

ISSN 0023-1193

Том 58, Номер 6

Ноябрь–Декабрь 2024



ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 6, 2024 г.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

- CO₂ конверсия метана
М. В. Обрывалин, Д. И. Субботин, С. Д. Попов, Ю. С. Денисов, В. Е. Попов 423
- Зарядовые характеристики титаноцена дикарборанила по методу малликена: особенности использования поляризационных и диффузных волновых функций
Г. В. Лукова, А. А. Милов 428
- Конформационная структура комплекса из двух противоположно заряженных полиэлектролитов на поверхности заряженной сферической металлической наночастицы
Н. Ю. Кручинин, М. Г. Кучеренко 436

ФОТОНИКА

- Исследование процессов переноса носителей заряда в пленках коллоидных квантовых точек перовскитов CsPbBr₃ методом PUMP-PROBE спектроскопии
А. А. Галушко, Г. А. Лочин, Д. Н. Певцов, А. В. Айбуш, Ф. Е. Гостев, И. В. Шелаев, В. А. Надточенкос, С. Б. Бричкин, В. Ф. Разумов 447
- Перенос энергии электронного возбуждения в нанокластерах коллоидных квантовых точек InP/ZnS, допированных ионами марганца
Д. С. Попков, Д. Н. Певцова, Л. М. Николенко, В. Ф. Разумов 456

ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ

- Анализ динамики лазерной абляции полимеров
Е. М. Толстопятов, Л. Ф. Иванов, П. Н. Гракович, Л. А. Калинин, С. Р. Аллаяров 464

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

- Сравнение характеристик масс-спектров при помощи методов статистического анализа для случая ионизации органических молекул электронным ударом с различной энергией электронов
С. В. Силкин, А. В. Сахаров, С. И. Пеков, В. А. Елиферов, В. Г. Ткаченко, Д. В. Колесник, Е. Н. Николаев, И. А. Попов 472

ПЛАЗМОХИМИЯ

- Превращение газообразных олефинов в барьерном разряде
А. Ю. Рябов, С. В. Кудряшов 483
- Гипотетическая возможность образования октаоксида водорода в кавитационном плазменном разряде
Н. А. Аристова, И. П. Иванова, Н. К. Гулько, А. А. Макаров, И. М. Пискарев 489
- Статистическое исследование углов разветвления стримерных разрядов на поверхности жидкости
Д. В. Вялых, В. А. Дехтябрь, А. Е. Дубинов, И. Л. Львов, С. А. Садовой, Л. А. Сенилов 495
- Аморфные пленки SiC_x:H и SiC_xN_y:H, полученные из паров гексаметилдисилана в индуктивно-связанной плазме ВЧ разряда
М. Н. Чагин, Е. Н. Ермакова, В. Р. Шаяпов, В. С. Суляева, Е. А. Максимовский, И. В. Юшина, М. Л. Косинова 500

УДК 544.55

CO₂ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА

© 2024 г. М. В. Обрывалин^{1, 2, *}, Д. И. Субботин^{1, 2}, С. Д. Попов¹, Ю. С. Денисов^{1, 2},
В. Е. Попов¹

¹ Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: maxim.obryvalin2@gmail.com

Поступила в редакцию 11.05.2024 г.

После доработки 15.06.2024 г.

Принята к публикации 28.06.2024 г.

В этой работе рассматривался плазмохимический метод конверсии метана с помощью CO₂ как один из способов получения водорода, уменьшая при этом выбросы углекислого газа. Для этого была проведена серия экспериментов, позволяющих оценить состав результирующего синтез-газа и параметры дуги. Во время работы было обнаружено, что изменение объема водорода во время реакции приводит к увеличению среднemasсовой температуры и вследствие электропроводимости дуги. Это значит, что электрические параметры дуги могут быть использованы для оценки количества водорода в получаемом синтез-газе.

Ключевые слова: конверсия метана, углекислый газ, плазмотрон переменного тока, проводимость дуги, водород

DOI: 10.31857/S0023119324060017 EDN: TINHQJ

ВВЕДЕНИЕ

Водород является важным и распространенным сырьем в химической промышленности. В 2023 г. мировое потребление водорода превысило 100 мега-тонн [1]. Среди крупнейших потребителей водорода стоит выделить индустрии по производству аммиака и спиртов, а также нефтеперерабатывающую индустрию и металлургию, где водород является восстановителем. В последние десятилетия также возник острый вопрос про возможность использовать водород как источник топлива [2, 3]. Он обладает высоким значением плотности энергии — около 120 МДж/кг_{H₂}, что значительно больше, чем у ископаемых топлив и других альтернатив [4]. Возрастающий спрос на водород является причиной большого количества исследований и открытий в его производстве. Современные методы производства водорода включают в себя: каталитический риформинг природного газа, пиролиз углеводородов, газификацию угля и других твердых топлив. Также существуют методы, использующие возобновляемые ресурсы: электролиз воды, газификация биомасс и отходов. На данный момент самым распространенным способом является паровая конверсия метана

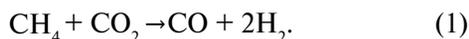
(SMR), этим методом производится примерно половина мирового водорода [5]. SMR позволяет производить синтез-газ с разными отношениями H₂:CO, при этом сохраняя высокую степень превращения углерода и используя дешевое сырье — природный газ и водяной пар. Однако этот процесс требует температуры в районе 650–950°C и давления, достигающего сотен атмосфер. Такие условия приводят к значительному термальному стрессу и отравлению катализатора от примесей в природном газе [3]. Другой перспективный метод получения водорода — газификация угля и других твердых топлив, а также биологических отходов. Большое разнообразие топлив может быть использовано для этого метода, что делает его удобным способом для производства синтез-газа, но необходимость в высокой температуре и последующей тщательной очистке продуктов от побочных газов-продуктов газификации являются значительными минусами.

Другой значимой проблемой водородной индустрии являются выбросы CO₂, углекислый газ имеет парниковый эффект и часто является побочным продуктом [1]. Последние несколько лет часто поднимается вопрос про уменьшение количества выбросов диоксида углерода и других парниковых

Таблица 1. Сравнение плазмохимических методов конверсии метана по виду разряда

Тип разряда	Расход газа, г/с	CH ₄ /CO ₂	P, Вт	Степень конверсии CH ₄ , %	Удельные энергозатраты, МДж/кг, превращенного CH ₄
Коронный	1.2×10^{-3}	1	46.3	62.4	291.19
Барьерный	3.6×10^{-3}	2	500	64.3	656.10
Микроволновый	5.1×10^{-3}	1.5	60	70.8	59.59
Тлеющий	3.3×10^{-3}	1	23	61	53.02
Скользкая дуга	0.03	1	190	40	80.16
Электродуговой разряд в азоте	0.87	0.67	9600	89.82	75.15
Электродуговой разряд в азоте + катализатор	0.96	0.67	9600	92.32	65.87

газов из экологических и экономических соображений. Один из способов улучшить положение в области производства водорода – использовать CO₂ для конверсии метана. В общем случае этот процесс можно представить с помощью реакции:



Но эта химическая реакция является крайне эндотермической: $\Delta H_f^0 = 260$ кДж/моль для нее. Это значит, что для ее протекания необходим значительный приток энергии. Один из способов обеспечить этот приток – это проводить реакцию с по-

мощью плазмохимических методов. В этой области проводились значительные исследования как для равновесных, так и для неравновесных плазменных разрядов. Различные методы и их параметры представлены в табл. 1.

В рамках этой статьи использовался высоковольтный плазматрон переменного тока, параметры которого выделены жирным в табл. 1. Этот способ должен приводить к высокой степени конверсии метана и отношению H₂:CO около 2:1 в результирующем синтез-газе. Также одна из целей этой работы – оценить влияние количества водо-

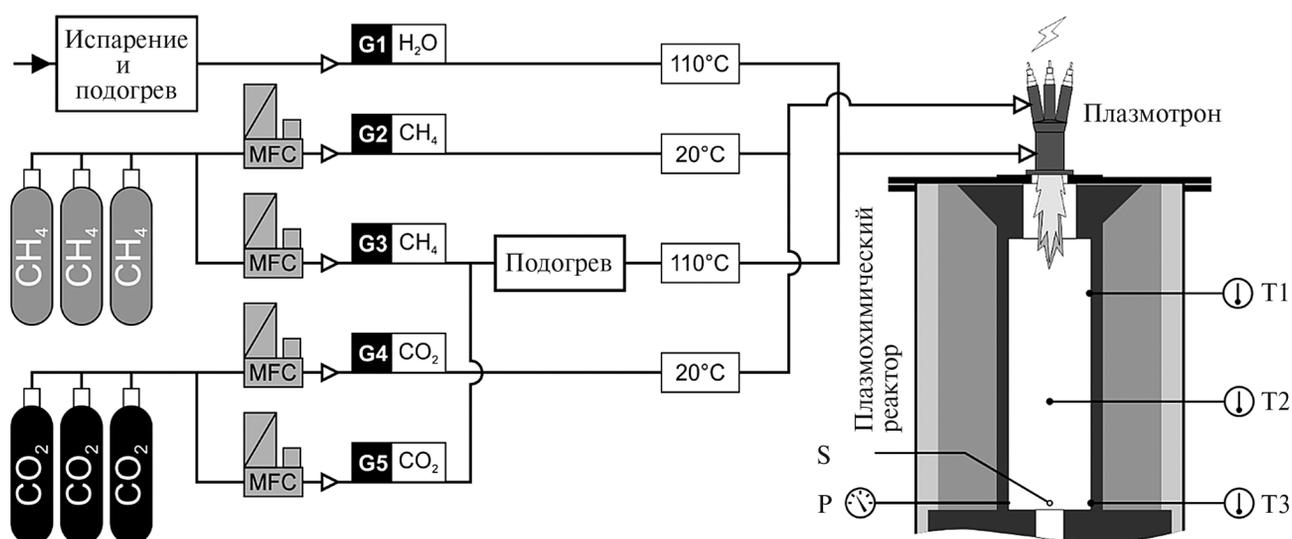


Рис. 1. Диаграмма экспериментальной установки. Следует заметить, что водяной пар не использовался в данном эксперименте.

рода на электрические параметры дуги.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка состояла из высоковольтного плазмотрона переменного тока, подключенного к плазмохимическому линейному реактору, источника тока и источников газов. Дополнительно отбирались и анализировались пробы на состав синтез-газа. Общая схема процесса представлена на рис. 1 [6]. Плазмотрон сделан таким образом, чтобы газовые реагенты могли подаваться в разные зоны: приэлектродную и непосредственно в зону дуги. Такая конструкция позволяет определять влияние количества газов в разных зонах плазмотрона на его электрические параметры. Общая система конструкции представлена на рис. 2.

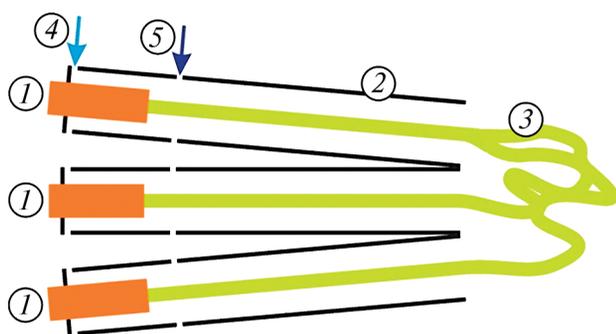


Рис. 2. Диаграмма строения плазмотрона переменного тока.
1 – электроды, 2 – каналы для дуги, 3 – приэлектродное пространство, 4 – источник газа в приэлектродную область, 5 – источник газа в зону дуги.

Для повышения КПД и избавления от непостоянностей с дугой плазмотрона, источник тока способен производить значительно больше мощности, чем требовал бы плазмотрон, что убирает необходимость учитывать электрический КПД дуги для учета изменения мощности. В таком случае любые электрические параметры дуги зависят лишь только от ее проводимости, а самый удобный из них для измерения – мощность. Так как водород имеет высокие значения теплоемкости и теплопроводности, то изменения в его объеме обязательно приведут к изменению в мощности. Учитывая это все, была проведена серия экспериментов: суммарный удельный расход CH₄ и CO₂ был закреплен на 2.4 и 6.9 г/с для всех экспериментов, но распределение углекислого газа по каналам плазмотрона варьировалось и в приэлектродной зоне оно составляло: 1) 3.2, 2) 3.3, 3) 3.5, 4) 3.6, 5) 3.7 г/с; все остальное – в зоне дуги. Расход метана был постоянен для всех экспериментов: 1 г/с в зоне электродов и 1.4 г/с в зоне дуги.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Экспериментальные данные показали, что увеличение расхода углекислого газа в зоне электродов приводит к увеличению термальной мощности плазмотрона, что также соответствует увеличению среднemasсовой температуры по реактору и электрической проводимости дуги. Как и предполагалось, это может происходить лишь только при увеличении объема реактора, занимаемого водородом. Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Для сравнения и уменьшения неточностей, связанных с термическими эффектами процесса, были проведены термодинамические расчеты с учетом параметров процесса и реактора. Они были

Таблица 2. Полученные экспериментальные данные

№	CO	H ₂	H ₂ O	CO ₂	Термальная мощность, кВт	Среднemasсовая температура, К	Проводимость дуги, См
1	50.47	48.46	0.92	0.15	117.2	2970	0.0364
2	50.47	48.47	0.91	0.15	114.6	2990	0.0365
3	50.47	48.47	0.91	0.15	113.6	3000	0.0375
4	50.47	48.48	0.90	0.15	112.7	3010	0.0377
5	50.48	48.48	0.89	0.14	110.3	3130	0.0383

Таблица 3. Сравнение экспериментальных и расчетных данных

Вещество	Экспериментальные данные	Расчетные данные
	мол. %	мол. %
CH ₄	0.83	4.66×10^{-4}
H ₂	49.14	49.85
CO ₂	0.74	0,37
CO	48.63	49.76
N ₂	0.61	—
C ₂ H ₂	4.98×10^{-2}	8.06×10^{-8}
Сумма	100.00	100.00
Удельные энергозатраты, МДж/кг, метана	47.81	29.65

проведены в программе Chemical WorkBench версии 3.5, с учетом принципа максимума энтропии в условиях идеального реактора РТ. Сравнения экспериментального равновесного состава и расчетных данных представлены в табл. 3.

