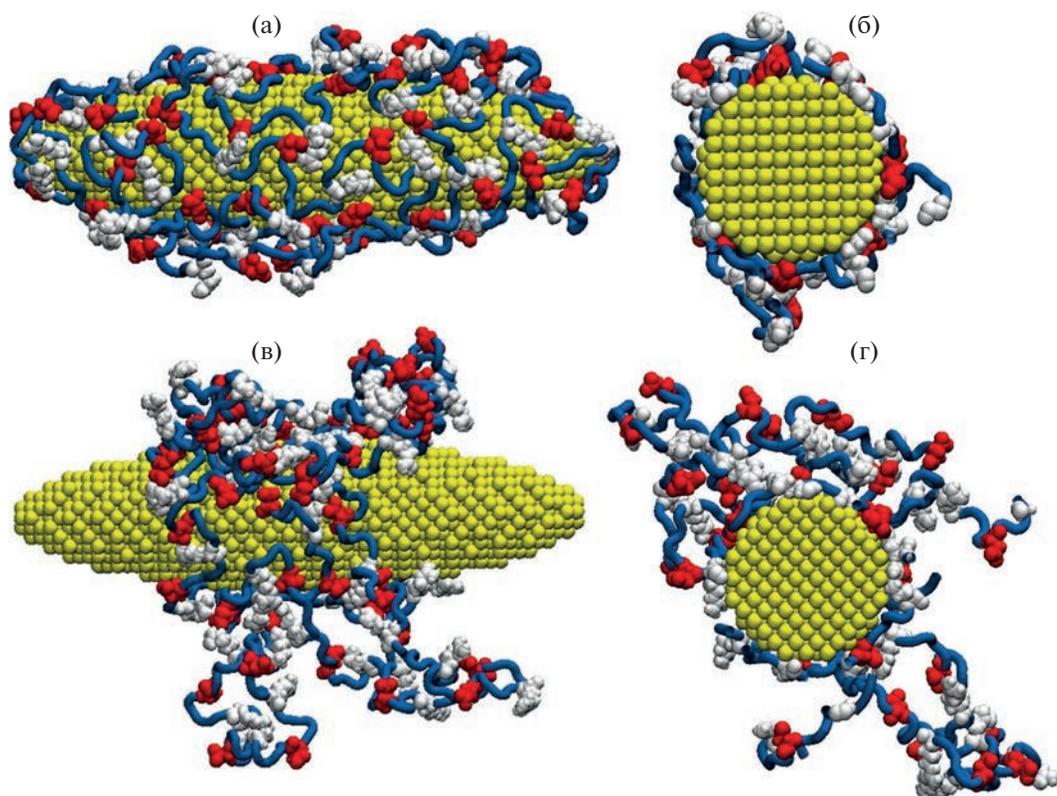


Рис. 1. Стартовая конформация полипептида P1 на поверхности вытянутого золотого наносфероиды (а, б), а также конформация полипептида P1 (в, г) после МД-моделирования при температуре 300 К с периодическим изменением полярности на поверхности в целом нейтрального наносфероиды (а, в – вид сбоку; б, г – вид вдоль большой оси на поперечное сечение наносфероиды в экваториальной плоскости; голубая трубка – звенья Ala, красным цветом изображены звенья Asp, а белым – Arg).

На поверхности в целом нейтрального вытянутого золотого наносфероиды с адсорбированным на нем полиамфолитным полипептидом в результате моделирования с периодическим изменением во времени его полярности при температуре 300 К происходило смещение звеньев макроцепи в его экваториальную область (рис. 1в), а ширина образовавшейся опоясывающей опушки вдоль оси вращения была тем меньше, чем была выше амплитуда внешнего поляризующего поля [20]. На рис. 1г видно, что толщина полиамфолитной опушки по поперечному сечению в экваториальной области за счет смещения туда звеньев из приполярных областей значительно увеличилась, а упорядочивания опушки по слоям по типам аминокислотных остатков полипептида не произошло, как и в случае стартовой конформации (рис. 1б). При этом пики кривых радиальных распределений атомов полипептида (рис. 3б) у поверхности наносфероиды остались практически на том же уровне, что и в стартовой конформации (рис. 3а), несмотря на то, что толщина макромолекулярной опушки по поперечному сечению в экваториальной области увеличилась в несколько раз: край опушки в стартовой конформации по-

липептида P1 находился на расстоянии 3.25 нм от оси вращения наносфероиды, а для конформационной структуры, изображенной на рис. 1г, он располагался на расстоянии 7.6 нм, что соответствует увеличению толщины макромолекулярной опушки примерно в 3 раза. Профиль линейного распределения плотности атомов полипептида P1 (рис. 4, кривая 2) при этом значительно сузился, что говорит о сосредоточении макроцепи в экваториальной области наночастицы. Схожая картина наблюдалась и для других рассмотренных полипептидов [20].

Во внешнем поляризуемом переменном электрическом поле, изменяющемся вдоль оси вращения заряженного металлического наносфероиды, при увеличении его полного заряда в центральной части наносфероиды увеличивается ширина области из атомов металла, находящихся на поверхности, которые не изменяют знак заряда при периодическом изменении полярности наносфероиды (1–2). При рассмотренном пиковом значении индуцированного дипольного момента золотого наносфероиды и полных зарядах наносфероиды $Q_{0.1}$, $Q_{0.2}$, $Q_{0.3}$ и $Q_{0.5}$ ширина такой области составляла примерно 1.6, 2.9, 4.1 и 6.1 нм соответствен-

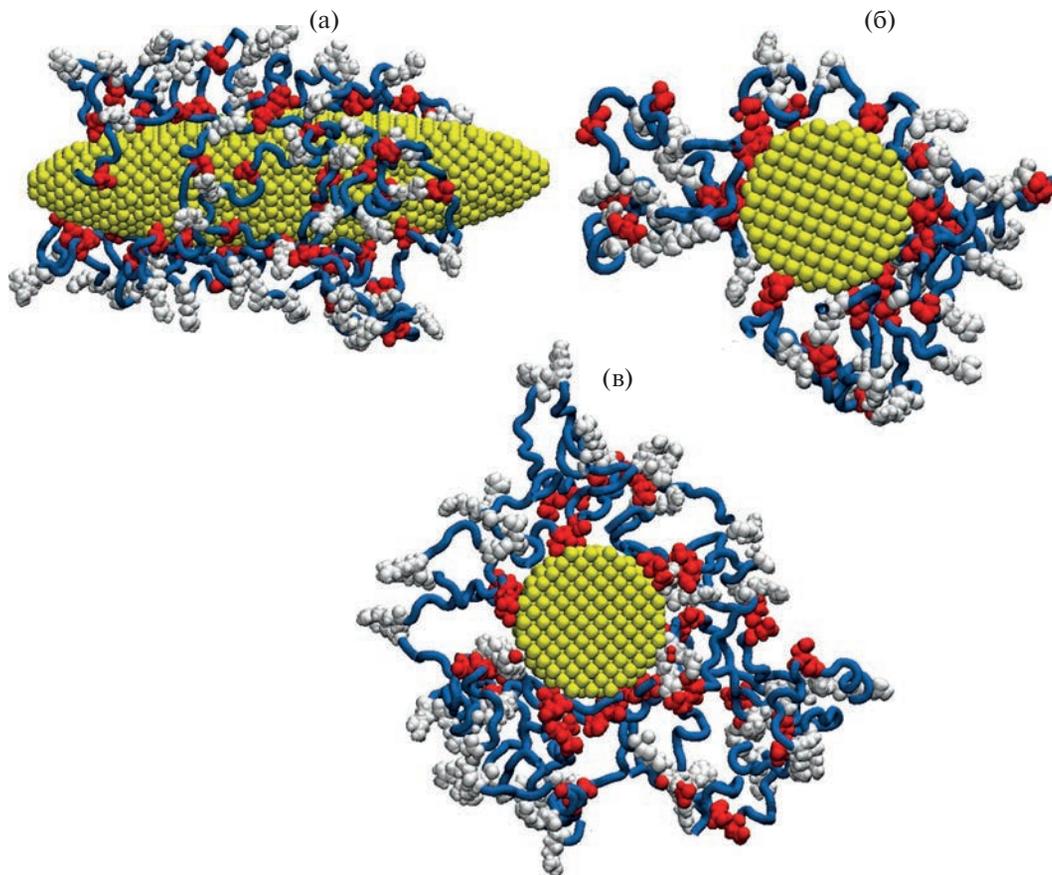


Рис. 2. Конформации полипептидов P1 (а, б) и P2 (в) после МД-моделирования при температуре 300 К с периодическим изменением полярности на поверхности заряженного с зарядом $Q_{0,5}$ сплюснутого наносфероида (а – вид сбоку; б, в – вид вдоль большой оси на поперечное сечение наносфероида в экваториальной плоскости; голубая трубка - звенья Ala, красным цветом изображены звенья Asp, а белым – Arg).

но, то есть при значении полного заряда, равного $Q_{0,5}$, ее ширина составляла примерно половину длины наносфероида вдоль оси вращения.

Таким образом, центральная область положительно заряженного вытянутого наносфероида при периодическом изменении во времени его полярности остается положительно заряженной. Это приводит к тому, что отрицательно заряженные аминокислотные остатки Asp, которые выталкиваются с отрицательно заряженного полюса наносфероида, попадают в его положительно заряженную экваториальную область и адсорбируются там (рис. 2). На рис. 2б и 2в видно, что в экваториальной области заряженного с полным зарядом $Q_{0,5}$ наносфероида произошла такая перестройка конформационной структуры адсорбированной полиамфолитной макроцепи, при которой у поверхности находятся звенья Asp, а на периферии располагаются отталкивающиеся от наночастицы положительно заряженные звенья Arg. Такая перестройка конформационной структуры полиамфолитного полипептида начинала ярко проявляться при значении полного заряда наносферо-

ида, равного $Q_{0,3}$ и выше, а при более низких рассмотренных значениях полного заряда такие конформационные изменения были более слабо выражены.

На рис. 3в и 3д изображены радиальные распределения плотности атомов полипептидов P1 и P2 в экваториальной области заряженного с зарядом $Q_{0,5}$ вытянутого золотого наносфероида по окончании МД-моделирования при температуре 300 К с периодическим изменением во времени его полярности. Видно, что произошло снижение профилей радиальных распределений плотности атомов макроцепи по сравнению со стартовой конформацией (рис. 3а) и случаем нейтральной наночастицы (рис. 3б). При этом толщина макромолекулярного слоя по поперечному сечению зависела от расстояния между противоположно заряженными звеньями в полиамфолите. Так для полипептида P1 край опушки в экваториальной области находился на расстоянии примерно 3.9 нм от оси вращения наносфероида, а для полипептидов P2 и P3 на расстоянии более 5.4 нм. Профиль радиальных распределений плотности атомов по-

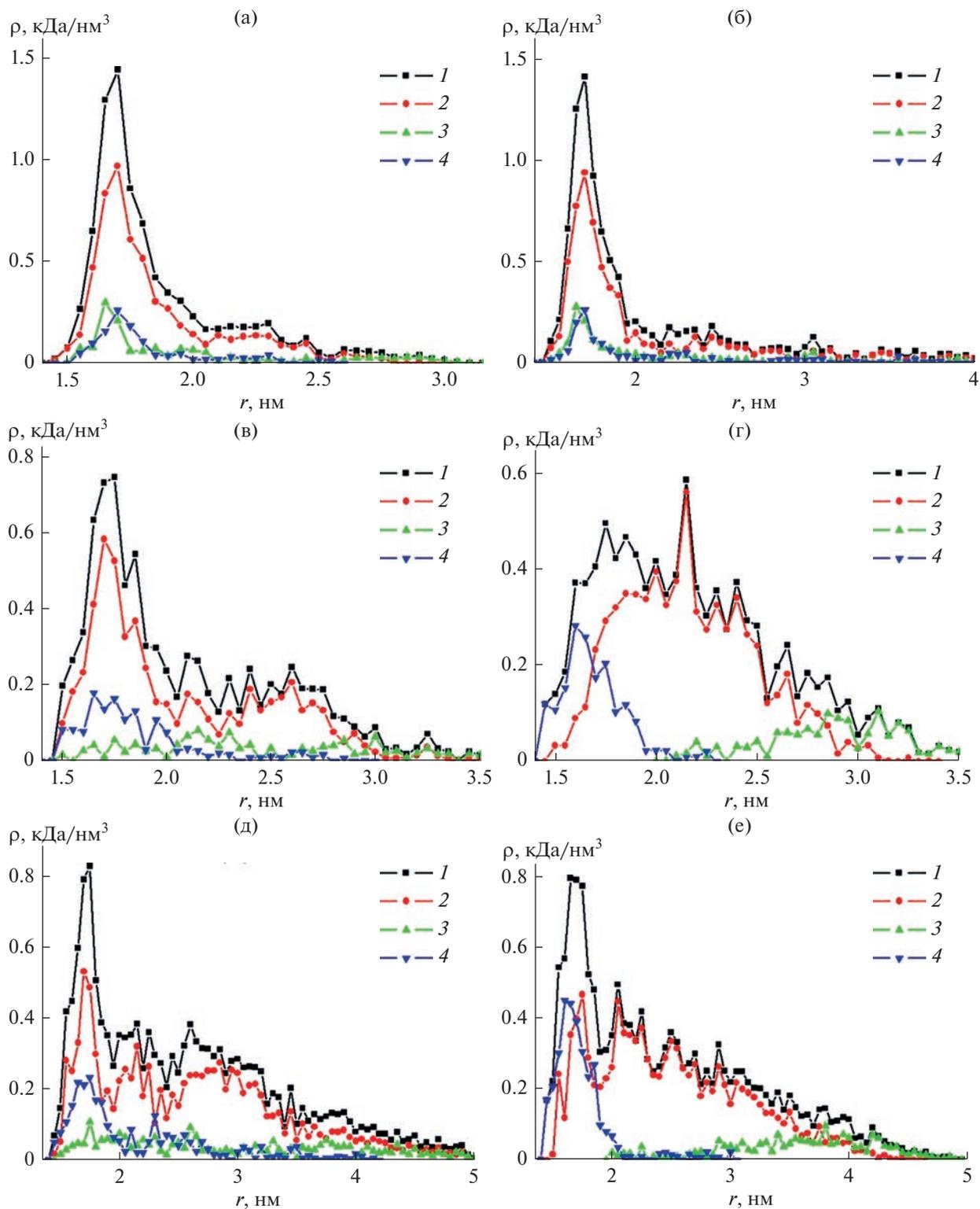


Рис. 3. Радиальные распределения плотности атомов полипептидов P1 (а–г) и P2 (д, е) в экваториальной области вытянутого золотого наносфероида в стартовой конформации (а), а также по окончании МД-моделирования при температуре 300 К (б, в, д) и 900 К (г, е) с периодическим изменением полярности в целом нейтрального (б) и заряженного с зарядом $Q_{0,5}$ (в–е) наносфероида (1 – по всем атомам полипептида, а 2, 3 и 4 по аминокислотным остаткам Ala, Arg и Asp).

липептида по звеньям Asp еще более сместился к поверхности наносфероида, а по аминокислотным остаткам Arg, наоборот, отдалился от поверхности (рис. 3в и 3д).

На рис. 4 видно, что по мере увеличения полного заряда золотого наносфероида профили распределений линейной плотности атомов полипептида P1 вдоль большой оси вытянутого золотого наносфероида, полученные по окончании моделирования при температуре 300 К, уширяются. При значении полного заряда наносфероида, равного $Q_{0,2}$ (рис. 4, кривая 3) профиль линейного распределения атомов макроцепи немногим шире профиля, полученного на поверхности в целом нейтральной наночастицы в переменном электрическом поле (рис. 4, кривая 2), а при заряде $Q_{0,5}$ (рис. 4, кривая 5) данный профиль стал очень схожим с профилем стартового распределения (рис. 4, кривая 1). Это связано с тем, что при увеличении полного заряда наносфероида увеличивается ширина центральной области наносфероида, в которой атомы не меняют знак заряда при переполяризации и в которой сосредотачиваются аминокислотные остатки Asp, адсорбирующиеся на поверхности.

Другая картина наблюдалась при МД-моделировании полиамфолитных полипептидов с температурой 900 К на поверхности вытянутого золотого наносфероида при периодическом изменении во времени его полярности. При высокой температуре потенциальные барьеры, препятствующие конформационным изменениям макроцепи, легко преодолевались и конформационная структура полиамфолита периодически изменялась в зависимости от изменения величины дипольного момента золотого наносфероида. По окончании участков моделирования, когда дипольный момент наносфероида был равен нулю (дважды за период), макромолекула сосредотачивалась в центральной области наносфероида (рис. 5а и 5б), как и в случае моделирования при температуре 300 К. Но при этом, из-за того, что при высокой температуре конформационная структура полипептида легче изменялась, петли макроцепи в центральной области наносфероида вытягивались в поперечном направлении к оси вращения наносфероида. Полиамфолитная опушка приобретала четко выраженную слоистую структуру: слой из отрицательно заряженных звеньев Asp у положительно заряженной поверхности, слой из нейтральных звеньев Ala посередине, а на периферии слой из положительно заряженных звеньев Asp. Толщина опушки по поперечному сечению зависела от длины этих петель, образованных адсорбированными на поверхности звеньями Asp, максимально отдаленными от поверхности звеньями Arg и связывающими их фрагментами из звеньев Ala. Край опушки для полипептида P1 находился примерно на расстоя-

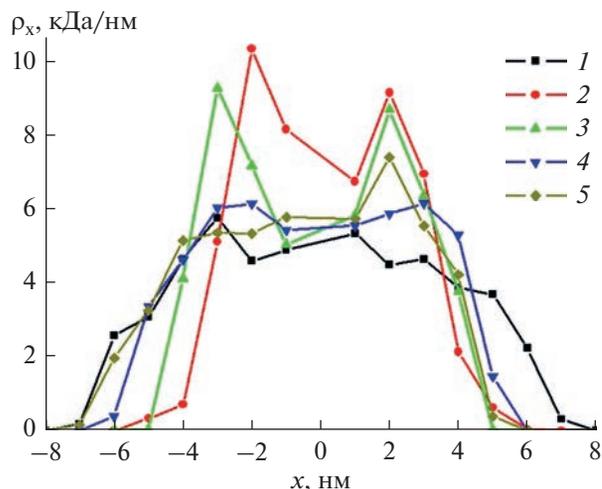


Рис. 4. Распределения линейной плотности атомов полипептида P1 вдоль большой оси вытянутого золотого наносфероида в стартовой конформации 1, а также по окончании МД-моделирования при температуре 300 К с периодическим изменением полярности в целом нейтрального 2 и заряженного с зарядом $Q_{0,2}$ – 3, $Q_{0,3}$ – 4 и $Q_{0,5}$ – 5 наносфероида.

нии 3.75 нм от оси вращения наносфероида, а для полипептидов P2 и P3 на расстоянии 4.9 и 6.5 нм соответственно. Изменения на кривых радиальных распределений плотности атомов полипептидов в данном случае (рис. 3г и 3е) были более значительны, чем при температуре 300 К (рис. 3в и 3д). На рис. 3г и 3е видно, что произошло еще большее смещение звеньев Arg от поверхности, а профили распределений по звеньям Asp и Arg почти не пересекаются, что говорит об образовании опушки с упорядочиванием по слоям, состоящих из различно заряженных звеньев полиамфолита.

По окончании участков МД-моделирования при температуре 900 К, когда дипольный момент наносфероида был максимален, полиамфолитная опушка смещалась на отрицательно заряженный полюс в целом положительно заряженного наносфероида (рис. 5в и 5г). На рисунках 5в и 5г видно, что в момент времени, когда наносфероид поляризован, отрицательно заряженные звенья Asp остаются в центральной положительно заряженной и не меняющей знак заряда при переполяризации области сфероида наночастицы. А положительно заряженные звенья Arg при этом смещаются в отрицательно заряженную полярную область наносфероида (слева на рис. 5в и 5г), что приводит к значительному изменению формы полиамфолитной опушки. Таким образом, при переполяризации в целом положительно заряженного вытянутого наносфероида полиамфолитная опушка периодически смещается в направлении противоположном направлению дипольного момента наносфероида.

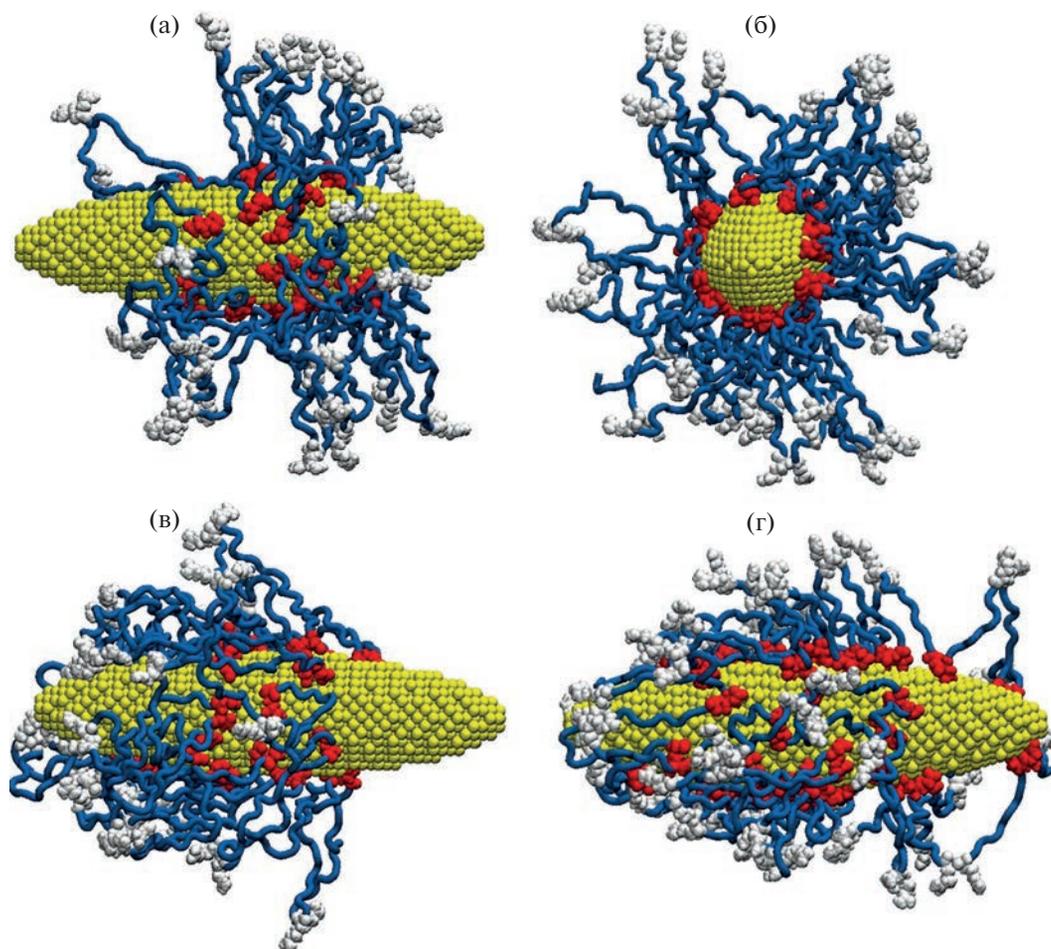


Рис. 5. Конформации полипептида P3 (а, б, в) и P2 (г) на поверхности вытянутого золотого наносфероида при его полном заряде $Q_{0,5}$ по окончании МД-моделирования с периодическим изменением его полярности при температуре 900 К (а – вид сбоку, б – вид вдоль оси вращения), а также в момент времени на последнем периоде колебаний, когда дипольный момент имеет максимальное значение и направлен вправо (в, г) (голубая трубка – звенья Ala, красным цветом изображены звенья Asp, а белым – Arg).

На рис. 6 представлено сравнение распределений линейной плотности атомов полипептида P3 на поверхности в целом нейтральной (рис. 6а) и положительно заряженной (рис. 6б) сфероидальной золотой наночастицы при различных направлениях ее максимального дипольного момента при периодической переполаризации на последнем периоде моделирования. На поверхности нейтральной наночастицы (рис. 6а) профиль линейного распределения плотности по всем атомам полипептида (кривые 1 и 2) при различных направлениях дипольного момента наносфероида остается практически симметричным относительно экватора. При этом происходит смещение заряженных звеньев из одной половины наносфероида в другую (кривые 3–5), причем звенья с противоположным знаком заряда смещаются в противоположные стороны относительно друг друга. На поверхности положительно заряженной сфероидальной наночастицы в случае направле-

ния дипольного момента вдоль оси x профиль линейного распределения плотности атомов всего полипептида (кривая 1), включая положительно заряженные звенья Arg (кривая 3) смещается в область отрицательных значений оси x , что соответствует отрицательно заряженной полярной области наносфероида в данный момент времени. При изменении направления дипольного момента наносфероида на противоположное направлению оси x , макроцепь смещается в область положительных значений данной оси (кривые 2 и 4). Аминокислотные остатки Asp полипептида при переполаризации локализованы центральной области наносфероида (кривая 5).

Очевидно, что при МД-моделировании с температурой 900 К полиамфолита на поверхности отрицательно заряженного вытянутого золотого наносфероида при периодическом изменении во времени его полярности опушка будет смещаться в сторону положительно заряженного в текущий

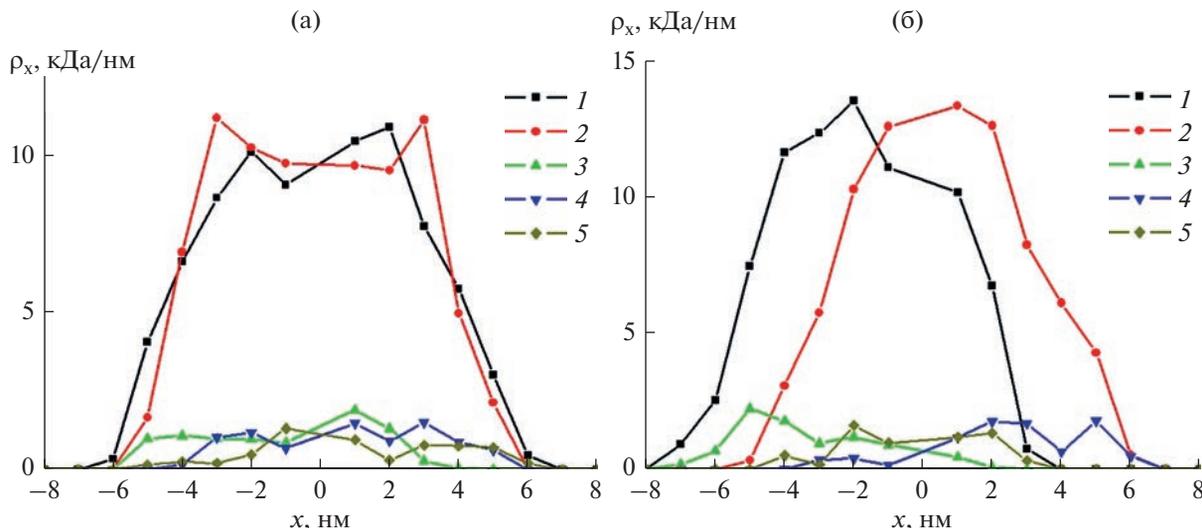


Рис. 6. Распределения линейной плотности атомов полипептида P3 вдоль большой оси вытянутого незаряженного (а) и заряженного с зарядом $Q_{0.5}$ (б) золотого наносфероида на последнем периоде МД-моделирования с периодическим изменением его полярности наносфероида при температуре 900 К по всем атомам полипептида (1, 2), по аминокислотным остаткам Arg (3, 4) и Asp (5). Цифрами обозначены зависимости по окончании временного отрезка с дипольным моментом: $+0.97p$ (1, 3, 5) и $-0.97p$ (2, 4).

момент времени полюса наночастицы, то есть по направлению дипольного момента наносфероида. В данном случае в центральной отрицательно заряженной области вытянутого наносфероида будут адсорбированы положительно заряженные звенья полиамфолита, которые будут оставаться там при переполяризации наночастицы. При этом макромолекулярная опушка за счет перемещения отрицательно заряженных звеньев макроцепи к положительно заряженному в данный момент времени полюсу наносфероида будет деформироваться и смещаться в сторону текущего направления дипольного момента наносфероида. Таким образом, на разноименно заряженных вытянутых наносфероидах при изменении их полярности вдоль большой оси смещения полиамфолитной опушки к полюсам будут происходить в противофазе.

4. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОНФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИАМФОЛИТА НА ВЫТЯНУТОМ НАНОСФЕРОИДЕ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В работах [21, 26] формирование ажурной структуры полиамфолитной макроцепи (опушки), адсорбированной на поверхности наночастиц различной формы (сферы, сфероиды, цилиндры) рассматривалось на основе обобщенной модели гауссовой цепи, взаимодействующей с частицей-адсорбентом посредством двух потенциальных полей: Ван-дер-Ваальсового и электрического, возникающего в результате поляризации наночастицы внешним полем.

Конфигурационная функция $\psi(\mathbf{r})$ идеальной гауссовой макроцепи (т.е. цепи без объемных межзвенных взаимодействий) в потенциальном Ван-дер-Ваальсовом поле $V(\mathbf{r})$ поверхности адсорбента удовлетворяет уравнению, которое изоморфно стационарному уравнению Шредингера (Гроссберг, Хохлов) [45]

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

Здесь a – длина звена цепи, kT – тепловая энергия при температуре T системы, ϵ – постоянная с размерностью энергии (собственное значение оператора Гроссберга–Хохлова). Конформационная функция $\psi(\mathbf{r})$, зависящая от радиус-вектора \mathbf{r} звена, найденная в результате решения уравнения (3), позволяет учесть энтропийные аспекты формирования различных конформаций адсорбированной макроцепи. Так, пространственное распределение локальной плотности $n(\mathbf{r})$ звеньев цепи определяется квадратом конформационной функции $\psi(\mathbf{r})$, отвечающей минимальному собственному значению ϵ_0 : $n_0(\mathbf{r}) = \psi_0^2(\mathbf{r})$. В случае, когда частица-адсорбент находится в переменном электрическом поле напряженности $E(t)$, изменяющемся на достаточно низкой частоте $\omega < \omega_n$, такое поле можно считать квазистационарным, при условии, что $\omega_n = 2\pi n^2 / \tau_1 = 3\pi k T n^2 / (2N^2 a^2 \beta)$ – характерная частота n -й раузовой моды макроцепи, где $n = 1, 3, 5, \dots$ – номер моды, N – число звеньев цепи, β – коэффициент трения звеньев о растворитель [45]. В этом случае можно рассматривать квази-

равновесные конформации макромолекулы, адсорбированной на наночастице, как это было сделано в [25].

Если наночастица несет на себе избыточный электрический заряд q , возникает поле с потенциалом $\varphi_q(\mathbf{r})$, создаваемое этой заряженной частицей. Энергия дополнительного (т.е. сверх поля $V(\mathbf{r})$) взаимодействия суммарного электрического поля наночастицы с отдельным звеном, или группой звеньев полиамфолита с характерным электрическим дипольным моментом \mathbf{p} отдельного выделенного сегмента (единичного звена или группы звеньев) принимает вид:

$$V_q^{(e)}(\mathbf{r}) = -\mathbf{p}\nabla[\varphi_q(\mathbf{r}) + \varphi^{(e)}(\mathbf{r})]. \quad (4)$$

Результирующее пространственное распределение плотности $n(\mathbf{r})$ звеньев макроцепи полиамфолита, адсорбированной заряженной поляризованной наночастицы в приближении независимости двух факторов: энтропийного и силового [26]

$$n(\mathbf{r}) = \psi^2(\mathbf{r}) \exp\left[-\frac{V_p^{(e)}(\mathbf{r})}{kT}\right]. \quad (5)$$

То есть равновесное распределение плотности сегментов цепи формируется в (5). Первый из них, $\psi^2(\mathbf{r})$ — энтропийный, он содержит в себе информацию о линейной памяти полимера, а также особенностях кривизны поверхности адсорбирующей наночастицы и ее Ван-дер-Ваальсова потенциала $V(\mathbf{r})$. Второй, больцмановский фактор потенциального поля $V_p^{(e)}(\mathbf{r})$, отражает результат действия квазистатического поля (4) в рамках модели независимых звеньев. Его роль в формировании конформаций макроцепи при ее адсорбции на поляризованной вытянутой сфероидальной наночастице во внешнем поле была исследована в [21].

Потенциал результирующего поля вне проводящего сфероида, поляризованного в переменном внешнем однородном поле параллельном его большой оси a при ориентации вектора \mathbf{E}_0 вдоль оси x может быть записан в следующем виде [20]:

$$\begin{aligned} \varphi^{(e)} &= -E_0 x \times \\ &\times \left\{ 1 - \frac{[\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]}{\{\varepsilon^{(e)} + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]n^{(x)}\}} \frac{(1 - e^2)}{2e^3} \times \right. \\ &\times \left. \left[\ln \frac{\sqrt{1 + \xi_1/a^2} + e}{\sqrt{1 + \xi_1/a^2} - e} - \frac{2e}{\sqrt{1 + \xi_1/a^2}} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= -E_0 x = -E_0 \xi_1 \eta \frac{d^2}{4\sqrt{a^2 - b^2}} = \\ &= -E_0 \eta \frac{d \sqrt{(\xi_1 + a^2)}}{2 \sqrt{a^2 - b^2}}. \end{aligned} \quad (7)$$

$$V_q(\xi) = -\frac{qp}{\sqrt{a^2 - b^2}} \nabla \ln \frac{\sqrt{\xi_1 + a^2} + \sqrt{a^2 - b^2}}{\sqrt{\xi_1 + a^2} - \sqrt{a^2 - b^2}}. \quad (8)$$

Здесь для описания поля заряженных и поляризованных осесимметричных эллипсоидальных тел (эллипсоидов вращения, для которых полуоси $b = c$) использованы эллипсоидальные координаты $\xi_1 = (r_1 + r_2)^2/4 - a^2$, $\eta_1 = (r_1 - r_2)^2/4 - a^2$, φ [44], где r_1, r_2 — фокальные радиусы, эксцентриситет вытянутого сфероида $e = \sqrt{1 - b^2/a^2}$. Для точек поверхности сфероида выполняется $\xi_1 = 0$.

В переменном электрическом поле, гармонически изменяющемся с частотой ω , металл наночастицы характеризуется диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$. В (7) учитывается частотная дисперсия диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ металла в форме Друде–Лоренца [44]. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon^{(e)}$ принималась постоянной.

В представленной модели, как и в работах [21, 26], адсорбционный Ван-дер-Ваальсов потенциал $V(\mathbf{r})$ поверхности незаряженной сфероидальной наночастицы был представлен комбинацией простейших модельных потенциалов “твердая стенка — дельта-функциональная яма”.

Для определения энтропийного фактора $\psi_0^2(\mathbf{r})$ в (5), как и в случае сжатого сфероида [26], решение уравнения (3) для вытянутого сфероида заменялось более простым аналитическим выражением, полученным для составной фигуры из кругового цилиндра с двумя полусферами (“заглушками” радиуса $R = b = c$), имитирующими наносфероид.

Аппроксимация вытянутого сфероида сфероцилиндром

Аппроксимация вытянутого сфероида с приемлемой точностью может быть произведена сфероцилиндром, т.е. цилиндром с двумя сферическими окончаниями радиуса $R = b = c$. Тогда большая полуось сфероида автоматически определяет длину L цилиндрической части фигуры: $a = R + L/2 > b$. Ранее в работах [16, 22] были определены радиальные зависимости концентрации звеньев для цилиндрической и сферической наночастиц с δ -функциональной ямой, моделирующей притяжение звеньев полимерной молекулы к поверхности наночастицы.

Тогда, для цилиндрической части модельной наночастицы с радиусом $R = b = c$, т.е. в области $-L/2 \leq z \leq L/2$ решение уравнения (3) с потенциалом в виде дельта-функциональной ямы и твердой стенки

$$V(r) = \begin{cases} -\alpha\delta(r - r_0), & r > R \\ \infty, & r = R \end{cases} \quad (9)$$

второго рода, A – постоянная, а параметр q находится из уравнения:

$$K_0(qr_0)I_0(qr_0) = \frac{a^2kT}{6\alpha r_0} + K_0^2(qr_0)\frac{I_0(qR)}{K_0(qR)}. \quad (11)$$

можно записать в виде

$$\begin{cases} \Psi_I = A \left(I_0(qr) - K_0(qr) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right), & R < r < r_0 \\ \Psi_{II} = AK_0(qr) \left(\frac{I_0(qr_0)}{K_0(qr_0)} - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right), & r_0 < r < \infty \end{cases}, \quad (10)$$

Решения уравнения (3) Гроссберга–Хохлова [45] с дельта-функциональным потенциалом притяжения на радиусе r_0 и отталкивающей стенкой $V_I(r) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0)$ на поверхности наночастицы для сферической наночастицы радиуса R имеет вид ($A = \text{const}$)

где I_0 и K_0 представляют собой функции Бесселя мнимого аргумента нулевого порядка первого и

$$\begin{cases} \Psi_I(r) = A \left[\frac{I_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}} - \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)} \frac{K_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}} \right], & R < r < r_0 \\ \Psi_{II}(r) = A \left[\frac{I_{1/2}(qr_0)}{K_{1/2}(qr_0)} - \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)} \right] \frac{K_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}}, & r_0 < r < \infty \end{cases}, \quad (12)$$

где параметр q является корнем уравнения

$$\frac{a^2kT}{6\alpha r_0} = I_{1/2}(qr_0)K_{1/2}(qr_0) - K_{1/2}^2(qr_0) \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)}. \quad (13)$$

Сферически-симметричные функции (10) представлены через функции Бесселя $I_{1/2}(qr)$ и $K_{1/2}(qr)$ мнимого аргумента с индексом $1/2$. С помощью (12) легко представить конформационные функции на поверхностях двух полусфер-заглушек $L/2 \leq z \leq L/2 + R$ и $-L/2 - R \leq z \leq -L/2$, подобно тому, как это было сделано для сжатого сфероида в [26].

Тогда пространственное распределение (5) плотности $n(\mathbf{r})$ звеньев макроцепи полиамфолита, адсорбированной заряженной поляризованной наночастицы, принимает вид

$$n(\mathbf{r}) = \begin{cases} \Psi_I^2(r, z), & R < r < r_0 \\ \Psi_{II}^2(r, z), & r_0 < r < \infty \end{cases} \exp \left[-\frac{V_p^{(e)}(\mathbf{r})}{kT} \right]. \quad (5')$$

На основе формул (3)–(13) с учетом больцмановского и энтропийного факторов были построены пространственные распределения плотности звеньев полиамфолита на поверхности сфероцилиндра (длина 10 нм, радиус цилиндрической части и полусфер 2 нм), поляризованного во внешнем однородном электрическом поле напряженностью 10^6 В/см, которое было направлено вдоль его оси, совпадающей с осью z (рис. 7). Все распределения плотности звеньев представлены нормированными на величину локального максимума плотности. На рис. 7а изображено пространственное распределение звеньев полиамфолита на поверхности в целом нейтральной наночастицы, а на рис. 7б – на поверхности заряженного с зарядом $-1e$. Другие параметры формул (3)–(13): $\alpha = 5 \times 10^{-3}$ эВ нм, $r_0 =$

$= 2.5$ нм, $T = 300$ К, длина звена равна 0.5 нм, дипольный момент звена равен 5 Д.