Следует заметить, что изменение проводимости дуги связано с увеличением средней температуры. Также следует заметить сильное отклонение в энергозатратах между экспериментальными и расчетными данными.

ВЫВОДЫ

В данной работе было рассмотрено и установлено влияние объема, занимаемого водородом, и количества получаемого водорода с электрическими параметрами дуги путем проведения серии экспериментов и сравнения полученных данных. В результате выяснилось, что количество водорода влияет не только на термальную мощность плазмотрона, но и на среднemasсовую температуру и проводимость дуги. Это означает, что проводимость дуги и зависящие от нее электрические параметры могут использоваться для определения изменения

количества водорода в ходе процесса. Было также выяснено, что количество CO₂, подаваемого в приэлектродное пространство влияет на скорость конверсии метана и производство водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IEA (2023), Global Hydrogen Review 2023, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>, Licence: CC BY 4.0
2. Veras T.S., Mozer T.S., Santos D., Cesar A.S. // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. №. 4 P. 2018–2033.
3. Nikolaidis P., Poullikkas A. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 67. P. 597–611.
4. Møller K.T., Jensen T.R., Akiba E., Li H-W. // Progress in Natural Science: Materials International. 2017. V. 27. № 1. P. 34–40.
5. Dincer I., Acar C. // International journal of hydrogen energy. 2015. V. 40. № 34. P. 11094–11111.
6. Rutberg P.G., Nakonechny G.V., Pavlov A.V., Popov S.D., Serba E.O., Surov A.V. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2015. V. 48. I. 24. P. 245204.
7. Rutberg P.G., Kuznetsov V.A., Serba E.O., Popov S.D. // Applied Energy. 2013. V. 108. P. 505–514.

CO₂-METHANE CONVERSION**M. V. Obrivalin^{a, b, *}, D. I. Subbotin^{a, b}, S. D. Popov^a, Yu. S. Denisov^{a, b}, V. E. Popov^a**

^a *Institute for Electrophysics and Electrical Power, Russian Academy of Sciences,
St. Petersburg, Russia*

^b *Saint-Petersburg State Technological Institute (Technical University)
St. Petersburg, Russia*

* *E-mail: maxim.obryvalin2@gmail.com*

In this study, a plasma-chemical method of methane conversion with CO₂ was considered as a potential means of producing hydrogen while simultaneously reducing carbon dioxide emissions. In order to achieve this, a series of experiments were conducted in order to evaluate the composition of the resulting fusion gas and the arc parameters. During the course of this work, it was found that modifying the volume of hydrogen present during the reaction resulted in an increase in the average mass temperature, which in turn led to an increase in the electrical conductivity of the arc. This finding suggests that the electrical parameters of the arc can be employed to estimate the quantity of hydrogen present in the resulting fusion gas.

Keywords: methane conversion, carbon dioxide, AC plasmatron, arc conductivity, hydrogen

REFERENCES

1. IEA (2023), Global Hydrogen Review 2023, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>, Licence: CC BY 4.0
2. Veras T.S., Mozer T.S., Santos D., Cesar A.S // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. №. 4 P. 2018–2033.
3. Nikolaidis P., Poullikkas A. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 67. P. 597–611.
4. Møller K.T., Jensen T.R., Akiba E., Li H-W. // Progress in Natural Science: Materials International. 2017. V. 27. № 1. P. 34–40
5. Dincer I., Acar C. // International journal of hydrogen energy. 2015. V. 40. No. 34. P. 11094–11111.
6. Rutberg P.G., Nakonechny G.V., Pavlov A.V., Popov S.D., Serba E.O., Surov A.V. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2015. V. 48. I. 24. P. 245204
7. Rutberg P.G., Kuznetsov V.A., Serba E.O., Popov S.D. // Applied Energy. 2013. V. 108. P. 505–514.

УДК 544.174.2; 544.5

ЗАРЯДОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИТАНОЦЕНА ДИКАРБОРАНИЛА ПО МЕТОДУ МАЛЛИКЕНА: ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ И ДИФFUЗНЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ

© 2024 г. Г. В. Лукова,¹ * А. А. Милов²

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

² Федеральный исследовательский центр, Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

* E-mail: gloukova@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2024 г.

После доработки 14.06.2024 г.

Принята к публикации 28.06.2024 г.

Проведен систематический анализ заселенностей орбиталей структурно сложного металлоорганического комплекса в приближении Малликена с использованием более ста популярных расчетных методов с базисными наборами, расширенными поляризационными и диффузными волновыми функциями, традиционно привлекаемыми для описания электронно-возбужденных состояний и координационных взаимодействий. Сделан вывод об ограниченности классического подхода Малликена.

Ключевые слова: титаноцен, карборанил, анализ заселенностей орбиталей по Малликену, атомный заряд, перенос заряда с лиганда на металл, теория функционала плотности, метод Хартри–Фока

DOI: 10.31857/S0023119324060029 EDN: TIGEGW

ВВЕДЕНИЕ

Электронные переходы и связанные с ними состояния с переносом заряда (ПЗ) принципиальны для многих областей химии и физики. В частности, они играют важную роль в органической фотовольтаике: состояния с ПЗ образуются на границе раздела материалов — доноров и акцепторов электронов — и играют важнейшую роль в диссоциации экситонов, процессах разделения зарядов и их рекомбинации. Сольватохромизм — одно из основополагающих явлений в молекулярной фотонике — также связан с характеристическими полосами ПЗ комплексов переходных металлов (в случае внутримолекулярного ПЗ донорный и акцепторный фрагменты находятся в одной молекуле).

Металлоценовые комплексы подгруппы титана (Ti, Zr, Hf) являются перспективными прекурсорами в катализаторах многих органических реакций [1], для фотоллюминофоров и электролюминофоров, фотохимических сенсоров, фосфоресцентных и полифункциональных материалов [2]. Это класс металлоорганических соединений, обладающий самыми редкими и наименее изученными возбуж-

денными состояниями с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ), в том числе уникальными фосфоресцентными ³ПЗЛМ [2–9].

Определение заселенностей орбиталей и зарядовых характеристик иона(ов) металла и лигандов в координационных соединениях — неотъемлемая задача в фотонике состояний с переносом заряда, в частности ПЗЛМ. Использование квантово-химических методов, обладающих надлежащей точностью, в исследовании состояний с ПЗ имеет первостепенное значение. Анализ заселенностей, основанный на базисных функциях, разработан Робертом Малликеном [10] и проводится при выдаче результатов любого расчета по основным квантово-химическим программам.

Цель настоящей работы — провести систематический анализ заселенностей орбиталей структурно сложного титаноцена дикарборанила $Ti(\eta^3:\eta^1-CrCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$, обладающего уникальными состояниями ПЗЛМ (рис. 1), в классическом приближении Малликена с использованием методов *ab initio* Хартри–Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT) с базисными наборами, расширенными поляризационными и диффузными волновыми функциями, и таким образом систе-

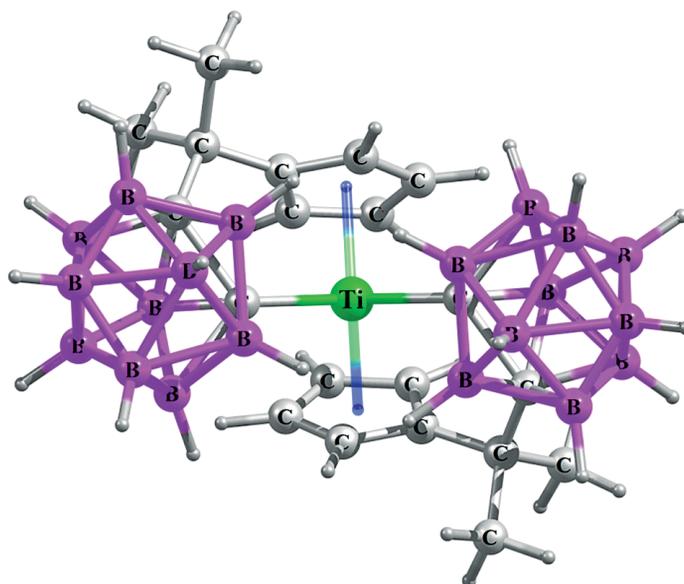


Рис. 1. Оптимизированная структура титаноцена дикарборанила в S_0 -состоянии.

матически верифицировать современные методы, традиционно привлекаемые для описания координационных соединений, координационных взаимодействий и электронно-возбужденных состояний, равно как и сам традиционный подход Малликена.

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Заселенности орбиталей и зарядовые характеристики атомов в молекулах не могут быть определены экспериментально. Использование чрезвычайно время- и ресурсозатратных *ab initio* методов даже в случае простых органических молекул зачастую не оправдано [11]. DFT применима и часто используется для расчетов возбужденных состояний и электронного переноса. При этом наиболее эффективные в вычислительном отношении DFT и нестационарная теория функционала плотности (TDDFT, наиболее широко используемый подход для моделирования оптических свойств молекул) сильно зависят от использованного обменно-корреляционного функционала, подбираемого эмпирически.

Распространена точка зрения, согласно которой оценка энергии координации, расчеты анионов, высоковозбужденных состояний, ридберговских атомов и т.д. значительно улучшаются при расширении базисных наборов поляризационными и диффузными волновыми функциями, а для вы-

сокоточных методов необходимо использовать корреляционно-согласованные базисные наборы. Добавление поляризационных волновых функций в базисные наборы считается необходимым и используется для учета эффекта размывания форм атомных орбиталей при сближении атомов. Поляризационные функции обозначаются символом типа функции в скобках после названия базисного набора, причем первая или единственная группа букв относится к тяжелым атомам, вторая — к атомам H: (*d*), (*d,p*), (*3df*, *3pd*) и т.д. Другим видом дополнительных базисных функций являются диффузные волновые функции, которые сильно “размазаны” в пространстве и позволяют, например, описывать взаимодействия между удаленными молекулами. Диффузные функции необходимы для исследования свойств, зависящих от “хвоста” функции (например, поляризуемость). Диффузные функции в базисных наборах обозначены символами: + (диффузные функции *p*-типа на тяжелых атомах), ++ (диффузные функции *sp*-типа на тяжелых атомах и *s*-типа на H-атомах), префиксом aug-.

В последнее время в расчете электронной заселенности орбиталей титаноцена дикарборанила по наиболее широко применяемому методу Малликена мы продемонстрировали [12] критическую значимость выбора не гамильтониана, а именно базисного набора. Следует отметить, что недостоверные результаты в этом исследовании [12] по-

лучены методами с корреляционно-согласованными базисами Даннинга: aug-cc-pVTZ, cc-pVDZ и cc-pVTZ, а также TZVP, DGDZVP и всеми базисами, где внутренние орбитали учитываются в виде определенного псевдопотенциала (CEP-121G, SDD и LANL2DZ). При этом использованные методы HF и DFT с базисными наборами QZVP (ограниченно) и Попла 6-311G(*d,p*) и 3-21G(3-21G(*d*)) предоставили весьма достоверную зарядовую характеристику титаноцена дикарборанила. Подчеркнем, что к настоящему времени не получено единой и общепринятой меры сбалансированности базисного набора, поэтому важным этапом расчетов любого уровня является тестирование.

В случае переходных металлов 4 группы (Ti, Zr, Hf) максимальным набором квантово-химических методов могут быть рассчитаны соединения титана. Соответственно, в настоящей работе систематически изучена электронная заселенность орбиталей и зарядовые характеристики целевого титанового комплекса в приближении Малликена методами с базисами Попла 6-311G и 6-31G, расширенными различными диффузными и поляризационными волновыми функциями, при помощи программных комплексов GAUSSIAN 09 [13] и GAUSSIAN 16 [14]. Число базисных функций в наборе возрастает, например в ряду: 6-31G→6-31G(*d,p*)→6-311G(2*d,2p*)→6-311++G(3*df,3pd*). Самый большой стандартный базис Попла – 6-311++G(3*df,3pd*). Используются следующие функционалы: B3LYP, PBE0 и M06, ранее показавшие хорошие результаты моделирования [12, 16]. Все результаты получены для структур, соответствующих минимумам на поверхностях потенциальной энергии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 продемонстрированы электрические дипольные моменты и зарядовые характеристики (в приближении Малликена [10]) титаноцена дикарборанила. Величины дипольного момента, полученные методами разного уровня теории (HF, DFT), хорошо согласуются между собой: $\mu_g = 10\text{--}12$ Дебай, что соответствует полярной молекуле и не характерно для металлоорганических соединений [15]. Согласно данным табл. 1, *ab initio* метод HF дает более высокие значения электрического дипольного момента ($\mu_g = 11.2\text{--}11.9$ Д) по сравнению с DFT ($\mu_g = 10.4\text{--}10.9$ Д).

Популяционный анализ Малликена с использованием этих же 116 методов показывает большую

вариацию величин зарядов на титане и циклопентадиенильных и карборанильных лигандах как в положительном, так и в отрицательном диапазоне при изменении базисного набора. Использование подавляющего большинства расширенных базисных наборов приводит к (i) очень существенному занижению вплоть до -3 или абсурдному завышению до $+5$ заряда на d^0 -ионе титана (степень окисления $+4$, а реальный заряд всегда существенно ниже), (ii) завышению заряда на лигандах-циклопентадиенилах и/или карборанилах (вплоть до значительных положительных значений) и (iii) большим (как положительным, так и отрицательным) величинам заряда на межлигандном мостике $>CMe_2$. Все это противоречит представлениям о координационных соединениях и делает 85% из 116 тестированных методов непригодными для анализа по Малликену.

Заряд на катионе металла в металлоценовых комплексах подгруппы титана лежит в диапазоне от $+1$ до $+2.5$, лиганды имеют отрицательный заряд ≥ -1 . Из данных табл. 1 следует, что подход Малликена не приводит к какому-либо определенному значению для зарядов, равно как к какому-либо систематическому изменению величин зарядов с систематическим увеличением базисного набора. Величины зарядов меняются непредсказуемо вплоть до абсурдных. Так, добавление диффузных волновых функций в базисный набор в методе HF/6-311G приводит к повышению заряда на титане от нормального значения $+1.766$ до невозможных: $+5.125$ (HF/6-311+G) и $+5.182$ (HF/6-311++G), при этом добавление поляризационных функций не приводит к абсурдным результатам (табл. 1). Аналогичная картина наблюдается в случае метода B3LYP/6-311G (табл. 1): добавление диффузных функций в базисный набор приводит к росту заряда на титане от $+1.417$ до нереальных значений: $+4.175$ (B3LYP/6-311+G) и $+3.825$ (B3LYP/6-311++G), но добавление только поляризационных волновых функций не приводит к такому эффекту.

Методы, которые предоставили удовлетворительные зарядовые характеристики целевого соединения: HF/6-31G, HF/6-31++G, HF/6-31G(*d*), HF/6-31G(*d,p*), HF/6-31+G(3*d,3p*), B3LYP/6-31+G, HF/6-311G, HF/6-311G(*d,p*), B3LYP/6-311G, B3LYP/6-311G(*d,p*), B3LYP/6-311+G(3*d,3p*), M06/6-311G, M06/6-311G(*d*), M06/6-311G(*d,p*), PBE0/6-311G(*d,p*), PBE0/6-311+G(*df,3pd*) и PBE0/6-311+G(2*df,2pd*) (табл. 1).

Таблица 1. Зарядовые характеристики (по Малликену) и электрический дипольный момент титаноцена дикарборанила

Метод	<i>n</i>	μ_g , Дебай	<i>q</i> (Ti)	<i>q</i> (Cp)	<i>q</i> (Carb)	<i>q</i> (>CMe ₂)
B3LYP/6-31G ^a	469	10.539	+0.649	+0.038	-0.488	+0.126
B3LYP/6-31+G	642	10.597	+1.702	-0.306	-0.778	+0.233
B3LYP/6-31G(<i>d</i>)	716	10.785	+0.560	+0.090	-0.467	+0.098
B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>) ^a	836	10.741	+0.604	+0.077	-0.474	+0.095
B3LYP/6-31+G(<i>d</i>)	889	10.802	-1.120	+0.505	+0.041	+0.012
B3LYP/6-31++G(<i>d</i>)	929	10.804	-1.793	+0.702	+0.343	-0.149
B3LYP/6-31+G(<i>d,p</i>)	1009	10.745	-0.557	+0.513	-0.325	+0.092
B3LYP/6-31++G(<i>d,p</i>)	1049	10.749	-0.950	+0.706	-0.167	-0.063
B3LYP/6-31+G(2 <i>d</i>)	1136	10.760	-2.170	+0.335	+0.712	+0.038
B3LYP/6-31G(2 <i>d,p</i>)	1256	10.726	-1.915	+0.225	+0.803	-0.068
B3LYP/6-31+G(2 <i>d,2p</i>)	1376	10.707	-1.725	+0.436	+0.851	-0.426
B3LYP/6-31+G(3 <i>d</i>)	1383	10.717	-1.940	+0.759	+0.101	+0.111
B3LYP/6-31+G(<i>d,3pd</i>)	1489	10.671	-0.936	+0.485	-0.299	+0.284
B3LYP/6-31+G(3 <i>d,p</i>)	1503	10.666	-0.725	+0.629	-0.727	+0.460
B3LYP/6-31++G(<i>d,3pd</i>)	1529	10.680	-1.561	+0.667	-0.365	+0.479
B3LYP/6-31+G(<i>df,pd</i>)	1538	10.717	-0.393	+0.433	-0.739	+0.502
B3LYP/6-31++G(<i>df,pd</i>)	1578	10.723	-1.106	+0.624	-0.536	+0.466
B3LYP/6-31G(3 <i>df,p</i>) ^a	1619	10.761	+0.332	-0.207	-0.923	+0.964
B3LYP/6-31+G(3 <i>d,2p</i>)	1623	10.656	-0.108	+0.669	-0.907	+0.293
B3LYP/6-31+G(3 <i>d,3p</i>)	1743	10.638	+0.033	+0.320	-0.486	+0.150
B3LYP/6-31++G(<i>df,3pd</i>)	1818	10.680	-1.350	+0.403	-0.364	+0.635
B3LYP/6-31+G(2 <i>df,2pd</i>)	1905	10.671	-1.229	+0.341	+0.213	+0.062
B3LYP/6-31G(3 <i>df,3pd</i>) ^a	2099	10.752	+0.355	-0.259	-0.998	+1.081
B3LYP/6-31+G(3 <i>df,3pd</i>) ^a	2272	10.636	+1.059	-0.480	-1.756	+1.706
B3LYP/6-31++G(3 <i>df,3pd</i>)	2312	10.635	-0.264	+0.708	-2.516	+1.941
M06/6-31G ^a	469	10.505	+0.723	+0.026	-0.548	+0.161
M06/6-31+G ^a	642	10.558	+1.048	+0.152	-1.209	+0.536
M06/6-31G(<i>d</i>)	716	10.846	+0.590	+0.096	-0.507	+0.119
M06/6-31G(<i>d,p</i>) ^a	836	10.812	+0.625	+0.084	-0.514	+0.117
M06/6-31+G(<i>d</i>)	889	10.843	-1.659	+0.988	-0.371	+0.214
M06/6-31++G(<i>d</i>)	929	10.854	-2.025	+1.004	+0.212	-0.204
M06/6-31+G(<i>d,p</i>)	1009	10.778	-0.931	+0.975	-0.784	+0.276
M06/6-31+G(2 <i>d</i>)	1136	10.830	-2.980	+0.850	+0.486	+0.153
M06/6-31G(2 <i>d,p</i>)	1256	10.814	-2.627	+0.717	+0.608	-0.011
M06/6-31+G(2 <i>d,2p</i>)	1376	10.792	-2.345	+1.011	+0.647	-0.487
M06/6-31+G(3 <i>d</i>)	1383	10.791	-2.602	+1.527	-1.044	+0.818
M06/6-31+G(<i>d,3pd</i>)	1489	10.694	-1.925	+1.078	-0.587	+0.471
M06/6-31+G(3 <i>d,p</i>)	1503	10.738	-1.535	+1.277	-1.504	+0.993
M06/6-31++G(<i>d,3pd</i>)	1529	10.704	-2.498	+1.181	-0.217	+0.283
M06/6-31+G(<i>df,pd</i>)	1538	10.772	-1.100	+1.013	-1.238	+0.776

Таблица 1. Продолжение

Метод	<i>n</i>	μ_g , Дебай	<i>q</i> (Ti)	<i>q</i> (Cp)	<i>q</i> (Carb)	<i>q</i> (>CMe ₂)
M06/6-31+G(3 <i>d</i> ,2 <i>p</i>)	1623	10.755	-1.089	+1.269	-1.279	+0.555
M06/6-31+G(3 <i>d</i> ,3 <i>p</i>)	1743	10.699	-1.152	+0.970	-1.103	+0.708
M06/6-31+G(2 <i>df</i> ,2 <i>pd</i>)	1905	10.736	-2.120	+0.850	+0.315	-0.104
M06/6-31++G(<i>df</i> ,3 <i>pd</i>)	2272	10.725	-2.503	+1.074	-0.116	+0.294
HF/6-31G ^a	469	11.233	+1.187	-0.093	-0.680	+0.179
HF/6-31+G	642	11.344	+1.378	-0.802	-0.317	+0.431
HF/6-31++G	682	11.352	+1.443	-0.725	-0.288	+0.293
HF/6-31G(<i>d</i>)	716	11.887	+1.021	-0.010	-0.671	+0.171
HF/6-31G(<i>d</i> , <i>p</i>) ^a	836	11.864	+1.073	-0.026	-0.680	+0.171
HF/6-31+G(<i>d</i>) ^a	889	11.915	-2.291	+0.430	+0.748	-0.033
HF/6-31++G(<i>d</i>)	929	11.918	-3.134	+0.561	+0.954	+0.054
HF/6-31+G(<i>d</i> , <i>p</i>)	1009	11.879	-1.718	+0.424	+0.313	+0.122
HF/6-31++G(<i>d</i> , <i>p</i>) ^a	1049	11.886	-2.229	+0.548	+0.350	+0.218
HF/6-31+G(2 <i>d</i>)	1136	11.899	-2.260	+0.230	+1.243	-0.344
HF/6-31+G(2 <i>d</i> , <i>p</i>)	1256	11.874	-1.974	+0.103	+1.229	-0.348
HF/6-31+G(2 <i>d</i> ,2 <i>p</i>)	1376	11.864	-1.839	+0.309	+1.220	-0.608
HF/6-31+G(3 <i>d</i>)	1383	11.877	-1.232	+0.171	+0.095	+0.349
HF/6-31+G(<i>d</i> ,3 <i>pd</i>)	1489	11.837	-1.576	+0.324	+0.223	+0.240
HF/6-31+G(3 <i>d</i> , <i>p</i>)	1503	11.842	-0.085	+0.045	-0.727	+0.723
HF/6-31++G(<i>d</i> ,3 <i>pd</i>)	1529	11.845	-2.430	+0.203	+0.401	+0.609
HF/6-31+G(<i>df</i> , <i>pd</i>)	1538	11.874	-1.385	+0.381	-0.158	+0.469
HF/6-31++G(<i>df</i> , <i>pd</i>)	1578	11.880	-2.153	+0.429	+0.115	+0.533
HF/6-31G(3 <i>df</i> , <i>p</i>) ^a	1619	11.948	+1.231	-0.315	-1.179	+0.877
HF/6-31+G(3 <i>d</i> ,2 <i>p</i>)	1623	11.840	+0.374	+0.089	-0.861	+0.586
HF/6-31+G(3 <i>d</i> ,3 <i>p</i>)	1743	11.816	+1.142	-0.539	-0.320	+0.289
HF/6-31+G(3 <i>df</i> , <i>p</i>)	1792	11.824	+0.642	-0.381	-2.009	+2.068
HF/6-31++G(<i>df</i> ,3 <i>pd</i>)	1818	11.852	-2.109	-0.077	+0.347	+0.784
HF/6-31++G(3 <i>df</i> , <i>p</i>)	1832	11.825	-0.355	+0.742	-2.609	+2.044
HF/6-31G(3 <i>df</i> , <i>pd</i>)	1859	11.932	+1.228	-0.397	-1.185	+0.967
HF/6-31++G(2 <i>df</i> ,2 <i>pd</i>)	1905	11.832	-1.313	+0.256	+0.429	-0.027
HF/6-31+G(3 <i>df</i> , <i>pd</i>)	2032	11.819	+0.537	-0.557	-2.040	+2.326
HF/6-31++G(3 <i>df</i> , <i>pd</i>)	2072	11.820	-0.455	+0.704	-2.840	+2.362
HF/6-31G(3 <i>df</i> ,3 <i>pd</i>) ^a	2099	11.914	+1.286	-0.389	-1.222	+0.966
HF/6-31+G(3 <i>df</i> ,3 <i>pd</i>) ^a	2272	11.809	+2.358	-1.311	-1.672	+1.805
HF/6-31++G(3 <i>df</i> ,3 <i>pd</i>)	2312	11.803	+0.691	+0.125	-2.944	+2.472
HF/6-311G	679	11.406	+1.766	-0.169	-0.729	+0.015
HF/6-311+G	851	11.607	+5.125	-2.326	-1.442	+1.204
HF/6-311++G	891	11.614	+5.182	-1.452	-2.202	+1.065
HF/6-311G(<i>d</i> , <i>p</i>)	1006	11.765	+1.641	-0.110	-0.758	+0.046
HF/6-311+G(<i>d</i>)	1058	11.887	+0.265	-0.693	-0.211	+0.770