Как видно из рис. 7а, на полюсах в целом нейтральной наночастицы, где индуцирована наибольшая плотность заряда, наблюдается значительное увеличение плотности звеньев макроцепи, обладающих дипольным моментом, что связано с втягиванием диполей в неоднородном электрическом поле вблизи полюсов. На рис. 7б видно, что произошло увеличение плотности звеньев полиамфолита на одном полюсе заряженного сфероцилиндра, помещенного во внешнее однородное электрическое поле, и снижение на плотности звеньев на противоположном полюсе, что также видно на кривых распределений плотности звеньев полиамфолита (рис. 7в). Это связано с тем, что поверхностные заряды заряженной наночастицы скомпенсированы индуцированными внешним электрическим полем зарядами с противоположным знаком на одном из полюсов, а на другом полюсе, наоборот, произошло их увеличение. А это привело к втягиванию звеньев макроцепи, обладающих дипольным моментом, только к одному сильно заряженному полюсу сфероцилиндра.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На поверхности заряженного вытянутого золотого наносфероида во внешнем переменном электрическом поле, вектор которого изменяется в направлении его большой оси, конформационная структура адсорбированной полиамфолитной макромолекулы значительно изменится и характер таких изменений зависит от величины и знака полного заряда сфероидальной наночастицы. При МД-моделировании при температуре 300 К на поверхности вытянутого наносфероида в его цен-

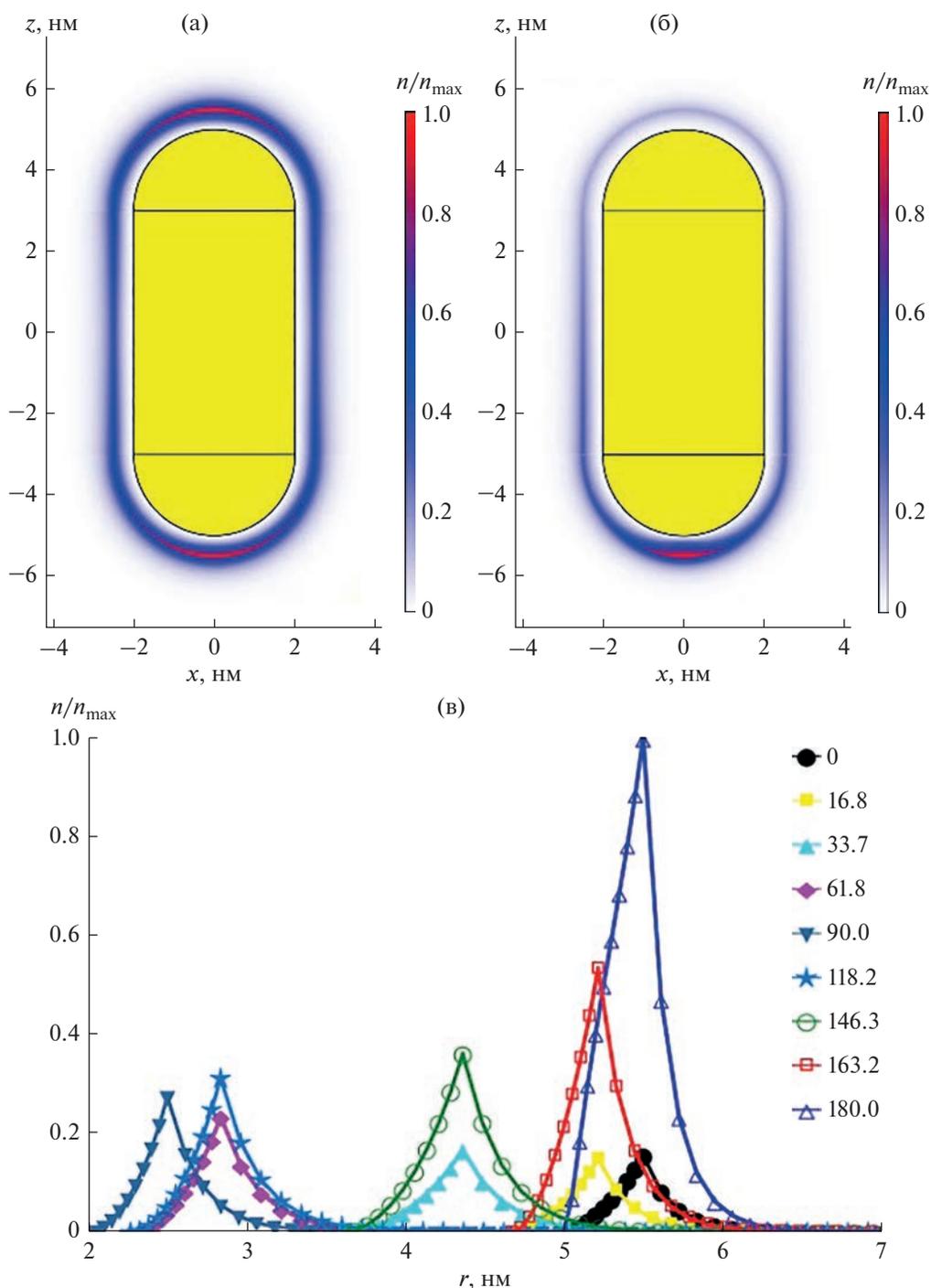


Рис. 7. Пространственные распределения плотности звеньев полиамфолита на поверхности нейтрального (а) и заряженного (б, в) сфероцилиндра, поляризованного во внешнем электрическом поле вдоль оси. Кривые распределений плотности звеньев полиамфолита на поверхности заряженного сфероцилиндра (в) соответствуют углам поворота радиус вектора, проведенного из центра сфероцилиндра к точкам вне его поверхности, начиная с верхнего полюса (б), который соответствует углу 0° , к нижнему полюсу (б) — 180° , а центральная часть соответствует углу 90° .

тральной области образуется опоясывающая полиамфолитная опушка, которая упорядочивается по типам звеньев по мере увеличения абсолютного значения полного заряда наносфероида, а полюса вытянутого наносфероида при этом остаются

оголенными. При этом на поверхности в центральной области положительно заряженного наносфероида находятся отрицательно заряженные звенья полиамфолита, на периферии располагаются его положительно заряженные звенья, а

между ними расположены нейтральные фрагменты макроцепи. Очевидно, что при смене знака полного заряда наносфероид на отрицательный, структура опоясывающей наносфероид опушки изменится зеркально: у поверхности будет находиться слой положительно заряженных звеньев, а отрицательно заряженные звенья макроцепи будут стремиться максимально отдалиться от поверхности. Толщина такой опушки по поперечному сечению зависит от расстояния между противоположно заряженными звеньями в полиамфолите: чем больше это расстояние, тем толщина опоясывающей полиамфолитной опушки больше. Кроме того, при увеличении абсолютной величины полного заряда вытянутой сфероидальной наночастицы ширина такого макромолекулярного пояса вдоль ее оси вращения увеличивается.

При высокой температуре моделирования, достаточной для преодоления потенциальных барьеров между звеньями полиамфолита, происходили периодические изменения формы макромолекулярной опушки в зависимости от величины дипольного момента и полного заряда наносфероид. На поверхности нейтральной [20] или слабо заряженной сфероидальной наночастицы полиамфолитная опушка дважды за период меняла форму от плотно обволакивающей наночастицу к гантелеобразной, при которой в центральной области опушка оставалась плотной, а на полюсах была рыхлой с выбросом по нормали к поверхности петель макроцепи. При увеличении абсолютного значения полного заряда вытянутого золотого наносфероид характер изменений формы макромолекулярной опушки существенно изменялся. В моменты времени, когда дипольный момент наносфероид был близок к нулю полиамфолитная опушка была сосредоточена в центральной области наночастицы, а ее структура была четко упорядочена по типам звеньев макроцепи, как и в случае моделирования при низкой температуре. По мере увеличения дипольного момента наносфероид звенья макроцепи, заряд которых имел тот же знак, что и полный заряд наночастицы смещались к противоположно заряженному в данный момент времени полюсу наносфероид, а звенья, заряженные противоположно по отношению к полному заряду наночастицы, оставались локализованными у поверхности в центральной области наночастицы. Поэтому, на поверхности положительно заряженной вытянутой сфероидальной наночастицы во внешнем переменном электрическом поле полиамфолитная опушка смещается в сторону, противоположную направлению наведенного дипольного момента наносфероид, а на отрицательно заряженном наносфероиде, наоборот, опушка смещается в ту сторону, куда направлена индуцированный дипольный момент. То есть, на противоположно заряженных вытянутых сфероидальных металлических наночастицах с

адсорбированной полиамфолитной макроцепью во внешнем переменном электрическом поле колебания опушки будут происходить в противоположной фазе.

Также представлена математическая модель описания конформационной структуры макромолекулы полиамфолита на вытянутом наносфероиде в переменном электрическом поле с аппроксимацией вытянутого сфероид сфероцилиндром. Данная модель, учитывающая больцмановский и энтропийный факторы, позволяет произвести описание конформационных изменений полиамфолита, адсорбированного на поверхности сильно вытянутого металлического наносфероид или цилиндрического наностержня с концами сферической формы, во внешнем переменном электрическом поле более простыми выражениями, чем ранее полученные для вытянутого наносфероид [19–21].

Такие гибридные наносистемы с управляемой воздействием внешнего переменного электрического поля конформационной структурой полиамфолитной макроцепи, адсорбированной на поверхности вытянутого наносфероид, в зависимости от величины и знака его заряда могут найти применение при создании и модификации различных химических сенсоров, нанозондов в биомедицине, в ближнепольной оптической микроскопии, а также при создании чувствительных элементов измерительной наноэлектроники и наноматериалов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2023-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peltomaa R., Amaro-Torres F., Carrasco S. et al. // ACS Nano. 2018. V. 12. P. 11333.*
2. *Natarajan P., Sukthankar P., Changstrom J. et al. // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 11071.*
3. *Perng W., Palui G., Wang W., Mattoussi H. // Bioconjugate Chem. 2019. V. 30. P. 2469*
4. *Shahdeo D., Kesarwani V., Suhag D. et al. // Carbohydrate Polymers. 2021. V. 266. P. 118138.*
5. *Uddayasankar U., Krull U.J. // Langmuir. 2015. V. 31. P. 8194.*
6. *Green C.M., Spangler J., Susumu K. et al. // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 20693.*
7. *Chakraborty K., Biswas A., Mishra S. et al. // ACS Appl. Bio Mater. 2023. V. 6. P. 458.*
8. *Jin Z., Dridi N., Palui G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. P. 4570.*
9. *Farhangi S., Karimi E., Khajeh K. et al. // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2023. V. 47. P. 102609.*

10. *Yousefi A., Ying C., Parmenter C.D.J. et al.* // Nano Letters. 2023. V. 23. P. 3251.
11. *Nikolenko L.M., Pevtsov D.N., Brichkin S.B.* // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. P. 380.
12. *Shi M., Wang X., Wu Y. et al.* // Sensors and Actuators B: Chemical. 2022. V. 355. P. 131315.
13. *Nevidimov A.V., Razumov V.F.* // High Energy Chemistry. 2020. V. 54 P. 28.
14. *Li D., Zhang X., Chai Y., Yuan R.* // Analytical Chemistry. 2023. V. 95. P. 1490.
15. *Sokolov P.A., Ramasanoff R.R., Gabrusenok P.V., Baryshev A.V., Kasyanenko N.A.* // Langmuir. 2022. V. 38. P. 15776.
16. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid Journal. 2020. V. 82. № 2. P. 136.
17. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Surfaces and Interfaces. 2021. V. 27. P. 101517.
18. *Kruchinin N. Yu.* // Colloid Journal. 2021. V. 83. № 3. P. 326.
19. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid Journal. 2021. V. 83. № 5. P. 591.
20. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 6. P. 442.
21. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2022. V. 96. № 3. P. 622.
22. *Kucherenko M.G., Kruchinin N.Yu., Neyasov P.P.* // Eurasian Physical Technical Journal. 2022. V. 19. № 2 (40). P. 19.
23. *Kruchinin N.Y., Kucherenko M.G.* // Colloid Journal. 2022. V. 84. P. 169.
24. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. № 6. P. 499.
25. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Polymer Science Series A. 2022. V. 64. № 3. P. 240.
26. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid Journal. 2023. V. 85. P. 44.
27. *Phillips J.C., Braun R., Wang W. et al.* // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. P. 1781.
28. *MacKerell A.D.Jr., Bashford D., Bellott M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3586.
29. *Huang J., Rauscher S., Nawrocki G. et al.* // Nature Methods. 2016. V. 14. P. 71.
30. *Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17281.
31. *Cappabianca R., De Angelis P., Cardellini A. et al.* // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 42292.
32. *Chew A.K., Pedersen J.A., Van Lehn R.C.* // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 6282.
33. *Dutta S., Corni S., Brancolini G.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 3624.
34. *Kariuki R., Penman R., Bryant S.J. et al.* // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 17179.
35. *Farhadian N., Kazemi M.S., Baigi F.M., Khalaj M.* // Journal of Molecular Graphics and Modelling. 2022. V. 116. 2022. P. 108271.
36. *Jia H., Zhang Y., Zhang C. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2023. V. 127. P. 2258.
37. *Xiong Q., Lee O., Mirkin C.A., Schatz G.* // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. P. 706.
38. *Hoff S.E., Di Silvio D., Ziolo R.F. et al.* // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 8766.
39. *Salassi S., Caselli L., Cardellini J. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2021. V. 17. P. 6597.
40. *Darden T., York D., Pedersen L.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089.
41. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
42. *Shankla M., Aksimentiev A.* // Nature Communications. 2014. V. 5. P. 5171.
43. *Chen P., Zhang Z., Gu N., Ji M.* // Molecular Simulation. 2018. V. 44. P. 85.
44. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
45. *Гроссберг А.Ю., Хохлов А.П.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

УДК 544.174.2;544.5

ЗАРЯДОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИТАНОЦЕНА ДИКАРБОРАНИЛА ПО МЕТОДУ МАЛЛИКЕНА

© 2023 г. Г. В. Лукова^а, * А. А. Милов^б

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, проспект Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^б Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, проспект Чехова, 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*E-mail: gloukova@mail.ru

Поступила в редакцию 11.06.2023 г.

После доработки 08.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Впервые систематически – 124 методами разного уровня теории – оценены зарядовые характеристики металлоорганического комплекса, обладающего излучательным состоянием ПЗЛМ (на примере $Ti(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-CrCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$), и сделан вывод о достоверности результатов расчета в приближении Малликена.

Ключевые слова: титаноцен, карборанил, популяционный анализ Малликена, перенос заряда с лиганда на металл, теория функционала плотности, метод Хартри–Фока

DOI: 10.31857/S0023119323060104, EDN: RUVRII

Металлоценовые комплексы 4B группы являются перспективными прекурсорами в катализаторах органических синтезов [1], для фотолуминофоров и электролюминофоров, фотохимических сенсоров, фосфоресцентных и полифункциональных материалов [2]. Это класс металлоорганических соединений, обладающий самыми редкими и наименее изученными электронно-возбужденными состояниями с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ), в том числе уникальными фосфоресцентными [2–9].

Определение заселенностей молекулярных орбиталей и зарядовых характеристик иона(ов) металла и лигандов в координационных соединениях – неотъемлемая задача в фотонике состояний с переносом заряда, в частности, ПЗЛМ, которая не может быть решена только экспериментально. Моделирование электронно-структурных свойств металлоорганических комплексов является сложной, порой нерешаемой задачей. В последнее время нами продемонстрирована [10, 11] возможность моделирования спектров ПЗЛМ и геометрии структурно сложного d^0 -металлоцена на примере титаноцена с карборанильными σ -лигандами $C_2B_{10}H_{10}$: $Ti(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-CrCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ ($Cr = C_5H_5$ – циклопентадиенил). В настоящей работе впервые систематически – 124 методами разного уровня теории – оценены зарядовые характеристики металлоорганического комплекса, обладающего из-

лучательным состоянием ПЗЛМ (на примере $Ti(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-CrCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$, рис. 1) и сделан вывод о достоверности результатов расчета в приближении Малликена.

В случае переходных металлов 4 группы максимальным набором квантово-химических методов могут быть рассчитаны именно соединения титана. Выбор базисного набора и выбор квантово-механического гамильтониана представляют собой две существенных проблемы. В настоящей работе расчеты проводились методами ab initio Хартри–Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT) с использованием функционалов, ранее показавших высокую эффективность [2, 8–13], при помощи программных комплексов GAUSSIAN 09 [14] и GAUSSIAN 16 [15]. Используются следующие функционалы: B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, TPSSH, LC- ω PBE, M06, M06-L, M06-2X, M06-HF, M11, M11-L, N12 – и базисные наборы: QZVP, 6-311++G**, 6-311G**, 6-31++G**, 6-31+G(3df,3pd), 6-31+G*, 6-31G(3df,3pd), 6-31G(3df,p), 6-31G**, 3-21G (3-21G*), aug-cc-pVTZ, cc-pVTZ, cc-pVDZ, TZVP, DGDZVP, CEP-121G, SDD и LANL2DZ. Все результаты получены для структур, соответствующих минимумам на поверхностях потенциальной энергии.

В табл. 1 продемонстрированы электрические дипольные моменты, а также зарядовые характеристики титаноцена (заряды оценены в прибли-

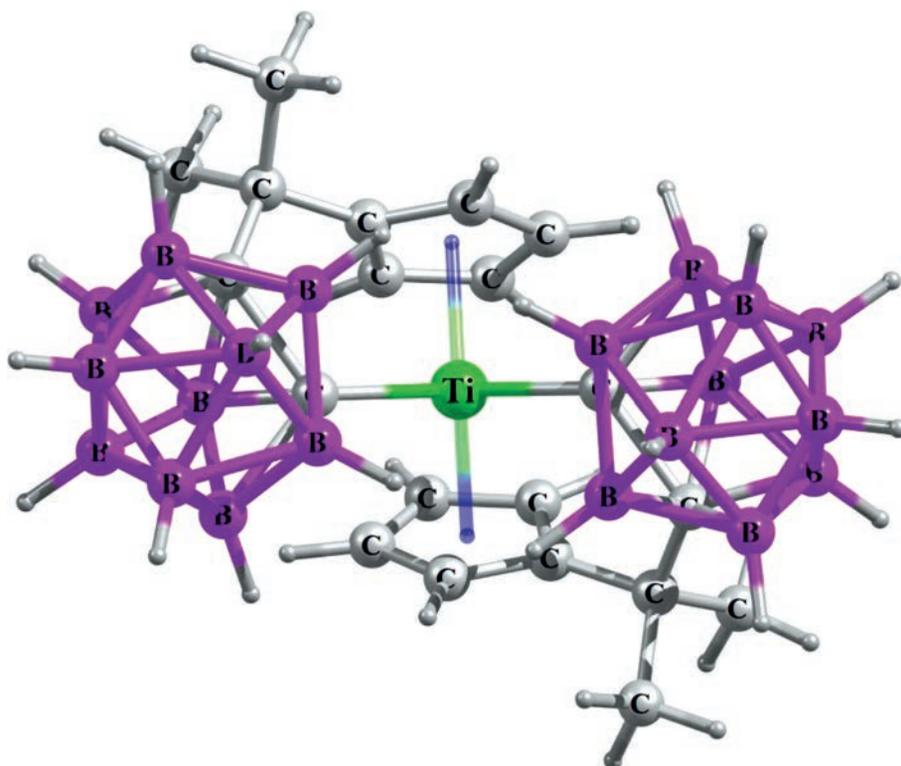


Рис. 1. Оптимизированная структура титаноцена дикарборанила в S_0 -состоянии (B3LTP/QZVP).

жении Малликена [16]). Величины электрического дипольного момента, полученные разными квантово-химическими методами, хорошо согласуются между собой и, в основном, лежат в диапазоне 10–11 Дебай, что соответствует весьма полярной молекуле и не характерно для металлоорганических комплексов [17]. При этом анализ Малликена с использованием этих же 124 методов показывает большую вариацию величин зарядов на ионе титана и лигандах (циклопентадиенилах и карборанилах) как в положительном, так и отрицательном диапазоне при изменении базиса (преимущественно) или гамильтониана. Между тем (в т.ч. согласно электрохимическим данным [2, 3, 5]), заряд на металле в металлоценовых комплексах 4 группы лежит в диапазоне от +1 до +2.5, и лиганды имеют отрицательный заряд ≥ -1 .

Анализ заселенностей орбиталей по Малликену проводится при выдаче результатов любого расчета по основным квантово-химическим программам (в т.ч. [14, 15]). Согласно данным табл. 1, подход Малликена дает очень приближенную оценку распределения зарядов по металлоорганической молекуле: получаемые значения очень сильно зависят от используемого при расчете метода и, главным образом, базисного набора. Недостатки малликовского анализа заселенностей проявились, в частности, при использовании популярных базисных наборов с добавленными диффузными волно-

выми функциями: корреляционно-согласованного базиса Даннинга aug-cc-pVT и базисов Попла: 6-311++G**, 6-31++G**, 6-31+G(3df,3pd), 6-31+G*. Кроме того, недостоверные результаты получены методами с базисными наборами, не содержащими диффузные функции: корреляционно-согласованным базисом Даннинга cc-pVDZ, а также TZVP, DGDZVP и всеми базисами, где внутренние орбитали учитываются в виде определенного псевдопотенциала (CEP-121G, SDD и LANL2DZ). Использование этих базисных наборов приводит к очень существенному занижению заряда на металле (вплоть до отрицательных значений), а также к завышению заряда на лигандах-циклопентадиенилах (вплоть до значительных положительных значений), что противоречит представлениям о координационных соединениях и делает три четверти из 124 популярных методов непригодными для анализа по Малликену.

Все использованные HF и DFT-методы на основе базисных наборов: QZVP (за исключением LC- ω PBE/QZVP, M06/QZVP и M11/QZVP) и Попла 6-311G** и 3-21G (3-21G*) – предоставили относительно достоверную зарядовую характеристику: заряд на катионе титана варьируется от +1.1 до +2.2 и отрицательные заряды на лигандах > -1 (30 методов, табл. 1). Примечательно, что HF и DFT-методы, использующие малый базис

Таблица 1. Зарядовые характеристики (по Малликену) и электрический дипольный момент $Ti(\eta^5\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$

Метод	μ_g , Дебай	$q(M)$	$q(Cp)$	$q(Carb)$	$q(>CMe_2)$
HF/QZVP	11.796	+1.430	-0.403	-0.186	-0.125
B3LYP/QZVP	10.523	+1.921	-0.743	-0.021	-0.194
CAM-B3LYP/QZVP	10.882	+1.538	-0.632	+0.103	-0.241
PBE0/QZVP	10.485	+1.409	-0.400	-0.088	-0.218
LC- ω PBE/QZVP	11.038	+0.880	-0.123	-0.104	-0.213
TPSSh/QZVP	10.187	+1.063	-0.096	-0.347	-0.088
M06/QZVP	10.609	-0.117	+0.343	-0.071	-0.214
M11/QZVP	10.635	+0.132	+0.984	-0.931	-0.116
HF/6-311++G**	11.837	+0.404	-0.091	-0.725	+0.614
B3LYP/6-311++G**	10.541	-0.281	+0.254	-0.480	+0.365
PBE0/6-311++G**	10.497	+0.490	+0.167	-0.795	+0.381
HF/6-311G(3df,3pd)	11.855	+1.665	-0.038	+0.102	-0.898
HF/6-311G**	11.766	+1.641	-0.110	-0.758	+0.046
B3LYP/6-311G**	10.535	+1.315	-0.076	-0.663	+0.082
CAM-B3LYP/6-311G**	10.827	+1.323	-0.069	-0.701	+0.109
PBE0/6-311G**	10.457	+1.293	-0.026	-0.675	+0.054
TPSSh/6-311G**	10.179	+1.255	-0.035	-0.695	+0.102
M06/6-311G**	10.482	+1.284	-0.025	-0.684	+0.066
M06-L/6-311G**	10.004	+1.356	-0.057	-0.641	+0.020
M06-2X/6-311G**	10.479	+1.445	-0.099	-0.684	+0.062
M06-HF/6-311G**	9.977	+1.511	-0.179	-0.811	+0.235
M11/6-311G**	10.377	+1.472	-0.116	-0.733	+0.115
N12/6-311G**	9.904	+1.109	+0.005	-0.618	+0.060
HF/6-31++G**	11.886	-2.229	+0.548	+0.350	+0.218
B3LYP/6-31++G**	10.749	-0.950	+0.706	-0.167	-0.063
CAM-B3LYP/6-31++G**	11.014	-1.032	+0.752	+0.024	-0.260
HF/6-31+G*	11.915	-2.291	+0.430	+0.748	-0.033
B3LYP/6-31+G*	10.805	-1.117	+0.506	+0.041	+0.013
CAM-B3LYP/6-31+G*	11.064	-1.337	+0.630	+0.082	-0.043
HF/6-31G**	11.864	+1.073	-0.026	-0.680	+0.171
B3LYP/6-31G**	10.741	+0.604	+0.077	-0.474	+0.095
CAM-B3LYP/6-31G**	10.980	+0.527	+0.104	-0.477	+0.110
PBE0/6-31G**	10.700	+0.656	+0.078	-0.520	+0.115
TPSSh/6-31G**	10.529	+0.657	+0.079	-0.541	+0.132
M06/6-31G**	10.812	+0.625	+0.084	-0.514	+0.117
M11/6-31G**	10.499	+0.703	+0.029	-0.505	+0.124
N12/6-31G**	9.945	+0.419	+0.136	-0.459	+0.113
HF/aug-cc-pVTZ	11.802	-0.765	+0.190	-0.467	-0.275
B3LYP/aug-cc-pVTZ	10.527	+1.351	-0.688	+0.386	-0.373
PBE0/aug-cc-pVTZ	10.492	+0.333	-0.297	+0.153	-0.023
TPSSh/aug-cc-pVTZ	10.201	-0.417	+0.046	+0.330	-0.169
HF/cc-pVTZ	11.822	+0.531	+0.150	-0.536	+0.124
B3LYP/cc-pVTZ	10.667	+0.575	+0.102	-0.440	+0.050
CAM-B3LYP/cc-pVTZ	10.923	+0.413	+0.170	-0.447	+0.071

Таблица 1. Продолжение

Метод	μ_g , Дебай	$q(M)$	$q(Cp)$	$q(Carb)$	$q(>CMe_2)$
PBE0/cc-pVTZ	10.658	+0.239	+0.215	-0.390	+0.056
TPSSh/cc-pVTZ	10.456	+0.024	+0.255	-0.395	+0.127
HF/cc-pVDZ	11.946	+0.600	+0.191	-0.524	+0.031
B3LYP/cc-pVDZ	10.773	-0.244	+0.322	-0.219	+0.019
CAM-B3LYP/cc-pVDZ	11.036	-0.386	+0.371	-0.219	+0.039
PBE0/cc-pVDZ	10.728	-0.134	+0.331	-0.284	+0.019
TPSSh/cc-pVDZ	10.508	-0.181	+0.339	-0.292	+0.043
HF/TZVP	11.891	-0.059	+0.001	-0.927	+0.954
B3LYP/TZVP	10.567	-0.108	+0.114	-0.782	+0.722
CAM-B3LYP/TZVP	10.869	-0.135	+0.205	-0.780	+0.642
PBE0/TZVP	10.554	-0.239	+0.189	-0.899	+0.828
LC- ω PBE/TZVP	11.080	-0.237	+0.347	-0.863	+0.634
TPSSh/TZVP	10.256	-0.187	+0.181	-0.959	+0.873
M06/TZVP	10.710	-0.394	+0.261	-0.765	+0.702
M06-L/TZVP	10.339	-0.054	-0.180	-1.099	+1.308
M06-2X/TZVP	10.616	+0.035	+0.196	-0.761	+0.548
M06-HF/TZVP	10.108	+0.595	+0.642	-0.653	-0.286
M11/TZVP	10.556	+0.216	+0.282	-0.673	+0.282
M11-L/TZVP	10.008	+0.054	-0.195	-1.163	+1.331
HF/DGDZVP	11.756	+0.737	+0.216	-0.570	-0.014
B3LYP/DGDZVP	10.667	+0.061	+0.401	-0.423	-0.010
CAM-B3LYP/DGDZVP	10.976	-0.044	+0.428	-0.423	+0.020
TPSSh/DGDZVP	10.337	+0.201	+0.393	-0.487	-0.007
PBE0/DGDZVP	10.570	+0.213	+0.403	-0.473	-0.036
LC- ω PBE/DGDZVP	11.137	+0.000	+0.464	-0.478	+0.012
M06/DGDZVP	10.680	+0.199	+0.369	-0.423	-0.044
M06-HF/DGDZVP	10.385	-0.032	+0.248	-0.471	+0.239
M06-2X/DGDZVP	10.644	+0.271	+0.283	-0.456	+0.039
M06-L/DGDZVP	10.146	+0.706	+0.232	-0.448	-0.137
M11/DGDZVP	10.516	+0.241	+0.260	-0.421	+0.041
M11-L/DGDZVP	9.537	+1.037	+0.081	-0.506	+0.049
N12/DGDZVP	10.085	-0.167	+0.545	-0.481	+0.022
HF/3-21G	10.843	+2.072	-0.348	-0.749	+0.060
B3LYP/3-21G	10.179	+1.723	-0.261	-0.616	+0.014
B3LYP/3-21G*	10.221	+1.722	-0.263	-0.614	+0.015
CAM-B3LYP/3-21G	10.368	+1.684	-0.253	-0.619	+0.031
PBE0/3-21G	10.130	+1.848	-0.292	-0.655	+0.022
PBE0/3-21G*	10.171	+1.847	-0.291	-0.654	+0.022
LC- ω PBE/3-21G*	10.425	+1.712	-0.252	-0.661	+0.058
TPSSh/3-21G	9.917	+1.820	-0.276	-0.664	+0.031
M06/3-21G	10.581	+1.863	-0.301	-0.669	+0.039
M06-L/3-21G*	10.202	+2.194	-0.364	-0.749	+0.017
M06-2X/3-21G*	10.070	+1.711	-0.278	-0.631	+0.053
M06-HF/3-21G*	9.320	+1.241	-0.189	-0.539	+0.107
M11/3-21G	9.891	+1.714	-0.264	-0.674	+0.080

Таблица 1. Окончание

Метод	μ_g , Дебай	$q(M)$	$q(Cp)$	$q(Carb)$	$q(>CMe_2)$
N12/3-21G	9.392	+1.706	-0.250	-0.618	+0.013
HF/CEP-121G	11.866	-0.374	+0.745	-0.865	+0.306
B3LYP/CEP-121G	10.821	-1.002	+0.787	-0.669	+0.382
CAM-B3LYP/CEP-121G	11.099	-1.188	+0.874	-0.684	+0.404
PBE0/CEP-121G	10.946	-0.914	+0.900	-0.789	+0.345
LC- ω PBE/CEP-121G	11.416	-1.241	+0.995	-0.775	+0.401
TPSSh/CEP-121G	10.807	-1.053	+0.900	-0.748	+0.375
M06/CEP-121G	11.000	-0.979	+0.905	-0.837	+0.421
M06-2X/CEP-121G	10.875	-0.841	+0.797	-0.734	+0.359
M06-HF/CEP-121G	10.861	-1.525	+0.780	-0.411	+0.394
M06-L/CEP-121G	10.631	-0.628	+0.878	-0.950	+0.389
M06-2X/CEP-121G	10.875	-0.841	+0.797	-0.734	+0.359
M11/CEP-121G	10.798	-0.819	+0.790	-0.808	+0.428
M11-L/CEP-121G	10.401	+0.106	+0.644	-0.893	+0.195
N12/CEP-121G	10.625	-1.433	+1.000	-0.710	+0.425
HF/SDD	11.877	+0.502	+0.512	-0.825	+0.063
B3LYP/SDD	11.071	+0.094	+0.595	-0.789	+0.148
CAM-B3LYP/SDD	11.340	-0.108	+0.662	-0.782	+0.174
PBE0/SDD	11.153	+0.274	+0.637	-0.880	+0.105
TPSSh/SDD	10.996	+0.201	+0.625	-0,858	+0.133
M06/SDD	11.190	+0.309	+0.594	-0.894	+0.143
M06-2X/SDD	11.069	+0.207	+0.571	-0.843	+0.168
M06-HF/SDD	10.820	-0.584	+0.586	-0.557	+0.263
M06-L/SDD	10.805	+0.928	+0.479	-1.007	+0.064
M11/SDD	10.765	+0.141	+0.543	-0.813	+0.200
N12/SDD	10.701	+0.129	+0.724	-0.973	+0.184
HF/LANL2DZ	11.836	+0.317	+0.441	-0.701	+0.101
B3LYP/LANL2DZ	11.045	+0.282	+0.438	-0.713	+0.134
CAM-B3LYP/LANL2DZ	11.331	+0.109	+0.487	-0,704	+0.161
PBE0/LANL2DZ	11.103	+0.387	+0.487	-0.793	+0.112
LC- ω PBE/LANL2DZ	11.582	+0.113	+0.554	-0.767	+0.158
TPSSh/LANL2DZ	10.945	+0.367	+0.474	-0.795	+0.137
M06/LANL2DZ	11.131	+0.442	+0.454	-0.805	+0.130
M06-2X/LANL2DZ	11.003	+0.290	+0.425	-0.752	+0.179
M11/LANL2DZ	10.661	+0.319	+0.415	-0.768	+0.193

Carb – карборанил $C_2B_{10}H_{10}$. $>CMe_2$ – мостик между лигандами: Ср и $C_2B_{10}H_{10}$. В ряде случаев суммарный заряд молекулы отличается от нуля, что связано с округлением малликеновских зарядов на соответствующих молекулярных фрагментах.

3-21G, обеспечили достоверную зарядовую оценку в приближении Малликена.

Таким образом, в настоящей работе осуществлены сравнение различных квантово-химических методов для максимально широкого описания электронного распределения в сложном металлоорганическом соединении и оценка чувствитель-

ности рассчитанных зарядов к изменениям в (i) выборе метода анализа (в данном случае рассмотрен *подход Малликена* [16] как исторически наиболее важный метод); (ii) выборе базисного набора; (iii) выборе квантово-механического гамильтониана; (iv) молекулярной структуре (в случае иного металлокомплекса оптимальными могут оказаться другие методы расчета). Системати-

ческий анализ заселенностей орбиталей по Малликену дает очень противоречивые результаты в отношении металлоорганического комплекса, при этом добавление диффузных волновых функций в базисные наборы приводит к существенному ухудшению результатов. В серии из 124 популярных методов (HF, DFT) расчеты с использованием высокого базиса QZVP и базисов Попла 6-311G** и 3-21G (3-21G*) обеспечили приемлемый анализ зарядовых характеристик в рамках традиционного подхода Малликена. Целевой титаноцен дикарборанил в S_0 -состоянии имеет большой электрический дипольный момент, редкий для металлоорганических молекул.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Metallocene Complexes as Catalysts for Olefin Polymerization*, Ed. Alt H.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. № 1–2.
2. *Loukova G.V.* // “Springer Handbook of Inorganic Photochemistry”. Chapter 19 / Eds.: *D. Bahnemann, A. O. T. Patrocínio*. Springer Handbooks. 2022. P. 459.
3. *Loukova G.V.* // “Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties”. Chapter 4 / Ed.: *H.F. Chin*. N. Y.: Nova Sci. Pub. 2010. P. 159.
4. *Loukova G.V., Smirnov V.A.* // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 329. № 5–6. P. 437.
5. *Loukova G.V.* // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 353. № 3–4. P. 244.
6. *Loukova G.V., Huhn W., Vasiliev V.P., Smirnov V.A.* // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 20. P. 4117.
7. *Loukova G.V., Starodubova S.E., Smirnov V.A.* // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 43. P. 10928.
8. *Loukova G.V., Vasiliev V.P., Milov A.A., Smirnov V.A., Minkin V.I.* // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2016. V. 327. P. 6.
9. *Loukova G.V., Milov A.A., Vasiliev V.P., Minkin V.I.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 17822.
10. *Лукова Г.В., Милов А.А., Васильев В.П., Минкин В.И.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. С. 218.
11. *Лукова Г.В., Милов А.А.* // *Химия высоких энергий.* 2022. Т. 56. С. 81.
12. *Tsipis A.C.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 272. P. 1.
13. *Korth M.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 5396.
14. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // GAUSSIAN 09, Revision D.01; Gaussian Inc., Wallingford CT, 2013.
15. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // GAUSSIAN 16, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2016.
16. *Mulliken R.S.* // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. P. 1833.
17. *Гарновский А.Д., Осипов О.А., Минкин В.И.* // *Успехи химии.* 1968. Т. XXXVII. № 10. С. 1782.

УДК 541.143.144.8+541.17

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ С ОЛЕФИНАМИ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

© 2023 г. С. Д. Плехович^а, *, С. В. Зеленцов^а, И. Т. Гримова^а^а ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

*E-mail: senypl@mail.ru

Поступила в редакцию 29.05.2023 г.

После доработки 09.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

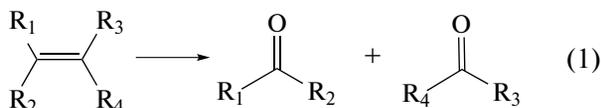
Методами квантовой химии выполнено моделирование взаимодействия 4-фтор-стирола с 4-CN–PhNO₂ в присутствии различных растворителей. Предложен механизм реакции и активационные барьеры его стадий. Для проведения расчетов применен программный комплекс Gaussian03. Используются методы DFT/WB97XD/DGDZVP2 для получения оптимальных геометрических параметров исследуемых структур, методы TD-SCF/DFT/WB97XD/DGDZVP2 и TD-SCF/DFT/PBEPBE/6-311g++(3d2f,3p2d) для расчета возбужденных синглетных и триплетных состояний и модель IEFPCM для учета влияния растворителей. Расчет переходных состояний выполнялся методом TS с применением метода DFT/PBEPBE/6-311g++(3d2f,3p2d).

Ключевые слова: квантовая химия, триплетное состояние, олефины, нитросоединения, DFT, фотоокисление, переходное состояние, растворители

DOI: 10.31857/S0023119323060141, EDN: RVSKPQ

ВВЕДЕНИЕ

В 1956 г. Бучи и Айер [2] сообщили о том, что при облучении смеси нитробензола и 2-метил-2-бутена УФ светом образуется несколько продуктов с малыми выходами. Последующее установление их строения показало, что взаимодействие идет именно по этиленовой связи. Эти авторы предположили, что в качестве промежуточных веществ образуется 1,3,2-диоксазолидин. В работе авторов [3], выполненной методами квантовой химии, в качестве промежуточного соединения — выступает также диоксазилидин, причем образование его происходит путем взаимодействия триплетного нитросоединения с двойной связью олефина. Энергия активации таких реакций от 1 до 3 ккал/моль. В 2022 г. Вайс [4] предположил, что нитросоединения могут взаимодействовать по двойным связям с образованием продуктов реакции согласно схеме (1).



Согласно работе Талипова и др. [5] образование альдегидов происходило при взаимодействии олефинов с нитрозооксидами, являющимися изомерами нитросоединений. При облучении УФ светом подобная реакция протекала [6] между PhNOO и

стиролом, а продуктами реакции являлись альдегид и нитрозосоединение.

Таким образом, в ходе реакций HC с олефинами, возможно получение диоксазиридина. Однако дальнейший путь превращения этого соединения неизвестен. Неизвестно, в каком состоянии в синглетном или триплетном, протекает реакция, кроме того, неясна структура переходных состояний изучаемых реакций, а также величины энергий активации всех стадий процессов.

Целью нашей работы явилось квантово-химическое моделирование взаимодействия 4-фтор-стирола с 4-CN–PhNO₂ с учетом растворителя по механизму, предложенному в работе [4] и сопоставление его с ранее известными механизмами. Для этого необходимо проведение расчета энергий активации, изменения энергий Гиббса, энтальпий реакции для каждой стадии изучаемого механизма.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения расчетов использован программный комплекс Gaussian03 [1]. Используются методы DFT/WB97XD/DGDZVP2 для оптимизации геометрии исследуемых структур, TD-SCF/DFT/WB97XD/DGDZVP2 и TD-SCF/DFT/PBEPBE/6-311g++(3d2f,3p2d) для расчета воз-

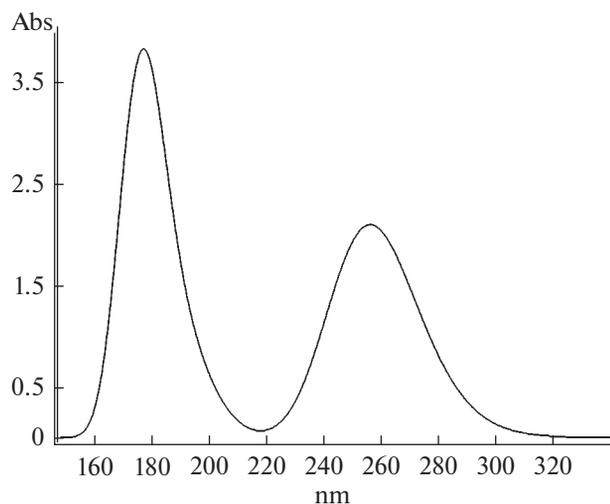
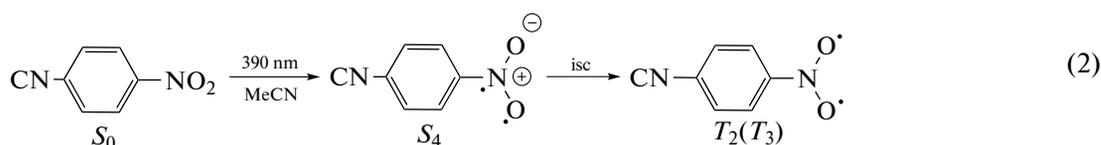


Рис. 1. Рассчитанный УФ-спектр 4-CN-PhNO₂ с учетом растворителя метанола.

бужденных синглетных и триплетных состояний



В соответствии с экспериментальными данными [9] для соединения 4-CN-PhNO₂ в метаноле наблюдаются полосы поглощения при значениях длин волн вблизи 260 и 200 нм, что согласуется с расчетами, выполненными методом TD-SCF/DFT/WB97XD/DGDZVP2 (рис. 1).

При данных величинах длин волн возможен переход из основного синглетного состояния – S_0 в возбужденные – S_1, S_2, S_3 состояния, также рассчитаны энергии триплетных состояний для молекулы 4-CN-PhNO₂ в триплетном состоянии.

и модель IEFPCM для учета влияния растворителей. Расчет переходных состояний выполнялся методом TS с применением DFT/WB97XD/DGDZVP2. Вышеприведенные методы с достаточно высокой точностью могут применяться для исследования систем, содержащих нитрогруппы. Подобные методы применяли авторы работы [7] для исследования систем, содержащих в своем составе нитрогруппы и бензольные кольца. Применение метода DFT с функционалом PBE для оптимизации структур по минимуму энергии, а также временно-зависимого TD-DFT метода с учетом полной PBE корреляции позволяет получить энергии возбужденных состояний, а также величины энергии вертикальных переходов для синглетного и триплетного состояний [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно работе [4] переход нитросоединения из синглетного состояния в триплетное происходит по схеме (2).

Значения энергии и длины волн для синглетных и триплетных состояний приведены в табл. 1.

Известно [10], что переход из синглетного состояния в триплетное запрещен, однако, запрет частично снимается, если разница в энергиях между двумя соседними уровнями запрещенного перехода мала и в том числе если достигает значения около 0.96 эВ [11].

Также установлено, что нитросоединения относительно легко могут переходить из возбужденного синглетного в триплетное состояние.

Таблица 1. Энергии переходов и длины волн для молекулы 4-CN-PhNO₂

Уровень	Энергия уровня, эВ		Длина волны λ , нм	Сила осциллятора
S_0	-14392.645	0		
S_1	-14387.805	4.83	256	0.49
S_2	-14386.286	6.36	195	0.13
S_3	-14385.798	6.85	181	0.57
S_4	-14385.539	7.11	175	0.45
T_1	-14390.152	2.49		
T_2	-14385.680	6.96	277	0.16
T_3	-14385.531	7.11	268	0.54
T_4	-14383.422	9.22	184	0.18

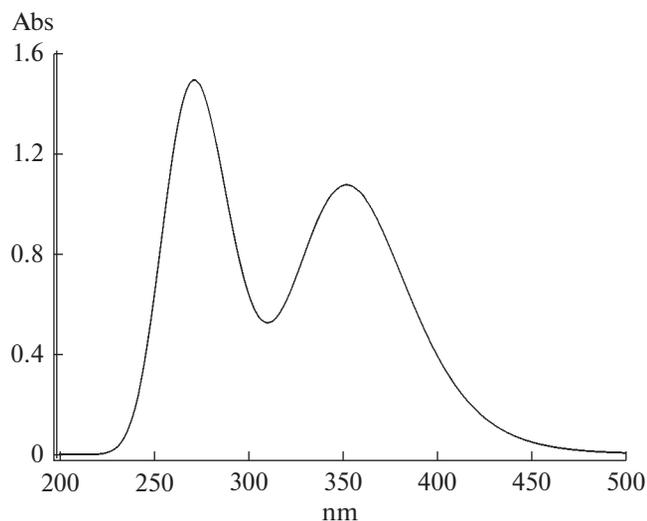


Рис. 2. Рассчитанный УФ-спектр смеси 4-CN-PhNO₂ и 4-фторстирола в ацетонитриле.

Квантовый выход такого перехода необычайно высок и достигает 0.3–0.6 [12]. В соответствии с данными табл. 1 переход для 4-CN-PhNO₂ из синглетного в триплетное состояние возможен для состояний ($S_4 - T_2$) или ($S_4 - T_3$) при длине волны в 175 нм, что соответствует одному из максимумов поглощения на рис. 1.

Таким образом, согласно схеме (1), молекула 4-CN-PhNO₂ при облучении УФ светом способна находится в триплетном состоянии.

В работах [4, 13] облучение смеси нитросоединений с олефинами происходило при длине волны в 390 нм, что не соответствует переходам, приведенным согласно табл. 1. Однако при добавлении к 4-CN-PhNO₂ 4-фторстирола или стирола, происходит батохромный сдвиг полос поглощения в соответствии с [4] до 450 нм. В расчетах обнаружен сдвиг до значений в 450 нм в соответствии с рис. 2 и табл. 2.

Выявлено, что в смеси, содержащей 4-CN-PhNO₂ и 4-фторстирол возможен переход с уровня S_0 на уровень S_1 при облучении светом длиной волны в 384 (390) нм, что соответствует [4]. Однако сила осциллятора такого перехода мала (0.01). Переход с уровня S_0 на уровень S_2 или S_3 при облучении светом длиной волны в 352 или 270 нм имеет большую силу осциллятора, а, следовательно, проходил бы с большей вероятностью. В соответствии с расчетами (табл. 2) обнаружено, что в смеси возможна ИКК между состояниями S_1 и T_2 , поскольку запрет частично снимается из-за близости расположения уровней. Разница в энергиях составляет $\Delta E = 0.5$ эВ.

После ИКК идет взаимодействие 4-CN-PhNO₂ в триплетном состоянии с молекулой 4-фторстирола в соответствии со схемой (2) и (3), и образуется продукт в триплетном состоянии.

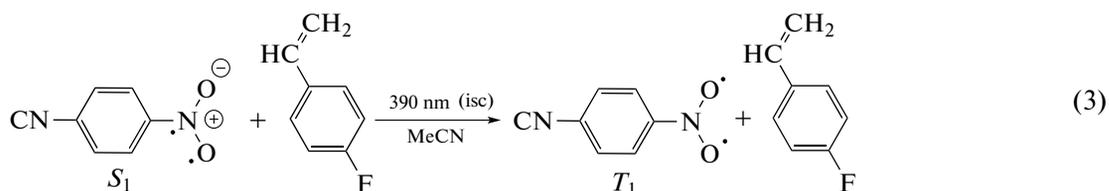
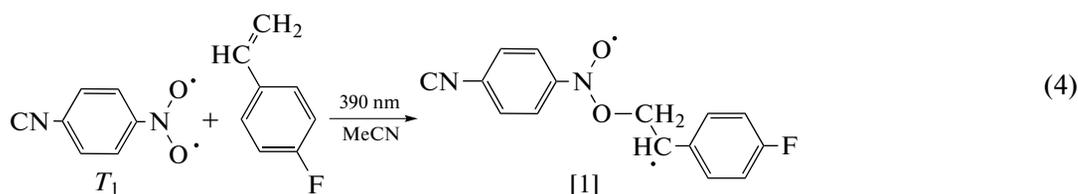


Таблица 2. Энергия переходов и длина волны для молекулы 4-CN-PhNO₂ в смеси с 4-фторстиролом

Уровень	Энергия уровня, эВ		Длина волны λ , нм	Сила осциллятора
S_0	-25493.16	0		
S_1	-25489.94	3.20	384	0.01
S_2	-25489.64	3.52	352	0.25
S_3	-25488.57	4.59	270	0.28
T_1	-25491.39	1.77		
T_2	-25490.46	2.70	1321	0.13
T_3	-25489.12	4.05	545	0.05
T_4	-25488.99	4.17	515	0.02
T_6	-25487.89	5.28	354	0.4

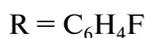
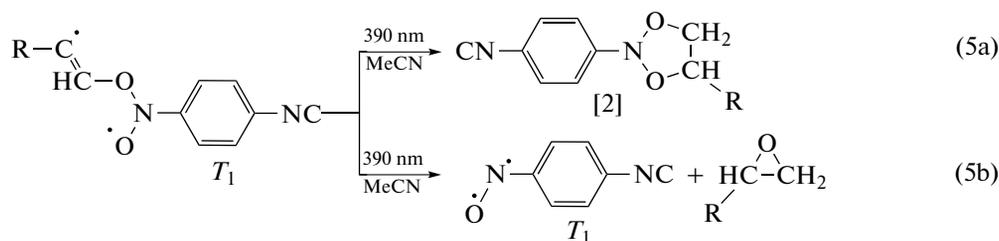
Таблица 3. Энергия активации, энтальпия реакции и изменение функции Гиббса исследуемых реакций

Стадия	E_a , ккал/моль	$\Delta_r H^0$, ккал/моль	$\Delta_r G^0$, ккал/моль
2	—	–33.4	—
3	0.4	–14.7	–13.2
4a	—	–19.8	–17.2
4b	9.6	–0.8	–3.6
5a	24.9	8.1	2.8
5b	23.2	7.1	–1.3
6a	9.6	–30.2	–21.7
6b	6.8	–0.8	–5.6
7	20.7	–56.2	–56.1



В продуктах согласно схеме (3), нитросоединение представляет собою бирадикал со спиновой плотностью, сосредоточенной в основном на атомах кислорода (0.476 и 0.515) и на атоме азота (0.214), принадлежащих к нитрогруппе. После присоединения бирадикала по двойной связи, образуется еще одно соединение – продукт 1 согласно схеме (4). Оно представляет собою также бирадикал со спиновой плотностью, сосредоточенной на атомах кислорода (0.369) и углерода (0.697). Энергия активации согласно табл. 3 составляет 0.4 ккал/моль, энтальпия реакции –14.7 ккал/моль, изменение энергии Гиббса –13.2 ккал/моль. Расчеты выполнены при стандартных условиях. Таким образом, реакция согласно схеме (4) протекает в сторону образования соединения 1.

После получения соединения 1 в соответствии со схемами (5a) и (5b) возможны два пути реакции, одним из которых является путь (5a) ИКК соединения 1 с образованием циклического продукта 2 – диоксазиридина или второй путь – (5b) распад на окись и нитросоединение. Подробно протекание реакции по пути (b) изучено в работах авторов [14] в случае подобных реагентов и продуктов. В данной работе реакция по пути (5b) протекает с энергией активации 9.6 ккал/моль, энтальпией реакции –0.8 ккал/моль и изменением энергии Гиббса –3.6 ккал/моль. Следует отметить, что протекание реакции по пути (5a) является безактивационным по сравнению с протеканием по пути (5b). Таким образом, дальнейший ход превращения идет преимущественно по пути (5a) с получением диоксазиридина.

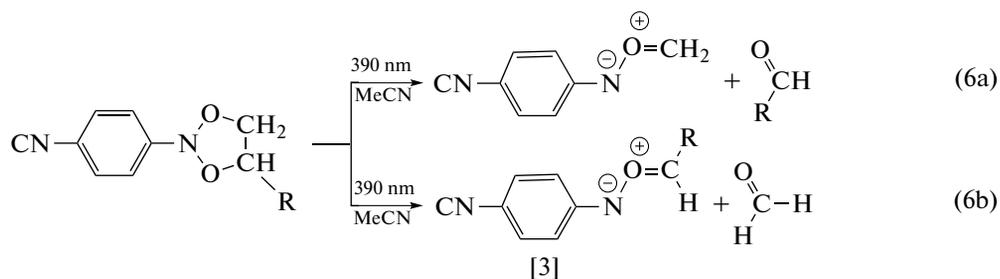


Диоксазиридин в соответствии со схемами (6a) и (6b) распадается на ионы с последующим присоединением и образованием продукта 3. Вероятнее

всего, распад происходит по пути (6b). Энергия активации распада составляет 23.2 ккал/моль, энтальпия реакции 7.1 ккал/моль, изменение энергии

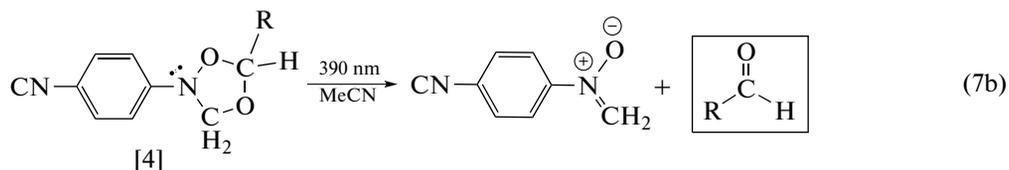
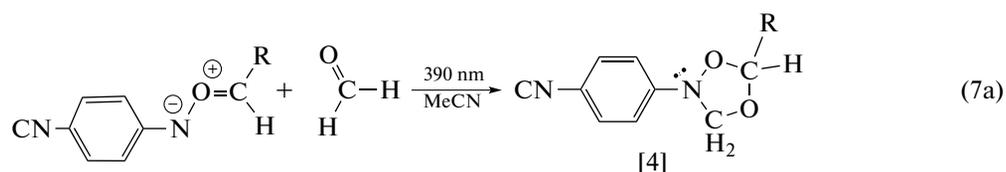
Гиббса -1.3 ккал/моль. Распад по пути (6a) невозможен в сторону образования продуктов реакции, поскольку изменение энергии Гиббса 2.8 ккал/моль

($\Delta_r G > 0$). Более того, энергия активации больше, чем для распада по пути (6b): 24.9 ккал/моль против 23.2 ккал/моль.

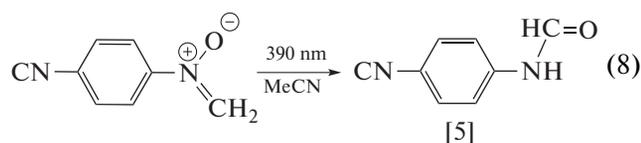


На стадии (6b) получается продукт реакции – альдегид и соединение – 3. В соединении 3 на атоме кислорода наблюдается заряд $+0.246$, а на

азоте – 0.419 . Затем на стадии (7a) и (7b) происходит дальнейшее взаимодействие.



На стадии (8) образуется еще один продукт реакции – 5. Энергия активации и изменение энергии Гиббса приведены в табл. 3.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что взаимодействие 4-фтор-стирола с 4-CN-PhONO_2 в ацетонитриле протекает с получением альдегидов. Возбуждение 4-CN-PhNO_2 при облучении УФ светом в 390 нм приводит к его переходу в состояние S_1 , а затем к ИКК его в состояние T_2 . Отмечено, что при облучении светом в 352 нм соединения 4-CN-PhNO_2 интенсивность поглощения увеличивается и переход возможен в состояние S_2 . Установлено, что распад

диоксазилидина по пути (6a) приводит к положительному $\Delta_r G^0$ и напротив по пути (6b) к отрицательному $\Delta_r G^0$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gaussian R.A., Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A. et al. // Gaussian. Inc., Wallingford CT. 2003.
2. Buchi G., Ayer D. E. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 3. P. 689.
3. Plekovich S.D., Zelenkov S.V., Minasyan Y.V., Grimova I.T. // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. № 1. P. 32.
4. Wise E., Gogarnoiu E., Duke A., Paolillo J., Vacala T., Hussain W., Parasram M. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. № 34. P. 15437.
5. Talipov M.R., Khursan S.L., Safiullin R.L. // Russ. J. Phys. Chem. 2011. V. 85. p. 364.

6. *Ishikawa S., Tsuji S., Sawaki Y.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. p. 4282.
7. *Tang L., Fang C.* // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. № 23. p. 4915.
8. *Issa Y., Abdel-Latif S., El-Ansary A., Hassib H.* // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 1482.
9. Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=AZU8Yr4NC7o SpectraBase Spectrum ID=8nNbPlotVFS <https://spectrabase.com/spectrum/8nNbPlotVFS> (access 16.05.2023).
10. *Veeman W.S., van der Waals J.H.* // Mol. Phys. 1970. V. 18. № 1. P. 63.
11. *Xiong J.Yi., Cheng Y.K., Li M., Chu G., Pu X., Xu T.* // Scientific Reports. 2016. V. 6. P. 19364.
12. *Harley R., Tesla A.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. p. 1949.
13. *Buchi G., Ayer D. E.* // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 689.
14. *Plekhovich S.D., Zelentsov S.V., Minasyan Y.V., Degtyarenko A.I.* // High Energy Chemistry. 2018. V. 52. № 6. p. 469.

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ ПОЛИДИЕНУРЕТАНА

© 2023 г. Э. Нуруллаев^{а, *}, В. Д. Онискив^а, Л. Л. Хименко^а, Э. М. Ибрагимова^б

^а Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, 614990 Россия

^б Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент, 100214 Узбекистан

*E-mail: ergnur@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Исследовано влияние дозы гамма-излучения 50, 100 и 150 кГр на деформационно-прочностные свойства пластифицированного связующего на основе низкомолекулярных каучуков полидиенуретана марки ПДИ-3Б. Для оценки изменения прочности пластифицированного связующего в зависимости от дозы гамма-облучения были рассчитаны энергии разрушения при температурах 223, 295 и 323 К. Показано, что при этих температурах исследования происходит рост условного напряжения и некоторое снижение деформации в зависимости от дозы гамма-облучения по сравнению с исходным образцом. Резкие изменения деформационно-прочностных характеристик происходят при температуре исследования 223 К, прочность облученных образцов возрастает более чем в четыре раза, а деформация снижается незначительно по сравнению с исходным образцом. При повышении температуры исследования такая тенденция сохраняется, но разница сокращается почти в два раза. Такое влияние гамма-облучения на исследуемый материал можно объяснить превалированием процесса сшивки над процессом разрушения.

Ключевые слова: каучук, связующее, гамма-облучение, условное напряжение, деформация, прочность, доза, полидиенуретан, сшивка, разрушение

DOI: 10.31857/S0023119323060128, **EDN:** RVLAZO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимеры в различных технических устройствах могут подвергаться воздействию электромагнитного излучения. В результате облучения структура полимеров может существенно меняться, что, в свою очередь, приводит к изменениям их физико-механических свойств. Так, при воздействии ионизирующего излучения на полимер его цепи могут претерпевать разрывы или деструктироваться, то есть полимерные молекулы разрываются на более мелкие фрагменты. Кроме того, возможен и процесс сшивания – соединение соседних полимерных цепей друг с другом поперечными связями, в результате чего могут образовываться новые фрагменты пространственной сетки.

В настоящее время воздействие электромагнитных излучений часто используется для облегчения вторичной переработки полимеров [1–4]. Предложено, например, проводить переработку крошки из бутылкаучука с использованием радиационного облучения при дозе порядка 100 кГр [5]. Сопоставимые режимы радиационной обработки

установлены и для других полимеров [6–9]. Интересно отметить, что в ряде случаев обработка полимеров электромагнитным полем повышает их долговечность, что можно связать со снижением жесткости материала, которое понижает уровень развивающихся при деформациях напряжений [10]. В работе [11] теоретически обоснована эффективность применения СВЧ-модификации полимеров на основе сравнительного анализа частот собственных колебаний элементов структуры обрабатываемых полимеров и СВЧ-колебаний. Установлено, что при СВЧ-обработке возможно образование дополнительного количества водородных связей в модифицированных материалах, что может положительным образом сказаться на их функциональных свойствах.

Имеющиеся данные позволяют все полимеры по их отношению к действию гамма-излучения в вакууме или инертной среде разделить на две большие подгруппы: полимеры, в которых преобладают процессы разрыва молекул (деструкция), и полимеры, в которых наблюдается образование поперечных связей (сшивание). Полимеры, в мо-

Таблица 1. Состав связующего на основе олигомера ПДИ-3Б

Компонент	Молекулярная масса	Содержание, мас. %
ПДИ-3Б	4500	83.7
СКД-КТР	2500	5.2
Анилин	93	1.1
ПДИ-0	4000	5
Диоктилсебацинат	427	5

лекулах которых атомы водорода, находящиеся около атома углерода, заменены на какие-либо другие группы, как правило, деструктурируют. Если же каждый атом углерода цепи имеет хотя бы по одному атому водорода, то преобладает сшивание. Также возможно использование облучения для сшивания каучуков и резиновых смесей [12].

С другой стороны, особенно актуальным является использование полимеров при разработке защитных композитов для защиты электронных устройств и живых организмов от излучения [13–15]. Таким образом, встает необходимость изучения стабильности свойств указанных связующих при различных режимах гамма-излучения.

Известно, что одним из наиболее удобных для переработки связующих для изготовления наполненных композитов являются композиции на основе низкомолекулярного жидкого каучука ПДИ-3Б, что связано с его низкой вязкостью и малой чувствительностью системы отверждения к влаге воздуха [16]. Однако разработка композитов на его основе с функцией защиты от гамма-излучения затруднена ввиду отсутствия данных по влиянию такого излучения на весь комплекс физико-механических свойств этого материала. Установлено, что для α -диолов с терминальным положением гидроксильных групп (пропандиол-1,2 и бутандиол-1,2) характерным процессом является дегидратация, которая осуществляется по цепному механизму. При радиоллизе α -диола с медиальным расположением гидроксильных групп (бутандиол-2,3) цепные процессы не реализуются: происходит приблизительно равновероятная дегидратация и деструкция по С–С-связи исходного диола. Были даны объяснения наблюдаемых эффектов и важности учета полученных результатов для изучения механизмов протекания свободнорадикальных реакций фрагментации гидроксилсо-

держащих биомолекул, индуцируемых ионизирующим излучением [17]. Гамма-облучение приводит к изменению размера кристаллитов и кристалличности полиэтилена высокого давления. При облучении дозой 100 кГр кристалличность и размер кристаллитов полимера увеличиваются соответственно на 41.83% и 0.64 нм, а при дозе 900 кГр кристалличность равна 46.7% и размер кристаллитов уменьшается на 0.26 нм. При этом практически не изменяются параметры элементарной ячейки орторомбической фазы полимера. На основе полученных результатов установлена линейная зависимость степени кристалличности полиэтилена высокого давления от дозы γ -облучения [18]. Методами измерения спектров пропускания и нарушенного полного внутреннего отражения исследованы облученные γ -квантами ^{60}Co дозой до 1 МГр структуры DLC/каптон. Показано, что существенные изменения спектров наблюдаются в области колебаний O–H, CH₂- и CH₃-связей, что обусловлено радиационно-индуцированными процессами на побочных продуктах синтеза полиимида, а также остаточных растворителях. Обнаружены существенные различия в радиационно-индуцированных процессах [19].

Анализ данных из литературных источников показал, что работы, посвященные исследованиям воздействия гамма-излучения на связующие полимерных композитных материалов практически отсутствуют, хотя на их основе создаются полимерные материалы, широко используемые в различных отраслях промышленности и техники.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния гамма-излучения на деформационные и прочностные характеристики пластифицированного связующего на основе каучука ПДИ-3Б в широком интервале температур.

МАТЕРИАЛ, ОБРАЗЦЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

В качестве исходных низкомолекулярных каучуков линейного строения применялись полидиенуретановый олигомер (каучук) марки ПДИ-3Б с концевыми эпоксидными группами и полибутадиеп марки СКД-КТР с концевыми карбоксильными группами. Полимерное связующее содержало пластификаторы – ПДИ-0 (сополимер дивинила и изопрена) и диоктилсебацинат. Каучуки ПДИ-3Б, ПДИ-0 и СКД-КТР — предоставлены НИИСК им. Лебедева, диоктилсебацинат приобретен у Рошальского завода пластификаторов. Общий состав связующего представлен в табл. 1.

Образцы отвержденного связующего (вулканизаты) были изготовлены в лабораторных условиях с использованием смесителя ЛСП-5 в НИИ

полимерных материалов (г. Пермь). Отверждение вулканизатов проводили при 353 К в течение 2 суток. Образцы в форме лопатки с размером рабочей части 25 мм и сечением 5×7 мм испытывали на универсальной испытательной машине INSTRON-3365 по ГОСТ 270-75 с определением условного модуля (напряжение при относительной деформации 100%), прочности на разрыв и относительной деформации при разрыве. Количество параллельных испытаний – 5. Статистическая достоверность экспериментальных данных 3%. Измерения проводили при температурах 223, 293 и 323 К. Облучение образцов производится на

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

Расчет энергии разрушения образцов пластифицированного связующего ПДИ-3Б до и после гамма-облучения производился с использованием уравнения, приведенного в работе [20]:

$$W = v_{ch} \varphi_r^{1/3} R T_\infty \left(1 + 1.25 \frac{\varphi/\varphi_m}{1 - \varphi/\varphi_m} \right)^2 \times \left\{ \frac{\alpha_b^3 - 3\alpha_b + 2}{2\alpha_b} \right\} + 29 \exp \left[-0.225 \times 10^3 (T - T_g)^2 \right] a_{\dot{\alpha}}^{-1} \left(\frac{2\alpha_b^3 - 3\alpha_b^2 + 1}{2} \right) \quad (1)$$

где $v_{ch} = \rho/\bar{M}_c$ – концентрация поперечных химических связей в полимерной основе связующего; ρ – плотность полимера; \bar{M}_c – среднестатистическая межзвеньевая молекулярная масса трехмерно сшитого полимера; $\varphi_r = (1 - \varphi_{sw})$ – объемная доля полимера в связующем; φ_{sw} – объемная доля пластификатора в связующем; R – универсальная газовая постоянная; T_∞ – равновесная температура, при которой межмолекулярное взаимодействие (концентрация “физических” связей v_{ph}) в полимерном связующем пренебрежимо мало ($v_{ph} \rightarrow 0$); T – температура испытания образца; T_g – температура структурного стеклования полимерного связующего; $a_{\dot{\alpha}}$ – коэффициент скоростного смещения; φ – объемная доля наполнителя; φ_m – максимально возможная (предельная) объемная доля наполнителя, зависящая от формы и фракционного состава частиц наполнителя.

Согласно уравнению (1), энергия разрушения (W) равна нулю при $\alpha_b = 1$, что указывает на ее нормируемость как функции. Предельные значения относительного удлинения (α_b), как и разрывной деформации (ϵ_b), можно оценить, если учесть скорость и величину деформирования среднестатистической прослойки полимерного связующего между твердыми частицами наполнителя [20]:

$$\begin{aligned} \dot{\alpha}_f &= \dot{\alpha}_0 \left(1 - \sqrt[3]{\varphi/\varphi_m} \right) + \sqrt[3]{\varphi/\varphi_m}; \\ \alpha_b^f &= \alpha_b^0 \left(1 - \sqrt[3]{\varphi/\varphi_m} \right) + \sqrt[3]{\varphi/\varphi_m}; \\ \epsilon_b^f &= \epsilon_b^0 \left(1 - \sqrt[3]{\varphi/\varphi_m} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

где индексы “ f ” и “0” относятся к наполненному и свободному состояниям трехмерно сшитого полимерного связующего.

Статистическая достоверность расчетов, произведенных по средним значениям экспериментальных точек из 5 измерений, составляла 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений деформационно-прочностных свойств полиуретанового связующего на основе олигомера ПДИ-3Б приведены на рис. 1, из которого следует, что при температуре эксперимента 223 К происходит резкое увеличение условного напряжения относительно исходного образца, с 14.3 до 55.4 МПа для образца, облученного гамма-излучением дозой 150 кГр. Необходимо отметить, что рост условного напряжения с увеличением дозы облучения происходит при уменьшении деформации (рис. 1а). Из рис. 1б видно, что при температуре эксперимента 295 К происходит значительное снижение условного напряжения по сравнению с результатами, полученными при температуре измерения 223 К, однако тенденция к увеличению условного напряжения с ростом дозы облучения сохраняется как при этой температуре, так и при температуре 323 К.

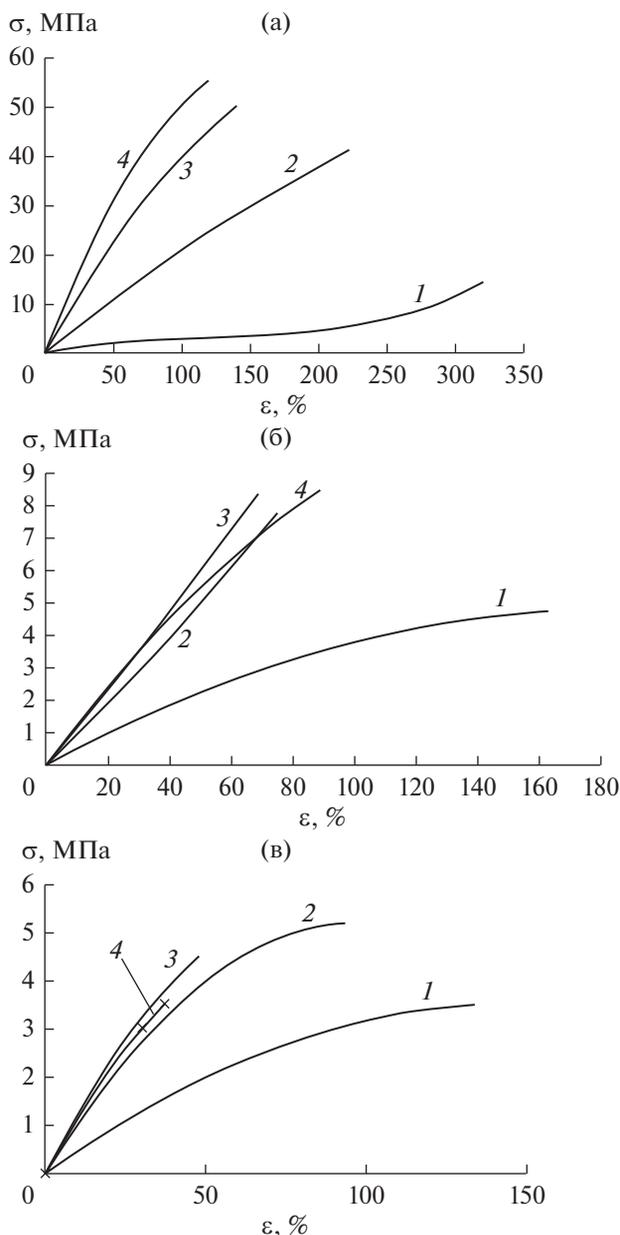


Рис. 1. Зависимость условного напряжения от деформации пластифицированного связующего на основе низкомолекулярных каучуков полидиенуретана марки ПДИ-3В измеренного при температурах: (а) 223, (б) 295, (в) 323К, при дозах гамма облучения: 1 – 0, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150 кГр.

Для более точного определения изменения прочности с ростом дозы облучения при разных температурах испытаний рассчитаны энергии разрушения. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Из данных, приведенных в таблице следует, что при температуре измерения 223 К наибольшее значение энергии разрушения 60.06 МПа приходится на дозу гамма-излучения 50 кГр, далее при 100 и 150 кГр наблюдается незначительный рост от 120.24 МПа для 100 кГр до 121.9 МПа для 150 кГр.

При температуре измерений 295 К наблюдается резкое снижение энергии разрушения до 12.6 МПа для исходного и образцов, облученных дозами 50 кГр (15.98 МПа), 100 кГр (14.28 МПа), 150 кГр (13.65 МПа). При повышении температуры измерений до 323 К наблюдается снижение энергии разрушения от 8.2 МПа для исходного образца до 6.42 МПа для облученного дозой 150 кГр. Однако при этой температуре наблюдается наибольшее значение энергии разрушения

Таблица 2. Зависимость энергии разрушения связующего от дозы гамма-излучения при разных температурах исследования

Температура измерений, T , К	Доза гамма облучения, D , кГр	Энергия разрушения, W , МПа
223	0	60.06
	50	132.7
	100	120.24
	150	121.9
295	0	12.6
	50	15.98
	100	14.28
	150	13.65
323	0	8.2
	50	10.0
	100	9.43
	150	6.42

Таблица 3. Зависимость модуля вязкоупругости связующего от дозы гамма-излучения при различных температурах измерения

Доза гамма облучения, D , кГр	Модуль вязкоупругости связующего E , МПа		
	223 К	295 К	323 К
0	3.8	3.44	2.86
50	7.9	4.9	4.3
100	12.4	7.0	7.5
150	14.6	5.6	6.2

при дозе облучения 50 кГр и составляет 10 МПа (по сравнению с дозами облучения 100 и 150 кГр).

Для объяснения экспериментальных данных были сопоставлены модули вязкоупругости образцов (табл. 3) с условными напряжениями (рис. 1). Видно, что при температуре измерений 223 К наблюдается постепенный рост модуля вязкоупругости связующего от 3.8 МПа для исходного образца до 14.6 МПа для образца, облученного дозой 150 кГр, что свидетельствует о росте процесса сшивания с увеличением дозы облучения.

При температуре измерений 295 К уровень процесса пострадиационной сшиваемости несколько снижается в образцах, облученных до 100 кГр. При температуре измерений 323 К наименьшее значение модуля вязкоупругости приходится на 50 кГр,

это может означать, что при этой дозе облучения превалирует процесс пострадиационного разрушения, который подтверждается некоторым ростом деформации.

ВЫВОДЫ

Эксперименты показали, что наибольшие изменения деформационно-прочностных характеристик гамма-облученных дозой 150 кГр образцов наблюдаются при температуре исследования 223 К, т.е. происходит резкое увеличение условного напряжения относительно исходного образца, с 14.3 до 55.4 МПа. Это можно объяснить пострадиационным сшиванием. С увеличением температуры экспериментов процесс сшивания несколько замедляется, но общая тенденция зависимости условного напряжения от дозы облучения сохраняется. При температуре исследования 323 К с увеличением дозы облучения преобладает процесс пострадиационного разрушения.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Molanorouzi M., Mohaved S.O.* // Polymer Degradation and Stability. 2016. V. 128. P. 115.
2. *Sousa F.D.B., Scuracchio C.H., Hu G.-H., Hoppe S.* // Polymer Degradation and Stability. 2017. V. 138. P. 169.
3. *Xu O., Li M., Han S., Zhu Y., Zhang J.* // Construction and Building Materials. 2021. V. 271. 121580.
4. *Ratnam C.T., Dubey K.A., Appadu S., Bhardwaj Y.K.* // Recycling of Polymer Wastes by Radiation. Report of IAEA Technical Meeting. 2019. EVT1804861. Vienna, Austria. P. 24.
5. *Gohs U.* Recycling of Polymer Wastes by Radiation // Report of IAEA Technical Meeting. 2019. EVT1804861. Vienna, Austria. P. 26.
6. *Gorbarev I.N., Vlasov S.I., Chulkov V.N., Bludenko A.V., Ponomarev A.V.* // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 158. P. 64.
7. *Аллаяров С.Р., Диксон Д.А., Аллаяров Р.С.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 4. С. 310.
8. *Гулиева Н.К., Гатамханова Г.М., Мустафаев И.И.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 370.
9. *Фазуллина Д.Д., Маврина Г.В., Шайхиев И.Г.* // Электронная обработка материалов. 2019. № 55 (3). С. 58.
10. *Zlobina I.V.* // Herald of Dagestan State Technical University. Technical Sciences. 2018. № 45(4). P. 42.
11. *Пятаев И.В.* Применение СВЧ модификации для повышения эксплуатационных свойств термо- и

- реактопластов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Саратов: Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина. 2015.
12. *Martin D., Ighigeanu D., Mateescu E., Craciun G., Ighigeanu A.* // *Radiation Physics and Chemistry*. 2002. V. 65. P. 63.
 13. *Sainia L., Guptab V., Patraa M.K., Jania R.K., Shuklaa A., Narendra Kumara N., Dixit A.* // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 869. 159360.
 14. *Zhai Y., Zhang Y., Ren W.* // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 133. № 1. P. 176.
 15. *Elmahaishi M.F., Azis R.S., Ismail I., Muhammad F.D.* // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. V. 20(5). P. 2188.
<http://doi/10.1016/j.jmrt.2022.07.140>
 16. *Ермилов А.С., Нуруллаев Э., Шахиджанян К.З.* // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90. № 11. С. 1535.
 17. *Urbanovich O.V., Davydenko A.I., Panteleeva E.A., Sverdlov R.L., Shadyro O.I.* // *High Energy Chemistry*. 2022. V. 56. № 3. P. 170.
 18. *Tashmetov M.Yu., Ismatov N.B., Allayarov S.R.* // *High Energy Chemistry* 2022. V. 56. № 3. P. 175.
 19. *Kharchenko A.A., Fedotova Yu.A., Zur I.A., Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Prosolovich V.S., Movchan S.A., Remnev G.E., Linnik S.A., Lastovskii S.B.* // *High Energy Chemistry*. 2022. V. 56. № 5. P. 354.
 20. *Ermilov A.S., Nurullaev E.M.* // *Mechanics of composite Materials*. 2015. V. 50. № 6. P. 757.

ВЛИЯНИЕ АЗОМЕТИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-2,3-ДИГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА НА РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ АЛКИЛЬНЫХ И АЛЬФА-ГИДРОКСИАЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

© 2023 г. Г. А. Ксендзова^{а, *}, Н. И. Островская^а, Р. Л. Свердлов^{а, b}, В. Л. Сорокин^{а, b}

^а Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, Минск, 220006 Беларусь

^б Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

*E-mail: ksja-bn@tut.by

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 12.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Изучено влияние азометиновых производных 4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида на образование продуктов радиолитического деаэрирования *n*-гексана и этанола. Показано, что катехольный фрагмент в тестируемых соединениях не оказывает существенного влияния на их реакции с углеводородцентрированными радикалами. Альдиминная группа проявляет высокую активность в качестве акцептора α -гидроксиалкильных радикалов и низкую в качестве акцептора алкильных радикалов. Введение в боковой фрагмент молекулы дополнительных радикалингибирующих групп –ОН, –SH, –NO₂, =N–NH– приводит к значительному повышению антирадикальной активности в отношении различных типов углеводородцентрированных радикалов.

Ключевые слова: альдиминная группа, антирадикальная активность, основания Шиффа, пространственно-затрудненные дифенолы, стационарный радиолит

DOI: 10.31857/S0023119323060086, **EDN:** SECKQA

ВВЕДЕНИЕ

Алкилированные фенолы широко используются для защиты углеводородных и полимерных материалов от воздействия окислителей, а также ультрафиолетовой и ионизирующей радиации. Выявление основных закономерностей между структурными особенностями замещенных фенолов и их антирадикальными свойствами является актуальной задачей. Нами проводятся систематические исследования реакционной способности новых производных пространственно-затрудненных дифенолов в отношении различных типов органических радикалов методом стационарного радиолитического с целью поиска эффективных универсальных регуляторов свободнорадикальных реакций [1–6], которые могут быть перспективны при использовании в качестве радиопротекторов, антиоксидантов промышленного назначения, лекарственных препаратов для лечения заболеваний, обусловленных протеканием свободнорадикальных процессов.

Ранее нами было показано, что 4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксибензальдегид при взаимодействии с ароматическими и алифатическими аминами в мягких условиях приводит к ряду функ-

ционально замещенных альдиминов [1, 7, 8]. Некоторые из синтезированных соединений проявили себя эффективными антиоксидантами на модели радиационно-химического окисления *n*-гексана [1]. Известно, что иминопроизводные альдегидов и кетонов являются хорошими акцепторами углеводородцентрированных радикалов, что позволяет использовать радикал аддукты в синтетической органической химии для построения углерод-углеродных связей [9, 10].