Таблица 1. Продолжение

Метод	<i>n</i>	μ_g , Дебай	<i>q</i> (Ti)	<i>q</i> (Ср)	<i>q</i> (Carb)	<i>q</i> (>СМе ₂)
HF/6-311+G(d,p)	1178	11.837	+0.383	-0.477	+0.049	+0.235
HF/6-311++G(d,p)	1218	11.836	+0.088	+0.314	-1.159	+0.801
HF/6-311G(3df,p)	1709	11.877	+1.624	+0.090	+0.019	-0.921
HF/6-311+G(3df,p)	1881	11.805	+3.062	-0.619	-0.062	-0.850
HF/6-311++G(3df,p)	1921	11.806	+2.974	-0.749	-0.118	-0.622
HF/6-311G(3df,3pd)	2149	11.846	+1.665	-0.037	+0.101	-0.898
HF/6-311+G(3df,3pd)	2321	11.799	+2.879	-0.850	-0.341	-0.249
HF/6-311++G(3df,3pd)	2361	11.800	+3.079	-0.967	-0.297	-0.274
B3LYP/6-311G ^a	679	10.528	+1.417	-0.102	-0.652	+0.045
B3LYP/6-311+G ^a	851	10.611	+4.175	-1.461	-1.361	+0.735
B3LYP/6-311++G	891	10.613	+3.825	-0.864	-1.772	+0.724
B3LYP/6-311G(d,p) ^a	1006	10.535	+1.315	-0.076	-0.663	+0.082
B3LYP/6-311+G(d)	1058	10.692	-0.145	0.040	-0.337	+0.450
B3LYP/6-311+G(d,p)	1178	10.640	-0.184	+0.118	-0.100	+0.075
B3LYP/6-311++G(d,p)	1218	10.541	-0.281	+0.254	-0.480	+0.365
B3LYP/6-311+G(d,3pd)	1618	10.634	+0.385	-0.601	+0.043	+0.368
B3LYP/6-311++G(d,3pd)	1658	10.636	+0.662	-0.517	-0.503	+0.690
B3LYP/6-311+G(df,pd)	1667	10.629	+0.950	-0.267	-0.289	+0.081
B3LYP/6-311++G(df,pd)	1707	10.631	+1.228	-0.107	-1.059	+0.551
B3LYP/6-311+G(3d,3p)	1832	10.633	+2.267	-0.541	-0.487	-0.106
B3LYP/6-311++G(df,3pd)	1947	10.623	+1.323	-0.900	-0.270	+0.510
B3LYP/6-311+G(2df,2pd)	1994	10.620	+0.618	-0.338	-0.531	+0.560
B3LYP/6-311G(3df,3pd)	2149	10.679	+1.252	-0.047	-0.239	-0.339
M06/6-311G ^a	679	10.391	+1.386	-0.065	-0.704	+0.077
M06/6-311+G ^a	851	10.569	+2.238	-0.851	-1.157	+0.892
M06/6-311G(d)	886	10.646	+1.336	-0.014	-0.670	+0.015
M06/6-311G(d,p) ^a	1006	10.482	+1.284	-0.025	-0.684	+0.066
PBE0/6-311G(d,p) ^a	1006	10.457	+1.293	-0.026	-0.675	+0.054
PBE0/6-311++G(d,p) ^a	1218	10.497	+0.490	+0.167	-0.795	+0.381
PBE0/6-311+G(d,3pd)	1618	10.623	+0.919	-0.731	-0.108	+0.381
PBE0/6-311++G(d,3pd)	1658	10.628	+1.064	-0.526	-0.686	+0.680
PBE0/6-311+G(df,pd)	1667	10.619	+1.628	-0.389	-0.380	-0.045
PBE0/6-311++G(df,pd)	1707	10.620	+1.606	-0.025	-1.304	+0.526
PBE0/6-311+G(3d,3p)	1832	10.633	+2.263	-0.437	-0.187	-0.506
PBE0/6-311++G(df,3pd)	1947	10.615	+1.535	-0.844	-0.450	+0.529
PBE0/6-311+G(2df,2pd)	1994	10.605	+1.006	-0.406	-0.433	+0.337

Примечания. — число волновых функций в базисном наборе. ^a — данные работы [12]. Carb — карборанил C₂B₁₀H₁₀. >СМе₂ — мостик между лигандами: Ср и C₂B₁₀H₁₀. В ряде случаев суммарный заряд молекулы отличается от нуля, что связано с округлением малликеновских зарядов на соответствующих молекулярных фрагментах.

Соответственно, из этих семнадцати работающих методов четыре метода с нерасширенными базами, два метода с базами, дополненными диффузными волновыми функциями, семь — поляризационными волновыми функциями и четыре метода — и диффузными, и поляризационными волновыми функциями. В общем случае, расширение базисных наборов диффузными волновыми функциями не только не привело к улучшению результатов, но их ухудшило.

Таким образом, в настоящей работе осуществлен систематический анализ заселенностей орбиталей (на примере структурно сложного титаноцена дикарборанила $Ti(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ в приближении Малликена с использованием популярных методов *ab initio* HF и DFT с базами, расширенными поляризационными и диффузными волновыми функциями. Впервые систематически верифицирован широкий набор 116 современных методов, традиционно привлекаемых для описания координационных соединений, координационных взаимодействий и электронно-возбужденных состояний. Продемонстрирована ограниченность рекомендуемых методов с базисными наборами, расширенными диффузными волновыми функциями, и в меньшей степени — поляризационными, в расчетах зарядовых характеристик структурно сложного металлокомплекса в традиционном приближении Малликена. Учитывая, что в предшествующей работе [12] мы сообщали о недостоверности результатов аналогичных расчетов ~100 популярными методами с корреляционно-согласованными (aug-cc-pVTZ, cc-pVDZ и cc-pVTZ) и псевдопотенциальными базисными наборами (CEP-121G, SDD и LANL2DZ), а также базами TZVP и DGDZVP, следует говорить о значительной ограниченности анализа Малликена в случае металлокомплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Величина заряда на атомах может существенно различаться в зависимости от приближения расчета (Малликен или др.), используемого метода расчета (HF, DFT и др.) и базисного набора. Настоящее систематическое исследование свидетельствует о том, что 85% протестированных популярных методов (HF и DFT) непригодны для анализа зарядовых характеристик по Малликену. Разные (и зачастую даже близкие) семейства базисных наборов дают совершенно разные результаты расчета распределения зарядов в сложной металлоорганической молекуле — титано-

цене дикарбораниле — в классическом приближении Малликена. В общем случае, следует говорить о существенной ограниченности традиционного подхода Малликена в случае металлоорганических молекул.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием ФИЦ ХФ и МХ РАН (№ госрегистрации 124013000686-3), госзаданием ЮНЦ РАН 122020100282-6 и работами НОЦ по химии высоких энергий химического факультета МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metallocene Complexes as Catalysts for Olefin Polymerization, H.G. Ed. Alt // *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. Cham: Springer, 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. Mulliken R.S. // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. P. 1833.
11. Sarkar R., Martial B.-P., Loos P.F., Jacquemin D. // *J. Chem. Theory Comput.* 2021. V. 17 № 2. P. 1117.
12. Лукова Г.В., Милов А.А. // *Химия высоких энергий*. 2023. Т. 57. С. 437.
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 09, Revision D.01; Gaussian Inc., Wallingford CT, 2013.
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 16, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2016.
15. Гарновский А.Д., Осипов О.А., Минкин В.И. // *Успехи химии*. 1968. Т. XXXVII. № 10. С. 1782.
16. Лукова Г.В., Милов А.А., Васильев В.П., Минкин В.И. *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. С. 218.

MULLIKEN CHARGE CHARACTERISTICS OF TITANOCENE DICARBORANYL: SPECIFICS OF THE USE OF POLARIZATION AND DIFFUSE WAVE FUNCTIONS

G. V. Loukova^{a, *}, A. A. Milov^b

^a Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia

^b Southern Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia

*E-mail: gloukova@mail.ru

A systematic analysis of the orbital populations of a structurally complex organometallic complex was carried out in the Mulliken approximation using popular computing methods based on basis sets, extended with polarization and diffuse wave functions, traditionally used to describe electronically-excited states and coordinative interactions in complex compounds. A conclusion is drawn on the limitations of Mulliken's classical approach.

Keywords: titanocene, carboranyl, Mulliken population analysis, atomic charge, ligand-to-metal charge transfer, density functional theory, Hartree–Fock method

REFERENCES

1. Metallocene Complexes as Catalysts for Olefin Polymerization, H.G. Ed. Alt // *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. Cham: Springer. 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. Mulliken R.S. // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. P. 1833.
11. Sarkar R., Martial B.-P., Loos P.F., Jacquemin D. // *J. Chem. Theory Comput.* 2021. V. 17 № 2. P. 1117.
12. Loukova, G.V., Milov, A.A., // *High Energy Chem.* 2023. V. 57. P. 437
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 09, Revision D.01; Gaussian Inc., Wallingford CT, 2013.
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 16, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2016.
15. Garnovskii, A.D., Osipov, O.A., Minkin, V.I., *Usp. Khim.* 1968. V. 37. № 10. P. 1782
16. Loukova, G.V., Milov, A.A., Vasiliev, V.P., Minkin, V.I. // *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* 2020. P. 218 (G.V. Loukova, A.A. Milov, V.P. Vasiliev, V.I. Minkin // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. P. 218).

УДК 539.199, 544.723.2

КОНФОРМАЦИОННАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА ИЗ ДВУХ ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯЖЕННОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ

© 2024 г. Н. Ю. Кручинин¹, *, М. Г. Кучеренко¹

¹Оренбургский государственный университет, Центр лазерной и информационной биофизики, Оренбург, Россия

*E-mail: kruchinin_56@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2024 г.

После доработки 28.06.2024 г.

Принята к публикации 01.07.2024 г.

Методом молекулярной динамики исследованы конформационные изменения комплекса из двух противоположно заряженных полиэлектролитов, а также полиамфолитного блок-сополимера, состоящего из них, на поверхности сферической металлической наночастицы в зависимости от ее электрического заряда. Представлена математическая модель перестройки двух макромолекулярных оболочек разного знака, расположенных на заряженной сферической наночастице, а также представлена оценка жесткости цепи полиэлектролита в зависимости от его заряда. Рассчитаны радиальные распределения средней плотности атомов полиэлектролитного комплекса и блок-сополимера, расположенных на поверхности заряженной сферической металлической наночастицы. Разноименно заряженные полиэлектролиты в комплексе, а также блок-сополимер плотно обволакивали нейтральную сферическую наночастицу, а при увеличении абсолютной величины заряда наночастицы происходило разбухание макромолекулярной опушки с образованием двух слоев из различно заряженных полиэлектролитов или фрагментов блок-сополимера.

Ключевые слова: молекулярная динамика, металлическая наночастица, полиэлектролит, блок-сополимер, конформационные изменения

DOI: 10.31857/S0023119324060034 EDN: TIDRZO

ВВЕДЕНИЕ

Золотые наночастицы с модифицированной полимерными молекулами поверхностью широко применяются в биомедицине и биохимии в качестве нанозондов и наноконтейнеров для доставки лекарственных препаратов, а также в различных химических сенсорах, основанных на эффекте гигантского комбинационного рассеяния [1–6]. Особый интерес вызывает использование в качестве полимерной оболочки молекул полиэлектролитов или в целом нейтральных полиамфолитов [7–10], конформационная структура которых чувствительна к величине электрического заряда на поверхности адсорбента. При этом на наночастице могут быть адсорбированы как одна макромолекула, состоящая из блоков с различным составом звеньев, так и несколько полиэлектролитных макроцепей. Если с макромолекулой будут связаны фотоактивные молекулы (например, молекулы красителей), то их расположение относительно поверхности адсорбента также будет изменяться при перестройке конформаций макроцепей,

причем различные фотоактивные молекулы могут быть связаны с разными частями блок-сополимера или различными полиэлектролитами в зависимости от состава их звеньев [11, 12]. При изменении конформаций макроцепей под воздействием электрического поля будет изменяться расстояние связанных с макроцепью органических люминофоров от поверхности плазмонной наночастицы, а их кинетические и радиационные характеристики, имеющие сильную дистанционную зависимость от поверхности, будут изменяться. А это позволит управлять характеристиками наносенсоров и нанозондов, у которых в качестве активного элемента используются подобные гибридные наносистемы плазмонных наночастиц с макромолекулярной оболочкой.