Целью данного исследования является изучение влияния иминопроизводных 4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида на выход продуктов рекомбинации алкильных и α -гидроксиалкильных радикалов. Алкильные радикалы образуются при воздействии ионизирующих излучений на углеводороды и углеводородные системы, которые широко используются в технике в качестве основ для смазочных материалов, жидкостей для гидросистем, теплоносителей и т.д. [11]. α -Гидроксиалкильные радикалы возникают при облучении многих гидроксилсодержащих биологически важных соединений (углеводов, липидов, аминокислот, пептидов, нуклеозидов, нуклеотидов), что

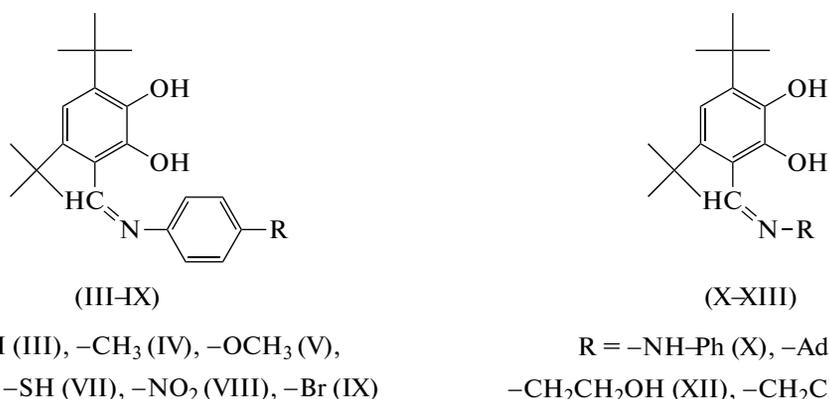


Рис. 1. Структурные формулы азометиновых производных 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида (III–XIII), исследованных в работе.

является причиной повреждения последних [12–16], а также приводит к образованию биоактивных продуктов [14], выполняющих роль вторичных мессенджеров при клеточной пролиферации, дифференциации и апоптозе. В работе были использованы модельные системы, основанные на радиолизе деаэрированных *n*-гексана и этанола, позволяющие оценить влияние тестируемых соединений на процессы, протекающие с участием гексильных и α -гидроксиэтильных радикалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали *n*-додекан, 2,3-бутандиол фирмы “Sigma-Aldrich” без предварительной очистки. В качестве соединений сравнения использовали исследованные ранее в подобных модельных системах 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-дигидроксibenзол (I) и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (II) [2–6, 17]. Соединение II от “Sigma-Aldrich” дополнительно очищали возгонкой. Образец I получали алкилированием пирокатехина *трет*-бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты согласно [17]. Азометиновые производные 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида III–XIII (рис. 1) были получены по описанным ранее методикам [1, 7, 8, 18]. Чистота использованных в работе веществ составляла не менее 97%.

Для радиационно-химических испытаний использовали 1×10^{-3} М растворы исследуемых соединений в 97%-ном *n*-гексане (“Sigma-Aldrich”) и в спирте этиловом пищевой марки “Люкс” (96 об. %), очищенном сорбцией на цеолите марки “Wolfen Zeosorb LA” с последующей фракционной перегонкой на трёхметровой ректификационной колонне. Для приготовления деаэрированных образцов точные навески исследуемых соединений помещали в пикнометры объемом 10 мл, заливали растворителем, предварительно продутым аргоном высокой чистоты (99.9%) в течение 1 ч, и перемешивали. Далее исследуемые растворы насы-

щали аргоном еще в течение 30 мин, объем доводили до метки деаэрированным растворителем, раствор разливали в предварительно продутые аргоном ампулы и запаивали.

Растворы облучали в герметичных стеклянных ампулах на установке МРХ- γ -25М с источником ⁶⁰Со. Мощность поглощенной дозы составляла 0.40 ± 0.02 Гр/с. Интервал используемых поглощенных доз 0.36–2.40 кГр.

Анализ продуктов рекомбинации радикалов *n*-гексана (4,5-диэтилоктан, 5-метил-6-этилнонан, 5,6-диметилдекан) осуществляли газохроматографическим методом на кварцевой капиллярной колонке DB-5 на хроматографе GC-17AAF/APC (“Shimadzu”) с пламенно-ионизационным детектором согласно [2, 3]. Анализ продукта рекомбинации α -гидроксиалкильных радикалов (2,3-бутандиол) осуществляли газохроматографическим методом на кварцевой капиллярной колонке Stabilwax-DA на хроматографе GC-17AAF/APC (“Shimadzu”) с пламенно-ионизационным детектором, условия анализа подробно описаны ранее [5].

Радиационно-химические выходы (G, молекула/100 эВ) образования продуктов радиолиза деаэрированных *n*-гексана и этанола рассчитывали на линейных участках зависимостей их концентрации от поглощенной дозы методом наименьших квадратов. Для расчета величин радиационно-химических выходов использовали результаты трех независимых экспериментов. Ошибка определения выхода не превышала 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

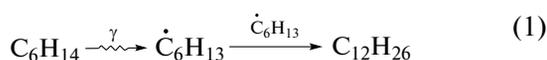
С целью исследования реакционной способности азометиновых производных 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида по отношению к алкильным и α -гидроксиалкильным радикалам было изучено их влияние на выходы моле-

Таблица 1. Влияние азометиновых производных 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксibenзальдегида (III–XIII) на радиационно-химические выходы продуктов радиолиза *n*-гексана и этанола в деаэрированных растворах

Тестируемое соединение	Радиационно-химический выход (G), молекула/100 эВ	
	$\Sigma G(C_{12}H_{26})$	$G(H_3CCH(OH)CH(OH)CH_3)$
Без добавок	0.81 ± 0.03	1.87 ± 0.15
I	0.11 ± 0.01	0.81 ± 0.06
II	0.62 ± 0.03	1.46 ± 0.11
III	0.58 ± 0.04	0.16 ± 0.01
IV	0.74 ± 0.06	0.18 ± 0.01
V	0.72 ± 0.06	0.15 ± 0.01
VI	0.20 ± 0.01	0.14 ± 0.01
VII	0.16 ± 0.01	0.11 ± 0.01
VIII	0.20 ± 0.02	0.13 ± 0.01
IX	0.66 ± 0.05	0.16 ± 0.01
X	0.18 ± 0.01	0.20 ± 0.02
XI	0.76 ± 0.05	0.14 ± 0.01
XII	–	0.21 ± 0.01
XIII	0.13 ± 0.01	0.12 ± 0.01

кулярных продуктов радиолиза деаэрированных *n*-гексана и этанола.

Удобной модельной системой для изучения способности соединений взаимодействовать с алкильными радикалами является радиолиз деаэрированного гексана, в ходе которого образуются гексильные радикалы, которые рекомбинируют друг с другом, в результате чего возникают додеканы различного строения [11, 19, 20].



Следовательно, определяя суммарный выход додеканов в присутствии добавок, можно оценить реакционную способность последних по отношению к алкильным радикалам.

В табл. 1 приведены суммарные выходы додеканов, образующихся при радиолизе деаэрированного *n*-гексана за счет рекомбинации C_2 - и C_3 -радикалов *n*-гексана, в присутствии и в отсутствие азометиновых производных 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксibenзальдегида.

3,5-Ди-*трет*-бутил-1,2-дигидроксibenзол (I) наиболее эффективно снижает образование додеканов: он практически в 6 раз более эффективен, нежели ионол (II). Это подтверждает полученные ранее экспериментальные и расчетные данные [2, 3, 17, 21], свидетельствующие о высокой способности пространственно экранированного катехола нейтрализовать свободные радикалы посред-

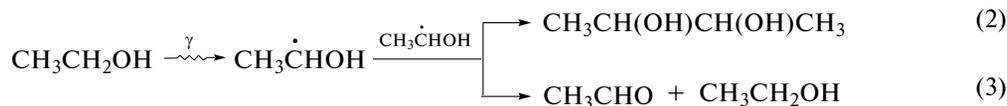
ством передачи атома водорода. При радиолизе деаэрированного *n*-гексана в присутствии соединений III–V, IX, XI суммарные радиационно-химические выходы продуктов рекомбинации гексильных радикалов снижались незначительно, что свидетельствует о низкой реакционной способности тестируемых веществ по отношению к указанному типу радикалов. Ранее для оснований Шиффа на основе 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксibenзальдегида и ароматических диаминов было установлено наличие двух двухцентровых внутримолекулярных водородных связей в катехолаальдиминном фрагменте: типа $O-H \cdots O$ и $O-H \cdots N$ [22]. Таким образом, катехольный фрагмент в тестируемых соединениях не оказывает существенного влияния на их реакционную способность в отношении алкильных радикалов за счет вовлечения гидроксильных групп во внутримолекулярные водородные связи. Низкую активность альдиминной группы в соединениях III–V, IX, XI в качестве акцептора гексильных радикалов можно связать со стерическими препятствиями, возникающими в реакциях с объемными гексильными радикалами.

Введение в *пара*-положение фенилазометинового фрагмента дополнительных радикал-активных группировок: $-OH$, $-SH$, $-NO_2$ (вещества VI–VIII, XIII), а также замена фенилазометинового фрагмента (соединение III) фенилгидразиновым (соединение X) приводит к существенному ингибированию реакций рекомбинации гексильных радикалов и

снижению уровня образования додеканов (в 4–6 раз). Наиболее активными показали себя серо-содержащие образцы VII и XIII.

Изучение влияния азометиновых производных 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида на радиолит деаэрированного этанола позволяет оценить их способность взаимодействовать с α -гид-

роксиалкильными радикалами. Основными молекулярными продуктами радиолита деаэрированного этанола являются ацетальдегид и 2,3-бутандиол, которые образуются, главным образом, в реакциях рекомбинации (2) и диспропорционирования (3) α -гидроксиэтильных радикалов [19, 23, 24]:



Оценивая выходы 2,3-бутандиола в присутствии различных добавок, можно сделать заключение об их реакционной способности по отношению к $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$ -радикалам. Получить такую информацию из величин радиационно-химических выходов ацетальдегида сложно, так как его образование может происходить не только по реакции (3), но и за счет реакций возбужденных молекул спирта [19, 23, 24]. Кроме того, на величины выходов CH_3CHO могут влиять его реакции с сольватированными электронами [19, 23, 24].

Значения выходов 2,3-бутандиола при радиолите деаэрированного этанола в присутствии и в отсутствие азометиновых производных 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида представлены в табл. 1.

Пространственно экранированный пирокатехин (I) снижает уровень образования 2,3-бутандиола более чем вдвое, что значительно превышает ингибиторную активность ионола (II), промышленно применяемого антиоксиданта. Образцы, содержащие в своей структуре альдиминную группу (II–XIII), снижают образование 2,3-бутандиола в 9–17 раз. Столь высокая активность по отношению к α -гидроксиэтильным радикалам связана со способностью электрофильной $-\text{C}=\text{N}-$ связи азометиновой группы образовывать аддукты с углеродцентрированными радикалами по углероду и азоту [10].

Дополнительный вклад в ингибирование α -гидроксиэтильных радикалов вносят гидроксильная (соединение VI) и тиольная (соединения VII и XIII) группы бокового фрагмента по механизмам передачи атома водорода, и, возможно, образования $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{S}$ радикальных аддуктов.

Таким образом, по результатам данного исследования можно сделать вывод о том, что наиболее эффективно снижают процесс рекомбинации гексильных и α -гидроксиэтильных радикалов образцы VI, VII, X, XII, XIII, содержащие в боковой цепи радикалингибирующие группы $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NO}_2$, $=\text{N}-\text{NH}-$.

Ранее нами было показано, что соединения V, VI, VIII, X и XIII проявляют высокую активность в отношении пероксидных радикалов, а также, не оказывая цитотоксического действия, снижают образование активных форм кислорода и хлора в нейтрофилах крови человека [1]. 4,6-Ди-*трет*-бутил-3-(4-гидроксифенилиминометил)-1,2-дигидроксибензол (VI) был исследован в качестве стабилизатора наполненных эластомерных композиций на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, применяемых для производства формовых резинотехнических изделий; образец резины с данной добавкой превзошел по термоокислительной стойкости образец с промышленным стабилизатором ионолом [25]. Таким образом, изученные в работах [1, 8, 25] азометиновые производные 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида можно рассматривать в качестве универсальных и безопасных ингибиторов свободнорадикальной деструкции углеводородов, полимерных материалов и биообъектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные свидетельствуют о высокой активности азометиновых производных 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида, содержащих в боковой цепи радикалингибирующие группы $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NO}_2$, $=\text{N}-\text{NH}-$ в отношении углеродцентрированных радикалов, при этом наличие в структуре молекул катехольного фрагмента не оказывает существенного влияния на радикалингибиторную активность. Альдиминная группа в тестируемых соединениях проявляет низкую активность в качестве акцептора гексильных радикалов, но высокую в реакциях с α -гидроксиэтильными радикалами.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Результаты данной работы получены в рамках выполнения ГПНИ “Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия” (задание № 2.2.01.05).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ксендзова Г.А., Островская Н.И., Семенкова Г.Н., Сорокин В.Л., Шишканова П.А., Шадыро О.И. // Журнал общей химии. 2019. Т. 89. № 3. С. 357.
2. Shadyro O.I., Edimecheva I.P., Glushonok G.K., Ostrovskaya N.I., Polozov G.I., Murase H., Kagiya T. // Free Rad. Res. 2003. V. 37. № 10. P. 1087.
3. Едимечева И.П., Островская Н.И., Полозов Г.И., Шадыро О.И. // Журнал общей химии. 2005. Т. 75. № 4. С. 632.
4. Шадыро О.И., Сосновская А.А., Едимечева И.П., Островская Н.И., Казем К.М. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 2. С. 112.
5. Ksenzova G.A., Samovich S.N., Sorokin V.L., Shadyro O.I. // Rad. Phys. Chem. 2018. V. 146. P. 115.
6. Ксендзова Г.А., Островская Н.И., Сорокин В.Л., Шадыро О.И. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 5. С. 367.
7. Loginova N.V., Polozov G.I., Koval'chuk T.V., Osipovich N.P., Faletrov Y.V., Gres A.T., Zheldakova R.A., Shadyro O.I. // Benzene and its Derivatives / Ed. by Tranfo G. New York: Nova Science Publishers. 2012. P. 23.
8. Loginova N., Gvozdev M., Osipovich N., Khodosovskaya A., Kovalchuk-Rabchinskaya T., Ksenzova G., Kotsikau D., Evtushenkov A. // ADMET and DMPK. 2022. P. 1.
9. Friestad G.K. // Tetrahedron. 2001. V. 57. № 26. P. 5461.
10. Miyabe H., Yamaoka Y., Tokemoto Y. // J. Org. Chem. 2006. V. 71. № 5. P. 2099.
11. Сараева В.В. Радиолит углеводородов в жидкой фазе. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986.
12. Edimecheva I.P., Kisel R.M., Shadyro O.I., Kazem K., Murase H., Kagiya T. // J. Radiat. Res. 2005. V. 46. № 3. P. 319.
13. Шадыро О.И., Кисель Р.М. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 5. С. 369.
14. Юркова И.Л. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 2. С. 175.
15. Shadyro O.I., Sosnovskaya A.A., Vrublevskaia O.N. // J. Radiat. Biol. 2003. V. 79. № 4. P. 269.
16. Петряев Е.П., Мощинская С.В., Тимошук В.А., Шадыро О.И. // Журнал органической химии. 1988. Т. 24. № 5. С. 982.
17. Масловская Л.А., Петрикевич Д.К., Тимошук В.А., Шадыро О.И. // Журнал общей химии. 1996. Т. 66. Вып. 11. С. 1893.
18. Шадыро О.И., Сорокин В.Л., Ксендзова Г.А., Савинова О.В., Самович С.Н., Павлова Н.И., Полозов Г.И., Бореко Е.И. // Химико-фармацевтический журнал. 2016. Т. 50. № 3. С. 20.
19. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Т. 2. М.: Наука, 1986.
20. Gäumann T., Hoigne I. Aspects of Hydrocarbon Radiolysis. London: Academic Press, 1968.
21. Foti M.S., Barclay R.C., Ingold K.U. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 43. P. 12881.
22. Арсеньев М.В., Баранов Е.В., Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. // Изв. АН, Сер. хим. 2013. № 11. С. 2394.
23. Freeman G.R. Radiation chemistry of ethanol: A review of data on yields, reaction rate parameters, and spectral properties of transients. Washington: NBS, 1974. 33 p.
24. Freeman G.R. // Kinetics of nonhomogeneous processes: a practical introduction for chemists, biologists, physicists, and material scientists / Ed. by Freeman G.R. New York: Wiley-Interscience, 1987. P. 73.
25. Усс Е.П., Шапок Ж.С., Прокопчук Н.Р., Кротова О.А., Шадыро О.И., Ксендзова Г.А. // Труды БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2021. Т. 241. № 1. С. 101.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ГАММА-ОБЛУЧЕННОЙ РЕДКОСШИТОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. В. А. Абрамов^а, А. Р. Гатауллин^а, С. А. Богданова^а,
С. В. Демидов^б, Р. А. Кемалов^с, С. Р. Аллаяров^б, *

^а Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Россия

^б Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^с Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, 420021 Россия

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

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Исследовано влияние γ -облучения гелеобразователя карбомера 141G – редкосшитой полиакриловой кислоты на реологические свойства гелей на его основе. Выявлено, что увеличение дозы γ -облучения на воздухе оказывает деструктирующее действие на полимер, что приводит к уменьшению реологических показателей – вязкости, предела текучести и площади петли гистерезиса. Облучение карбомера дозами более 300 кГр на воздухе приводит к существенному снижению или полному отсутствию у него гелеобразующих свойств. Вместе с тем, облучение карбомера той же дозой в вакууме приводит к падению вязкости лишь на 2% по сравнению с исходными системами. Установлено, что оптимальным гелеобразователем для получения устойчивых гелей антибактериального назначения являются карбомер, облученный дозой 30 кГр.

Ключевые слова: полиакриловая кислота, карбомер, γ -облучение, гель, реологические свойства, вязкость, деструкция

DOI: 10.31857/S0023119323060013, EDN: QIXTHX

ВВЕДЕНИЕ

Гелеобразователи на основе редкосшитой полиакриловой кислоты, с торговым названием карбомеры (карбополы) представляют собой группу полиэлектролитов, широко используемых в качестве гелеобразующей полимерной основы, в которую можно вводить биологически активные компоненты и лекарственные средства [1–3].

Карбомеры, благодаря наличию сшивки, ограниченно набухают в воде. После равномерного диспергирования частиц карбомера, дисперсию загущают, вводя нейтрализующее основание. Благодаря электростатическому отталкиванию образующихся солевых групп молекула полиэлектролита разворачивается, образуя гель [4].

Одним из способов модификации карбомеров является применение ионизирующего излучения. Полимерные гели могут использоваться как носители радиоактивных элементов для лечения кожных заболеваний, например, Радия-223, поэтому важно оценить влияние ионизирующего облучения на свойства гелей [5]. Вместе с тем применение γ -излучения может оказывать бактерицидное действие, что способствует созданию

антибактериальных гелевых форм [6]. При этом для стерилизации продукта требуется около 5–30 кГр. Стерилизация является очень важным этапом процесса при разработке новых способов доставки лекарственных средств, поэтому вопрос обработки карбомеров облучением является актуальной задачей. Так, в работе [7] сообщается о резком снижении вязкости гелей марок карбомера 934, 940, 941 при облучении дозой 30 кГр, и напротив в работе [8] наблюдалось увеличение вязкости концентрированных гелей, облученных дозой 25 кГр.

Изменения в молекулярной структуре, происходящие в полимерах под действием радиации, проявляются в изменении их химических и физических свойств. Результатом этого являются: разрыв цепи, происходящий в виде случайного разрыва связей, что снижает молекулярную массу и вязкость полимера, или образование сшивок, которое приводит к формированию крупных трехмерных сетей. Обычно оба механизма проявляются одновременно. Будет ли реакция характеризоваться преобладанием разрыва или сшивки, зависит от нескольких факторов, включая химическую струк-

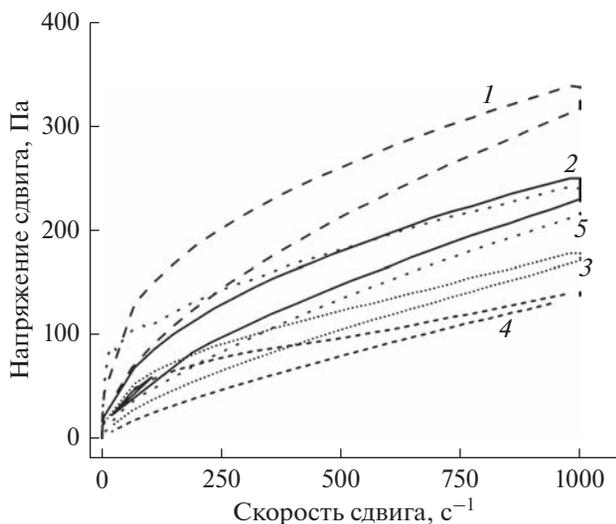


Рис. 1. Кривые течения гелевых композиций на основе карбомера, облученного дозой (кГр): 0 (1), 30 (2), 70 (3), 100 (4), 300 (5) на воздухе (1–4) и в вакууме (5).

туру облучаемых материалов, дозу и окружающую среду материала во время облучения [9].

Степень влияния облучения на структуру промышленного карбомера марки TEGO® Carbomer 140 была изучена нами в работах [10, 11], обсуждены кинетические особенности термического разрушения полимера в вакууме и облученного на воздухе γ -лучами ^{60}Co полимера. Предложены реакции, приводящие к основным продуктам термического распада (ангидридные и кетонные фрагменты, ненасыщенные связи, результаты отщепления от полимерной цепи молекул CO_2 , CO , H_2O), подтвержденные квантово-химическими расчетами барьеров реакции и ответственные за наблюдаемые на кривых ДТА, ТГА и ДТГ изменения. В данной работе было принято решение проводить процесс облучения как в воздушной среде, так и в вакууме. Целесообразно было проанализировать воздействие радиации на другие модификации карбомера.

Исходя из вышеизложенного, целью работы является выявление закономерностей влияния γ -облучения карбомера марки TEGO® Carbomer 141G в воздушной среде и в вакууме на реологические свойства гелевых систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали карбомер (КРБ) марки TEGO® Carbomer 141G производства “EVONIK” (Германия) со средне-численной молекулярной массой 1250000, и молекулярной массой между сшивками 240000.

Облучение образцов γ -лучами ^{60}Co проводили на установке УНУ “Гамма-100” ФИЦ ПХФ и

МХ РАН при 23°C на воздухе и в вакууме. В случае вакуума перед облучением образцы КРБ помещали в стеклянные ампулы, дегазировали на вакуумной установке при комнатной температуре до 0.13 Па и запаивали.

Гелевые композиции получали следующим образом: порошок КРБ 0.4 мас. % оставляли набухать в воде на сутки, затем перемешивали на гомогенизаторе ПЭ-8100 при 200 об/мин до гомогенизации системы, затем вводили глицерин 5 мас. %. Золь-гель переход осуществляли введением триэтанолamina 0.3 мас. %.

Реологические свойства гелевых композиций исследованы на ротационном вискозиметре “Rotest RN 4.1” при 25°C в режиме контролируемой скорости сдвига до 1000 с^{-1} , потом ее поддерживали постоянной в течение 10 мин до 1000 с^{-1} , потом ее поддерживали постоянной в течение 10 мин до полного разрушения структуры. Таким образом получали верхнюю кривую (прямой ход). Затем скорость сдвига по нисходящей кривой возвращается к нулю, получили нижнюю кривую (обратный ход). Первая кривая, расположенная над второй, ограничивает площадь петли гистерезиса, которая пропорциональна энергии, необходимой для разрушения тиксотропной структуры [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые течения гелей на основе исходного и подвергнутого облучению γ -излучением КРБ представлены на рис. 1. Видно, что гелевые системы с необлученным полимером и с полимером, облученным γ -лучами, являются неньютоновскими псевдопластичными жидкостями, для которых характерно асимптотическое уменьшение вязкости до минимального значения при увеличении скорости сдвига. Кривые течения имеют форму петли гистерезиса, что свидетельствует о частичном восстановлении структуры. Площадь петли гистерезиса у необлученного КРБ наибольшая, и она уменьшается с увеличением дозы облучения. Это свидетельствует о большей выраженности тиксотропного поведения гелевой системы, что является положительным моментом при практическом использовании гелей медицинского назначения, т.к. характеризует такие показатели, как равномерное нанесение, наполнение и выдавливание из туб. Площадь петли гистерезиса уменьшается с увеличением дозы облучения.

Гели не обладают текучестью при низких значениях напряжения сдвига и начинают течь только при прохождении предела текучести. При дальнейшем увеличении напряжения сдвига некоторое время система характеризуется псевдопластическим типом течения, пока при опреде-

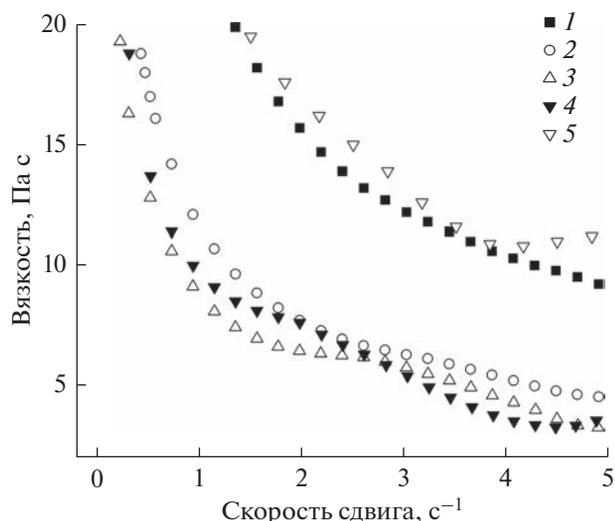


Рис. 2. Кривые вязкости гелевых композиций на основе карбомера, облученного дозой (кГр): 0 (1), 30 (2), 70 (3), 100 (4), 300 (5) на воздухе (1–4) и в вакууме (5).

ленной величине напряжения сдвига он не сменяется истинным пластическим течением [13].

На графике зависимости вязкости гелей от скорости сдвига (рис. 2) видно, что после облучения КРБ дозой в 30 кГр произошло падение вязкости геля на 52%, с увеличением дозы до 70 и 100 кГр вязкость падает на 63 и 60% соответственно (рис. 3). При облучении дозой больше 300 кГр КРБ в воде не диспергировался, наблюдалось оседание частиц. Вместе с тем, при облучении в вакууме дозой 300 кГр происходит падение вязкости лишь на 2%, вязкость при этом составляет 24.6 Па·с. Очевидно, радиационные процессы, вызванные облучением, приводят к уменьшению полиэлектролитного эффекта [10, 14]. Присутствие кислорода приводит к интенсификации деградации полимера за счет вклада радиационного окисления, которое осуществляется в присутствии

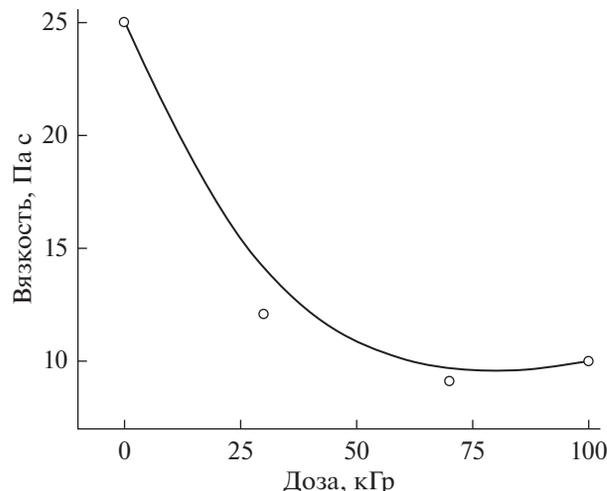


Рис. 3. Зависимость вязкости гелевых композиций на основе карбомера от дозы облучения карбомера 141Г.

кислорода воздуха, диффундирующего в толщу полимерного образца [15].

На основании экспериментальных данных были рассчитаны структурно-механические параметры, используя программное обеспечение “RHEO-42”. Для описания кривых применяли уравнение Гершеля–Балкли:

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n, \quad (1)$$

где τ_0 – статический предел текучести (Па); K – коэффициент консистенции (Па·с); $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига (с^{-1}); n – индекс течения системы.

Показатель текучести n описывает отклонение от линейного изменения кривой течения после превышения предела текучести. Коэффициент консистенции K соответствует вязкости при градиенте среза 1 с^{-1} . Предел текучести τ_0 является действительной физической характеристикой вещества. Показатель текучести n и коэффициент

Таблица 1. Реологические характеристики гелевых систем на основе γ -облученного карбомера

Доза, кГр	Условие облучения	τ_0 , Па	K , Па $\text{с}^{(1/n)}$	n	σ	S^{*1} , Па с^{-1}
0	Воздух	3.65	20.40	0.44	0.999	60072.6
30	Воздух	2.29	8.82	0.48	0.999	28661.7
70	Воздух	1.58	7.12	0.46	0.998	18768.2
100	Воздух	0.36	8.90	0.39	0.997	19124.8
300	Вакуум	3.66	18.70	0.59	0.990	46894.2

*1 – Площадь петли гистерезиса.

Таблица 2. Характеристики исследованных марок Карбомера

Марка Карбомера	Растворитель при синтезе	Сшивающий агент	Вязкость (0.5 мас. %)	Молекулярная масса между сшивками	Молекулярная масса
TEGO® Carbomer 140 (Carbopol 940)	Бензол	Аллиловый эфир пентаэритрита	40.000–60.000	104000	7×10^5 – 4×10^6
TEGO® Carbomer 141G (Carbopol 981 (Noveon))	Н-гептан и этилацетат	Аллиловый эфир пентаэритрита	5.400–11.400	240000	1250000

консистенции K не являются действительными константами вещества, а параметрами приближенной математической модели. Все рассчитанные показатели с использованием уравнения (1) указаны в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что с увеличением дозы облучения происходит снижение предела текучести τ_0 . Так, при облучении на воздухе дозой 70 кГр происходит снижение предела текучести в 2.3 раза по сравнению с необлученным образцом. В случае облучения в вакууме предел текучести практически не изменяется. Также наблюдается уменьшение коэффициента консистенции K в 2.3–2.8 раза. Некоторое снижение вязкости гелей способствует их равномерному нанесению и высвобождению активных компонентов. Таким образом, облучение в медицинских целях не должно превышать 30 кГр. Индекс течения n у всех образцов меньше единицы, что подтверждает их принадлежность к псевдопластичным неньютоновским жидкостям.

Сравнение результатов с таковыми, полученными нами ранее для КРБ марки TEGO® Carbomer 140 [10] показывает, что на зависимость структурообразования в гелях КРБ от дозы γ -облучения существенное влияние оказывают молекулярная масса и степень сшивки, которые приведены в табл. 2. Так, для TEGO® Carbomer 140 с более высокой молекулярной массой (7×10^5 – 4×10^6) и меньшей молекулярной массой между сшивками (104000), предел текучести при облучении дозой 70 кГр снижается в 1.5 раза, менее изменяются и другие реологические характеристики.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- анализ кривых течения и вязкости гелей на основе КРБ марки TEGO® Carbomer 141G показал, что увеличение дозы γ -облучения КРБ, оказывая деструктивное влияние, приводит к снижению вязкости и препятствует формированию прочного каркаса получаемой гелевой системы. При облучении КРБ дозой 70 кГр отмечено снижение пре-

дела текучести по сравнению с необлученным полимером в 2.3 раза;

- установлено, что облучение в вакууме существенно уменьшает интенсивность воздействия. Так после γ -облучения карбомера дозой 300 кГр в вакууме предел текучести гелевых систем на его основе практически остается без изменения;

- показано, что увеличение дозы облучения КРБ с 30 до 70 кГр не приводит к получению гелевых систем с характерными для неньютоновских жидкостей реологическими свойствами.

- выявлено, что молекулярная масса и степень сшивки в карбомерах оказывают влияние на реологические характеристики получаемых гелей.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анурова М.Н., Бахрушина Е.О., Демина Н.Б. // Химико-фармацевтический журнал. 2015. № 9. С. 39.
2. Muramatsu M., Kanada K., Nishida A., Ouchi K., Saito N., Yoshida M., Shimoaka A., Ozeki T., Yuasa H., Kanaya Y. // Int J Pharm. 2000. V. 199. P. 77.
3. Fiume M.M., Heldreth B., Boyer I., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Hill R.A., Klaassen C.D., Liebler D.C., Marks J.G.Jr, Shank R.C., Slaga T.J., Snyder P.W., Andersen F.A. // Int. J. Toxicol. 2017. V. 36. P. 59S.
4. Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. 2000. Т. 42. С. 2328.
5. Khoury S.H.J., Da Silva M.I.B., Mansur C.R.E., Santos-Oliveira R. // Radiat. Phys. Chem. 2018. V. 145. P. 19.
6. Silindir M., Özer Y. // PDA J. Pharm. Sci. and Tech. 2012. V. 66. P. 184.
7. Adams I., Davis S.S. // J. Pharm. Pharmacol. 1973. V. 25. P. 640.
8. Deshpande S., Shirolkar S. // J. Pharm. Pharmacol. 1989. V. 41. P. 197.

9. *Sintzel M.B., Merkli A., Tabatabay C., Gurny R.* // Drug Development and Industrial Pharmacy. 1997. V. 23. P. 857.
10. *Шаймухаметова И.Ф., Шигабиева Ю.А., Богданова С.А., Аллаяров С.Р.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. С. 122.
11. *Allayarov S.R., Shaimukhametova I.F., Confer M.P., Bogdanova S.A., Shigabieva Y.A., Dixon D.A.* // Polymer Degradation and Stability. 2021. V. 191. P. 109697.
12. *Шрамм Г.* // Основы практической реологии и реометрии / Пер. с англ. И.А. Лавыгина, под ред. В. Г. Куличихина. М.: Колос. 2003. 312 С.
13. *Самченко Ю.М., Ульберг З.Р., Комарский С.А., Ковзун И.Г., Проценко И.Т.* // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. С. 87.
14. *Huszank R., Szilágyi E., Szoboszlai Z., Szikszai Z.* // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms. 2019. V. 450. P. 364.
15. *Махлис Ф.А.* // Атомная энергия. 1969. Т. 27. С. 323.

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ МОДИФИКАЦИЯ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ Ag^+

© 2023 г. А. А. Харченко^а, Д. И. Бринкевич^{б, *}, С. Д. Бринкевич^{б, с}, В. С. Просолович^б

^а Научно-исследовательское учреждение “Институт ядерных проблем” Белорусского государственного университета (НИИ ЯП БГУ), ул. Бобруйская, 11, Минск, 220006 Республика Беларусь

^б Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220050 Беларусь

^с ООО “Мой медицинский центр – высокие технологии”, Октябрьский пр., 122, Всеволожск, Ленинградская область, 188640 Россия

*E-mail: Brinkevich@bsu.by

Поступила в редакцию 11.06.2023 г.

После доработки 12.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Методом измерения спектров отражения исследованы имплантированные ионами Ag^+ пленки позитивного диазохинонноволачного фоторезиста ФП9120 толщиной 1.5 мкм, нанесенные на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 (111) методом центрифугирования. Показано, что ионная имплантация приводит к уменьшению показателя преломления фоторезиста, обусловленному радиационным сшиванием молекул новолачной смолы, а также снижением плотности ρ и молекулярной рефракции R_M фоторезиста. Установлено, что при увеличении дозы имплантации Ag^+ в области непрозрачности фоторезистивной пленки наблюдается рост коэффициента отражения. Обнаруженные изменения оптических свойств пленок в условиях ионной имплантации объяснены с учетом особенностей радиационно-химических процессов в фенол-формальдегидном фоторезисте.

Ключевые слова: диазохинонноволачный фоторезист, имплантация ионов серебра, спектр отражения, показатель преломления

DOI: 10.31857/S0023119323060062, **EDN:** RFIRPX

ВВЕДЕНИЕ

Диазохинонноволачные (ДХН) резисты являются основными позитивными резистами, используемыми в процессе субмикронной литографии. Ионная имплантация (ИИ) широко применяется в современной полупроводниковой микро- и наноэлектронике для создания легированных и изолирующих слоев. Взаимодействие ДХН-резистов с электромагнитным излучением в ультрафиолетовой, видимой, рентгеновской и гамма-частях спектра исследовано достаточно подробно [1–3]. Однако влияние ионной имплантации на оптические свойства указанных материалов изучено недостаточно, хотя протекающие при ИИ в фоторезистах (ФР) радиационно-индуцированные процессы могут оказывать существенное влияние на выход годных приборов. Целью настоящей работы являлось изучение влияния имплантации ионов серебра на спектры отражения пленок диазохинонноволачного резиста марки ФП9120.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1.5 мкм наносились на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111) методом центрифугирования при скорости вращения 1800 об/мин. Перед формированием пленки фоторезиста кремниевые пластины подвергали стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. Время вращения центрифуги составляло 40 с. После нанесения фоторезиста на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50–55 мин при температуре 88°C. Толщина пленок ФР контролировалась на профилометре “Dectak” по 5 фиксированным точкам на каждой пластине, при этом отклонения от среднего значения по пластине для всех исследовавшихся образцов не превышали 1%.

Имплантация ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ в интервале доз $5 \times 10^{16} - 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в режиме постоянного ионного тока (плотность тока $j = 4 \text{ мкА см}^{-2}$) проводилась при комнатной температуре в оста-

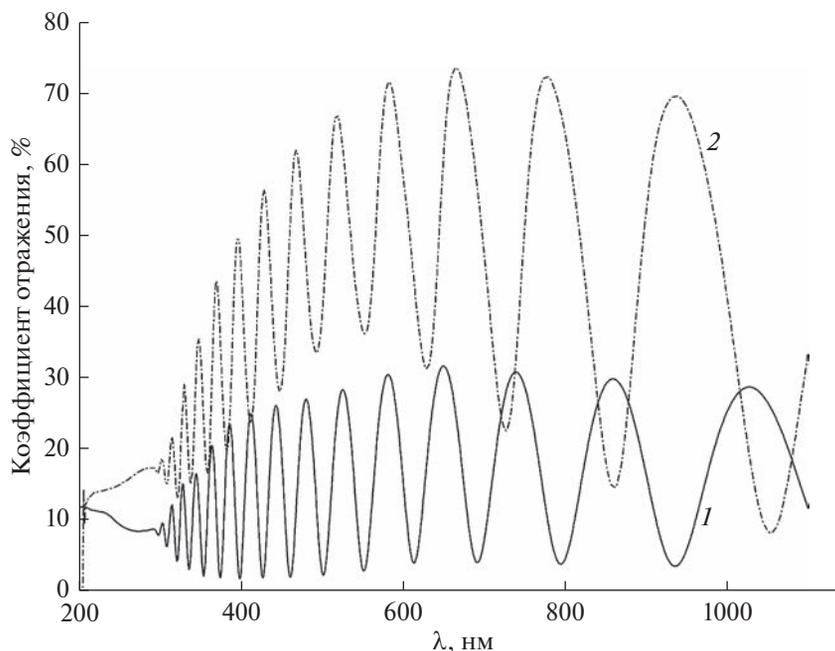


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента отражения исходной (1) и имплантированной ионами Ag^+ дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2) пленок фоторезиста ФП9120 на кремнии.

точном вакууме не хуже 10^{-5} Па на имплантаторе ИЛУ-3. Во избежание перегрева и деструкции образца в процессе имплантации использовалась кассета, обеспечивающая эффективный сток ионного заряда с поверхности полимера и плотный контакт с металлическим основанием, охлаждаемым водой.