Конформационные изменения в целом нейтральных полиамфолитов с периодическим распределением заряженных звеньев по макроцепи [13–17], а также однородно заряженных полиэлектролитов [18–20] на поверхности металлической наночастицы существенно зависят от ее электри-

ческого заряда или дипольного момента, индуцированного внешним электрическим полем. Другая картина конформационных изменений будет наблюдаться, если на поверхности наночастицы расположить две противоположно заряженные макроцепи полиэлектролита. Если заряд этих полиэлектролитных макромолекул равен по модулю, то они будут образовывать на поверхности наночастицы в целом нейтральную полимерную оболочку, состоящую из молекул двух типов. Если изменить заряд наночастицы, то конформационная структура адсорбированных полиэлектролитов, находящихся в данном комплексе, будет меняться по-разному в зависимости от их знака заряда. Также вызывает интерес исследование характера конформационных изменений на поверхности заряженной сферической металлической наночастицы макромолекулы блок-сополимера, в котором два противоположно заряженных полиэлектролита последовательно объединены в один в целом нейтральный полиамфолит.

Таким образом, целью данной работы является исследование изменений конформаций двух противоположно заряженных полиэлектролитов, в том числе последовательно соединенных в один в целом нейтральный полиамфолит, на поверхности сферической металлической наночастицы в зависимости ее электрического заряда.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОНФОРМАЦИЙ ЦЕПЕЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ

Модель сферического конденсатора и эффективного полиамфолита

Если разноименно заряженные блоки полиэлектролитного блок-сополимера имеют достаточно большую длину $l \gg R$, то оба варианта полиэлектролитных систем, отдельных разноименно заряженных полимерных цепей и блок-сополимеров, будут демонстрировать одинаковое поведение в отношении формирования конформационной структуры при их адсорбции на наночастице радиуса R . Различия будут заметными лишь в случае коротких блоков $l \sim R$. В предельном варианте $l < R$ два сопряженных (+ -) блока образуют электрический диполь с моментом p , а цепь блок-сополимера будет представлять собой полиамфолит с трудно ориентируемыми во внешнем поле диполями. Для

более протяженных блоков приходим к модели двусортного полиэлектролита.

Длинноцепной предел. В случае независимых цепей двух противоположно заряженных полиэлектролитов и очень длинных $l \gg R$ блоков сополимеров на первое место выходят зарядовые корреляции объемного типа. При адсорбции цепей можно предположить высокую вероятность формирования слоистой структуры с чередующимися слоями противоположного знака. В такой ситуации уместно использовать наглядную модель сферического конденсатора из двух макроцепных оболочек разного знака. При адсорбции на заряженной наночастице взаимное притяжение соседствующих слоев конкурирует с эффектом их разделения в поле заряженного шара.

Сила F_{jk} взаимного притяжения двух участков с площадями ΔS_j из разных слоев $j = 1, 2$, несущих заряды Δq_1 и Δq_2 противоположного знака:

$$\Delta q_j = \sigma_j \Delta S_j = \frac{q_j}{4\pi r_j^2} \Delta S_j = \frac{q_j}{4\pi r_j^2} r_j^2 \Delta \Omega,$$

где $\Delta \Omega$ – элемент телесного угла, опирающегося на площадку ΔS_j , определяется произведением $\Delta q_1 \Delta q_2$, поскольку

$$F_{jk} = E_k(r_j) \sigma_j \Delta S_j = E_k(r_j) \frac{q_j}{4\pi r_j^2} \Delta S_j = \frac{q_k q_j}{r_j^2} \frac{\Delta \Omega}{4\pi}, \quad j \neq k.$$

Таким образом, парциальные заряды Δq_1 и Δq_2 полностью определяются величинами полных зарядов q_1 и q_2 оболочек и единым элементарным телесным углом $\Delta \Omega$.

Сила, действующая на элементы ΔS_j заряженных слоев из цепей со стороны заряженного шара с зарядом Q , – кулоновская. Поэтому

$$F_C = E_Q(r_j) \sigma_j \Delta S_j = \frac{Q}{r_j^2} \frac{q_j}{4\pi r_j^2} \Delta S_j = \frac{Q q_j}{r_j^2} \frac{\Delta \Omega}{4\pi} \quad (1)$$

В силу теоремы Ирншоу она не может уравновешивать силу F_{jk} – эта роль отведена силам реакции твердой поверхности наночастицы, однако кулонова сила F_C влияет на величину равновесного радиуса r_j внешнего слоя. С увеличением заряда Q зазор между слоями увеличивается, то есть структура эффективно “разбухает”.

Предел коротких блоков. В противоположном пределе малых длин $l < R$ блоков сополимера приходим к модели эффективного полиамфолита, поскольку пара смежных противоположно заряженных блоков образует в целом электронейтральный

диполь. К сожалению, описание взаимодействия дипольных моментов p двойных блоков с внешним электрическим полем заряженной наночастицы не может быть произведено в рамках ранее использованной в ряде работ [14, 17–20] модели независимых звеньев по уже упомянутой причине затрудненного выстраивания векторов дипольного момента в поле заряда наночастицы. Очевидно, что в этом случае в модель должна быть введена эффективная персистентная длина $L > 2l$ блочного сополимера, которая должна быть меньше по величине, чем персистентная длина L_0 цепи однородного полиэлектролита. Блочная структура сополимера с малой величиной l эффективно уменьшает персистентную длину L . Это происходит по причине укорачивания дальнедействующего кулоновского взаимодействия при переходе от монополя к диполю.

*Жесткость цепей полиэлектролита
и регулярного сополимера в пределе
коротких длин блоков*

Однородно заряженный (Q) фрагмент цепи длиной L с линейной плотностью заряда $\kappa = Q/L$ будет обладать тем большей жесткостью, чем больший суммарный заряд Q будет находиться на этом фрагменте. Определим энергию U суммарного кулоновского взаимодействия звеньев фрагмента друг с другом, полагая, что при изгибе он имеет одинаковую кривизну с радиусом кривизны R . Тогда энергия U будет определяться следующим двойным интегралом:

$$U = \frac{\kappa^2}{R} \int_0^{L/R} \frac{Rd\alpha_1}{4} \int_0^{L/R} \frac{Rd\alpha_2}{\sin[(\alpha_1 - \alpha_2)/2]}, \quad (2)$$

где α_1, α_2 – угловые координаты сегментов цепи на дуге L с радиусом кривизны R .

Выполняя интегрирование по одному из углов α_1, α_2 приходим к квадратурному выражению для энергии U :

$$U = \frac{Q^2}{L} \left(\frac{R}{L} \right) \int_0^{L/2R} \ln \left\{ \frac{\operatorname{tg}[(\beta - L/(2R))]}{\operatorname{tg}(\beta/2)} \right\} d\beta, \quad \beta = \alpha/2. \quad (3)$$

Для устранения расходимости в расчетах нижний предел интегрирования следует заменить на $l/(2R)$, где l – характерная длина сегмента цепи. Не имеющий размерности интеграл в (3) параметрически зависит от радиуса R кривизны изогнутого фрагмента. Увеличение общего заряда Q приводит к возрастанию жесткости цепи и росту R . Изгиб

фрагмента с большей величиной кривизны приводит к росту энергии U . Вероятность деформации отрезка L в растворе с температурой T определяется больцмановским фактором $\exp(-U/kT)$, поэтому изгибы с малыми радиусами R затруднены для цепей с большим зарядом Q .

В случае регулярного блок-сополимера, в пределе коротких длин блоков два смежных блока на цепи образуют дипольный момент p_j . Вводя дипольный момент единицы длины цепи соотношением $\chi = \sum p_j l/L$, для энергии взаимодействующих диполей цепного фрагмента L можем записать

$$U_p = \frac{\chi^2}{R^3} \int_0^{L/R} \frac{Rd\alpha_1}{8} \int_0^{L/R} \frac{\{3\cos[(\alpha_1 - \alpha_2)/2] - \cos(\alpha_1 - \alpha_2)\} Rd\alpha_2}{\sin^3[(\alpha_1 - \alpha_2)/2]}. \quad (4)$$

В этом варианте цепи как эффективного полиамфолита кратные интегралы в (4) допускают вычисление в аналитическом виде:

$$U_p = \frac{\chi^2}{2R} \left[\frac{1}{\sin(l/R)} - \frac{1}{\sin(L/R)} \right]. \quad (5)$$

Первое слагаемое в (4) дает основной вклад в энергию U_p , так как отражает взаимодействие соседних диполей блок-сополимера. Выражение в квадратных скобках (5) представляет собой величину интеграла диполь-дипольного взаимодействия всех сегментов, включенных в фрагмент L .

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

С использованием программного комплекса NAMD 2.14 [21] было произведено молекулярно-динамическое (МД) моделирование полипептидов на поверхности заряженной сферической золотой наночастицы радиуса 1.5 нм, модель которой была получена путем вырезания из кристалла золота [22]. При этом атомы наночастицы в процессе моделирования оставались зафиксированными.

Были рассмотрены по три положительно и отрицательно заряженных полипептидов с различным расстоянием между заряженными звеньями в макроцепи, состоящие из 400 аминокислотных остатков:

1) полипептид **P1** (суммарный заряд макроцепи $+20e$), состоящий из 380 звеньев Ala (A) с равномерно распределенными 20 звеньями Arg (R, заряд звена $+1e$) – $(A_{10}RA_9)_{20}$;

2) полипептид **P2** (суммарный заряд макроцепи $+40e$), состоящий из 360 звеньев Ala с 40 звеньями Arg – $(A_5RA_4)_{40}$;

3) полипептид **P3** (суммарный заряд макроцепи +80e), состоящий из 320 звеньев Ala с 80 звеньями Arg – $(A_2RA_2)_{80}$;

4) полипептид **N1** (суммарный заряд макроцепи –20e), состоящий из 380 звеньев Ala с равномерно распределенными 20 звеньями Asp (D, заряд звена –1e) – $(A_{10}DA_9)_{20}$;

5) полипептид **N2** (суммарный заряд макроцепи –40e), состоящий из 360 звеньев Ala с 40 звеньями Asp – $(A_5DA_4)_{40}$;

6) полипептид **N3** (суммарный заряд макроцепи –80e), состоящий из 320 звеньев Ala с 80 звеньями Asp – $(A_2DA_2)_{80}$.

Полипептиды с одинаковыми по модулю зарядами попарно располагались на поверхности сферической наночастицы, образуя нейтральный полимерный комплекс: P1 и N1, P2 и N2, P3 и N3.

Также были рассмотрены три в целом нейтральные полиамфолитные молекулы блок-сополимера длиной 800 звеньев, состоящего из соединенных в одну макроцепь пар полиэлектролитных полипептидов с одинаковым по модулю зарядом:

7) полипептид **NP1** – $(A_{10}DA_9)_{20}(A_{10}RA_9)_{20}$;

8) полипептид **NP2** – $(A_5DA_4)_{40}(A_5RA_4)_{40}$;

9) полипептид **NP3** – $(A_2DA_2)_{80}(A_2RA_2)_{80}$.

Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM36 [23, 24]. Взаимодействие с золотой наночастицей описывалось потенциалом Леннарда-Джонса, параметризованным в работе [25] и широко использующимся при МД-моделировании молекул на поверхности золотой наночастицы [26–31]. Потенциал Ван-дер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 нм с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Электростатические взаимодействия рассчитывались непосредственно на расстоянии 1.2 нм, для больших дистанций использовался метод “частица–сетка” Эвальда (PME) [32] с шагом сетки 0.11 нм. Вся молекулярная система была помещена в куб с ребрами 22 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [33].

МД-моделирование производилось при постоянной температуре (термостат Берендсена): сначала температура устанавливалась равной 600 К, а на конечном участке траектории – 300 К. Это позволяло достигать более глубоких минимумов конформационной энергии макроцепи, в том числе на более коротком участке траектории. Для контроля получения равновесных конформаций осуществлялось наблюдение за изменением среднеквадратичного

расстояния между атомами полипептида в различных конформациях (RMSD). Время моделирования достигало 30 нс при шаге 1 фс.