Спектры отражения структур фоторезист-кремний регистрировались в области прозрачности фоторезистивной пленки в диапазоне $\lambda = 210\text{--}1100$ нм однолучевым спектрофотометром *PROSKAN MC-122* при комнатной температуре с разрешением не хуже 1 нм. Перед каждым измерением производилась калибровка прибора. Спектры отражения регистрировались при угле падения и отражения 20° к нормали. Измерения методом атомно-силовой микроскопии показали, что рельеф поверхности пленки достаточно гладкий; для исходных и имплантированных пленок средняя арифметическая шероховатость R_a поверхности не превышала 2 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах отражения необлученных фоторезистивных пленок в области прозрачности ($\lambda > 300$ нм) наблюдались интерференционные полосы, обусловленные отражением света от границ раздела фоторезист-кремний и фоторезист-воздух (рис. 1, кривая 1). При увеличении длины волны в диапазоне 300–500 нм имел место быст-

рый рост интенсивности полос интерференции, обусловленный ростом интенсивности светового луча, отраженного от границы раздела фоторезист-кремний, вследствие уменьшения поглощения в пленке ФР.

В имплантированных ионами Ag^+ фоторезистивных пленках интерференционная картина наблюдалась на фоне широкой неселективной полосы отражения с максимумом вблизи 650 нм (рис. 1, кривая 2). Интенсивность и положение указанной полосы отражения практически не зависит от дозы имплантации в исследованном диапазоне доз $5 \times 10^{16}\text{--}1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Широкая полоса с максимумом вблизи 650 нм в спектрах отражения наблюдалась ранее при имплантации ионами Ag^+ халькогенидных стеклообразных полупроводников, кварцевого стекла и стеклообразных полимеров [4, 5]. Максимум указанной полосы зависит от исходной матрицы и для имплантации ионов серебра в полимерную матрицу находится в диапазоне длин волн 560–600 нм [5]. Авторы [4] связывали данную полосу с проявлением эффекта поверхностного плазмонного резонанса в металлических наночастицах, сформированных в матрице при имплантации. Это также подтверждалось расчетными спектрами Ми-резонансов. Поверхностный плазмонный резонанс максимален при дозах $(5\text{--}10) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, когда в матрице формируются близкие к сферическим наночастицы серебра с резкими границами [5, 6].

В области непрозрачности фоторезистивной пленки ($\lambda < 300$ нм) имел место рост коэффици-

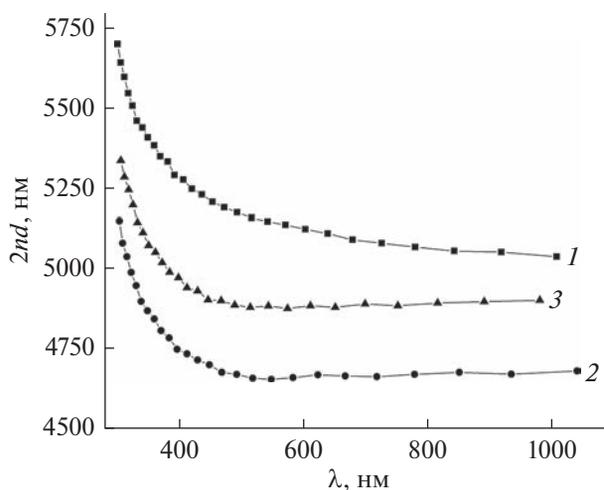


Рис. 2. Спектральные зависимости оптической разности хода лучей $2dn$ в пленках исходного фоторезиста (1) и имплантированного ионами Ag^+ дозами 5×10^{16} (2) и $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (3).

ента отражения (рис. 1, кривые 1, 2), наблюдавшийся уже при дозе облучения $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При дальнейшем увеличении дозы до $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ коэффициент отражения практически не изменялся. Ранее аналогичный эффект наблюдался при высокоэнергетичном воздействии (γ -облучение, ионная имплантация) на пленки полиэтилентерефталата [7] и полиимида [8, 9] и был обусловлен радиационно-стимулированной перестройкой надмолекулярной структуры полимера в приповерхностной области и релаксацией остаточных механических напряжений, возникающих в процессе изготовления пленки.

Имплантация ионов Ag^+ приводила также к смещению интерференционных максимумов и изменению расстояния между ними (рис. 1, кривые 1, 2). Интерференционные максимумы наблюдаются тогда, когда оптическая разность хода лучей, отраженных от границ раздела воздух/ФР и ФР/кремний, равна целому числу длин волн

$$2dn = m\lambda_m, \quad (1)$$

где n – показатель преломления фоторезистивной пленки; d – расстояние, проходимое световым пучком в фотополимере; m – номер максимума в спектрах отражения; λ_m – длина волны, соответствующая m -максимуму.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при имплантации ионов Ag^+ наблюдалось изменение величины dn . Величина d определяется геометрической толщиной полимерной пленки. Измерения, проведенные механическим способом на профилометре “Dectak” показали, что существенной усадки фоторезиста в процессе имплантации не наблюдается. Толщина пленки изменялась в пределах погрешности измерений,

составлявшей ~ 10 нм, при всех исследованных дозах имплантации вплоть до максимальной $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Эти экспериментальные результаты коррелируют с данными работы [10], полученными методом атомно-силовой микроскопии при имплантации узким ионным пучком тонкой полиимидной пленки. В этой работе [10] показано, что усадка пленки полиимида наблюдается только при флюенсах ионов свыше $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и даже при $\Phi = 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ величина усадки была менее 80 нм, что составляет менее 4.5% толщины пленки. Такой же результат наблюдается и для полимерной пленки фоторезиста [11, 12]. Поскольку геометрическая толщина пленки в процессе имплантации существенно не изменяется, значения оптической разности хода лучей $2dn$ отражают изменение при имплантации показателя преломления n фоторезистивной пленки.

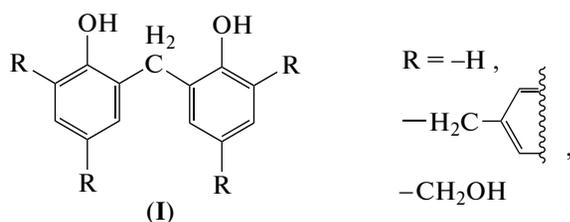
На основании спектров отражения по номеру и положению максимумов/минимумов были рассчитаны зависимости оптической разности хода лучей $2dn$ от длины волны λ , представленные на рис. 2, согласно формуле (1). Зависимость $2dn(\lambda)$ для исходных образцов фоторезиста выглядит как нормальная дисперсия $dn/d\lambda < 0$. В исходных пленках показатель преломления n возрастает от 1.68 при $\lambda = 1000$ нм до 1.9 при 300 нм.

После проведения ионной имплантации дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наблюдается уменьшение показателя преломления (рис. 2). Так, при $\lambda = 930$ нм величина n снижается на $\sim 7\%$ – от 1.68 в исходной пленке до 1.56 в имплантированной.

При дальнейшем увеличении дозы до $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ наблюдается противоположный эффект – возрастание показателя преломления ФР пленки n до 1.63 при $\lambda = 930$ нм (рис. 2, кривая 3).

На наш взгляд, наблюдаемое увеличение показателя преломления обусловлено формированием при дозах $\sim 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ легированного серебром сплошного карбонизированного слоя. Аморфизированный углерод может иметь величину n в диапазоне до 3.0 [13], что существенно превышает показатель преломления фоторезиста. Как известно [9], при внедрении Ag^+ с энергией 30 кэВ толщина имплантированного слоя составляет $\approx 45 \text{ нм}$. Оценки показывают, что при такой толщине карбонизированного слоя для согласия с экспериментальными результатами его показатель преломления должен быть ~ 2.5 . Эта величина сопоставима с наблюдаемыми ранее в работе [14] значениями n модифицированного слоя пленок полиимида, имплантированных ионами никеля ($n = 2.3$).

Фенолформальдегидные смолы являются одними из старейших представителей сетчатых полимеров. Их получают при конденсации фенола и формальдегида, как правило, в присутствии специальных функциональных добавок, регулирующих молекулярную массу, степень сшивки сетки или же отдельные физико-химические свойства полимерного компаунда. Кроме того, состав и строение полимера сильно зависят от условий проведения реакций синтеза и отверждения полимера, а также технологических обработок. С учетом нерегулярного строения, основной структурный фрагмент фенолформальдегидной смолы (I) может быть представлен в следующем обобщенном виде:



Согласно формуле Лоренц–Лорентца [15], показатель преломления n полимеров с молярной массой повторяющегося звена M , плотностью вещества ρ и молекулярной рефракцией R_M можно определить из выражения:

$$n^2 = \frac{M + 2R_M\rho}{M - R_M\rho}. \quad (1)$$

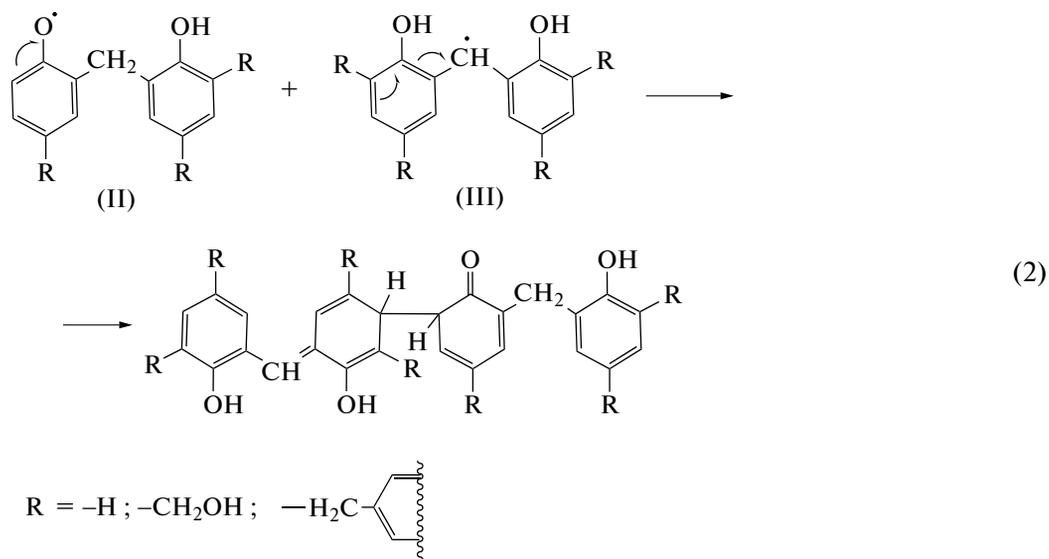
Молекулярная рефракция R_M является аддитивной величиной и складывается из рефракций R_i отдельных атомов и инкрементов для типов химических связей (двойная, тройная).

Возможны различные механизмы снижения показателя преломления при высокоэнергетичном облучении полимеров. К уменьшению величины n , как следует из формулы (1), должно приводить увеличение молярной массы полимера M . Действительно, при облучении фенолформальдегидных смол реакции сшивания доминируют над деструкцией в силу особенностей строения полимера [16].

К снижению величины n при ионной имплантации приводит также газовыделение (преимущественно водорода и его соединений) из имплантированного слоя. Это обуславливает снижение плотности вещества ρ , поскольку толщина пленки фоторезиста существенно не изменяется, а масса ее снижается. Кроме того, газовыделение приводит также к снижению молекулярной рефракции R_M вследствие уменьшения вклада рефракций R_i атомов водорода. В соответствии с выражением (2) снижение величин ρ и R_M должно приводить к уменьшению значения n . Совокупность указанных обстоятельств и обуславливает уменьшение показателя преломления n фоторезиста в процессе ионной имплантации.

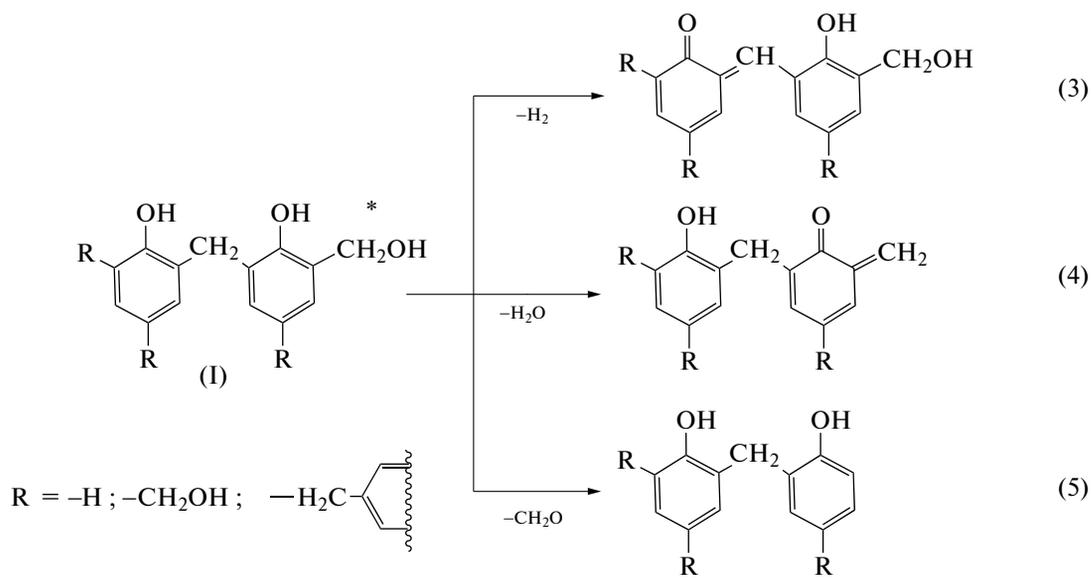
Механизмы радиационно-индуцированных превращений фенолформальдегидных фоторезистов нами подробно рассматривались в статьях как в условиях имплантации ионами [17–19], так и облучения частицами с низкими значениями линейной передачи энергии: электронами и фотонами [2, 3, 20]. Поэтому в настоящей работе будут лишь схематично приведены ключевые реакции, которые лежат в основе наблюдаемых изменений оптических свойств пленок в условиях ионной имплантации.

Наблюдаемое при ионной имплантации увеличение молекулярной массы фенолформальдегидных фоторезистов происходит в основном в результате рекомбинации различных кислород-(II) и углеродцентрированных радикалов (III), например, по реакции (2). Вторым возможным процессом, приводящим к образованию новых углерод-углеродных связей и росту средней молекулярной массы полимера, является присоединение радикалов к макромолекулам. Однако высокие значения линейной передачи энергии для ионов серебра, а также мощности дозы, создаваемые промышленным ускорителем при имплантации, создают очень большие концентрации радикалов в треках. Поэтому вклад радикал-молекулярных процессов в увеличение молекулярной массы будет ничтожен по сравнению с бирадикальными реакциями рекомбинации по реакции (2) и аналогичным.



Образование низкомолекулярных соединений: водорода, воды, формальдегида происходит вследствие распада возбужденных макромолекул по представленным ниже реакциям (3)–(5). Эти низкомолекулярные соединения легко удаляются из пленки в условиях ионной имплантации: глубокий вакуум и небольшой нагрев. Тем не менее,

среди продуктов радиационно-индуцированных превращений фоторезиста методом ИК-Фурье спектроскопии НРВО мы ранее фиксировали формальдегид [20]. Возможно также выделение метана, поскольку в состав смолы вводятся небольшие количества ксилола – регулятора молекулярной массы.



Можно заметить, что радиационная модификация в основном происходит по боковым заместителям ароматических колец. В результате распада возбужденных частиц в полимере будет снижаться содержание водорода и происходит накопление различных хиноидных структур, которые в силу наличия системы сопряженных кратных связей устойчивее в условиях радиолитического распада, по сравнению с

исходным полимером. Конечным результатом накопления хиноидных структур при ионной имплантации является графитизация фенолформальдегидного фоторезиста в области термализации тяжелых ионов Ag. Получающийся таким образом металло-углеродный композит имеет высокий показатель преломления, близкий к алмазу (2.42 [21]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что имплантация ионами Ag^+ дозой до $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ приводит к уменьшению показателя преломления фоторезиста, обусловленному радиационным сшиванием новолачной смолы, а также снижением плотности ρ и молекулярной рефракции R_M фоторезиста, вследствие выделения низкомолекулярных соединений при распаде возбужденных макромолекул. При увеличении дозы до $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ наблюдается возрастание оптической длины $2dn$ фоторезистивного слоя, вызванное, на наш взгляд, формированием в области пробега ионов серебра карбонизированного слоя с показателем преломления $n \sim 2.5$, существенно превышающим показатель преломления фоторезиста. Установлено, что при имплантации Ag^+ наблюдается рост коэффициента отражения в области непрозрачности ($\lambda = 200\text{--}300 \text{ нм}$) фоторезистивной пленки.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа финансировалась в рамках государственной программы научных исследований “ГПНИ “Фотоника и электроника для инноваций”, 2021–2025 годы”, “Микро- и наноэлектроника”, № 20212560.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моро У. Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч. 2. М: Мир, 1990. 632 с. (Moreau W.M. Semiconductor lithography. Principles, practices and materials. N.Y., London: Plenum Press. 1988)
2. Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Свердлов Р.Л. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 1. С. 66–75. <https://doi.org/10.31857/S0023119321010071>
3. Вабищевич С.А., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 6. С. 461–468. (Vabishchevich S.A., Brinkevich S.D., Vabishchevich N.V., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S. // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 6. P. 495. <https://doi.org/10.1134/S0018143921060151> <https://doi.org/10.31857/S0023119321060152>
4. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Stepanov A.L., Usmanov T. // Phys. Stat. Sol. 2003. M. B. 238. R5.
5. Галяутдинов М.Ф., Нуждин В.И., Фаттахов Я.В., Фаррахов Б.Ф., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н., Степанов А.Л. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 4. С. 30.
6. Головчук В.И., Харченко А.А., Бринкевич Д.И., Лукашевич М.Г., Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В. // Вестник ПГУ. Серия С. Фундаментальные науки. 2017. № 2. С. 42.
7. Бумай Ю.А., Бринкевич Д.И., Волобуев В.С., Долгих Н.И., Карпович И.А., Лукашевич М.Г. // Вестник БГУ. Сер. 1. Физика. Математика. Информатика. 2012. № 3. С. 41.
8. Харченко А.А., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 1. С. 94–99. (Kharchenko A.A., Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Lukashevich M.G., Odzhaev V.B. // J. of Surface Investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques. 2015. V. 9. № 1. P. 87. <https://doi.org/10.1134/S1027451015010103> <https://doi.org/10.7868/S0207352815010102>
9. Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Хайбуллин Р.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 8. С. 25–30. (Brinkevich D.I., Kharchenko A.A., Brinkevich S.D., Lukashevich M.G., Odzhaev V.B., Valeev V.F., Nuzhdin V.I., Khaibullin R.I. // J. of Surface Investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques. 2017. V. 11. № 4. P. 801.) <https://doi.org/10.1134/S1027451017040188>
10. Харченко А.А., Шварков С.Д., Колесник Е.А., Лукашевич М.Г. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2012. № 2. С. 29.
11. Харченко А.А., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Бринкевич С.Д., Оджаев В.Б., Янковский Ю.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 6. С. 14–18. (Kharchenko A.A., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S., Brinkevich S.D., Odzhaev V.B., Yankovski Yu.N. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2020. V. 14. № 3. P. 558. <https://doi.org/10.1134/S1027451020030283> <https://doi.org/10.31857/S1028096020060084>
12. Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Просолович В.С., Оджаев В.Б., Бринкевич С.Д., Янковский Ю.Н. // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 3. С. 235–239. (Brinkevich D.I., Kharchenko A.A., Prosolovich V.S., Odzhaev V.B., Brinkevich S.D., Yankovski Yu.N. // Russian Microelectronics. 2019. V. 48. № 3. P. 197. <https://doi.org/10.1134/S1063739719020021> <https://doi.org/10.1134/S0544126919020029>
13. Коношина Е.А. Аморфный гидрогенизированный углерод и применение его в оптических устройствах. СПб. СПбГУ ИТМО. 2010. 94 с.
14. Бумай Ю.А., Долгих Н.И., Харченко А.А., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Хайбуллин Р.И., Нажим Ф.А., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б. // ЖПС. 2014. № 2. С. 192. (Bumai Yu.A., Dolgikh N.I., Kharchenko A.A., Valeev V.F., Nuzhdin V.I., Khaibullin R.I., Nagim F.A., Lukashevich M.G., Odzhaev V.B. // Journal of Applied Spectroscopy. 2014. V. 81. № 2. P. 188.) <https://doi.org/10.1007/s10812-014-9908-7>
15. Аскадский А.А., Кондрашенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Том 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999. 544 с.
16. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 246 с. (Grassie N., Scott G. Polymer degradation and stabilisation. Cambridge University Press. 1985)
17. Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Олешкевич А.Н., Просолович В.С., Оджаев В.Б. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 2. С. 126. (Brinkevich D.I.,

- Brinkevich S.D., Oleshkevich A.N., Prosolovich V.S., Odzhaev V.B. // High Energy Chemistry. 2020. V. 54. № 2. P. 115–122.)
<https://doi.org/10.1134/S0018143920020046>
<https://doi.org/10.31857/S0023119320020047>
18. *Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 377. (Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S. // High Energy Chemistry. 2020. V. 54. № 5. P. 342–351.)
<https://doi.org/10.1134/S0018143920050045>
<https://doi.org/10.31857/S0023119320050046>
19. *Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Просолович В.С.* // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 4. С. 284. (Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Prosolovich V.S. Ion Implantation in Diazoquinone–Novolac Photore-sist // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. № 4. P. 270–276.)
<https://doi.org/10.1134/S0018143922040051>
<https://doi.org/10.31857/S0023119322040052>
20. *Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Ластовский С.Б., Петлицкий А.Н.* // Журнал прикладной спектроскопии. 2020. Т. 87. № 6. С. 941. (Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S., Lastovskii S.B., Pyatlitski A.N. // Journal of Applied Spectroscopy. 2021. V. 87. № 6. P. 1072–1078.)
<https://doi.org/10.1007/s10812-021-01111-9>
21. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1979. 340 с.

УДК 544.43

ЦЕПНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГИДРОХИНОНА ВОДОЙ, АКТИВИРОВАННОЙ ИМПУЛЬСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ГОРЯЧЕЙ ПЛАЗМЫ

© 2023 г. И. М. Пискарев*

Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (НИИЯФ МГУ), Ленинские горы, 1, стр. 2, ГСП-1, Москва, 119234 Россия

*E-mail: i.m.piskarev@gmail.com

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 07.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Исследовано взаимодействие гидрохинона с водой, активированной импульсным излучением горячей плазмы. В реакциях гидрохинона с продуктами, накопившимися в воде за время облучения (азотистая и пероксиазотистая кислота), происходит цепное окисление гидрохинона до бензохинона. Анализируется механизм цепного окисления. Исследовалось разложение гидрохинона холодной плазмой коронного электрического разряда (радикалами OH^{\bullet}). Под действием коронного разряда бензохинон не образуется, гидрохинон сразу разлагается на низкомолекулярные продукты. Рассмотренный процесс окисления гидрохинона может быть использован для создания водородных элементов на основе пары гидрохинон \leftrightarrow бензохинон.

Ключевые слова: гидрохинон, бензохинон, активированная плазмой вода, азотистая кислота, окисление, пероксиазотистая кислота

DOI: 10.31857/S002311932306013X, **EDN:** SFMXOM

ВВЕДЕНИЕ

Горячая плазма при контакте с обрабатываемым объектом повреждает его, поэтому воздействовать путем инициирования химических реакций можно только дистанционно, через излучение. Под действием импульсного излучения горячей плазмы в водном растворе генерируются химически активные частицы [1]. Вода, активированная плазмой (АПВ), может быть использована как в научных, так и в прикладных исследованиях.

Исследованные нами ранее фенол и тирозин при действии импульсного излучения искрового разряда подвергаются нитрованию, и превращаются в 4-нитрофенол и 3-нитротирозин [2, 3]. Известно, что 1,4 пара-гидрохинон (H_2Q) вступает в реакцию окисления, превращаясь в 1,4 пара-бензохинон (BQ), и не подвергается нитрованию в реакциях с нитросоединениями. Представляет интерес сравнить механизм реакций 1,4 пара-гидрохинона с активными частицами, образующимися в воде под действием импульсного излучения горячей плазмы, и гидроксильными радикалами, генерируемыми холодной плазмой коронного электрического разряда.

Продукт окисления 1,4 пара-гидрохинона (H_2Q), 1,4 пара-бензохинон (BQ), играет большую

роль в природе. Химия и биохимия BQ рассмотрена в обзоре [5]. Окислительно-восстановительная пара $\text{H}_2\text{Q} \leftrightarrow \text{BQ}$ рассматривается как потенциальный кандидат на создание ячейки, накапливающей энергию [6]. Сам BQ восстанавливается до H_2Q , поглощая водород, H_2Q окисляется до BQ , отдавая водород [7, 8]. Для окисления H_2Q необходим катализатор, принимающий электроны. В качестве катализатора может быть использован металл переменной валентности [9, 10]. Окисление перекисью водорода невозможно без катализатора [11]. Роль катализатора может играть NaNO_2 в кислой среде [12]. При использовании катализатора возникает задача отделения катализатора от продукта реакции.

Работа посвящена исследованию взаимодействия 1,4 пара-гидрохинона с активными частицами, образующимися в водном растворе под действием импульсного излучения горячей плазмы искрового разряда, и холодной плазмы коронного электрического разряда.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Источником импульсного излучения горячей плазмы, с помощью которого обрабатывались пробные растворы и получалась активированная

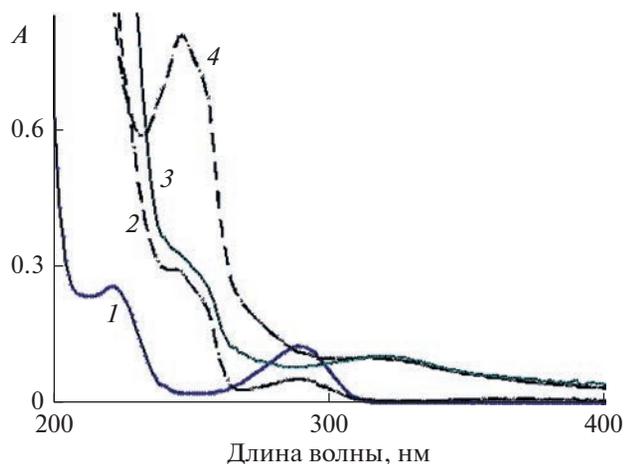


Рис. 1. Оптическая плотность A , относительные единицы, (absorbance) пробных растворов. 1 – спектр поглощения раствора гидрохинона концентрацией 40 мг/л; 2 – спектр раствора гидрохинона H2Q концентрацией 40 мг/л сразу после обработки импульсным излучением генератора ИР10 дозой 2100 Дж; 3, 4 – спектры смеси растворов H2Q (40 мг/л, 10 мл) + АПВ (10 мл), обработанной излучением генератора ИР10 дозами: 3 – 2100 Дж и 4 – 350 Дж на второй день после смешивания.

плазмой вода (АПВ), служил генератор искрового разряда ИР10 [1, 3]. Мощность дозы излучения составляла 0.59 Дж/с на 10 мл жидкости. Длительность импульса 100 мкс, частота повторения импульсов 10 Гц. Обработка проб жидкости осуществлялась в чашке Петри диаметром 4 см, объем пробы 10 мл. Активными частицами, образующимися в жидкости под действием импульсного излучения горячей плазмы, являются радикалы HO_2^{\cdot} , перекись водорода, азотистая кислота и комплекс ...ONOОН/ONOO⁻... [1].

Для сравнения использовался генератор холодной плазмы коронного электрического разряда [3]. Объем обрабатываемой жидкости 50 мл, мощность дозы 1 Дж/с на 10 мл раствора. Активными частицами были гидроксильные радикалы, перекись водорода и озон.

Концентрацию продуктов определяли по спектрам поглощения: 1,4 пара-гидрохинон (H2Q): $\lambda = 288$ нм, $\epsilon = 3453$ л(моль см)⁻¹; 1,4 пара-бензохинон (BQ): $\lambda = 244$ нм, $\epsilon = 19204$ л(моль см)⁻¹; Fe^{3+} : $\lambda = 304$ нм, $\epsilon = 2100$ л(моль см)⁻¹. Характеристики спектров определяли по калибровочным растворам. Спектры поглощения растворов измеряли спектрофотометром СФ-102 фирмы Аквилон, Россия. Использовались химически чистые реактивы и дистиллированная вода pH 6.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Окисление гидрохинона продуктами, образующимися в воде под действием импульсного излучения горячей плазмы

В состав активных частиц, образующихся в воде под действием импульсного излучения горячей плазмы, входят короткоживущие радикалы HO_2^{\cdot} и долгоживущие реакционноспособные продукты, обеспечивающие сохранение активности воды после прекращения действия излучения. К долгоживущим реакционноспособным продуктам относятся: азотистая кислота, время жизни которой порядка двух суток, и комплекс ...ONOОН/ONOO⁻..., распадающийся за время до 14 суток на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту [4]. Концентрация перекиси водорода мала, и она не играет заметной роли. Порядка 90% комплекса распадается за два дня. Короткоживущие радикалы HO_2^{\cdot} могут взаимодействовать с веществами, растворенными в воде, только в момент действия излучения. Долгоживущие соединения накапливаются в АПВ и взаимодействуют с растворенными веществами уже после окончания действия излучения.

Чтобы оценить роль радикалов HO_2^{\cdot} в реакции с гидрохиноном, проба раствора гидрохинона концентрацией 40 мг/л обрабатывалась непосредственно излучением плазмы генератора ИР10, и измерения спектра поглощения раствора H2Q осуществляли сразу после обработки. Спектр поглощения при дозе облучения 2100 Дж представлен на рис. 1 (кривая 2). Видно, что основной пик гидрохинона 288 нм уменьшился, появился небольшой пик бензохинона 244 нм.

Так как время жизни активных частиц составляло около двух суток и реакция с продуктами медленная [3, 4], то спектр продуктов, образовавшихся в смеси АПВ с раствором гидрохинона, измеряли через два дня после обработки. Причиной малой скорости взаимодействия является механизм реакции, связанный с образованием промежуточного состояния и преодолением энергетического барьера [3], и малая скорость распада комплекса ...ONOОН/ONOO⁻, являющегося одним из источников активных частиц.

Отдельно сравнивались спектры поглощения растворов H2Q, непосредственно подвергавшихся обработке, и спектры смеси H2Q с АПВ, активированной той же дозой. Спектры оказались одинаковыми в пределах точности приготовления растворов и с учетом разбавления. Поэтому в дальнейшем все результаты приводятся для смеси H2Q с АПВ.

Из рис. 1, кривая 4 видно, что в реакции с АПВ 1,4 пара-гидрохинон при дозе 350 Дж окисляется до 1,4 пара-бензохинона (пропадает линия 288 нм

Таблица 1. Концентрации продуктов, образующихся в водном растворе гидрохинона [H2Q], смешанном с водой, активированной импульсным излучением горячей плазмы генератора ИР10: [BQ] – бензохинон, ионы [NO₃⁻] и [H⁺]

Доза, Дж	Концентрации, ммоль/л			
	[H2Q]	[BQ]	[NO ₃ ⁻]	[H ⁺]
0	0.21 ± 0.02	0	0	0.0016 ± 0.0001
35	0.17 ± 0.02	0	0.044 ± 0.005	0.021 ± 0.0005
70	0.15 ± 0.02	0.0027 ± 0.0002	0.2 ± 0.03	0.11 ± 0.007
110	0.065 ± 0.008	0.072 ± 0.008	0.5 ± 0.06	0.3 ± 0.02
180	0	0.21 ± 0.02	0.9 ± 0.1	0.48 ± 0.04
350	0	0.12 ± 0.015	1 ± 0.1	0.7 ± 0.06
710	0	0.065 ± 0.007	2.1 ± 0.2	0.8 ± 0.07
1060	0	0.047 ± 0.005	3.1 ± 0.25	1.2 ± 0.1
1400	0	0.024 ± 0.003	4.2 ± 0.4	2.1 ± 0.2
1770	0	0.01 ± 0.001	5.1 ± 0.6	2.4 ± 0.3
2100	0	0.0036 ± 0.0006	5.5 ± 0.6	2.6 ± 0.4

и появляется 244 нм), а с увеличением дозы до 2100 Дж бензохинон разрушается. Появляется линия поглощения 310–320 нм, связанная с ионами NO₃⁻. В азотной кислоте без примеси других соединений, когда [H⁺] = [NO₃⁻], линия поглощения ионов NO₃⁻ находится при длине волны 301 нм. Эта линия смещается в сторону более длинных волн при уменьшении концентрации [H⁺], когда [H⁺] < [NO₃⁻], и с появлением низкомолекулярных продуктов распада гидрохинона и бензохинона.

Концентрации продуктов, образующихся в растворе гидрохинона при смешивании с АПВ, в зависимости от дозы облучения представлены в табл. 1. Концентрации получены для смеси на основании оптических плотностей пиков поглощения. Видно, что гидрохинон окисляется до бензохинона, и при дозе 180 Дж концентрация гидрохинона равна нулю, а концентрация бензохинона равна исходной концентрации гидрохинона. Бензохинон разрушается на низкомолекулярные продукты, и при дозе 2100 Дж его концентрация уменьшается более, чем в 100 раз. Стабильные продукты NO₃⁻ и H⁺ образуются при распаде азотистой кислоты и комплекса ...ONOOH/ONOO⁻...

Далее выполнен эксперимент, позволяющий оценить вклад цепной реакции в окисление гидрохинона. Исследовалась зависимость концентрации образовавшегося бензохинона от концентрации исходного гидрохинона в растворе при постоянной дозе облучения 350 Дж. При такой дозе концентрация активных частиц, образующихся в воде, составляет 1 ммоль/л [3]. Результаты представлены на рис. 2.

Видно, что [BQ] линейно растет с концентрацией [H2Q] и во всем диапазоне [BQ] = [H2Q]. Когда [H2Q] < 1 ммоль/л, все активные частицы расходятся на окисление. При концентрации [H2Q] > 1 ммоль/л (больше концентрации активных частиц) на одну активную частицу приходится больше одного акта окисления H2Q. Выход окисления на 100 эВ энергии излучения растет с ростом концентрации H2Q. Это свидетельствует о протекании цепной реакции.

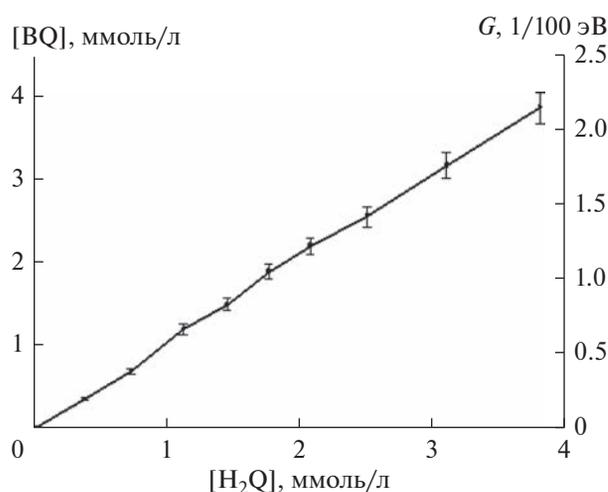


Рис. 2. Зависимость концентрации образующегося в реакции бензохинона [BQ], ммоль/л, и выхода окисления гидрохинона, G, 1/100 эВ, от концентрации гидрохинона [H2Q], ммоль/л, при дозе облучения 350 Дж. Концентрация активных частиц, образующихся в дистиллированной воде при такой дозе, равна 1 ммоль/л.

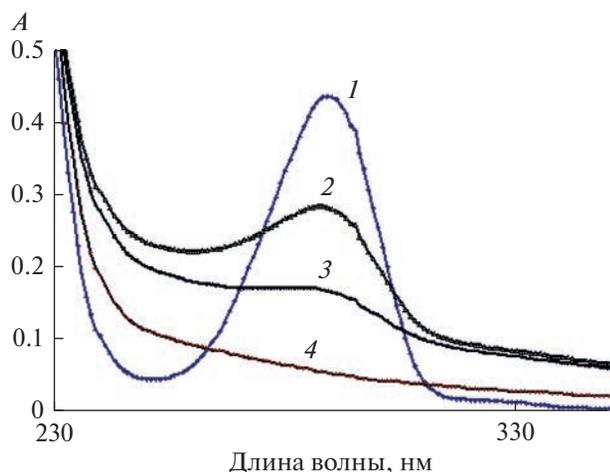


Рис. 3. Оптическая плотность A (отн. ед) раствора гидрохинона концентрацией 22 мг/л после обработки холодной плазмой коронного электрического разряда. 1 – исходный раствор, 2 – доза 600 Дж, 3 – 900 Дж, 4 – 1500 Дж, все дозы на 10 мл раствора.

Дегградация гидрохинона под действием холодной плазмы коронного электрического разряда

Под действием холодной плазмы коронного электрического разряда, в котором основными активными частицами являются гидроксильные радикалы, перекись водорода и озон, гидрохинон разрушается. Результаты обработки раствора гидрохинона коронным электрическим разрядом представлены на рис. 3. Видно, что гидрохинон разрушается с образованием низкомолекулярных продуктов, продукт окисления гидрохинона – бензохинон (пик 244 нм) и ионы NO_3^- (пик 310–320 нм) не образуются. Все изменения спектра происходят сразу после обработки, при выдержке растворов в течение двух суток и более никакие новые изменения не наблюдаются.

Окисление гидрохинона азотистой кислотой

Раствор NaNO_2 концентрацией $(5.8 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ моль/л смешивался с раствором гидрохинона: 10 мл (NaNO_2) + 10 мл (H_2Q). Концентрации гидрохинона приведены в табл. 2. После смешивания в раствор вводили 1 мл 0.4М серной кислоты.

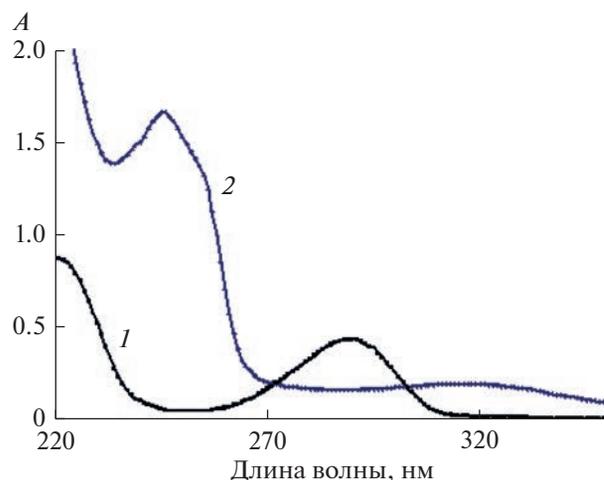


Рис. 4. Оптическая плотность A (отн. ед.) для исходного раствора гидрохинона концентрацией 22 мг/л (кривая 1) и через 2 дня после введения азотистой кислоты, смесь $\text{H}_2\text{Q} + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (кривая 2).

Азотистая кислота образовывалась в реакции:



На рис. 4 представлен спектр раствора $\text{H}_2\text{Q} + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ через два дня после смешивания реактивов.

Видно, что при взаимодействии с азотистой кислотой гидрохинон полностью превратился в бензохинон и появляется пик 310–320 нм, связанный с ионами NO_3^- . Соотношения между концентрациями исходных реагентов (азотистой кислоты и гидрохинона) и продукта реакции – бензохинона с учетом разбавления представлены в табл. 2. Имеют место два случая.

Случай 1: концентрация азотистой кислоты, т.е. активных частиц, инициирующих реакцию, больше концентрации гидрохинона. Концентрация образовавшегося продукта (BQ) в пределах ошибок равна концентрации исходного вещества (H_2Q), весь гидрохинон окисляется.

Случай 2: концентрация азотистой кислоты меньше концентрации гидрохинона. Концентрация образовавшегося продукта (BQ) также оказывается равна концентрации исходного вещества (H_2Q). В этом случае имеет место цепная реак-

Таблица 2. Концентрации реагентов в реакции $\text{NaNO}_2(\text{HNO}_2) + \text{H}_2\text{Q} \rightarrow \text{BQ}$

	Концентрация реагентов, моль/л			Отношение концентраций	
	$[\text{HNO}_2]$	Исходный $[\text{H}_2\text{Q}]$	Продукт $[\text{BQ}]$	$\frac{[\text{BQ}]}{[\text{HNO}_2]}$	$\frac{[\text{BQ}]}{[\text{H}_2\text{Q}]}$
1	$(2.9 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$(1.94 \pm 0.05) \times 10^{-4}$	$(1.89 \pm 0.05) \times 10^{-4}$	0.65	0.97
2	$(2.9 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$(2.61 \pm 0.05) \times 10^{-3}$	$(2.76 \pm 0.05) \times 10^{-3}$	9.5	10.5

ция. Одна активная частица инициирует примерно 10 актов реакции окисления $H_2Q \rightarrow BQ$.