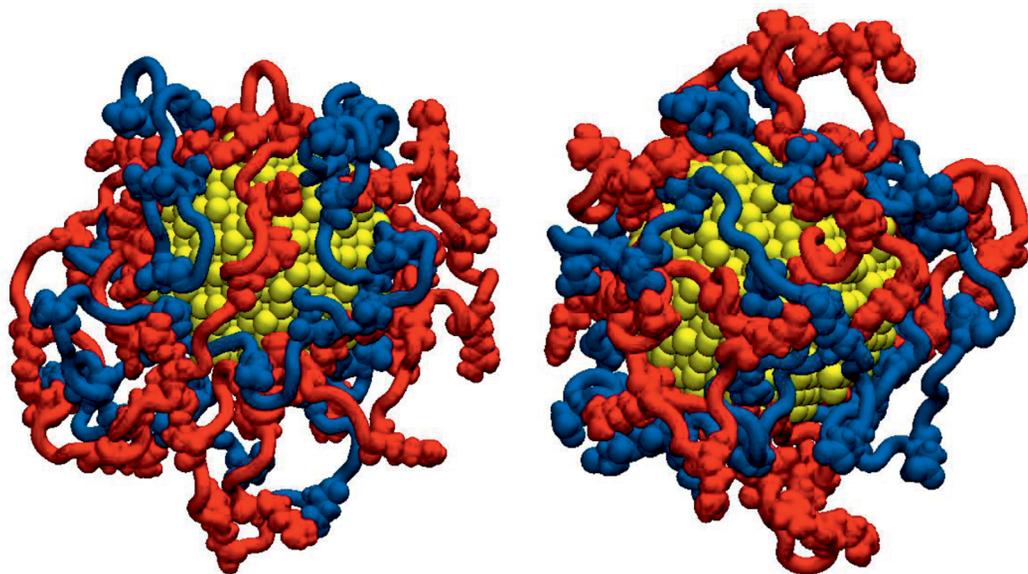
Сначала производилось моделирование на поверхности нейтральной сферической золотой наночастицы. При этом пары противоположно заряженных полипептидов или один полиамфолитный блок-сополимер располагались в виде неравновесных клубков рядом с поверхностью золотой наночастицы. Было рассмотрено по три конформации для каждого комплекса из двух полиэлектролитных полипептидов или блок-сополимера на поверхности наночастицы.

Конформации полипептидов, адсорбированных на поверхности нейтральной наночастицы, были использованы в качестве стартовых при моделировании на поверхности заряженной наночастицы. Поверхность наночастицы заряжалась путем присваивания парциальных зарядов атомам, расположенным на ее поверхности [34, 35]. Были получены следующие значения поверхностной плотности заряда сферической наночастицы: $\sigma_{\pm 0.05} \approx \pm 1e/\text{нм}^2$, $\sigma_{\pm 0.1} \approx \pm 2e/\text{нм}^2$, $\sigma_{\pm 0.2} \approx \pm 4e/\text{нм}^2$. Нижний индекс обозначает парциальный заряд атома на поверхности наночастицы.

По результатам моделирования по всем полученным конформациям для каждой пары полиэлектролитов или каждого полиамфолитного блок-сополимера при различных зарядах наночастицы рассчитывались радиальные распределения средней плотности атомов полипептида, в том числе с дифференциацией по типам звеньев и различно заряженным фрагментам блок-сополимера.

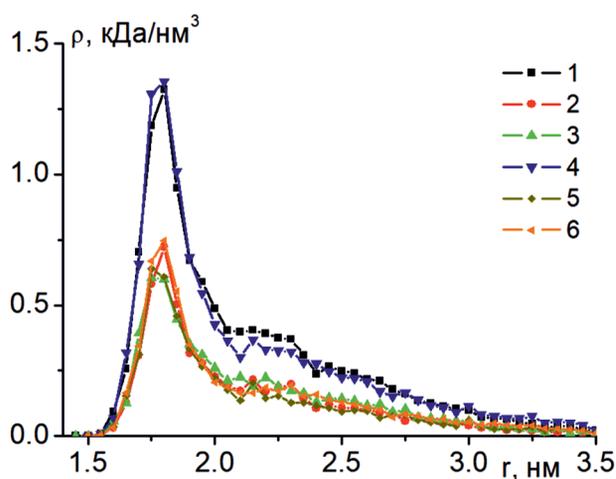
РЕЗУЛЬТАТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В результате молекулярно-динамического моделирования двух разноименно заряженных полиэлектролитов происходила адсорбция макромолекул на поверхности сферической золотой наночастицы и ее обволакивание (рис. 1а). Противоположно заряженные макроцепи притягивались друг к другу, образуя в целом нейтральный макромолекулярный комплекс, который удерживался на поверхности наночастицы за счет Ван-дер-Ваальсова притяжения. На рис. 1в (кривые 2 и 3) изображены радиальные распределения средней плотности атомов полиэлектролитов, находящихся в комплексе и адсорбированных на поверхности нейтральной сферической наночастицы. Данные радиальные распределения средней плотности ато-



(а)

(б)



(в)

Рис. 1. Полиэлектролиты P3 и N3 (а), а также блок-сополимер NP3 (б) после МД-моделирования на нейтральной сферической золотой наночастице (красным цветом изображены положительно заряженные макроцепь или фрагмент блок-сополимера, а синим — отрицательно заряженные макроцепь или фрагмент блок-сополимера). Радиальные зависимости средней плотности атомов полипептидов (в) на поверхности нейтральной наночастицы: суммарное комплекса полипептидов P3 и N3 (1), отдельные для с полипептидов N3 (2) и P3 (3), блок-сополимера NP3 (4), а также отрицательно (5) и положительно (6) заряженных фрагментов полипептида NP3.

мов полипептидов имеют характерный пик у поверхности адсорбента, схожий для случая адсорбции нейтральных макроцепей [12, 13].

Такой характер адсорбции комплекса из двух полиэлектролитных полипептидов значительно отличается от конформаций однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности наночастиц по одиночке [18, 19]. С увеличением доли заряженных звеньев вследствие их отталкивания друг от друга у полиэлектролита возрастает

жесткость макроцепи. Вследствие этого, для адсорбированных на наночастице полипептидов с равномерно распределенными по макроцепи заряженными аминокислотными остатками одного знака наблюдалось выбрасывание больших по длине петель макромолекулы, а также спиралевидное обвивание полиэлектролитом нанообъекта [18].

Конформационная структура адсорбированного на нейтральной наночастице полиамфолитного блок-сополимера (рис. 1б), состоящего из соеди-

ненных последовательно полиэлектролитов, была схожей с конформацией комплекса из отдельных заряженных макроцепей. На рис. 1в видно, что кривая радиального распределения средней плотности атомов полипептида NP3 (кривая 4) практически совпадает с суммарным радиальным распределением плотности атомов полипептидов N3 и P3 (кривая 1), а кривые распределений средней плотности по атомам отрицательно и положительно заряженного фрагмента блок-сополимера NP3 (кривые 5 и 6) подобны кривым 2 и 3, построенными для заряженных полипептидов N3 и P3 в комплексе.

При увеличении абсолютной величины заряда наночастицы, вследствие притяжения противоположно заряженных аминокислотных остатков к поверхности наночастицы и отталкивания одноименно заряженных аминокислотных остатков, плотная

конформационная структура блок-сополимера или комплекса из двух полиэлектролитов, образованная за счет притяжения противоположно заряженных звеньев друг к другу, разрушалась (рис. 2). На поверхности заряженной сферической металлической наночастицы звенья одноименно заряженного по отношению к ней полиэлектролита в комплексе из двух полиэлектролитов (рис. 2а, 2б, 2г) или звенья одноименно заряженного фрагмента блок-сополимера (рис. 2в) отдалялись от поверхности и располагались на периферии, образуя при этом значительные по длине петли макроцепи, которые выбрасывались в пространство вокруг наночастицы. Это происходило потому, что звенья одноименно заряженного полиэлектролита при увеличении абсолютного заряда наночастицы все сильнее высвобождались от сцепления с про-

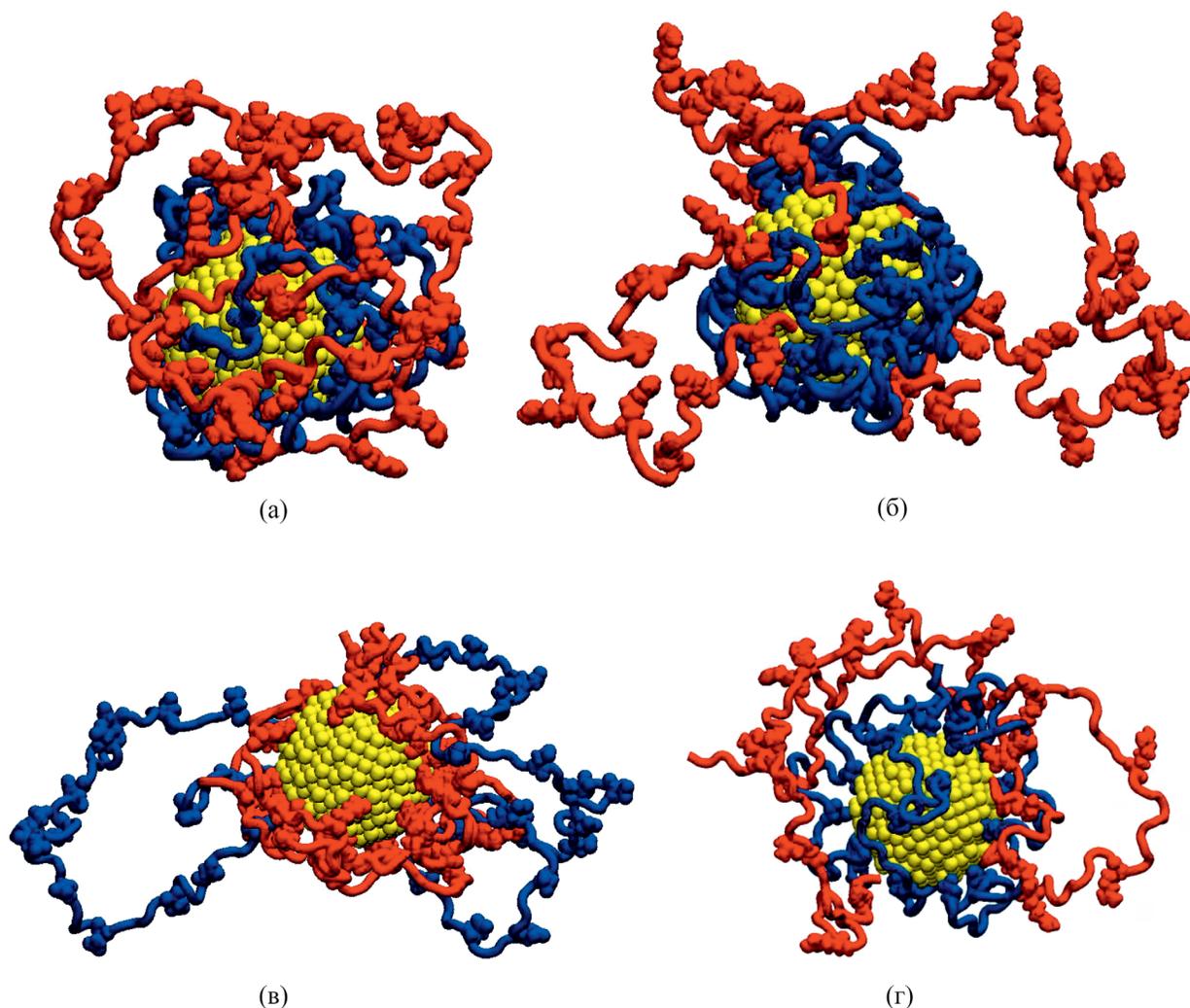


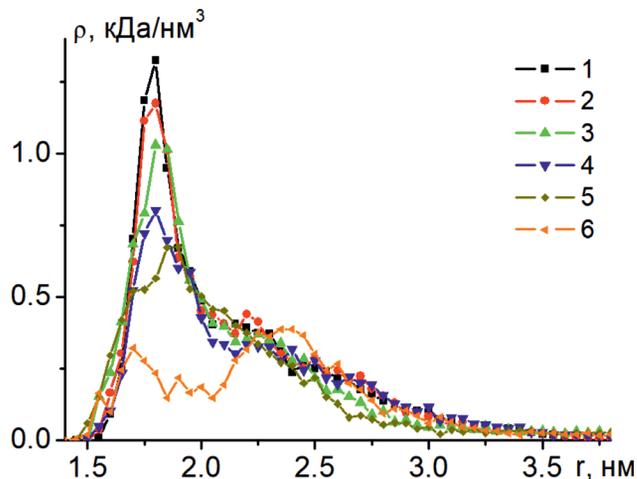
Рис. 2. Полиэлектролиты P3 и N3 (а, б), блок-сополимер NP3 (в), а также полиэлектролиты P2 и N2 (г) после МД-моделирования на заряженной сферической с поверхностной плотностью $\sigma_{+0.1}$ (а), $\sigma_{+0.2}$ (б, г) и $\sigma_{-0.2}$ (в) сферической золотой наночастице (красным цветом изображена положительно заряженные макроцепь или фрагмент блок-сополимера, а синим – отрицательно заряженные макроцепь или фрагмент блок-сополимера).

твояположно заряженной макроцепью. Вследствие жесткости заряженной макроцепи, обусловленной отталкиванием звеньев друг от друга, образовывались значительные по длине петли. Поэтому периферийный слой из макроцепи с одноименным знаком заряда по отношению к наночастице становился очень рыхлым (рис. 2).

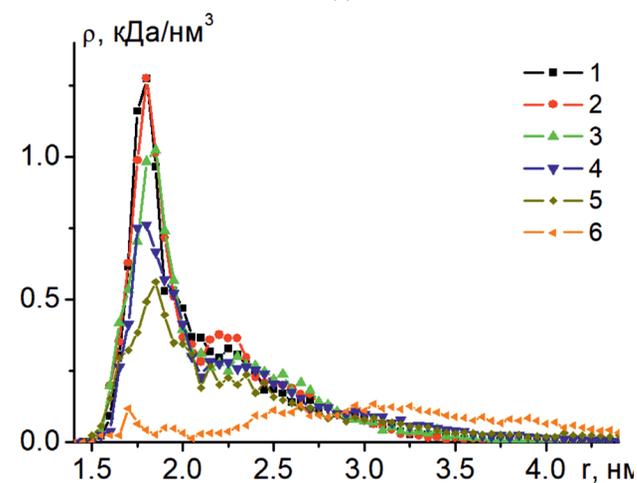
А у поверхности наночастицы находился полиэлектролит или фрагмент блок-сополимера со знаком заряда, противоположным знаку заряда наночастицы. При этом из-за электростатического притяжения к наночастице выброса петель полиэлектролита или фрагмента блок-сополимера, заряженных противоположно по отношению к поверхности, не происходило. Этот слой около наночастицы был значительно плотнее периферийного, но также набухал по сравнению со случаем с нейтральной наночастицы из-за Ван-дер-Ваальсового и электростатического взаимодействия с периферийным противоположно заряженным макроцепным слоем. При этом характер конформационных изменений для комплекса из двух противоположно заряженных полиэлектролитов и для полиамфолитного блок-сополимера, составленных их этих полиэлектролитов, был схожим.

Как видно из рис. 3а, на заряженной наночастице при поверхностной плотности заряда $\sigma_{+0.05}$ (кривая 2) радиальная зависимость средней плотности атомов всего комплекса из полиэлектролитов N3 и P3 почти не изменилась по сравнению со случаем нейтральной наночастицы (кривая 1). При увеличении поверхностной плотности заряда наночастицы до $\sigma_{\pm 0.1}$ происходило значительное снижение кривых радиальных распределений средней плотности атомов комплекса полиэлектролитов (рис. 2а, кривые 3 и 4), а дальнейшее увеличение абсолютной величины поверхностной плотности заряда наночастицы до $\sigma_{\pm 0.2}$ привело еще к более сильному набуханию опущки на поверхности наночастицы (рис. 2а, кривые 5 и 6).

При этом видно, что для отрицательно заряженной наночастицы (рис. 3а, кривые 4 и 6) зависимости радиальных распределений средней плотности атомов полиэлектролитного комплекса ниже, чем зависимости радиальных распределений средней плотности для того же полиэлектролитного комплекса на положительно заряженной наночастице (рис. 3а, кривые 3 и 5) при той же абсолютной величине поверхностной плотности заряда. Такое отличие связано со структурой заряженных аминокислотных остатков Arg и Asp, у которых избыточ-



(а)



(б)

Рис. 3. Радиальные зависимости средней плотности атомов комплекса полипептидов P3 и N3 (а), а также блок-сополимера NP1 (б) на поверхности заряженной сферической металлической наночастицы с различной поверхностной плотностью заряда: 0 (1), $\sigma_{+0.05}$ (2), $\sigma_{+0.1}$ (3), $\sigma_{-0.1}$ (4), $\sigma_{+0.2}$ (5) и $\sigma_{-0.2}$ (6).

ный заряд сосредоточен на конце радикала. У положительно заряженного аминокислотного остатка Arg радикал имеет значительно большую длину, чем у отрицательно заряженного аминокислотного остатка Asp. При адсорбции комплекса полиэлектролитов на отрицательно заряженной наночастице у поверхности в основном сосредоточены звенья Arg (рис. 4), а на положительно заряженной поверхности наночастицы адсорбированы звенья Asp. При адсорбции на сильно заряженной поверхности [12, 13] заряженные аминокислотные остатки касаются поверхности, как правило, только заряженным

концом радикала, а остальная часть радикала вытягивается от поверхности и соединяется с пептидным остовом. Большая длина радикала заряженного аминокислотного остатка, адсорбированного на противоположно заряженной поверхности, приводит к более сильному смещению от поверхности всего полиэлектrolитного полипептида и, следовательно, к большему снижению плотности макромолекулярной опушки у поверхности.

Подобная картина при адсорбции на заряженной сферической металлической наночастице наблюдалась для всех рассмотренных полиэлектrolитных комплексов, а также для полиамфолитных блок-сополимеров. На рис. 3б изображены радиальные распределения средней плотности блок-сополимера NP1 в зависимости от заряда наночастицы. Видно, что характер набухания макромолекулярной оболочки блок-сополимера схож с случаем полиэлектrolитного комплекса (рис. 3а), в котором положительные и отрицательно полиэлектrolиты не соединены в одну макроцепь. А на рис. 5 изображено сравнение радиальных распределений средней плотности положительно и отрицательно заряженных фрагментов блок-сополимера NP3 (кривые 3 и 4) с такими же распределениями, но построенными для разделенных его фрагментов (кривые 1 и 2), находящихся на поверхности наночастицы, заряженной с поверхностной плотностью заряда $\sigma_{-0.2}$. Видно, что данные зависимости для полиэлектrolитного комплекса из двух противоположно заряженных молекул и для фрагментов полиамфолитного блок-сополимера, почти совпадают, что говорит о схожем характере конформационных изменений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На нейтральной поверхности сферической металлической наночастицы два полиэлектrolита, разноименно заряженных с одинаковым по модулю зарядом, плотно обволакивают наночастицу, переплетаясь между собой и образуя в целом нейтральный макромолекулярный комплекс. При этом характер адсорбции полиэлектrolитного комплекса из двух заряженных макроцепей был схож со случаем, когда эти два полиэлектrolита были соединены последовательно в одну макромолекулу блок-сополимера. Кривые радиальных распределений средней плотности атомов комплекса из двух противоположно заряженных полиэлектrolитов были схожи кривыми радиальных распределений средней плотности атомов блок-сополимера, состоящего из этих полиэлектrolитов.

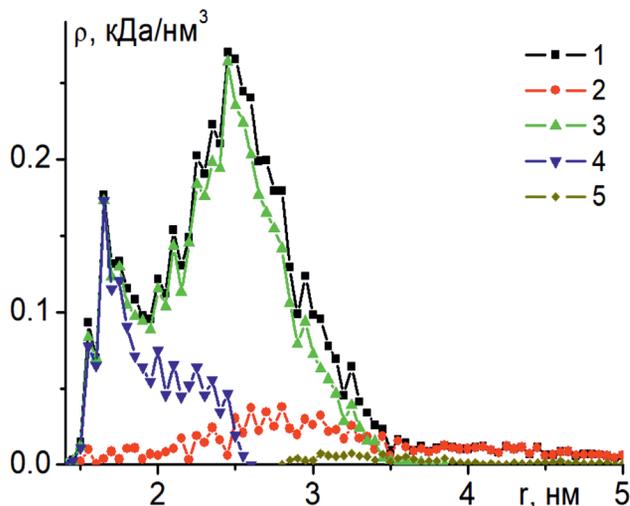


Рис. 4. Радиальные зависимости средней плотности атомов комплекса полиэлектrolитов N2 и P2 на поверхности сферической металлической наночастицы, заряженной с поверхностной плотностью $\sigma_{-0.2}$ (1 — суммарное по всем атомам комплекса полиэлектrolитов, 2 и 3 — по атомам полиэлектrolитов N2 и P2, 4 и 5 — по атомам звеньев Arg и Asp).

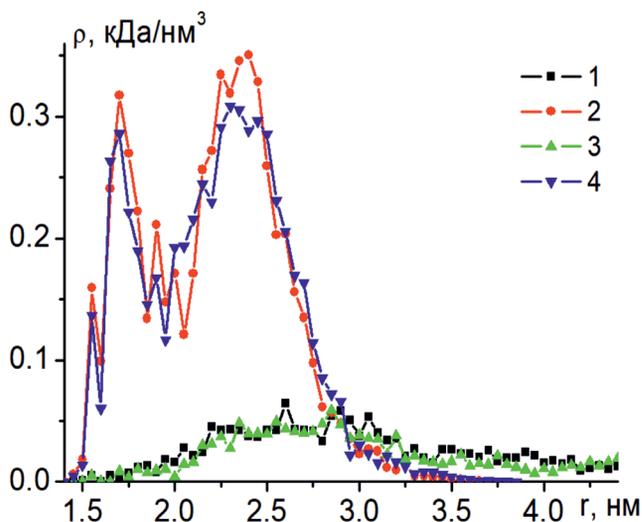


Рис. 5. Радиальные зависимости средней плотности атомов полиэлектrolитов N3 (1) и P3 (2) в их комплексе, а также отрицательно (3) и положительно (4) заряженных фрагментов блок-сополимера NP3 на поверхности сферической металлической наночастицы, заряженной с поверхностной плотностью $\sigma_{-0.2}$.

В случае адсорбции комплекса из двух противоположно заряженных полиэлектролитов на поверхности заряженной сферической металлической наночастицы происходит набухание макромолекулярной опухи с появлением двух разноименно заряженных слоев, которые становились все более рыхлыми при увеличении абсолютной величины заряда наночастицы. Такие конформационные изменения полиэлектролитного комплекса согласуются с поведением макромолекулярных оболочек разного знака на поверхности заряженной наночастицы, описанным в математической модели.

В связи с тем, что при увеличении абсолютной величины заряда наночастицы происходит разъединение переплетенных между собой макромолекул полиэлектролита, у макроцепи полиэлектролита, отталкивающейся от наночастицы и расположенной на периферии, образуются большие петли макроцепи, которые выбрасываются в пространство вокруг наночастицы. Так как в данном случае заряд звеньев полиэлектролита, расположенного на периферии, не компенсировался противоположно заряженным полиэлектролитом, который располагался у поверхности, то жесткость цепи при высвобождении от второго полиэлектролита все сильнее возрастала, вследствие отталкивания звеньев друг от друга, что и приводило к образованию таких петель.

Конформационные изменения блок-сополимера на поверхности заряженной сферической наночастицы были схожими с перестройкой конформаций комплекса из двух полиэлектролитов, из которых был составлен полиамфолитный блок-сополимер. При этом конформации заряженных фрагментов этого блок-сополимера были подобны конформациям полиэлектролитов того же знака.

Таким образом, на поверхности сферической металлической наночастицы конформационная структура комплекса из двух разноименно заряженных полиэлектролитов или блок-сополимера, состоящего их них, существенно изменяется при изменении заряда наночастицы. Такое изменение плотности и формы макромолекулярной оболочки в зависимости от заряда наночастицы может найти применение для регулировки характеристик поляризуемости гибридной наносистемы “ядро–слой” и позволит управлять ее плазмонными свойствами. Подобные наносистемы с регулируемой плотностью слоев макромолекулярной оболочки могут

найти применение при создании и модификации наносенсоров, нанозондов, а также других чувствительных элементов измерительной наноэлектроники.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2023-0003, гранта на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технического развития 075-15-2024-550.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Theodosiou M., Boukos N., Sakellis E. et al.* // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2019. V. 183. P. 110420.
2. *Chen G., Song F., Xiong X., Peng X.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 11228.
3. *Mieszawska A.J., Mulder W.J.M., Fayad Z.A., Cormode D.P.* // *Mol. Pharmaceutics*. 2013. V. 10. P. 831.
4. *Dallari C., Lenci E., Trabocchi A. et al.* // *ACS Sens.* 2023. V. 8. P. 3693.
5. *Huang H., Liu R., Yang J. et al.* // *Pharmaceutics*. 2023. V. 15. P. 1868.
6. *Sproncken C.C.M., Gumí-Audenis B., Foroutanparsa S. et al.* // *Macromolecules*. 2023. V. 56. P. 226.
7. *Bakhtiari S.E., Joubert v, Pasparakis G. et al.* // *European Polymer Journal*. 2023. V. 189. P. 111977.
8. *Lueckheide M., Vieregge J.R., Bologna A.J. et al.* // *Nano Lett.* 2018. V. 18. P. 7111.
9. *Huang B., Wen J., Yu H. et al.* // *Journal of Molecular Structure*. 2022. V. 1256. P. 132510.
10. *Fuller M., Köper I.* // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 1336.
11. *Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Yu., Chmereva T.M.* // *High Energy Chem.* 2009. V. 43. P. 592.
12. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // *Colloid Journal*. 2019. V. 81. P. 110.
13. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // *Surfaces and Interfaces*. 2021. V. 27. P. 101517.
14. *Kruchinin N. Yu., Kucherenko M. G.* // *High Energy Chemistry*. 2022. V. 56. № 6. P. 499.
15. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // *Polymer Science Series A*. 2023. V. 65. P. 224.
16. *Kruchinin N.Yu.* // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2023. V. 14. P. 719.
17. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G., Neyasov P.P.* // *High Energy Chemistry*. 2023. V. 57. P. 459.
18. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2022. V. 96. № 3. P. 622.