ОБСУЖДЕНИЕ

Механизм окисления гидрохинона

Возможность окисления гидрохинона гидроксильными радикалами

Характерной реакцией гидроксильного радикала является отрыв атома водорода (H-abstraction):

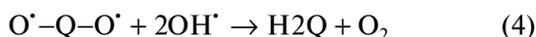


Энергия, выделяющаяся в реакции (2), 115 ккал/моль, расходуется на отрыв атома водорода от соединения – мишени [13]. В случае гидрохинона, этой энергии хватит, чтобы оторвать атом водорода из любого положения в бензольном кольце. При отрыве от группы –ОН возможно окисление до бензохинона, при отрыве из других положений будет происходить деградация гидрохинона до уровня низкомолекулярных соединений.

Рассмотрим случай отрыва гидроксильным радикалом атома водорода от группы –ОН:

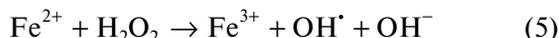


Образовавшийся бирадикал $O^\bullet - Q - O^\bullet$ может превратиться в бензохинон, если отдаст два электрона. Если отдавать электроны некуда, бирадикал снова будет взаимодействовать с гидроксильным радикалом:



В реакции (4) обратно образуется гидрохинон. То есть если в растворе нет вещества, способного принять электроны, окисление гидроксильными радикалами $H_2Q \rightarrow BQ$ невозможно. Будет происходить разрушение бензольного кольца, при этом пик 288 нм, связанный с гидрохиноном, пропадает, появляются низкомолекулярные соединения, поглощающие в области $\lambda < 230$ нм (см. рис. 3).

При окислении гидрохинона гидроксильными радикалами, образующимися в реакции Фентона



образующееся трехвалентное железо при взаимодействии с бирадикалом будет принимать электрон, восстанавливаясь до Fe^{2+} .



В реакции Фентона с увеличением концентрации H_2Q концентрация оставшегося Fe^{3+} уменьшается при постоянной концентрации двухвалентного железа в исходной пробе. Это явление экспериментально наблюдалось. Трехвалентное железо в этом процессе играет роль катализатора.

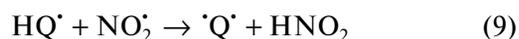
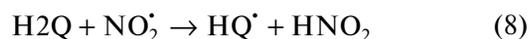
Таким образом, окисление гидрохинона гидроксильными радикалами до уровня бензохинона возможно только при условии, что есть катализатор, способный принимать электроны.

Окисление гидрохинона азотистой кислотой

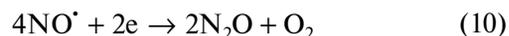
Для азотистой кислоты в водном растворе существует равновесие:



Радикал NO_2^\bullet может взаимодействовать с гидрохиноном:

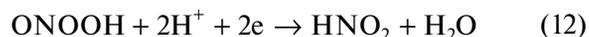


В этом процессе регенерируется азотистая кислота и образуется бирадикал $\cdot Q^\bullet$. Для того, чтобы завершить окисление $H_2Q \rightarrow BQ$, бирадикал $\cdot Q^\bullet$ должен отдать два электрона. Электроны может принять радикал NO^\bullet , образующийся при распаде азотистой кислоты:



Так как азотистая кислота регенерируется, то процесс окисления гидрохинона в бензохинон является цепным. Цепной характер реакции подтверждается экспериментом, см. рис. 2 и табл. 2.

В случае образования комплекса $\dots ONOOH/ONOO^\bullet \dots$, при его распаде в кислой среде, которая создается в водном растворе во время действия излучения, образуется пероксиазотистая кислота. При ее распаде образуется диоксид азота и азотистая кислота [14].



Поэтому механизм, рассмотренный выше (реакции (8)–(10)) также будет действовать для пероксиазотистой кислоты.

Таким образом, окисление гидрохинона до бензохинона азотистой и пероксиазотистой кислотой возможно, и этот процесс является цепной реакцией. В случае обработки импульсным излучением горячей плазмы применение дополнительного катализатора не требуется.

ВЫВОДЫ

При взаимодействии 1,4 пара-гидрохинона с водой, активированной импульсным излучением горячей плазмы искрового электрического разряда, происходит окисление до 1,4 пара-бензохинона. Окисление $H_2Q \rightarrow BQ$ продуктами, накопившимися в воде под действием импульсного излучения го-

рячей плазмы (азотистая кислота и комплекс ...ONOОН/ONOО⁻...), является цепной реакцией. Реакция медленная, продолжается два дня.

Цепное окисление 1,4 пара-гидрохинона может быть использовано в накопителе энергии на основе пары $H_2Q \leftrightarrow BQ$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Piskarev I.M., Ivanova I.P.* // Plasma Source Sci. Technol. 2019. V. 28. 065008 (10 p).
2. *Ivanova I.P., Piskarev I.M.* // IEEE Transactions on Plasma Science. 2022. V. 50(11). 4667.
3. *Иванова И.П., Пискарев И.М.* // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 5. С. 339.
4. *Пискарев И.М.* // Химия высоких энергий. 2019 Т. 53 № 1. С. 71.
5. *Abraham I., Joshi R., Pardasani P., Pardasani R.* // J. Braz. Chem. Soc. 2011. V. 22. № 3. P. 385.
6. *Nawar S., Huskinson B., Aziz M.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2012. P. 1491.
7. *Wilke T., Schneider M., Kleinerman K.* // Open J. of Physical Chemistry. 2013. V. 3. P. 97.
8. *Fonagy O., Szabo-Bardos E., Horvath O.* // Journal of Photochemistry and Photobiology. A. Chemistry. 2021. V. 407. 113057.
9. *Cheng C.-Y., Chan Y.-T., Tzon Y.-M. et al.* // J. of Spectroscopy. 2016. V. 2016. Article ID 7958351. <https://doi.org/10.1155/2016/7958351>
10. *Maurya M., Sikarwar S.* // J. of Molecular Catalysis. A. Chemistry. 2007. V. 263. P. 175.
11. *Derikyand F., Bigi F., Maggi R. et al.* // J. of Catalysis. 2010. V. 271. P. 99.
12. *Gambarotti C., Melone L., Punta C., Shisodia S.U.* // Current Organic Chemistry. 2013. V. 17. P. 1108.
13. *Ivanova I.P., Piskarev I.M., Trofimova S.V.* // American Journal of Physical Chemistry. 2013. V. 2. № 2. P. 44.
14. *Лобачев В.Л., Рудаков Е.С.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 5. С. 422.

УДК 54.057

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТОНКИХ ПЛЕНОК Ga_2O_3 , ОДНОСТАДИЙНО ЛЕГИРОВАННЫХ Zn В ПЛАЗМЕ

© 2023 г. Л. А. Мочалов^а, М. А. Кудряшов^а, И. О. Прохоров^а*, М. А. Вшивцев^а,
Ю. П. Кудряшова^а, Е. А. Слаповская^а, А. В. Князев^а

^а Национальный Исследовательский Нижегородский Государственный Университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, 603950, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: igorprokhorov1998@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.03.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Был исследован процесс получения тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированных Zn с содержанием до 10 ат. %, методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD). Высокочистые галлий, цинк и кислород использовали в качестве исходных веществ. В качестве газа-носителя и плазмообразующего газа был выбран водород. Низкотемпературная неравновесная плазма ВЧ (40.68 МГц) разряда при пониженном давлении (0.01 Торр) применялась для инициации химических реакций прекурсоров. Плазмохимический процесс был изучен методом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС). Структурные свойства и морфология осажденных пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ были исследованы различными методами.

Ключевые слова: тонкие пленки, оксид галлия, PECVD

DOI: 10.31857/S0023119323060116, EDN: RVETZB

ВВЕДЕНИЕ

Исследования по созданию материалов на основе системы, состоящей из оксидов галлия и цинка ($\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ или ZGO в зависимости от соотношения макрокомпонентов), интенсивно ведутся во всем мире. Это объясняется перспективами дальнейших применений в некоторых ключевых областях современной индустрии.

Так, например, в последнее время было проведено множество теоретических исследований для изучения возможных путей получения $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ p -типа, которые показали возможность использования Zn в качестве легирующей примеси [1–3]. В качестве нового полупроводника со сверхширокой запрещенной зоной (UWBG), $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в последние годы привлек широкое внимание в связи с его потенциальным применением в силовых электронных и коротковолновых оптоэлектронных устройствах [4, 5]. Однако синтез $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ p -типа до сих пор остается нерешенной технологической задачей [6, 7]. Тем не менее, до сегодняшнего момента экспериментальные исследования влияния легирования Zn на $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ носят скорее эпизодический характер. Например, в работе [8] изучались электрические свой-

ства и механизмы излучения $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированного цинком (с содержанием Zn до 10 ат. %), выращенного с помощью импульсного лазерного осаждения (PLD). Также пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, допированные цинком, были получены методом магнетронного распыления с последующим отжигом, и изучены их оптические свойства [9]. Сообщалось [10], что тонкие пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, содержащие цинк, были выращены на сапфире с помощью химического осаждения из газовой фазы при низком давлении (1.5 Торр) в атмосфере кислорода (LPCVD), при этом галлий и оксид цинка являлись исходными веществами.

Кроме того, пленки системы $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ при значительных концентрациях оксида цинка ($\text{ZnO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$) являются перспективными пьезоэлектриками из-за отсутствия диффузии или миграции галлия в структуре, что является важной характеристикой для устройств альтернативной энергетики, где могут возникать пробой из-за слишком короткого пути частиц между противоположными электродами [11, 12]. Дальнейшее развитие рынка таких девайсов потребует создание гибких наногенераторных устройств, выдерживающих цик-

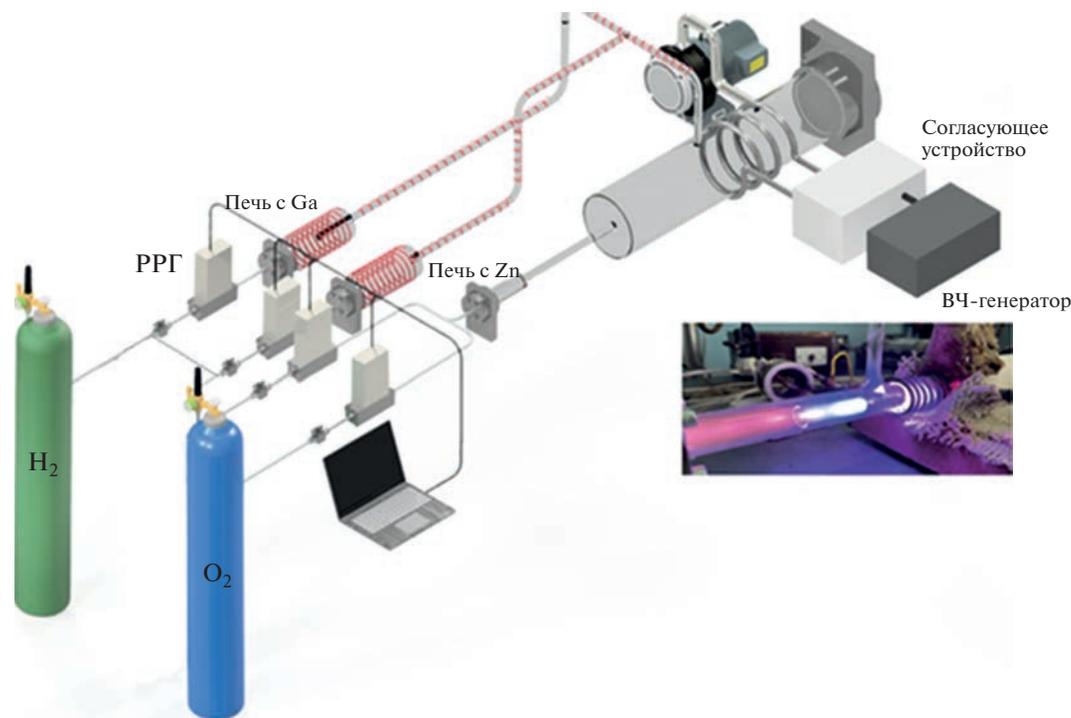


Рис. 1. Схематическое изображение плазмохимической установки синтеза тонких пленок β - Ga_2O_3 , легированных Zn.

лические механические нагрузки с низкой частотой.

В работе [13] высокопроводящие и прозрачные тонкие пленки $\text{ZnO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ (95 и 5% соответственно) были получены методом термического испарения смеси соответствующих оксидов (*thermal evaporation*). Авторы статьи [14] использовали метод радиочастотного (ВЧ) напыления (*RF sputtering*) и мишень состава $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 95/5$ вес. % для формирования тонких пленок $\text{ZnO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$.

Таким образом, если рассматривать оксид галлия и оксид цинка в отдельности, то возникает примерно схожий набор технологических задач — необходимость управляемого изменения электрофизических и оптических свойств, причем сочетание этих двух оксидов в одной системе может быть одним из решений проблемы.

Ранее была продемонстрирована возможность получения как оксида галлия [15–17], так и оксида цинка [18] в рамках одного и того же метода PECVD. Целью данной работы является плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия, легированных цинком, а также изучение их структурных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схематическое изображение установки синтеза тонких пленок β - Ga_2O_3 , легированных Zn, приведено на рис. 1. Детальное описание установки также приводится в работах [19–21].

Пары высокочистого галлия и цинка в элементарном виде доставлялись потоком газа-носителя — водорода по нагреваемой кварцевой линии в крестообразное устройство смешения, также снабженное внешним нагревателем, выполненным из высокочистого кварца. Источником кислорода служил газообразный высокочистый O_2 , который подавался непосредственно в плазмообразующую смесь. Инициирование реакции взаимодействия элементов происходило за счет механизмов электронного удара/электронного прилипания в плазменном разряде, твердые продукты реакции осаждались на нагреваемую до 350°C подложку, выполненную из высокочистого ориентированного полированного сапфира. Таким образом были синтезированы тонкие пленки β - Ga_2O_3 , легированные цинком с содержанием Zn до 10 ат. %. Исследования неравновесной плазмы осуществлялось методом оптической электронной микроскопии при помощи спектрометра AvaSpec-Mini4096CL (UV + VIS + NIR) (Avantes, Голландия) в диапазоне 180–1100 нм с разрешением 0.12 нм. Изучение химического состава полученных образцов про-

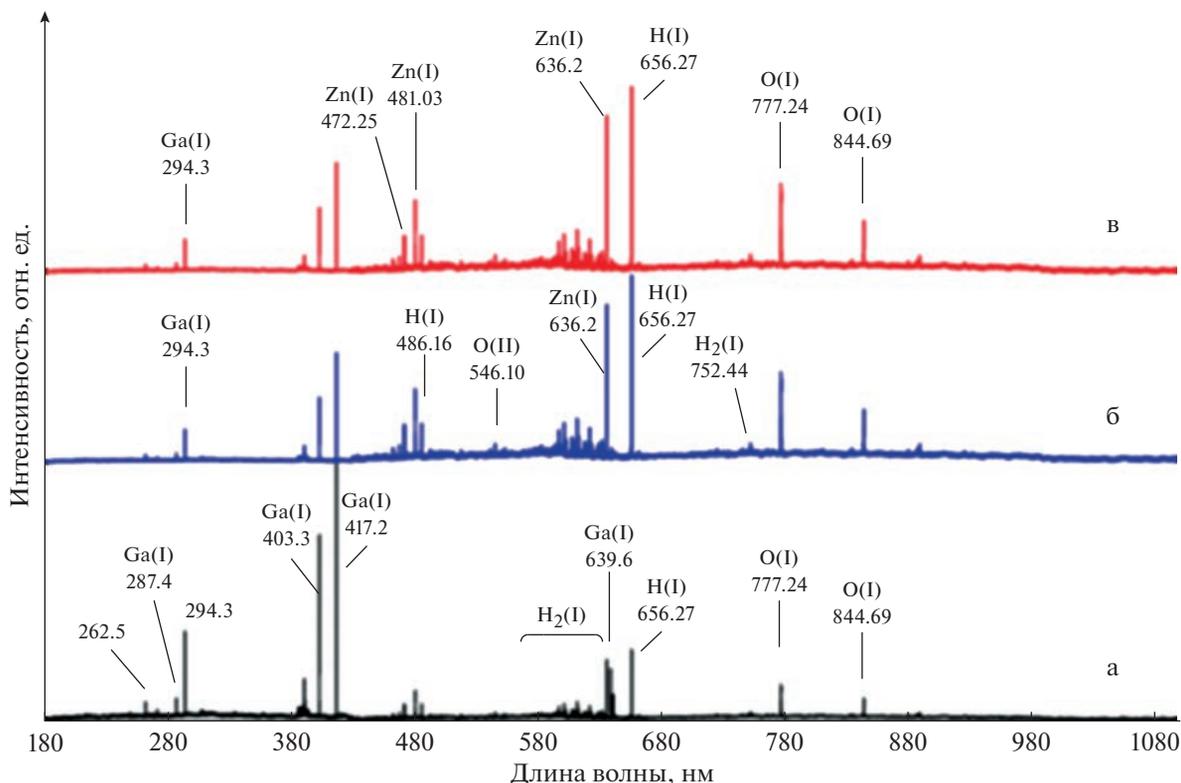


Рис. 2. Эмиссионный спектр плазмы смеси Ga–H₂–O₂–Zn при различной температуре источника Zn: (а) 400; (б) 415; (в) 430°C.

водилось методом рентгеновского микроанализа на растровом электронном микроскопе JSM IT-300LV (JEOL) с энергодисперсионным детектором элементного анализа X-MaxN 20 (Oxford Instruments) в высоком вакууме и при ускоряющем напряжении 20 кВ. Морфологическое состояние поверхности пленок оксида галлия изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в контактном режиме с применением кремниевых кантилеверов с высоким аспектным отношением Etalon Premium PNA_NC (TipsNano, Эстония) с коэффициентом жесткости 3.5 Н/м и типичным радиусом острия не более 5 нм (гарантированно – не более 8 нм). Исследования методами сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) и рентгеновским микроанализом были выполнены на установке СЭМ JSM IT-300LV (JEOL) с энергодисперсионной приставкой X-MaxN 20 (Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены эмиссионные спектры смеси Ga–Zn–H₂–O₂ (H₂ : O₂ = 2 : 1) при постоянной температуре источника Ga 750°C. При тем-

пературе источника Zn 400°C спектр плазмы представлен интенсивными эмиссионными линиями атомов Ga(I) 262.5, 287.4, 294.3, 403.3, 417.2, 639.6, 641.3 нм, интенсивными линиями Zn(I) при 472.25, 481.04, 636.23 нм, и слабыми линиями при 213.86, 307.59, 334.50, 462.98, 468.01, 506.86, 518.17, 623.80 нм, также отнесенных к атомам Zn(I).

Кроме того, наблюдаются атомарные линии кислорода O(I) при 777.24, 844.69 нм и слабые линии O(II) при 511.27, 541.74 и 546.10 нм. При температуре источника цинка 415°C в эмиссионном спектре плазмы (рис. 2) наблюдается возрастание интенсивности линии Zn(I) при 472.25, 481.04, 636.23 нм. Следует отметить, что в условиях нашего эксперимента эмиссионные линии атомов Zn (II) не наблюдаются. Кроме того, в спектре плазмы обнаружены линии при 228.78, 326.08, 615.15, 652.15, 668.98 нм, которые, вероятно, относятся к возбужденным частицам продуктов реакции типа [–Zn–O–]*, и которые при осаждении на подложку становятся элементами начального структурообразования решетки. На подложках из *c*-сапфира были получены образцы тонких пленок

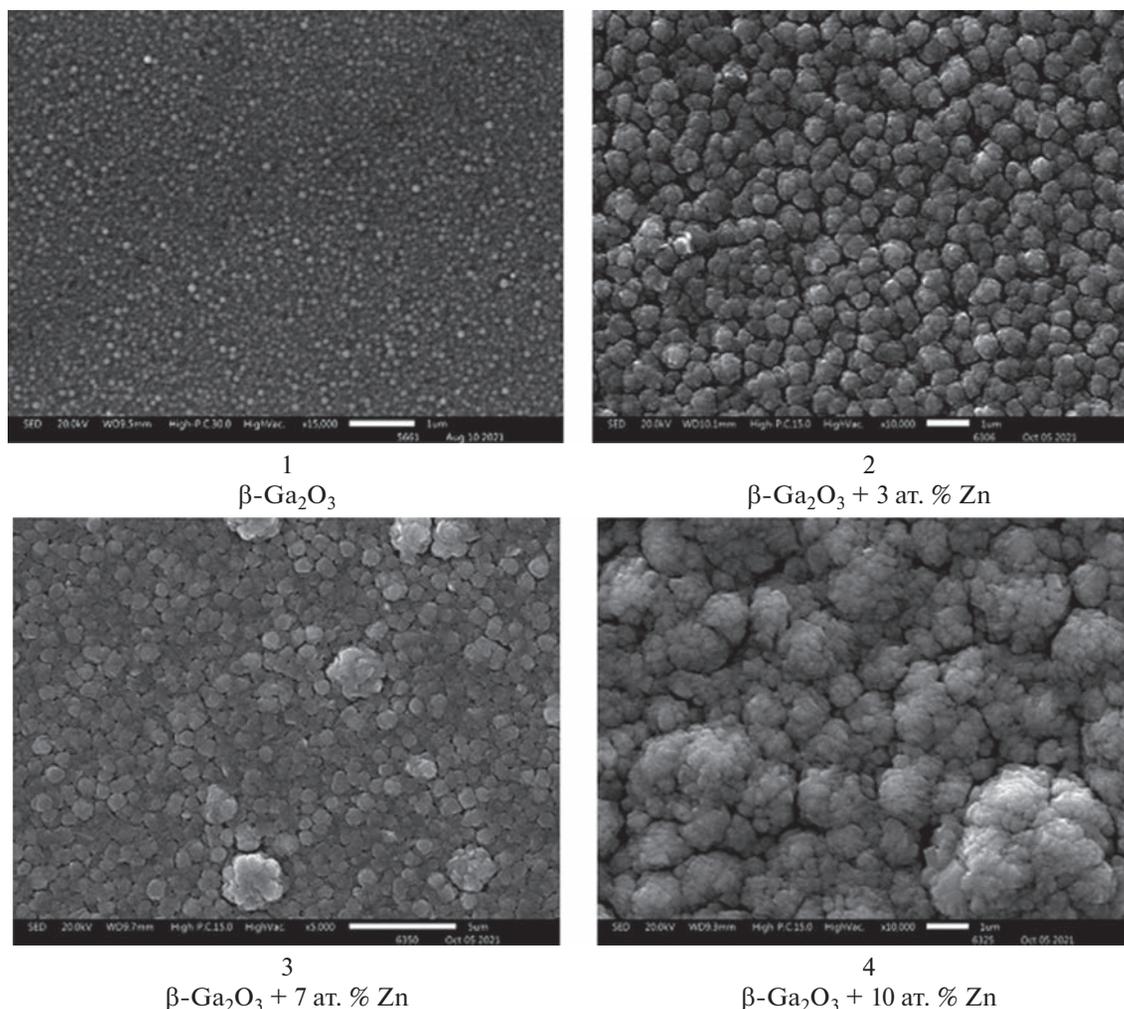


Рис. 3. Результаты СЭМ образцов пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированных Zn.

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированные цинком, при этом содержание Zn варьировалось от 0 до 10 ат. %.

Образцы тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированных цинком, были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Как следует из данных, приведенных на рис. 3, внедрение цинка в оксид галлия и дальнейшее увеличение его содержания приводит к укрупнению структурных фрагментов, образующих поверхность.

Образцы тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированных цинком были исследованы методом АСМ. Результаты представлены на рис. 4.

Представленные данные позволяют сделать вывод, что средняя арифметическая шероховатость поверхности R_a резко увеличивается примерно от

0.9 нм (образец 1) до 90 нм (образец 4), а шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам R_z – с 6.5 до 250 нм. Таким образом, легирование цинком приводит к ухудшению качества поверхности, что согласуется с данными СЭМ.

На рис. 5 показаны кривые рентгеновской дифракции нелегированной и легированных цинком пленок Ga_2O_3 . Для чистого оксида галлия (нижняя кривая) высокий дифракционный пик в области 38.4° относится к Брегговскому отражению от плоскости с индексами (-402) , а менее интенсивные рефлексы при 18.9° и 59.2° связаны с плоскостями (-201) и (-603) соответственно.

Это указывает на присутствие монокристаллической β -фазы оксида галлия с ориентацией (-201) на сапфировых подложках *c*-среза (PDF 00-043-1012). При легировании пленок цинком на дифракци-

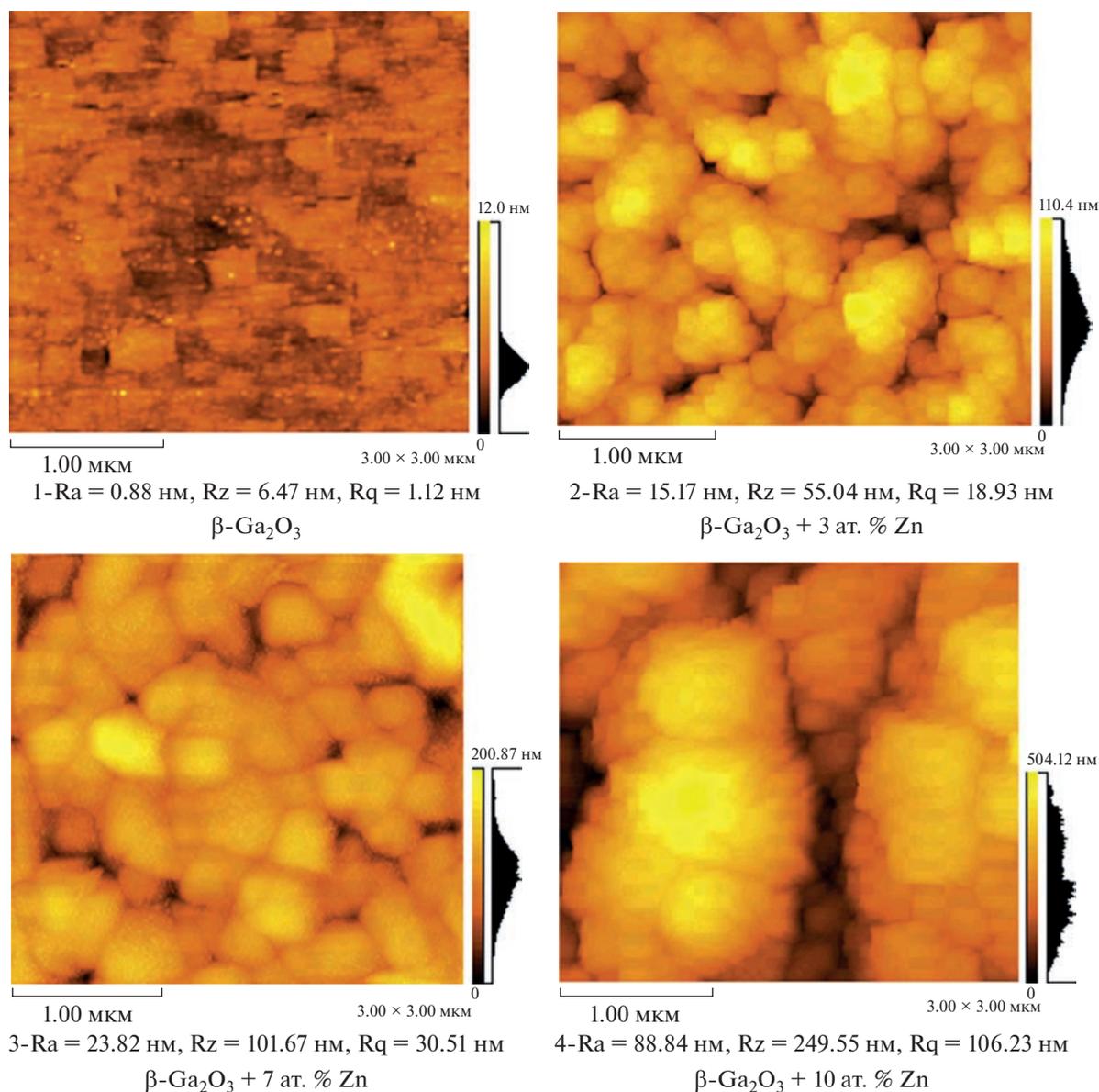


Рис. 4. Результаты исследования образцов тонких пленок β - Ga_2O_3 , легированных цинком методом АСМ.

онных кривых появляется целый набор максимумов, относящихся к поликристаллическому β - Ga_2O_3 . При этом преимущественная ориентация становится (111). К тому же с увеличением количества цинка возрастает интенсивность большинства пиков по отношению к максимальному рефлексу (111). Таким образом, введение цинка приводит к росту поликристаллических пленок оксида галлия, а рост его содержания – к повышению поликристалличности, что в свою очередь дает более крупные зерна на изображениях СЭМ и большую шероховатость на изображениях АСМ. Также можно заметить, что наблюдае-

мые дифракционные пики слегка смещаются в сторону меньших углов с увеличением концентрации цинка в пленках. Поскольку ионный радиус Zn^{2+} (0.74 \AA) немного больше, чем радиус Ga^{3+} (0.62 \AA), то включение цинка в β - Ga_2O_3 , заменяющего галлий, приводит к увеличению постоянных решетки β - Ga_2O_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом плазмохимического осаждения из газовой фазы получены тонкие пленки β - Ga_2O_3 , легированные Zn до 10 ат. %. Материа-

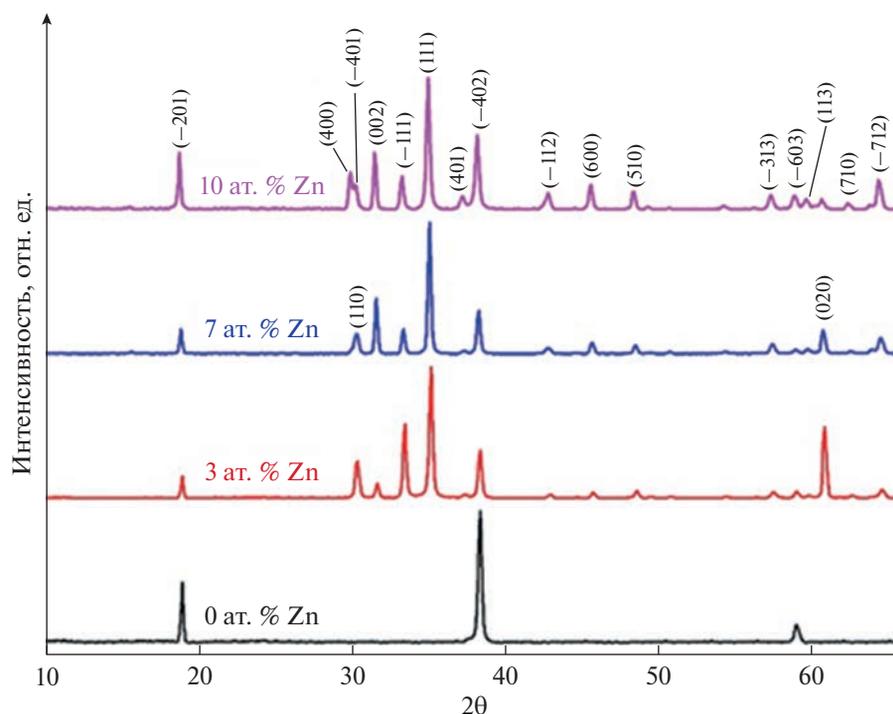


Рис. 5. Дифрактограммы пленок оксида галлия, допированных цинком с разной концентрацией легирования.

лы охарактеризованы методами АСМ, СЭМ и РФА. Показано, что морфология поверхности существенно меняется при увеличении содержания Zn в пленках. Внедрение цинка в оксид галлия и дальнейшее увеличение его содержания приводит к укрупнению структурных фрагментов, образующих поверхность, при этом шероховатость поверхности образцов Rz увеличивается с 6.5 до 250 нм. По результатам РФА введение цинка приводит к росту поликристаллических пленок оксида галлия, а рост его содержания – к повышению поликристаллическости.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00053 “Разработка научных основ технологии получения хеморезистивных материалов для электронного носителя на основе сложных наноструктурированных оксидных матриц”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peelaers H., Lyons J.L., Varley B., Van de Walle C.G. // *APL Mater.* 2019. V. 7. P. 022519.
2. Wang X.H., Zhang F.B., Saito K., Tanaka T., Nishio M., Guo Q.X. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2014. V. 75. № 11. P. 1201.
3. Skachkov D., Lambrecht W.R.L. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114. № 20. P. 202102.
4. Pearton S.J. et al. // *Appl. Phys. Rev.* 2018. V. 5. № 1. P. 011301.
5. Higashiwaki M., Jessen G.H. // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. № 6. P. 060401.
6. Mastro M.A., Kuramata A., Calkins J., Kim J., Ren F., Pearton S.J. // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2017. V. 6. № 5. P. 356.
7. Varley J.B., Weber J.R., Janotti A., Van de Walle C.G. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. № 14. P. 142106.
8. Wang X.H., Zhang F.B., Saito K., Tanaka T., Nishio M., Guo Q.X. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2014. V. 75. № 11. P. 1201.
9. Wei Y. et al. // *Semicond.* 2012. V. 33. P. 073003.
10. Meng L. // Thesis. Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Science in the Graduate School of The Ohio State University. 2020.
11. Gu J.H., Lu Z., Long L., Zhong Z.Y., Yang C.Y., Hou J. // *Mater. Sci. Pol.* 2015. V. 33. P. 470.
12. Zhao H., Hu J., Chen S., Xie Q., He J. // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 4. P. 5582.
13. Sowmya P., Kasturi V., Shivakumar G.K. // *Semiconductors.* 2012. V. 46. № 12. P. 1545.
14. Aleksandrova M., Ivanova T., Hamelmann F., Strijkova V., Gesheva K. // *Coatings.* 2020. V. 10. № 7. P. 650.
15. Mochalov L.A., Logunov A.A., Kudryashov M.A. // *J. Phys: Conf. Ser.* 2021. № 1967. P. 012037.

16. *Mochalov L., Logunov A., Gogova D., Letnanchik A., Vorotyntsev V.* // *Optical and Quantum Electronics*. 2020. V. 52 № 12. P. 510.
17. *Mochalov L., Logunov A., Kudryashov M., Prokhorov I., Sazanova T., Yunin P., Pryakhina V., Vorotuntsev I., Malyshchev V., Polyakov A., Pearton S.J.* // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2021. V. 10. P. 073002.
18. *Mochalov L., Logunov A., Sazanova T., Kulikov A., Rafailov E.U., Zelentsov S.* // *22nd International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*. 2020. P. 19991648.
19. *Logunov A., Mochalov L., Gogova D., Vorotyntsev V.* // *International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*. 2019. P. 8840331.
20. *Mochalov L., Logunov A., Vorotyntsev V.* // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 258. P. 118001.
21. *Mochalov L., Logunov A., Kitnis A., Gogova D., Vorotyntsev V.* // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 238. P. 116446.

УДК 537.528+541.15

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ПАРАЦЕТАМОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В КИСЛОРОДЕ

© 2023 г. А. А. Игнатъев^а, А. А. Гушин^а, В. И. Гриневич^а, Е. Ю. Квиткова^а,
А. А. Извекова^а, В. В. Рыбкин^а, *

^а Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия

*E-mail: rybkin@isuct.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 12.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Исследована кинетика разложения парацетамола в его водном растворе под действием на него диэлектрического барьерного разряда (ДБР) атмосферного давления в кислороде. Определены константы скоростей разложения, энергетические выходы и степени разложения при различных мощностях разряда и концентрациях парацетамола. Показано, что продуктами разложения являются карбоновые кислоты, альдегиды и молекулы СО и СО₂.

Ключевые слова: разряд, парацетамол, водный раствор, разложение, кинетика

DOI: 10.31857/S0023119323060049, **EDN:** QPVZQP

ВВЕДЕНИЕ

Парацетамол (ПЦ) и его токсичные метаболиты присутствуют в поверхностных и сточных водах и питьевой воде. Его водные растворы обладают токсическим действием на микроорганизмы [1, 2]. Так, его содержание в сточных водах Европы составляло 11.3 мг/л [3], в США – до 150 мг/л [4], в Китае – до 218 мг/л [5]. Поэтому очистка воды от ПЦ является актуальной задачей. Использование неравновесной плазмы газовых разрядов в контакте с раствором является одним из самых эффективных методов, позволяющих разрушить любые органические загрязнения [6, 7]. Целью данной работы являлось определение эффективности применения ДБР (степень разложения, энергетические затраты, кинетика процессов) для разложения ПЦ в его водных растворах. Работ такого рода относительно немного и их результаты будут рассмотрены далее при анализе данных, полученных нами.

твором составлял ~5.5. Обработку водных растворов ПР проводили на установке ДБР с реактором коаксиального типа, схема которого детально описана в [8]. Корпус реактора представлял собой трубку из пирексового стекла с внутренним диаметром 22 мм, служившую диэлектрическим барьером. Внешний электрод длиной 12 см располагался на поверхности стеклянной трубки. Внутренний электрод диаметром 8 мм из алюминиевого сплава был покрыт гидрофильной стеклотканью толщиной около 1 мм. Обрабатываемый раствор протекал по стеклоткани в пленочном режиме. Объемная скорость потока раствора, поступающего в реактор, варьировалась в пределах 0.02–0.4 мл/с. В противоток раствору подавался технический кислород (99.8%). Расход газа составлял 3 см³/с при нормальных условиях. Время пребывания (контакта) раствора в зоне разряда (τ_R) рассчитывали следующим образом:

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили водные растворы парацетамола (ПЦ, пара-ацетиламинофенол, HO–C₆H₄–NH–CO–CH₃) (чистота по данным хромато-масс анализа 99.5%, Shimadzu GCMS-QP 2010) с концентрацией в диапазоне 6.3–31.5 мг/л (0.042–0.21 ммоль/л). рН приготовленного рас-

$$\tau_R = \frac{\pi D h L}{Q}, \quad (1)$$

где D – диаметр покрытия из стекловолокна, h – толщина пленки раствора, $L = 12$ см – длина зоны разряда, Q – расход раствора. Толщина пленки жидкости рассчитывалась по уравнению гладкого ламинарного течения из соотношения [9]:

Таблица 1. Параметры, характеризующие процесс разложения ПЦ

Концентрация, мг/л	Мощность, Вт	Константа скорости, с ⁻¹	Скорость, мг л ⁻¹ с ⁻¹	Выход, 10 ⁻³ мол/100 эВ	Степень разложения при $\tau_R = k^{-1}$, %	Степень разложения при $\tau_R = 6.2$ с, %
6.3	11.6	1.4 ± 0.04	8.8 ± 1.2	21.6	63.5 ± 1.5	100 ± 0.2
15.7		0.65 ± 0.1	10.2 ± 1.4	19.4	66.6 ± 6.0	100 ± 0.2
31.5		0.3 ± 0.05	9.5 ± 1.3	15.1	79.9 ± 15	98.8 ± 0.2
31.5	7	0.27 ± 0.04	8.5 ± 1.2	24	88.8 ± 25	95 ± 0.2
31.5	32.3	0.89 ± 0.13	28 ± 4	22.8	66.8 ± 6	100
31.5	57.4	1.19 ± 0.17	37.5 ± 5	20.6	69.8 ± 6	100

$$h = \left(\frac{3\nu Q}{g\pi D} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

где ν – кинематическая вязкость, g – ускорение свободного падения.

Разряд возбуждался от высоковольтного трансформатора промышленной частоты (50 Гц). Напряжение контролировалось с помощью высоковольтного зонда, а ток разряда определялся по падению напряжения на резисторе (100 Ом), последовательно включенном в цепь заземления. Оба сигнала одновременно контролировались цифровым двухканальным осциллографом GW Instek GDS-2072 (Тайвань). Среднеквадратичное напряжение варьировалось в диапазоне от 10 до 29 кВ. При этом среднеквадратичное значение разрядного тока составляло 0.7–2.0 мА. Мощность, вводимая в разряд, определялась путем интегрирования произведения волновых форм тока и напряжения за период.

Концентрация ПЦ определялась спектрофотометрически (спектрофотометр СФ-56, Россия) по поглощению на длине волны 242 нм (максимум полосы поглощения [10]). Общее количество карбоксильных групп (карбоновых кислот) определяли по поглощению на длине волны 500 нм соединения, образующегося при реакции карбоксильной группы с м-ванадатом аммония [11]. Калибровка проводилась по раствору уксусной кислоты. Суммарную концентрацию альдегидов измеряли люминесцентным методом (спектрофлуориметр Флюорат-02, Россия). Флуоресцентное вещество образовалось как продукт взаимодействия альдегида и 1,3-циклоксандиона в присутствии ионов аммония [12]. Калибровка проводилась по раствору формальдегида. Концентрацию CO₂ и СО в газовой фазе определяли хроматографически (газовый хроматограф Хроматех-5000, Россия). Система хроматографа включала метанатор (каталитическая конверсия СО в СН₄) и пламенно-ионизационный детектор. Калибровка прово-

дилась с использованием газов СО₂ и СО хроматографической чистоты. Концентрацию нитрат-ионов определяли спектрофотометрически. Для этого использовали реакцию нитрат-ионов с салициловой кислотой, приводящую к образованию соли нитросалициловой кислоты желтого цвета (максимум поглощения $\lambda = 410$ нм) [13]. Концентрацию нитрит-ионов определяли также по поглощению ($\lambda = 520$ нм) красно-фиолетового соединения, образующегося при взаимодействии нитрит-ионов с реактивом Грисса [13]. Для определения содержания ионов аммония использовалась его реакция с реактивом Несслера с образованием желто-коричневого соединения с максимумом поглощения на $\lambda = 400$ нм [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оказалось, что кинетика разложения ПЦ хорошо описывается уравнением псевдо-первого кинетического порядка (коэффициент детерминации $R^2 > 0.96$, рис. 1).

$$n = n_{in} \exp(-k\tau_R), \quad (1)$$

где k – эффективная константа скорости разложения; n , n_{in} – концентрации ПЦ на выходе и входе в реактор.

Уравнение (1) получено в [14] для реактора идеального вытеснения в предположении необратимого разложения.

На рис. 1 представлены типичные зависимости концентраций (n), степеней (α) разложения для одинаковой мощности, вложенной в разряд, и разных концентрациях на входе в реактор. А в табл. 1 приведены параметры, характеризующие процесс разложения ПЦ. Величина α рассчитывалась по соотношению

$$\alpha(\%) = \frac{n_{in} - n}{n_{in}} \times 100. \quad (2)$$

Энергетические выходы разложения (ϕ , количество распавшихся молекул на 100 эВ вложенной энер-

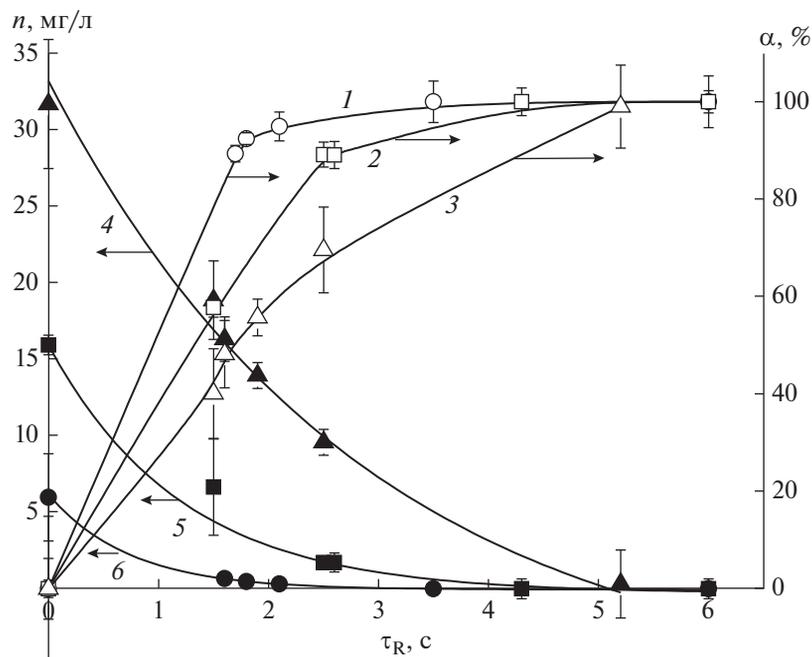


Рис. 1. Концентрации n и степени разложения α ПЦ как функции времени контакта. Мощность 11.6 Вт. Концентрации: 1, 6 – 6.3 мг/л, 2, 5 – 15.7 мг/л, 3, 6 – 31.5 мг/л. Точки – эксперимент. Линии 4, 5, 6 – расчет по формуле (1).

гии)) для времени пребывания в растворе $\tau_R = k^{-1}$, как это было предложено в исследовании [15], находились из

$$\phi = \frac{Q n_{in} \times 0.63 N_{AB} \times 1.6 \times 10^{-19} \times 100}{P}, \quad (3)$$

где Q – расход раствора в л/с, n_i – молярная концентрация, моль/л, N_a – число Авогадро, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл – заряд электрона, P – вкладываемая мощность в разряд, Вт.

Рассчитывались также скорости деструкции (W_D), которые при времени контакта $\tau_R \rightarrow 0$, как это следует из (1), равны

$$W_D = k n_{in}. \quad (4)$$

Увеличение мощности, вкладываемой в разряд, при постоянной концентрации приводит к росту скоростей разложения ПЦ, эффективных констант скорости разложения и степеней разложения при мало изменяющихся энергетических выходах разложения (табл. 1). Отметим, что при максимальной мощности, используемой в работе, степень разложения достигает почти 100%. Такие зависимости связаны с тем, что рост мощности приводит к почти пропорциональному увеличению концентраций активных частиц, способных инициировать разложение ИБ (например, O_3 , OH , H_2O_2) [16]. Рост концентрации при постоянной мощности приводит к снижению эффективных констант скоростей. Это может быть связано с тем, что активные частицы реагируют не только с

ПЦ, но и продуктами его деструкции. Их концентрации, как будет показано, растут с ростом концентрации ПЦ.

Сравнить полученные результаты с данными других работ корректным образом затруднительно, ввиду использования разных типов разрядов и конструкций реакторов [15]. В работе [17] исследовали разложение ПЦ под действием ДБР в воздухе (частота 0–20 кГц, мощность 500 Вт, расход раствора, циркулирующего по замкнутой системе объемом 1500 мл, был 0.84 мл/с). Было обнаружено, что кинетика разложения также подчиняется уравнению 1-го порядка, а константы скорости падают от 7.4×10^{-3} до $4.7 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ростом концентрации от 10 до 100 мг/л. Полное разложение при концентрации 10 мг/л достигалось за 10 мин, а при концентрации 100 мг/л – за 1 ч. В работе [18] разложение ПЦ изучалось в ДБР в воздухе (расход циркулирующего раствора 1.4 мл/с, частота и мощность не указаны, хотя мощность измерялась). Концентрация раствора составляла 20 мг/л. Максимальная степень разложения достигала 0.9 при времени обработки 18 мин и напряжении 24 кВ. Энергетическая эффективность составляла $\sim 1 \times 10^{-3}$ молекул на 100 эВ. Это примерно на один порядок величины меньше, чем была достигнута нами. Близкая по порядку величины к нашим результатам энергетическая эффективность ($\sim 8 \times 10^{-2}$ молекул на 100 эВ) была найдена в работе [10] для ДБР в смеси газов $O_2 : Ar = 1 : 9$ (частота 500–900 Гц, замкнутая по раствору система объе-

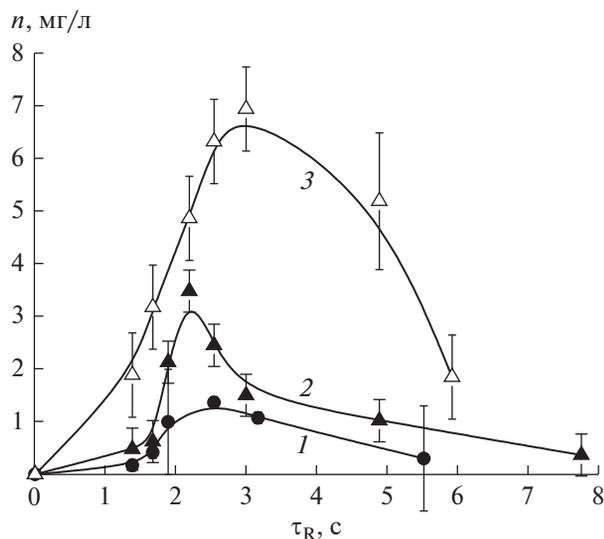


Рис. 2. Концентрации n нитрат ионов функции времени контакта. Мощность 11.6 Вт. Концентрации: 1 – 6.3 мг/л, 2 – 15.7 мг/л, 3 – 31.5 мг/л.

мом 40 мл, концентрация ПЦ 25 мг/л, мощность 0.06 Вт). ПЦ разлагался полностью за времена ~45 мин.

Наличие азота в молекуле ПЦ указывает на возможность образования азотсодержащих соединений в процессе разложения. Действительно, было обнаружено, что в растворе появляются нитрат (NO_3^-) и нитрит (NO_2^-) ионы, а также ионы аммония (NH_4^+). Зависимость концентрации ионов NO_3^- от времени обработки приведена на рис. 2. Кинетические зависимости для ионов NO_2^- подобны (проходящие через максимум), но концентрации примерно в 100 раз меньше. Зависимость концентрации ионов NH_4^+ от времени контакта демонстрирует практически линейный рост. И чем больше исходная концентрация ПЦ, тем концентрация NH_4^+ выше. При исходной концентрации ПЦ 31.5 мг/л, времени контакта 5.5 с и мощности 11.5 Вт содержание азота (в % от исходного) составляет: 0.15 ± 0.05 для NO_2^- , 62 ± 2 для NH_4^+ и 12 ± 2 для NO_3^- , что дает в сумме ~74%. Прохождение концентраций NO_3^- и NO_2^- через максимум говорит о том, что эти продукты являются промежуточными и претерпевают дальнейшие превращения. Несовпадение баланса по азоту может быть связано с тем, что продуктами превращений могут быть оксиды азота, концентрации которых не измерялись. Возможными реакциями могут быть реакции [19–22]: $\text{H} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}$, $\text{OH} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}_2$, $2\text{H}^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- \rightarrow$

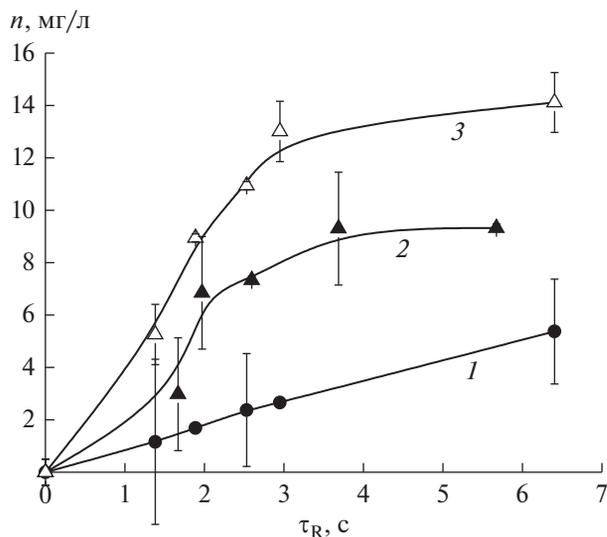
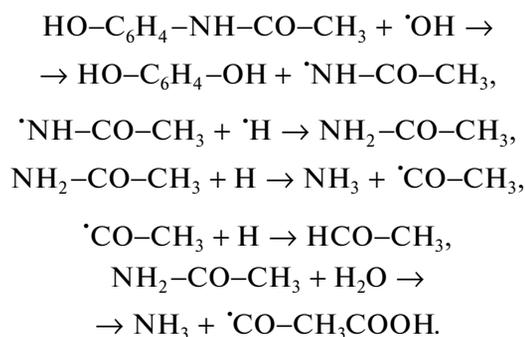


Рис. 3. Концентрации n карбоновых кислот как функции времени контакта. Мощность 11.6 Вт. Концентрации: 1 – 6.3 мг/л, 2 – 15.7 мг/л, 3 – 31.5 мг/л.

$\rightarrow \text{H}_2\text{O}^- + 2\text{NO}_2$, $\text{H} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}_2$. Константы скоростей этих реакций достаточно велики (10^7 – 10^9 моль $\text{l}^{-1} \text{s}^{-1}$) и так, как показано в [23], они играют важную роль в реакциях образования-гибели NO_3^- и NO_2^- в разрядах с жидким катодом. Образование аммиака, как доминирующего азотсодержащего продукта, уксусной кислоты и альдегида может происходить в следующих процессах:



Действительно, образование 1,4-дигидроксибензола ($\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$) наблюдали в работах [18, 24], а ацетамид ($\text{NH}_2\text{-CO-CH}_3$) был зафиксирован в работе [17]. В этих же работах также наблюдали образование карбоновых кислот. В нашем случае образуются не только кислоты, но и альдегиды (рис. 3, 4). В газовой фазе появляются также молекулы CO и CO_2 с максимальной концентрацией ~1.2 мг/л. Данные рис. 3, 4 позволяют грубо оценить баланс по углероду. Такой расчет для мощности 11.6 Вт, концентрации ПЦ 31.5 мг/л и времени контакта 5.5 с дает доли углерода в продуктах по отношению к исходному его содержанию:

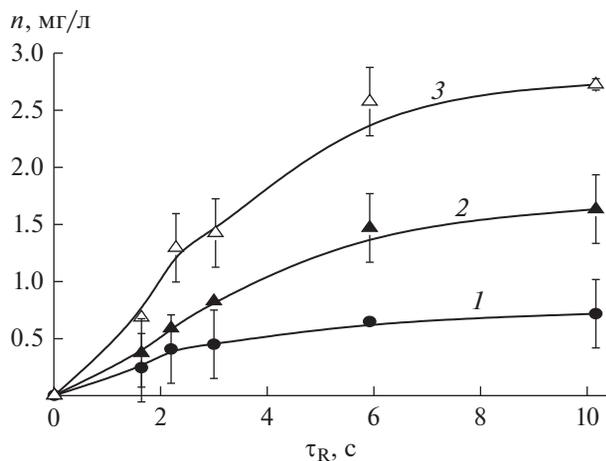


Рис. 4. Концентрации n альдегидов как функции времени контакта. Мощность 11.6 Вт. Концентрации: 1 – 6.3 мг/л, 2 – 15.7 мг/л, 3 – 31.5 мг/л.

кислоты ~ 0.3 , альдегиды ~ 0.06 , CO и CO₂ ~ 0.04 . Эта оценка является оценкой снизу, т.к. калибровки проводились по уксусной кислоте. При наличии в продуктах кислот с большей массой найденное значение 0.3 является заниженным. Так, в работе [10] наряду с уксусной кислотой были также обнаружены кротоновая, малоновая, малеиновая и муконовая кислоты (FIA качественный анализ). Эти кислоты, исходя из их строения, являются продуктами разрушения бензольного кольца. Действительно, в работах [25, 26] показано, что под действием разряда на растворы гидроксипроизводных бензола образуются карбоновые кислоты и альдегиды. По-видимому, в данном случае, указанные кислоты являются продуктами разложения 1,4-дигидроксибензола.

Таким образом, ДБР в кислороде является эффективным инструментом очистки воды от ПЦ. Его применение позволяет достичь высокой степени разложения ПЦ за относительно короткие времена и с хорошей энергетической эффективностью.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ, проект No. FZZW-2023-0010 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение No 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antunes S.C., Freitas R., Figueira E., Gonçalves F., Nunes B. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2013. V. 20. P. 6658.

2. López Zavala M.A., Estrada E.E. // Water. 2016. V. 8. P. 383.

3. Roberts P.H., Thomas K.V. // Sci. Total Environ. 2006. V. 356. P. 143.

4. Blair B.D., Crago J.P., Hedman C.J., Treguer R.J.F., Magruder C., Royer L.S., Klaper R.D. // Sci. Total Environ. 2013. V. 444. P. 515.

5. Yu Y., Wu L., Chang A.C. Sci. // Total Environ. 2013. V. 442. P. 310.

6. Ansari M., Moussavi G., Ehrampoosh M.H., Giannakis S. // J. Water Process Eng. 2023. V. 51. P. 103371.

7. Magureanu M., Bilea F., Bradu C., Hong D. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 417. P. 125481.

8. Grinevich V.I., Kvitkova E.Y., Plastinina N.A., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V. 31. № 4. P. 573.

9. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. Transport phenomena. New York, Wiley. 1960. 895 p.

10. Baloul Y., Aubry O., Rabat H., Colas C., Maunit B., Hong D. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2017. V. 79. № 3. P. 30802.

11. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984, 448 с.

12. ГОСТ Р 55227-2012. Вода. Методы определения содержания формальдегида.

13. Wang Q.H., Li J.Y., Liu Y., Lin L., Ri G.L., Zhu J.P., He L., Zhong L.L. // Talanta. 2017. V. 165. P. 709.

14. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Shulyk V.Ya., Kvitkova E.Yu., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2018. V. 38. № 1. P. 123.

15. Bobkova E.S., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2015. V. 35. № 1. P. 133.

16. Bobkova E.S., Khodor Ya.V., Kornilova O.N., Rybkin V.V. // High Temp. 2014. V. 52. № 4. P. 511.

17. Xiao-Y. P., Xiu-Ch. Q. // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2019. V. 180. P. 610.

18. Zhang G., Sun Y., Zhang C., Yu Z. // J. Hazard. Mater. 2017. V. 323. P. 719.

19. Loegager T., Sehested K. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 39. P. 10047.

20. Goldstein S., Squadrito G.L., Pryor W.A., Czapski G. // Free Radic. Biol. Med. 1996. V. 21. № 7. P. 965.

21. Van Gils C.A.J., Hofmann S., Boekema B.K.H.L., Brandenburg R., Bruggeman P.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46 № 17. P. 175203.

22. Daito S., Tochikubo F., Watanabe T. // Jap. J. Appl. Phys. 2000. 39 № 8R. P. 4914.

23. Shutov D.A., Batova N.A., Smirnova K.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. V. 55. № 34. P. 345206.

24. Slamani S., Abdelmalek F., Ghezzar M.R., Addou A. // J. Photochem. Photobiol. A. 2018. V. 359. P. 1.

25. Bobkova E.S., Krasnov D.S., Sungurova A.V., Rybkin V.V., Choi H.-S. // Korean J. Chem. Eng. 2016. V. 33. № 5. P. 1620.

26. Бобкова Е.С., Краснов Д.С., Сунгурова А.В., Шишукна А.И., Шикова Т.Г. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 2. С. 142.

УДК 533.924:544.72

ВЛИЯНИЕ НЕТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУИ НА ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СЕМЯН ПШЕНИЦЫ

© 2023 г. Б. Б. Балданов^а, *, Ц. В. Ранжуров^а

^а Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670031 Россия

*E-mail: baibat@mail.ru

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Показано изменение поверхностных свойств семян пшеницы при воздействии нетермической плазменной струи атмосферного давления. После плазменной обработки поверхность семян пшеницы становится гидрофильной и характеризуется снижением контактного угла смачивания, повышением поверхностной энергии и увеличением водопоглощения семян.

Ключевые слова: нетермическая плазменная струя, пшеница, смачиваемость, контактный угол, микроструктура поверхности

DOI: 10.31857/S0023119323060025, **EDN:** PESCDP

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия к нетермической неравновесной плазме при атмосферном давлении, более распространенное название “холодная плазма атмосферного давления” (ХПАТ), наблюдается растущий интерес как в научном, так и в практическом аспекте [1–4]. Одним из перспективных направлений применения ХПАТ является сельское хозяйство, в частности, предпосевная обработка семян, которая позволяет значительно ускорить прорастание семян и рост проростков, уменьшить микробное загрязнение семян, улучшить водовпитывание семян [5–9].

Среди различных типов источников нетермической плазмы, особое место занимают источники на основе плазменных струй атмосферного давления (ПСАД), которые находят широкое применение для обработки термочувствительных поверхностей и биологических объектов [10–15]. Важным преимуществом ПСАД является способность инициировать широкий спектр химически активных частиц для активации поверхности материала [16–25].

В [26–28] установлено, что воздействие нетермической неравновесной плазмы на оболочку семян растений приводит к модификации поверхности семян. Микрофотографии, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, показывают, что после воздействия плазмы поверхность семян травится. Аналогичный эффект был обнаружен в [29–31] при плазменной обработке семян пшеницы. В [32] показана “рыхлая” структура поверхности семян после воздей-

ствия радиочастотной плазмы. Изменение поверхностных свойств семян после плазменной обработки позволяет усилить транспорт кислорода и воды через семенную мембрану [32, 26, 31]. Увеличение количества воды в семенах пшеницы, фасоли и чечевицы после воздействия плазмы на семя (по сравнению с контрольными образцами) показано в [31].

Целью данной работы является экспериментальное исследование воздействия нетермической плазменной струи атмосферного давления на смачиваемость поверхности семян пшеницы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Плазменная обработка семян проводилась с использованием источника нетермической плазмы на основе плазменных струй атмосферного давления (рис. 1), конструкция источника детально описана в [33].

Источник нетермической плазменной струи (диаметр плазменной струи составляет 2.5 см, длина струи 1–2 см, расход газа $G < 15 \times 10^{-3}$ кг/с, температура аргонового факела составляет 18–20°C фиксируется на одинаковом расстоянии над поверхностью 9 чашек, диаметр каждой из которых составляет $D = 3.5$ см. В каждой чашке равномерно в один слой размещены по 20 семян. Расстояние между соплом генератора и дном чашек составляет $d = 1.5$ см.

Обработке подвергались семена яровой пшеницы сорта Бурятская остистая, селекции Бурятского НИИСХ. Были подготовлены несколько

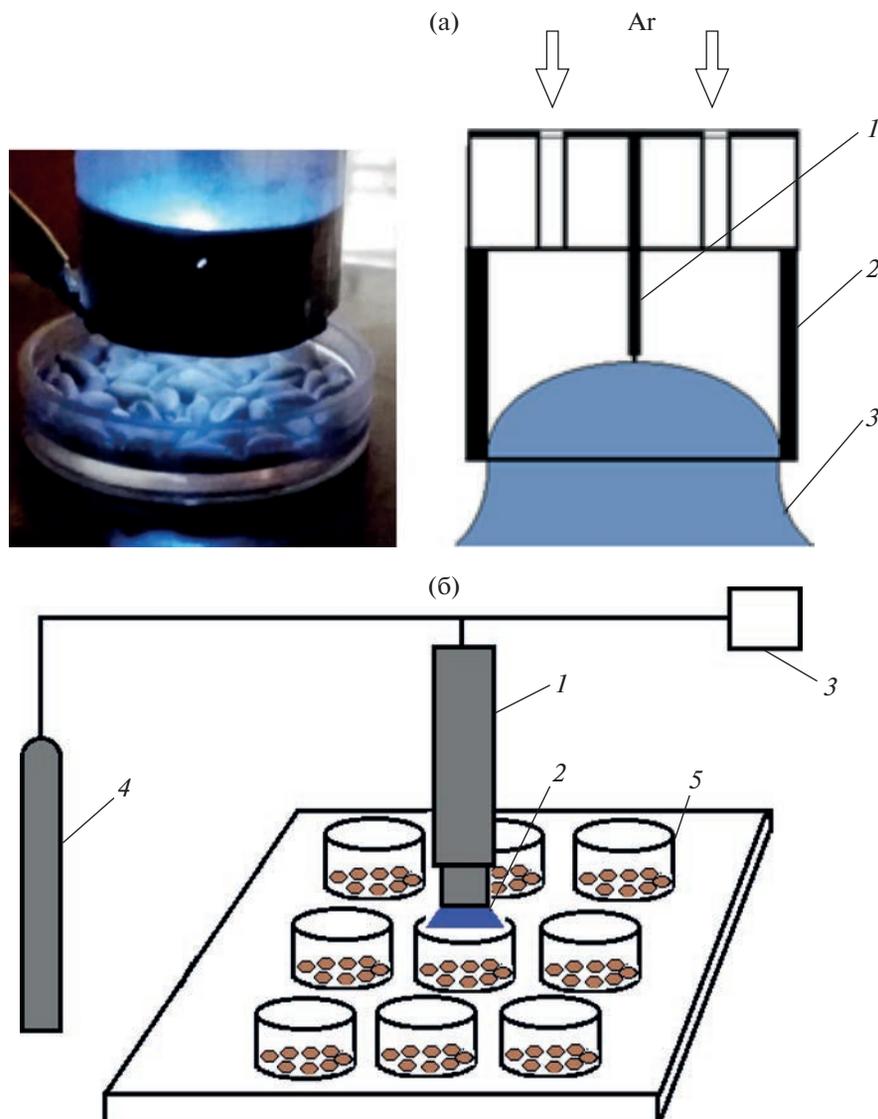


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. (а) Источник нетермической плазмы на основе плазменных струй: 1 – металлическое острие, 2 – цилиндрический анод; (б) схема эксперимента: 1 – источник плазмы, 2 – холодная плазма, 3 – источник питания, 4 – баллон газа (аргон), 5 – чашки с семенами.

партий семян, семена из одной партии были подвергнуты воздействию плазмы, в то время как семена из другой партии использовались как контроль.

Для исследования водопоглощения семян, семена замачивались в воде в чашках Петри. Для каждого измерения 30 семян делились на три части по 10 семян в каждой. Семена вынимались и взвешивались через каждые 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 4, 6 ч. Масса поглощенной воды рассчитывалась как разница между увлажненными семенами и сухими.

Изменение свойств поверхности характеризовали значениями краевых углов смачивания θ , которые определяли по методу лежащей капли с помощью микроскопа по воде (бидистилляту). Величины углов смачивания определялись с по-

мощью программного пакета DropSnake – LB-ADSA [34]. Топография поверхности полимерных пленок исследовалась с помощью электронного микроскопа SEM TM-1000 с системой микроанализа Hitachi TM1000. Поверхностная энергия рассчитывалась с использованием уравнения Неймана [35]. Топография поверхности семян исследовалась с помощью электронного микроскопа SEM TM-1000 с системой микроанализа Hitachi TM-1000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена зависимость контактного угла θ от времени обработки t и мощности разряда.

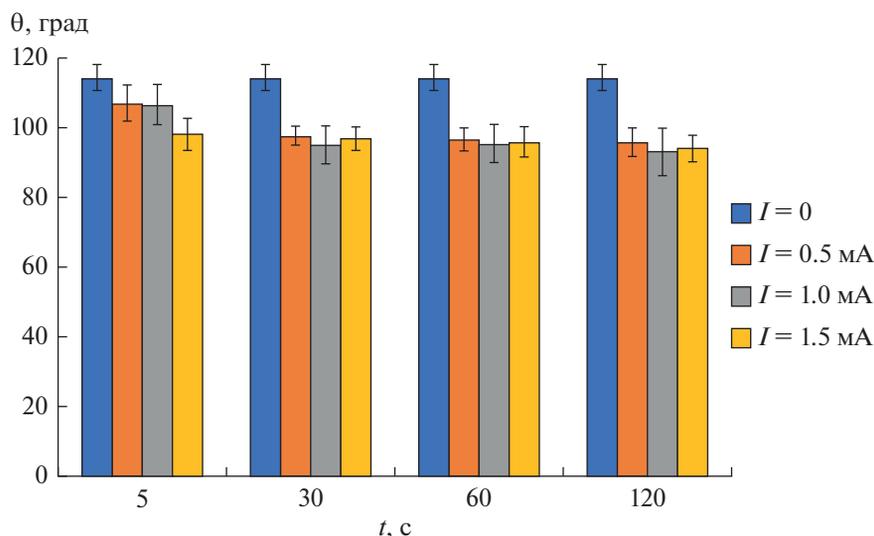


Рис. 2. Зависимость контактного угла θ от времени обработки t при различной мощности разряда.

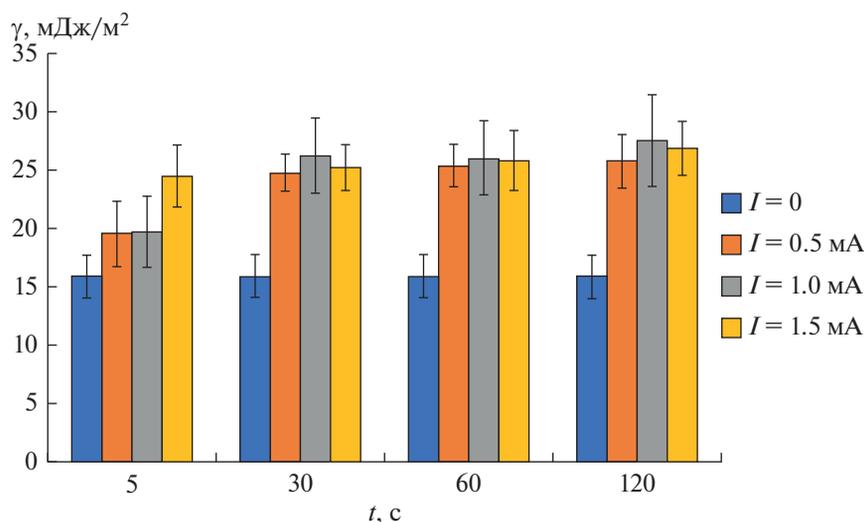


Рис. 3. Влияние плазменной обработки на свободную поверхностную энергию γ семян пшеницы.

Как видно, воздействие нетермической плазменной струи на поверхность семян пшеницы приводит к снижению контактного угла с $\theta = 114^\circ$ (контроль) до $\theta = 93.8^\circ$ после 120 с обработки. Необходимо отметить, что при увеличении мощности разряда наблюдается резкое снижение контактного угла θ при кратковременном ($t = 5$ с) воздействии плазменных струй на семена (рис. 2) и остается практически на одном уровне при увеличении времени обработки.

После плазменной обработки семян поверхностная энергия существенно увеличивается с $\gamma = 15.89$ мДж/м² (контроль) до $\gamma = 26.93$ мДж/м² (рис. 3), что связано с увеличением гидрофильно-

сти поверхности, а также с ростом эффективной площади контакта.

На рис. 4 представлены изображения поверхности семян пшеницы до (рис. 4а) и после плазменной обработки (рис. 4б).

Поверхность семян пшеницы в контрольной группе (рис. 4а) представляет собой достаточно ровную и гладкую поверхность. Воздействие нетермической плазменной струи на поверхность семян приводит к формированию на поверхности семян регулярной мелкоячеистой сетчатой структуры, с различным размером ячеек с довольно резко очерченными границами [36, 37]. В [38] показано, что скорость прорастания и рост растений после плазменной обработки связаны с воз-

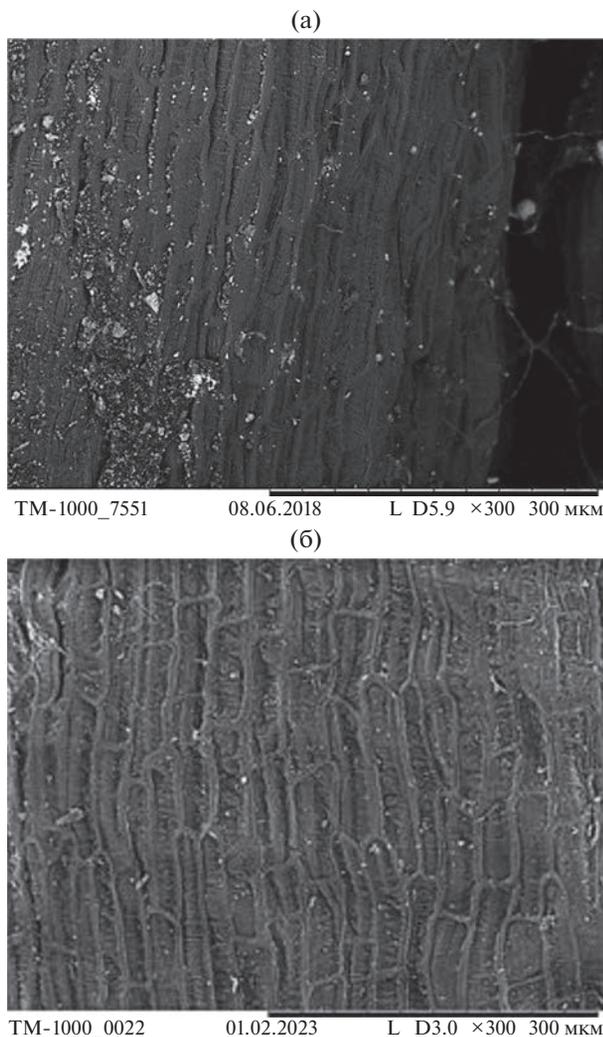


Рис. 4. Микрофотография поверхности семени пшеницы. Увеличение ($\times 300$). (а) Контроль (необработанная поверхность); (б) после плазменной обработки. Ток разряда $I = 1$ мА; время экспозиции $t = 5$ с. Масштаб 300 мкм.

действием плазмы на структуру тканей, которое приводит к улучшению транспорта основных веществ через каналы, индуцированные на клеточных мембранах.

Снижение контактного угла θ коррелирует с увеличением скорости поглощения воды (рис. 5).

В [36] показано, что изменения на поверхности семян, вызванные влиянием нетермической плазмы, связаны с эрозией оболочки семян. Воздействие нетермической плазмы приводит к появлению трещин на поверхности зерен пшеницы, что значительно улучшает поглощение воды, и как следствие, способствует ускорению прорастания [39, 40]. Аналогичный эффект травления поверхности семян, приводящий к улучшению водопоглощающей способности представлен в [41].

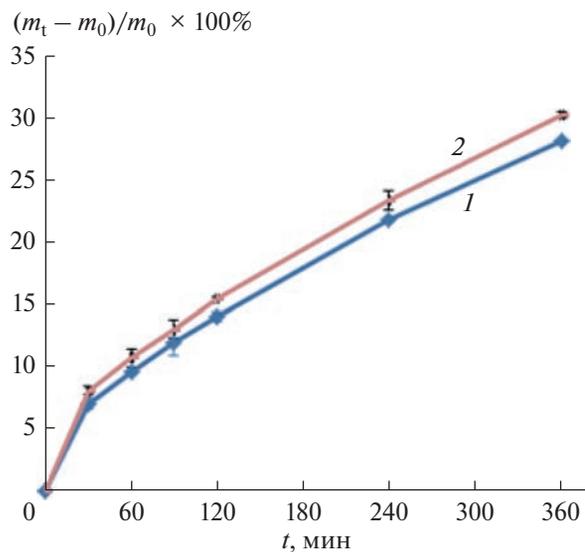


Рис. 5. Зависимость поглощения воды в контрольной группе семян (1) и в семенах пшеницы после плазменной обработки (2). 1 – контроль; 2 – семена после плазменной обработки: $I = 1.5$ мА, $t = 60$ с.

ВЫВОДЫ

При воздействии нетермической плазменной струи атмосферного давления на семена пшеницы наблюдается модификация поверхностных свойств семян, проявляющаяся формированием на поверхности семян регулярной мелкоячеистой сетчатой структуры, с различным размером ячеек с довольно резко очерченными границами. После плазменной обработки поверхность семян становится гидрофильной и характеризуется существенным снижением контактного угла смачивания θ , при этом значительно возрастает поверхностная энергия γ и увеличивается поглощение воды семенами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tendero C., Tixier C., Tristant P., et al.* // Spectrochim. Acta B. 2006. V. 61. P. 2.
2. *Nehra V., Kumar A., Dwivedi H.K.* // Int. J. Eng. 2008. V. 2. P. 53.
3. *Schutze A., Jeong J.Y., Babayan S.E., et al.* // IEEE Trans. Plasma Sci. 1998. V. 26. P. 1685.
4. *Lu X., Laroussi M., Puech V.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2012. V. 21. P. 1.
5. *Jiang J., He X., Li L., et al.* // Plasma Sci. Technol. 2014. V. 16. P. 54.
6. *Zhao C., Piao S., Huang Y., et al.* // Nat. Commun. 2016. V. 7. P. 13530.
7. *Zahoranová A., Henselová M., Hudecová D., et al.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2016. V. 36. P. 397.
8. *Dobrin D., Magureanu M., Mandache N.B., et al.* // Innovative Food Science and Emerging Technologies. 2015. V. 29. P. 255.

9. *Bormashenko E., Shapira Y., Grynyov R., et al.* // *J. Exp. Bot.* 2015. V. 66. P. 4013.
10. *Moisan M., Barbeau J., Moreau S., et al.* // *Int. J. Pharm.* 2001. V. 226. P. 1.
11. *Liu H.X., Chen J.R., Yang L.Q., et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. P. 1815.
12. *Zhang X., Huang J., Liu X. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105(6). P. 063302.
13. *Deng X.T., Shi J.J., Chen H.L., et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90(1). P. 013903.
14. *Ji Y.Y., Hong Y.C., Lee S.H., et al.* // *Surf. Coat. Technol.* 2008. V. 202 (22–23). P. 5663.
15. *Shashurin A., Keidar M., Bronnikov S., et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93(18) P. 181501.
16. *Hong Y.C., Uhm H.S.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89(22). P. 221504.
17. *Kolb J.F., Mohamed A.A.H., Price R.O., et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 1.
18. *Lu X.P., Jiang Z.H., Xiong Q., et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 081502.
19. *Hong Y.C., Uhm H.S.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 221504.
20. *Zhang X., Li M., Zhou R., et al.* // *Applied Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 021502.
21. *Hong Y.C., Uhm H.S., Yi W.J.* // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 051504.
22. *Nie Q.Y., Ren C.S., Wang D.Z., et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 011503.
23. *Hong Y.C., Cho S.C., Kim J.H., et al.* // *Phys. Plasmas.* 2007. V. 14. P. 074502.
24. *Hong Y.C., Cho S.C., Uhm H.S.* // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 141501.
25. *Lotfy K* // *J. Mod. Phys.* 2017. V. 8. P. 1901.
26. *Bormashenko E., Grynyov R., Bormashenko Y., et al.* // *Scientific Reports.* 2012. V. 2. P. 741.
27. *Henselova M., Slovakova L., Martinka M., et al.* // *Biologia.* 2012. V. 67. P. 490.
28. *Randeniya L.K., de Groot G.J.J.B.* // *Plasma Processes and Polymers.* 2015. V. 12. P. 608.
29. *Kitazaki S., Koga K., Shiratani M., et al.* // *Japanese Journal of Applied Physics.* 2012. V. 51. 01AE01.
30. *Baldanov B.B., Ranzhurov Ts.V., Sordonova M.N., et al.* // *Plasma Physics Reports.* 2020. V. 46. P. 110.
31. *Filatova I., Azharonok V., Shik A., et al.* // *Plasma for Bio-Decontamination, Medicine and Food Security. NATO Science for Peace and Security, Ser. A: Chemistry and Biology.* 2012. P. 469.
32. *Dhaval M., Lee S.Y., Park S.U.* // *Vacuum.* 2006. V. 80. P. 499.
33. *Семенов А.П., Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В.* // *Приборы и техника эксперимента.* 2019. № 3. С. 130.
34. *Stalder A.F., Melchior T., Müller M., et al.* // *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2010. V. 364. № 1. P. 72.
35. *Deshmukh R.R., Shetty A.R.* // *Journal of Applied Polymer Science.* 2008. V. 107. P. 3707.
36. *Šerá B., Špatenka P., Šerý M., et al.* // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2010. V. 38. P. 2963.
37. *Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В.* // *Химия высоких энергий.* 2022. Т. 56. № 4. С. 310.
38. *Zahoranova A., Henselova M., Hudcova D., et al.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V. 36. P. 397.
39. *Adebe A.T., Modi A.T.* // *Res. J. Seed Sci.* 2009. V. 2. P. 23.
40. *Lee K.H., Kim H.-J., Woo K.S., et al.* // *LWT – Food Sci. Technol.* 2016. V. 73. P. 442.
41. *Ulbin-Figlewicz N., Brychcy E., Jarmoluk A.* // *J. Food Sci. Technol.* 2015. V. 52. P. 1228.

УДК 546.05

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК GaS НА РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ПОДЛОЖЕК

© 2023 г. М. А. Кудряшов^{a, b}, Л. А. Мочалов^{a, b}, И. О. Прохоров^{a, b}, М. А. Вшивцев^{a, *},
Ю. П. Кудряшова^b, В. М. Малышев^a, Е. А. Слаповская^b

^a Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
ул. Минина, 24, Нижний Новгород, 603950 Россия

^b Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*E-mail: mvshivtcev@mail.ru

Поступила в редакцию 03.05.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Моносulfид галлия (GaS), как представитель монокристаллических слоистых материалов III группы, является полупроводником с широкой запрещенной зоной. Он считается идеальным материалом для детекторов света в синем и ближнем ультрафиолетовом диапазонах спектра. В этой работе впервые применен метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) для получения тонких пленок GaS на различных подложках, где в качестве исходных веществ выступали высокочистые галлий и сера. Для инициирования взаимодействия между исходными материалами использовался неравновесный плазменный ВЧ-разряд (40.68 МГц) при давлении 0.1 Торр. Исследовано влияние природы подложки на стехиометрию, структуру и морфологию поверхности пленок GaS. Плазмохимический процесс изучался методом оптической эмиссионной спектроскопии.

Ключевые слова: тонкие пленки, моносulfид галлия, PECVD

DOI: 10.31857/S0023119323060098, **EDN:** RULDFW

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большой интерес вызывают двумерные полупроводники из-за их уникальных физических свойств и многообещающих применений в будущем. Такие материалы привлекли значительное внимание исследователей благодаря возможности использовать их в оптоэлектронике, сенсорах, наноэлектронике, и т.д. [1]. Большинство изученных 2D-полупроводников обладают малой шириной запрещенной зоны, в то время как для 2D-светодиодов (LED) с излучением синего или УФ-излучения необходимы материалы с большей шириной запрещенной зоны. Входящий в состав слоистых халькогенидов моносulfид галлия является широкозонным полупроводником, который является многообещающим кандидатом для изготовления оптоэлектронных устройств, работающих в синей области спектра [2], а также для нелинейно-оптических [3] и фотоэлектрических приложений [4]. Кроме того, GaS представляет интерес как материал для пассивации поверхности GaAs [5]. Наиболее стабильной формой при нормальных условиях является гексагональный β -GaS ($a = b = 3.585 \text{ \AA}$, $c = 15.50 \text{ \AA}$), который представляет собой диамагнитный полупроводник

[6]. GaS кристаллизуется по типу стопки слоев, где каждый монослой состоит из двух плотноупакованных подслоев галлия и двух плотноупакованных подслоев серы в последовательности стопки S–Ga–Ga–S вдоль оси c . Внутри слоя существуют сильно ковалентные химические связи галлий–сера, а между соседними слоями имеются слабые силы Ван-дер-Ваальса.

Показано, что объемный GaS имеет непрямую ширину запрещенной зоны 2.59 эВ и прямую ширину запрещенной зоны 3.05 эВ [7]. Из-за эффектов квантового ограничения запрещенная зона увеличивается с уменьшением толщины [8]. Также GaS, обогащенный галлием, относится к полупроводникам n -типа, а GaS, обогащенный серой, – к полупроводникам p -типа [9]. Зарегистрированные значения холловской подвижности составляют около 16 и 12 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ для GaS n - и p -типа соответственно [10].

Тонкие пленки sulfида галлия были получены несколькими методами, включая химическое осаждение из газовой фазы [11], осаждение с модулированным потоком [12], микроволновый тлеющий разряд [13], молекулярно-лучевую эпитаксию [14] и др. Известно, что условия/методы

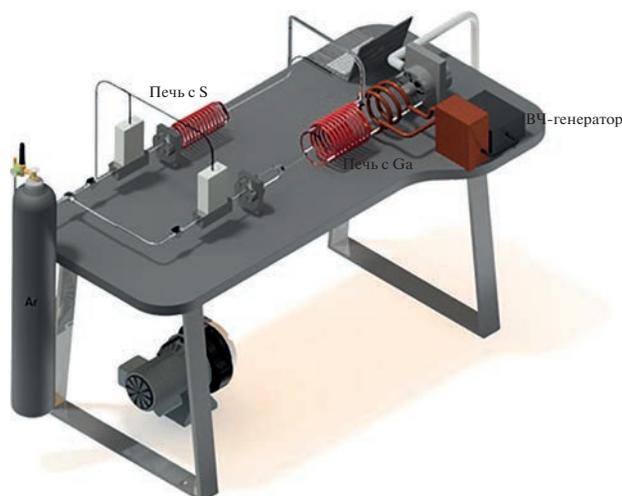


Рис. 1. Схема плазмохимической установки для синтеза тонких пленок Ga–S.

осаждения могут влиять на структурные, оптические и электрические свойства тонких пленок. Например, на кристалличность пленок может сильно влиять природа подложки. В этой работе исследовано влияние типа подложки на пленки сульфида галлия, полученные плазмохимическим осаждением из газовой фазы, где в качестве прекурсоров использовались элементарные галлий и сера. Такой метод позволяет получать пленки при более низкой температуре, что имеет значение для чувствительных к температуре применений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принципиальная схема плазмохимической установки с трубчатым реактором приведена на рис. 1. Подобная схема была ранее представлена в работах [15].

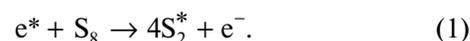
Галлий с чистотой 99.9999% и элементарную серу с чистотой 99.9999% загружали в специальные загрузочные емкости, изготовленные из высокочистого кварца и снабженные внешними резистивными нагревательными элементами и термопарами для контроля температуры. Температура источника галлия составляла 850°C, температура источника серы 120°C. Плазменный разряд возбуждался 4-витковым внешним ВЧ-индуктором, мощность плазмы составляла 50 Вт. Общее давление в системе во время экспериментов поддерживалось постоянным 0.1 Торр. Твердые продукты реакции осаждались на нагреваемую подложку. Пленки осаждали на такие подложки, как сапфир (0001), кремний (100) и покровное стекло размерами 10 × 10 мм². Температура подложек поддерживалась на уровне 250°C. Средняя скорость роста, вычисленная из измеренных толщин пленок с помощью микроинтерферометра Линника

МИИ-4М, составила около 25 нм/ч. Осаждение осуществляли в течение 2 ч.

Состав полученных пленок был изучен с помощью энергодисперсионной приставки X-MaxN 20 (Oxford Instruments) сканирующего электронного микроскопа JSM IT-300LV (JEOL). Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра Bruker D8 Discover при углах 2θ от 10° до 60° с шагом 0.1°. Морфологическое состояние поверхности пленок сульфида галлия изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в контактном режиме.

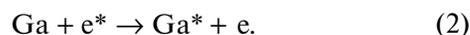
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптические эмиссионные спектры плазменного разряда смесей Ar–S, Ar–Ga и Ar–Ga–S при мощности генератора 50 Вт представлены на рис. 2. В условиях плазменного разряда сера демонстрирует высокую реакционную способность благодаря большому сечению захвата и сродству к электрону ($\epsilon = -2.07$ eV). Это отражается в эмиссионном спектре плазмы появлением широких максимумов молекулярных фрагментов серы (S₂–S₈) в области 270–370 нм (кривая 1). Взаимодействие высокоэнергетичных электронов в разряде плазмы с молекулами серы S₈ сопровождается образованием димерных фрагментов S₂ в возбужденном состоянии согласно следующему суммарному процессу:



В спектре плазмы на фоне широких максимумов в области 270–450 нм, наблюдаются эмиссионные полосы возбужденных фрагментов S₂ при 282.9, 290, 293, 336.9, 394, 419.3, 447.8 нм. Эмиссионные линии атомарных фрагментов серы в спектре плазмы не обнаружены.

В спектре плазмы смеси Ar–Ga (кривая 2) возбужденные атомы галлия Ga(I) представлены интенсивными эмиссионными линиями при 287.4, 294.4, 403.3, 417.2 нм [16]:



В случае смеси Ar–Ga–S (кривая 3) наблюдается уменьшение интенсивности линий галлия и серы в виду взаимодействия их активных частиц в плазме. Можно предположить протекание следующих химических реакций в разряде плазмы:



Таким образом, исходя из анализа эмиссионных спектров, в процессе плазмохимического осаждения следует ожидать формирование на подложке моносульфида галлия.

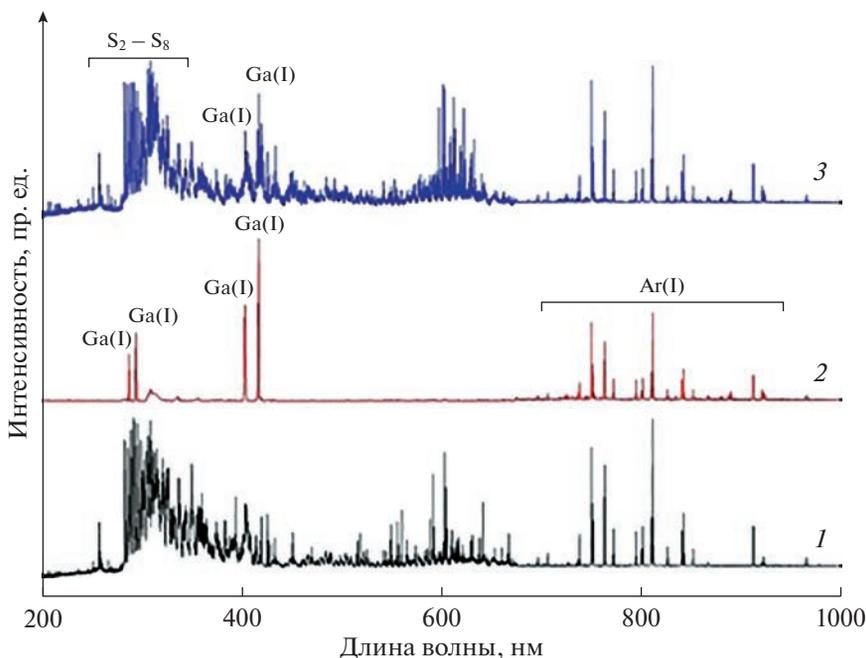


Рис. 2. Эмиссионные спектры смесей Ar–S (1), Ar–Ga (2) и Ar–Ga–S (3).

Зависимость состава пленок от типа подложки представлена в табл. 1. Погрешность измерения составила ± 1 ат. %. Как видно из таблицы, наиболее близкий состав к стехиометрии GaS получается на сапфировой подложке. При этом на покровном стекле наблюдается наибольшее отклонение, а именно, заметное превышение содержания серы по сравнению с галлием. В этом случае состав был ближе к стехиометрии Ga_2S_3 .

Пленки, осажденные на покровное стекло, кремний и сапфир, имели различную структуру (рис. 3). В случае покровного стекла пленки имели рентгеноаморфную природу. Когда осаждение осуществлялось на кремниевую подложку, помимо аморфной фазы наблюдалась кристаллическая фаза β -GaS [PDF № 30-0576], демонстрируя на дифрактограммах рефлексы при 11.3° , 28.9° и 50.9° .

Отметим, что и γ - Ga_2S_3 , и β -GaS дают рефлексы вблизи $2\theta = 29^\circ$, что создает определенную сложность в различии этих фаз, особенно когда кристаллизация плохая. В этих условиях рефлексы при $2\theta = 11.4^\circ$ и 50.9° служат для обеспечения точного определения гексагональной фазы моносульфида галлия. Наличие рефлексов разных направлений

говорит о поликристалличности пленок. Дифракционные пики β -GaS (002) и (004) наблюдались при осаждении пленки на сапфировую подложку. Рефлексы для GaS достаточно широкие, что указывает на то, что пленки являются дефектными и поликристаллическими с малыми размерами доменов. Тем не менее, пленки сильно текстурированы. Для пленки присутствуют только дифракционные пики (002) и (004), что указывает на предпочтительную ориентацию оси c .

На рис. 4 представлены АСМ-снимки пленок Ga–S, полученных на различных подложках при мощности плазмы 50 Вт и температуре подложек $250^\circ C$. В случае сапфира наблюдается гладкая поверхность без каких-либо явных фрагментов с шероховатостью около 0.44 нм. Пленки, осажденные на кремний, имеют более высокую шероховатость поверхности (0.63 нм), на которой отчетливо видны сферические островки размером 60 нм. На покровном стекле формируются пленки с наиболее развитой поверхностью. Здесь можно выделить сферические зерна размером 200 нм, а шероховатость составляет уже приблизительно 10 нм.

ВЫВОДЫ

Показана возможность осаждения тонких пленок моносульфида галлия (GaS) на такие типы подложки, как сапфир, кремний и покровное стекло, в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы. Природа подложки определяла состав и свойства пленок. Наиболее близкий состав пленки к моносульфиду галлия был реализо-

Таблица 1. Состав пленок Ga–S от типа подложки

Тип подложки	Состав, ат. %
Покровное стекло	$Ga_{43}S_{57}$
Si (100)	$Ga_{47}S_{53}$
Al_2O_3 (0001)	$Ga_{48}S_{52}$

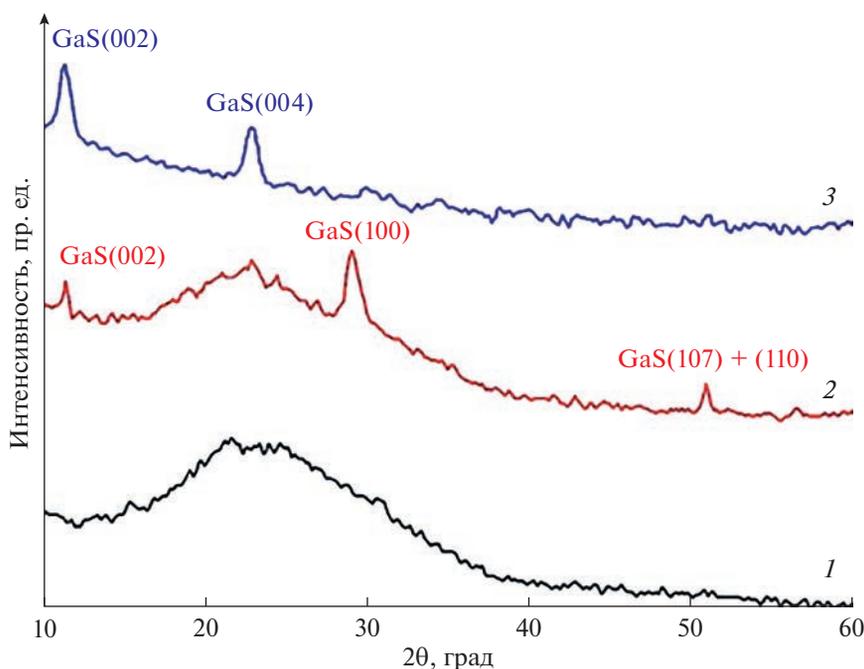


Рис. 3. Дифрактограммы пленок сульфида галлия, осажденных на покровное стекло (1), кремний (2) и сапфир (3), при мощности плазмы 50 Вт и температуре подложек 250°C.

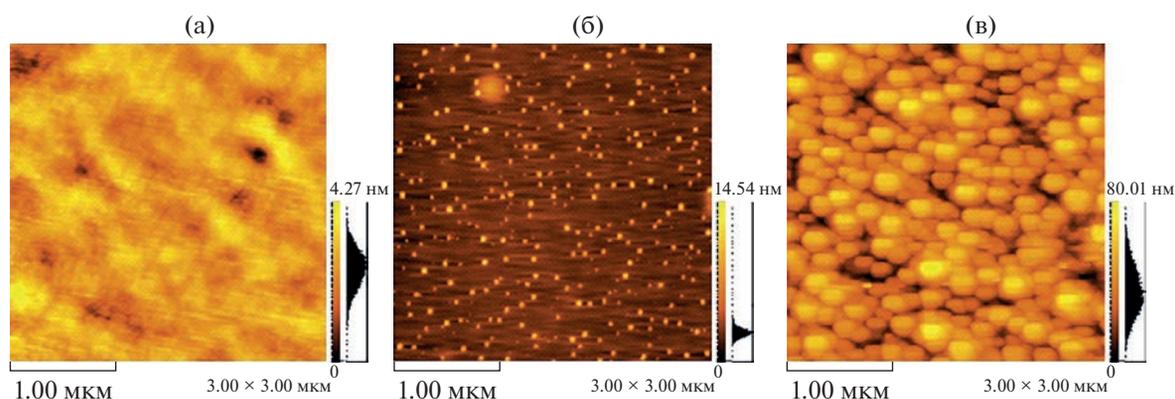


Рис. 4. АСМ-изображения пленок сульфида галлия, осажденных на сапфир (а), кремний (б) и покровное стекло (в).

ван на сапфире. Напротив, на стекле формировались аморфные пленки, близкие к стехиометрии Ga_2S_3 . Когда осаждение осуществлялось на кремниевую подложку, помимо аморфной фазы наблюдалась кристаллическая фаза β -GaS. Дифракционные пики β -GaS (002) и (004) наблюдались при осаждении пленки на сапфировую подложку, что указывает на предпочтительную ориентацию оси c . В случае сапфира пленки имеют гладкую поверхность без каких-либо явных фрагментов с шероховатостью около 0.44 нм. Шероховатость слегка увеличивалась в случае использования кремниевой до 0.63 нм. На покровном стекле формиру-

ются пленки с наиболее развитой поверхностью с шероховатостью приблизительно 10 нм.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-19-20081, <https://rscf.ru/project/22-19-20081/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Q.H., Kalantar-Zadeh K., Kis A., Coleman J.N., Strano M.S. // Nat. Nanotechnol. 2012. V. 7. № 11. P. 699.

2. Jung C.S., Shojaei F., Park K., Oh J. Y., Im H.S., Jang D.M., Kang H.S. // ACS Nano. 2015. V. 9. № 10. P. 9585.
3. Haishuang L., Yu C., Kexin Y., Yawei K., Zhongguo L., Yushen L. // Front. Mater. 2021. V. 8. P. 478.
4. Cuculescu E., Evtodiev I., Caraman M., Rusu M. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2006. V. 8. № 3. P. 1077.
5. Okamoto N., Tanaka H. // Mater. Sci. Semicond. Process. 1999. V. 2. P. 13.
6. Jastrzebski C., Olkowska K., Jastrzebski D.J., Wierzbicki M., Gebicki W., Podsiadlo S. // J. Phys. Condens. Matter. 2018. V. 31. P. 075303.
7. Hu P., Wang L., Yoon M., Zhang J., Feng W., Wang X., Xiao K. // Nano Lett. 2013. V. 13. № 4. P. 1649.
8. Gutiérrez Y., Juan D., Dicorato S., Santos G., Duwe M., Thiesen P.H., Giangregorio M.M., Palumbo F., Hingerl K., Cobet C., García-Fernández P., Junquera J., Moreno F., Losurdo M. // Opt. Express. 2022. V. 30. № 15. P. 27609.
9. Lieth R.M.A., Van Der Maesen F. // Phys. status solidi A. 1972. V. 10. № 1. P. 73.
10. Kipperman A.H.M., Vermij C.J. // Nuovo cimento B. 1969. V. 63. P. 29.
11. Wang X., Sheng Y., Chang R.J., Lee J.K., Zhou Y., Li S., Warner J.H. // ACS Omega. 2018. V. 3. № 7. P. 7897.
12. Sanz C., Guillén C., Gutiérrez M.T. // J. Phys. D. 2009. V. 42. P. 085108.
13. Chen X., Hou X., Cao X., Ding X., Chen L., Zhao G., Wang X. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 173. № 1. P. 51.
14. Okamoto N., Tanaka H., Hara N. // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. № 2. P. 104.
15. Mochalov L., Logunov A., Prokhorov I., Vshivtsev M., Kudryashov M., Kudryashova Y., Malyshev V., Spivak Y., Greshnyakov E., Knyazev A., Fukina D., Yunin P., Moshnikov V. // Opt. Quantum Electron. 2022. V. 54. P. 646.
16. Shirai T., Reader J., Kramida A.E., Sugar J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2007. V. 36. № 2. P. 509.

УДК 537.528+541.15

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ИБУПРОФЕНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА В ВОЗДУХЕ

© 2023 г. А. А. Игнатъев^а, П. А. Иванова^а, А. Н. Иванов^а, А. А. Гущин^а,
Д. А. Шутов^а, В. В. Рыбкин^а, *

^а Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия

*E-mail: rybkin@isuct.ru

Поступила в редакцию 25.05.2023 г.

После доработки 12.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Исследована кинетика разложения ибупрофена в его водном растворе под действием на него разряда постоянного тока атмосферного давления в окружающем воздухе. Обрабатываемый раствор служил как катодом, так и анодом разрядной системы. Определены скорости разложения, эффективные константы скоростей разложения. На основе этих данных рассчитаны энергетические выходы и степени разложения при различных мощностях разряда (токах разряда). Разряды в жидком катоде и аноде мало отличаются по энергетическим выходам разложения. Но скорости и константы скоростей разложения в жидком катоде выше, чем в жидком аноде. Поэтому полное разложение ибупрофена в жидком катоде достигается за более короткие времена действия разряда. Приводится сравнение эффективностей разложения при действии на раствор тлеющего, диэлектрического барьерного и коронного импульсного разрядов.

Ключевые слова: разряд, ибупрофен, водный раствор, разложение, кинетика

DOI: 10.31857/S0023119323060050, **EDN:** QIRQRL

ВВЕДЕНИЕ

Нестероидные противовоспалительные лекарства (НПВЛ) являются наиболее потребляемыми препаратами во всем мире [1]. Сточные воды с НПВЛ образуются в результате их производства, утилизации неиспользованных лекарств, и медицинского применения людьми и животными [2]. В частности, 2-[3-(метилпропил)фенил]пропановая кислота, известная как ибупрофен (ИБ), считается одним из наиболее часто используемых НПВЛ. В некоторых странах, таких как Финляндия, Испания и Швеция, ИБ является самым популярным препаратом для обезболивания [3]. Его мировое производство в год превышает 15000 т [4]. ИБ является стойким загрязнителем, поскольку он не может быть полностью устранен при очистке сточных вод, так как ИБ ингибирует биологическую деградацию. Таким образом, имеется проблема удаления ИБ из сточных вод перед их сбросом.

Использование неравновесной плазмы газовых разрядов в контакте с раствором является одним из самых эффективных методов, позволяющих разрушить любые органические загрязнения [5, 6]. Целью данной работы являлось определение эффективности применения тлеющего раз-

ряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе (степень разложения, энергетические затраты, кинетика процессов) для разложения ИБ в его водных растворах. Работ по использованию такого типа разрядов нам неизвестно. Но имеются исследования по разложению ИБ в других типах разрядов. Результаты этих работ и их сравнение с нашими данными будут рассмотрены далее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовалась установка, состоящая из двух одинаковых цилиндрических сообщающихся сосудов, разделенных целлофановой мембраной. Объем каждого сосуда составлял 100 мл. Над центром каждого сосуда располагались два титановых электрода на расстоянии 5 мм от поверхности раствора. То есть в системе горело два разряда. Для одного поверхность раствора служила жидким катодом, для другого — жидким анодом. Ток разряда варьировался от 20 до 80 мА. Более подробно схема установки описана в [7]. Для определения энергетической эффективности, при заданном токе разряда измерялись падение напряжения на промежутке электрод–поверхность

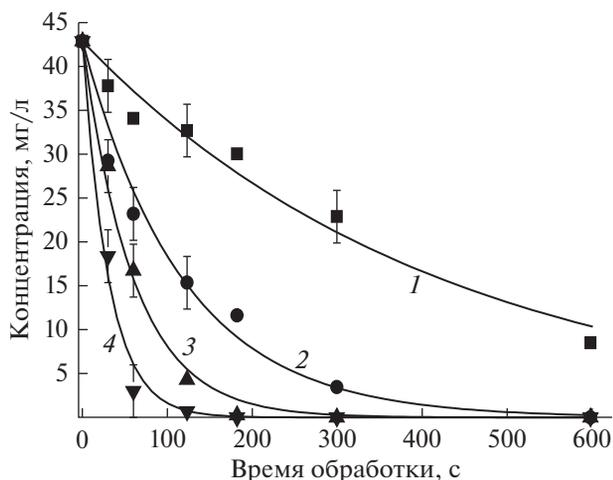


Рис. 1. Кинетика разложения ибупрофена при разных токах разряда. Начальная концентрация 42.8 мг/л. Жидкий анод. 1–4 – токи разряда 20, 40, 60 и 80 мА соответственно. Точки – эксперимент. Линии – расчет по уравнению (1).

раствора для жидкого катода и жидкого анода. И из этих данных рассчитывалась мощность (P), вложенная в разряд.

Объектом исследования служили водные растворы ибупрофена ((RS)-2-(4-(2-метилпропил)фенил), пропановая кислота, $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—Ph—CH}(\text{CH}_3)\text{—COOH}$), производства “Биосинтез”, Россия с концентрацией 42.8 мг/л (0.208 ммоль/л).

Концентрация ибупрофена (ИБ) определялась спектрофотометрически (спектрофотометр СФ-56, Россия) по поглощению водного раствора на длине волны 221 нм (максимум полосы поглощения) либо по поглощению раствора ИБ на длине волны 231 нм в дихлорметане, с помощью которого ИБ экстрагировали из водного раствора [8]. Результаты, полученные обоими методами, не отличались в пределах погрешности эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оказалось, что кинетика разложения ИБ хорошо описывается уравнением псевдо-первого кинетического порядка (1) (коэффициент детерминации $R^2 > 0.95$, рис. 1, 2) как для жидкого катода, так и анода

$$n = n_{\text{in}} \exp(-K_D t), \quad (1)$$

где K_D – эффективная константа скорости разложения.

Определенные по этим данным эффективные константы скоростей приведены в табл. 1. В таблице также приведены рассчитанные скорости разложения (W) и энергетические эффективности (ϕ – количество разложившихся молекул на

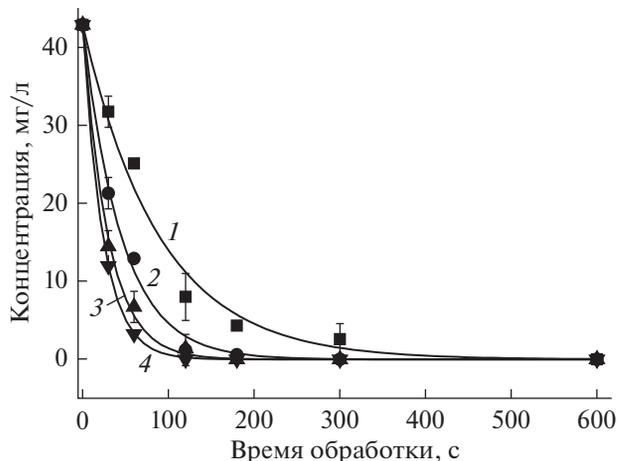


Рис. 2. Кинетика разложения ибупрофена при разных токах разряда. Начальная концентрация 42.8 мг/л. Жидкий катод. 1–4 – токи разряда 20, 40, 60 и 80 мА соответственно. Точки – эксперимент. Линии – расчет по уравнению (1).

100 эВ вложенной энергии). Поскольку величины W и ϕ меняются во времени, то скорость рассчитывалась для времени обработки $t \rightarrow 0$, а значение ϕ относится ко времени $t = (K_D)^{-1}$, как это было рекомендовано в работе [9]. Энергетическая эффективность рассчитывалась по соотношению

$$\phi = \frac{([n_0] - [n(K_D^{-1})]) Ve K_D N_{AV}}{PM \times 10}, \quad (2)$$

где $V = 0.1$ – объем ячейки, л; $[n]$ – концентрация, мг/л; $e = 1.6 \times 10^{-19}$ – заряд электрона, Кл; $N_{AV} = 6.02 \times 10^{23}$ – число Авогадро, моль $^{-1}$; P – мощность, вкладываемая в разряд, Вт; $M = 206$ – молярная масса ИБ, г/моль.

На рис. 3, 4 приведены степени разложения ИБ, рассчитанные как

$$\alpha(t) = \frac{n_0 - n(t)}{n_0}. \quad (3)$$

Измерения мощностей, вложенных в разряд, показали, что они практически линейно зависят от тока разряда. При изменении тока от 20 до 80 мА мощность для разряда с жидким анодом увеличилась от 18 до 59 Вт, а для разряда с жидким катодом – от 32 до 142 Вт. Более высокие мощности для жидкого катода связаны с тем, что при примерно одинаковом падении напряжения на положительном столбе разряда величина катодного падения потенциала в разряде с жидким катодом существенно выше, чем для разряда с жидким анодом.

Рост тока разряда приводит к увеличению эффективных констант скоростей, начальных скоростей и степеней разложения. В конечном итоге достигается полное разложение ИБ. Для жидкого катода энергетические эффективности практиче-

Таблица 1. Константы скоростей (K_D), скорости разложения (W) и энергетические эффективности (ϕ , молекул на 100 эВ)

Концентрация 42.8 мг/л						
Ток, мА	Жидкий катод			Жидкий анод		
	K_D, c^{-1}	$W, мг/(с л)$	ϕ	K_D, s^{-1}	$W, мг/(с л)$	ϕ
20	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	0.47	4.4×10^{-2}	$(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	0.1	1.7×10^{-2}
40	$(2.2 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	0.94	3.9×10^{-2}	$(8.5 \pm 0.1) \times 10^{-3}$	0.36	3.6×10^{-2}
60	$(3.4 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	1.5	4.0×10^{-2}	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	0.73	4.9×10^{-2}
80	$(4.3 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	1.8	3.9×10^{-2}	$(3.3 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	1.4	7.1×10^{-2}

Энергетическая эффективность ϕ рассчитывалась для времени, равного K_D^{-1} . Скорость разложения W приведена для времени $t \rightarrow 0$.

ски не зависят от тока, то есть рост скорости разложения прямо пропорционален росту вложенной в разряд мощности, а последняя прямо пропорциональна току разряда. Действие разряда на катодную область обеспечивает более высокие константы скоростей и скорости и, как следствие, 100% разложение достигается за более короткие времена, чем для разряда с жидким анодом. Действительная кинетика разложения вряд ли подчиняется уравнению первого кинетического порядка. То есть эффективная константа скорости должна включать в себя концентрации активных частиц, реагирующих с ИБ. Следовательно, различия в константах скоростей в жидком аноде и катоде должны быть связаны с концентрациями активных частиц. Наиболее вероятным

претендентом, реакции которого приводят к окислительной деструкции ИБ, являются радикалы $\cdot OH$. Так, в работе [10] показано, что разрушение ИБ имеет место в водном растворе реактива Фентона (смесь H_2O_2 и соли Fe^{2+}). При этом продукты окислительной деструкции (гидроксо-соединения) такие же, как при действии на раствор ДБР в воздухе. Реактив Фентона является источником радикалов $\cdot OH$, образующихся по реакции $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow \cdot OH + \cdot OH^- + Fe^{3+}$. Добавки солей Fe^{2+} к плазменно-растворным системам ускоряют плазмоокислительную деструкцию всех органических соединений, исследованных к настоящему времени [11]. Детальный анализ механизмов процессов, протекающих в жидком аноде и катоде, был проведен в работах [12, 13]. Было

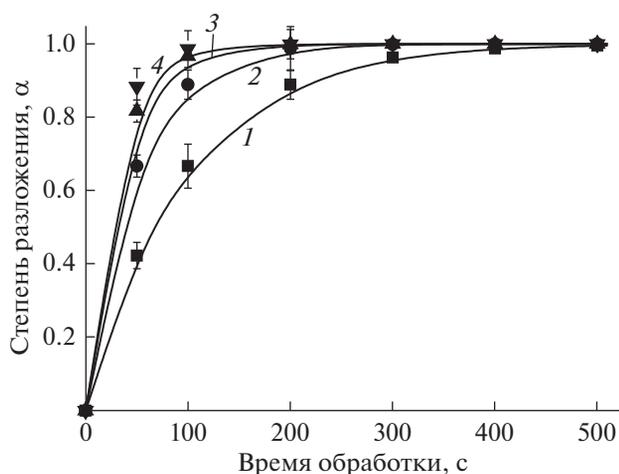


Рис. 3. Степень разложения ибупрофена в зависимости от времени обработки при разных токах разряда. Начальная концентрация 42.8 мг/л. Жидкий катод. 1–4 – токи разряда 20, 40, 60 и 80 мА соответственно.

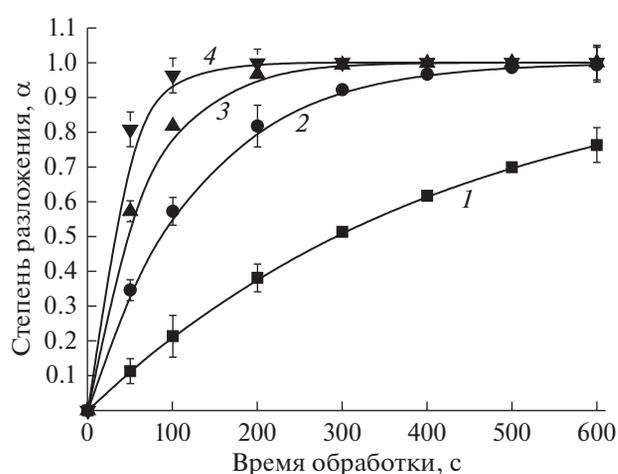


Рис. 4. Степень разложения ибупрофена в зависимости от времени обработки при разных токах разряда. Начальная концентрация 42.8 мг/л. Жидкий анод. 1–4 – токи разряда 20, 40, 60 и 80 мА соответственно.

показано, что качественный состав частиц в обеих системах одинаков. Несмотря на это, концентрации различных компонентов и скорости их образования-гибели различаются существенно. Так, концентрация пероксида водорода в жидком аноде много меньше, чем в жидком катоде, также как и концентрации $\cdot\text{OH}$ радикалов. Скоростей образования радикалов $\cdot\text{OH}$ вполне достаточно для того, чтобы обеспечить наблюдаемую скорость разложения ИБ. Так, для тока разряда 40 мА скорость образования $\cdot\text{OH}$ по реакции $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$ (основная реакция образования $\cdot\text{OH}$) в жидком катоде составляет $\sim 3 \times 10^{-5}$ моль $\text{c}^{-1} \text{л}^{-1}$, тогда как скорость разложения ИБ (табл. 1) равна $\sim 4 \times 10^{-6}$ моль $\text{c}^{-1} \text{л}^{-1}$. Рост эффективных констант скоростей разложения с ростом тока разряда также не противоречит этой гипотезе. Концентрации молекул H_2O_2 и $\cdot\text{OH}$ в газовой фазе слабо зависят от тока разряда [14]. Но рост тока приводит к увеличению размеров области контакта разряда с раствором [15] и, как следствие, к росту потока частиц из разряда в раствор.

Сравнить полученные результаты с данными других работ не совсем корректно ввиду того, что использовались разные типы разрядов, разные начальные концентрации и конструкции реакторов. В работе [11] исследовали разложение ИБ в ДБР в воздухе с циркулирующей раствором (0.125 л/мин) при начальной концентрации 60 мг/л и мощности 65 Вт. За время обработки ~ 16 мин достигалась степень разложения ~ 0.9 , а энергетическая эффективность составляла $\sim 5.7 \times 10^{-2}$ молекул на 100 эВ. В работе [16] использовали ДБР в смеси $\text{Ar} : \text{O}_2 = (80 : 20)$ мощностью 200 Вт с циркулирующей раствором с начальной концентрацией 50 мг/л. За 10 мин воздействия разряда достигали почти 100% степени разложения, а энергетическая эффективность составила $\sim 6.0 \times 10^{-2}$ молекул на 100 эВ.

Кинетика разложения ИБ в водном растворе исследовалась в работе [17] при действии коронного импульсного разряда в воздухе. Раствор также циркулировал по системе с расходом $0.178 \text{ см}^3/\text{с}$ и стекал по стенкам реактора в пленочном режиме. Зависимости концентрации ИБ от времени обработки также демонстрировали 1-й кинетический порядок с константами, изменяющимися от $2.4 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ до $5 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ при росте начальной концентрации от 0.049 (10 мг/л) до 0.29 ммоль/л (60 мг/л) и мощности разряда 3 Вт. Максимальная степень разложения составила ~ 0.85 (при времени обработки ~ 30 мин), а энергетический выход — 0.137 молекул на 100 эВ при начальной концентрации 20 мг/л (~ 0.1 ммоль/л). Надо иметь в виду, что приведенные константы характеризуют реактор в целом, а не зону разряда, поскольку часть времени раствор находится в бу-

ферном объеме и не подвергается действию разряда. То есть константы для зоны разряда должны быть выше. По нашим оценкам время пребывания в разряде (время контакта) составляет ~ 3 с, а время пребывания раствора в объеме 350 мл составляет ~ 170 с. Поэтому константа для зоны разряда должна быть примерно в $170/3 = 57$ раз больше, то есть ($\sim 0.13 - 0.06$) c^{-1} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тлеющий разряд постоянного тока с жидким катодом или анодом является эффективным инструментом для разложения ИБ в его водных растворах. Его применение позволяет достичь 100% степени разложения. С точки зрения скоростей разложения и времени полного разложения использование жидкого катода является более предпочтительным, чем использование жидкого анода. При этом энергетические затраты являются близкими. По характеристикам разложения тлеющий разряд не уступает ДБР и коронному импульсному разряду. Но в техническом исполнении тлеющий разряд гораздо проще вышеуказанных разрядов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ, проект No. FZZW-2023-0010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takagi T., Ramachandran C., Bermejo M., Yamashita S., Yu L.X., Amidon G.L. // Mol. Pharmaceutics. 2006. V. 3. P. 631.
2. Bound J.P., Voulvoulis N. // Chemosphere. 2004. V. 56. P. 1143.
3. Ternes T.A., Joss A. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances. The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management. IWA Publishing. London, New York. 2006.
4. Myers R.L. The 100 Most Important Chemical Compounds — A Reference Guide. Greenwood. 2007. P. 352.
5. Ansari M., Moussavi G., Ehrampoosh M.H., Giannakis S. // J. Water Process Eng. 2023. V. 51 P. 103371.
6. Magureanu M., Bilea F., Bradu C., Hong D. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 417. P. 125481.
7. Shutov D.A., Ivanov A.N., Rakovskaya A.V., Smirnova K.V., Manukyan A.S., Rybkin V.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2020. V. 53. № 28. P. 445202.
8. Филиппова Н.И., Вайнштейн В.А., Сон А.В., Мунина С.А. // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2017. № 1. С. 58.
9. Bobkova E.S., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2015. V. 35. № 1. P. 133.

10. *Marković M., Jović M., Stanković D., Kovačević V., Roglić G., Gojgić-Cvijović G., Manojlović D.* // *Sci. Total Environ.* 2015. V. 505. P. 1148.
11. *Zeghioud H., Nguyen-Tri P., Khezami L., Amrane A., As-sadi A.A.* // *J. Water Proc. Eng.* 2020. V. 38. P. 101664.
12. *Shutov D.A., Smirnova K.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2023. V. 43. № 3. P. 577.
13. *Shutov D.A., Batova N.A., Smirnova K.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2022. V. 55. № 34. P. 345206.
14. *Bobkova E.S., Smirnov S.A., Zalipaeva Ya.V., Rybkin V.V.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2014. V. 34. № 4. P. 721.
15. *Шутов Д.А., Артюхов А.И., Иванов А.Н., Рыбкин В.В.* // *Физика плазмы.* 2019. Т. 45. № 11. С. 1007.
16. *Aziz K.H.H., Miessner H., Mueller S., Kalass D., Moeller D., Khorshid I., Rashid M.A.M.* // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 313. P. 1033.
17. *Zeng J., Yang B., Wang X., Li Z., Zhang X., Lei L.* // *Chem. Ing. J.* 2015. V. 265. P. 282.