19. *Kucherenko M.G., Kruchinin N.Yu., Neyasov P.P.* // Eurasian Physical Technical Journal. 2022. V. 19. №. 2 (40). P. 19-29.
20. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Polymer Science Series A. 2022, V. 64. № 3. P. 240.
21. *Phillips J.C., Braun R., Wang W. et al.* // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. P. 1781.
22. *Mhashal A.R. Roy S.* // PLoS One. 2014. V. 9. Is. 12. P. e114152
23. *MacKerell A.D. Jr., Bashford D., Bellott M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3586.
24. *Huang J., Rauscher S., Nawrocki G. et al.* // Nature Methods. 2016. V. 14. P. 71.
25. *Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17281.
26. *Miyata T., Kawagoe Y., Okabe T. et al.* // Polymer Journal. 2022. V. 54. P. 1297.
27. *Farhadian N., Kazemi M.S., Baigi F.M., Khalaj M.* // Journal of Molecular Graphics and Modelling. 2022. V. 116. P. 108271.
28. *Rabani R., Saidi M.H., Rajabpour A. et al.* // Langmuir. 2023. V. 39. P. 15222.
29. *Zhang C., Jia H., Zhang Y., Du S.* // J. Phys. Chem. B. 2023. V. 127. P. 9543.
30. *Gutiérrez-Varela O., Lombard J., Biben T. et al.* // Langmuir. 2023. V. 39. P. 18263.
31. *Wang M., Ni S., Yin Y. et al.* // Langmuir. 2024. V. 40. P. 1295.
32. *Darden T., York D., Pedersen L.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089.
33. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
34. *Shankla M., Aksimentiev A.* // Nature Communications. 2014. V. 5. P. 5171.
35. *Chen P., Zhang Z., Gu N., Ji M.* // Molecular Simulation. 2018. V. 44. P. 85.

CONFORMATIONAL STRUCTURE OF A COMPLEX OF TWO OPPOSITELY CHARGED POLYELECTROLYTES ON THE SURFACE OF A CHARGED SPHERICAL METALLIC NANOPARTICLE

N. Yu. Kruchinin^{a,*}, M. G. Kucherenko^a

^a *Center of Laser and Informational Biophysics, Orenburg State University, Orenburg, Russia*

* *E-mail: kruchinin_56@mail.ru*

This study employs molecular dynamics to investigate the conformational changes of a complex comprising two oppositely charged polyelectrolytes and a polyampholyte block copolymer adsorbed on the surface of a spherical metallic nanoparticle, as a function of its electrical charge. A mathematical model is presented for the rearrangement of two macromolecular shells of different signs spread on a charged spherical nanoparticle, together with an estimate of the stiffness of the polyelectrolyte chain as a function of its charge. Radial distributions of the average density of atoms of the polyelectrolyte complex and block copolymer situated on the surface of a charged spherical metallic nanoparticle are calculated. The polyelectrolytes with differing charges in the complex, along with the block copolymer, formed a tight envelope around the neutral spherical nanoparticle. As the absolute value of the nanoparticle charge increased, the macromolecular edge underwent swelling, resulting in the formation of two layers comprising differently charged polyelectrolytes or block copolymer fragments.

Keywords: molecular dynamics, metal nanoparticle, polyelectrolyte, block copolymer, conformational change

REFERENCES

1. *Theodosiou M., Boukos N., Sakellis E. et al.* // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2019. V. 183. P. 110420.
2. *Chen G., Song F., Xiong X., Peng X.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 11228.
3. *Mieszawska A.J., Mulder W.J.M., Fayad Z.A., Cormode D.P.* // Mol. Pharmaceutics. 2013. V. 10. P. 831.
4. *Dallari C., Lenci E., Trabocchi A. et al.* // ACS Sens. 2023. V. 8. P. 3693.
5. *Huang H., Liu R., Yang J. et al.* // Pharmaceutics. 2023. V. 15. P. 1868.
6. *Sproncken C.C.M., Gumí-Audenis B., Foroutanparsa S. et al.* // Macromolecules. 2023. V. 56. P. 226.
7. *Bakhtiari S.E., Joubert v, Pasparakis G. et al.* // European Polymer Journal. 2023. V. 189. P. 111977.
8. *Lueckheide M., Vieregge J.R., Bologna A.J. et al.* // Nano Lett. 2018. V. 18. P. 7111.
9. *Huang B., Wen J., Yu H. et al.* // Journal of Molecular Structure. 2022. V. 1256. P. 132510.
10. *Fuller M., Köper I.* // Polymers. 2018. V. 10. P. 1336.
11. *Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Yu., Chmereva T.M.* // High Energy Chem. 2009. V. 43. P. 592.
12. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid Journal. 2019. V. 81. P. 110.

13. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Surfaces and Interfaces. 2021. V. 27. P. 101517.
14. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. №. 6. P. 499.
15. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Polymer Science Series A. 2023. V. 65. P. 224.
16. *Kruchinin N.Yu.* // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2023. V. 14. P. 719.
17. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G., Neyasov P.P.* // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. P. 459.
18. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2022. V. 96. № 3. P. 622.
19. *Kucherenko M. G., Kruchinin N. Yu., Neyasov P.P.* // Eurasian Physical Technical Journal. 2022. V. 19. № 2 (40). P. 19–29.
20. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M. G.* // Polymer Science Series A. 2022. V. 64. № 3. P. 240.
21. *Phillips J.C., Braun R., Wang W. et al.* // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. P. 1781.
22. *Mhashal A.R., Roy S.* // PLoS One. 2014. V. 9. Is. 12. P. e114152
23. *MacKerell A.D. Jr., Bashford D., Bellott M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3586.
24. *Huang J., Rauscher S., Nawrocki G. et al.* // Nature Methods. 2016. V. 14. P.71.
25. *Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17281.
26. *Miyata T., Kawagoe Y., Okabe T. et al.* // Polymer Journal. 2022. V. 54. P. 1297.
27. *Farhadian N., Kazemi M.S., Baigi F.M., Khalaj M.* // Journal of Molecular Graphics and Modelling. 2022. V. 116. P. 108271.
28. *Rabani R., Saidi M.H., Rajabpour A. et al.* // Langmuir. 2023. V. 39. P. 15222.
29. *Zhang C., Jia H., Zhang Y., Du S.* // J. Phys. Chem. B. 2023. V. 127. P 9543.
30. *Gutiérrez-Varela O., Lombard J., Biben T. et al.* // Langmuir. 2023. V. 39.P. 18263.
31. *Wang M., Ni S., Yin Y. et al.* // Langmuir. 2024. V. 40. P. 1295.
32. *Darden T., York D., Pedersen L.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089.
33. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
34. *Shankla M., Aksimentiev A.* // Nature Communications. 2014. V. 5. P. 5171.
35. *Chen P., Zhang Z., Gu N., Ji M.* // Molecular Simulation. 2018. V. 44. P. 85.

УДК 544.774.4:544.522.122

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПЛЕНКАХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПЕРОВСКИТОВ CsPbBr₃ МЕТОДОМ PUMP-PROBE СПЕКТРОСКОПИИ

© 2024 г. А. А. Галушко², Г. А. Лочин^{1,2}, Д. Н. Певцов^{1,2}*, А. В. Айбуш³, Ф. Е. Гостев³,
И. В. Шелаев³, В. А. Надточенко^{3,4}, С. Б. Бричкин^{1,2}, В. Ф. Разумов^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

² Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Россия

³ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва, Россия

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

*E-mail: pevtsov.dn@mipt.ru

Поступила в редакцию 27.06.2024 г.

После доработки 27.06.2024 г.

Принята к публикации 27.06.2024 г.

Синтезированы коллоидные квантовые точки перовскитов CsPbBr₃. Определен средний размер и полидисперсность нанокристаллов – 8.3 нм и 16% соответственно. На основе полученных нанокристаллов методами drop-casting и spin-coating изготовлены тонкие пленки. Методом лазерной фемтосекундной спектроскопии зондирования-накачки исследован процесс транспорта носителей заряда. Предложена интерпретация смещения пика просветления от времени. С помощью уравнения Эйнштейна–Смолуховского сделана оценка подвижности носителей заряда в пленках.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, перовскиты, перенос носителей заряда, спектроскопия зондирования-накачки

DOI: 10.31857/S0023119324060045 EDN: T1BWXС

ВВЕДЕНИЕ

Перовскитные квантовые точки – нанокристаллы (НК), кристаллическая решетка которых совпадает с решеткой массивного перовскита, а оптические и электрические свойства определяются не только строением кристаллической структуры, но и эффектом размерного квантования.

К факторам, выделяющим перовскитные ККТ на фоне других низкоразмерных структур перовскитов, можно отнести высокий выход люминесценции, дополнительный способ регуляции размера запрещенной зоны, обеспеченный эффектом размерного квантования, доступный метод получения [1, 2]. Высокотемпературный коллоидный синтез не только относительно прост в осуществлении, но и позволяет получать НК перовскитов с полидисперсностью около 10–20% [3]. Отличительной чертой перовскитных НК среди других КТ также является возможность регулировать ширину

запрещенной зоны, меняя анион, входящий в состав перовскита, что продемонстрировано в работе [4].

Перспективы использования перовскитных НК в оптоэлектронике и фотовольтаике высоки, на данный момент материал используется в качестве активного слоя для светоизлучающих диодов. Большой потенциал использования перовскитов для изготовления солнечных элементов объясняется строением кристаллической решетки перовскитов. Было установлено, что процессы, происходящие в решетке перовскитов при фотоиндуцированном возбуждении, снижают потери эффективности в солнечных элементах, вызванные взаимодействием носителей заряда с решеткой, а также способствуют разделению зарядов [5]. Оба эти свойства повышают эффективность итогового солнечного элемента. Использование перовскитов в виде нанокристаллов, в свою очередь, позволит расширить диапазон поглощаемых длин волн, а также упростит и сделает более доступным изготовление

пленок. Для успешного применения перовскитных ККТ в перечисленных областях необходимо не только получение стабильных НК с необходимыми характеристиками, но и понимание процессов, протекающих в слоях перовскитных ККТ, на которых базируется работа итогового устройства. Особенно в вопросе процессов переноса носителей заряда. Изучение данных процессов в пленках ККТ было проведено в работах [6–8], в которых авторы исследовали процесс переноса носителей заряда в растворах и пленках с искусственно созданной полидисперсностью, а также в гибридных материалах. Во всех этих работах эффективным оказался метод время-разрешенной спектроскопии накачки зондирования.

В данной работе исследовался процесс диффузии носителей заряда в пленках ККТ CsPbBr₃ в условиях собственной полидисперсности ансамбля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наночастиц

Синтез ККТ проводился в два этапа: в течение первого этапа был синтезирован прекурсор цезия – олеат цезия, на второй стадии был проведен синтез ККТ с использованием полученного прекурсора цезия.

В работе были использованы следующие реактивы и растворители: Cs₂CO₃ (97%, Aldrich), PbBr₂ (98%, Acros Organics), олеиновая кислота (90% техническая, “Вектон”), олеиламин (80–90% технический, Alinda Chemical), октадецен-1 (96%, “Химкрафт”), изопропанол (осч, “Компонент-Реактив”), н-гексан (для спектроскопии, “Компонент-Реактив”), этилацетат (хч, “Химмед”).

В ходе первого этапа, следуя методике, приведенной в статье [9], был синтезирован прекурсор цезия – олеат цезия. В сосуде Шленка смешивались навеска карбоната цезия массой 0.326 г, 8 мл олеиновой кислоты и 3.5 мл 1-октадецена. Система вакуумировалась до ~0.5 мБар с последующим заполнением аргона, описанная последовательность действий повторялась трижды, после чего смесь перемешивалась в течение 30 мин в инертной атмосфере. Далее смесь дегазировалась под вакуумом при постоянном перемешивании в течение 4 ч. Полученный прекурсор был запечатан и хранился в сосуде Шленка для последующих синтезов ККТ.

Используемая методика синтеза ККТ была предложена в статье [10]. Для синтеза ККТ навеска бромида свинца 0.14 г была внесена в трехгорлую

колбу, далее в колбу вводились длинноцепочечные растворители: 2 мл олеиновой кислоты, 10 мл октадецена и 2 мл олеиламина. Затем реакционная смесь дегазировалась, вакуумировалась в течение одного часа при температуре 120°C при постоянном перемешивании.

Для начала синтеза температура повышалась до 150°C; быстро вводилось 0.3 мл раствора олеата цезия. Через 5 с реакция останавливалась резким охлаждением в ледяной бане.

После охлаждения раствора ККТ до комнатной температуры, проводилась очистка, основанная на методике, приведенной в статьях [11]. Для очистки полученный раствор ККТ был разделен на 6 пробирок. К каждой пробирке приливался объем изопропанола, равный объему раствора ККТ в пробирке, после чего пробирки центрифугировались в течение 10 мин при 3000 об/мин. Далее надосадочная жидкость удалялась и к осадку приливался этилацетат. Осадок на стенках пробирки аккуратно промывался, после чего с помощью дозатора удаляли этилацетат. Далее осадок высушивался и редиспергировался в н-гексане. Полученный раствор центрифугировался в течение 5 мин при 3000 об/мин. Надосадочная жидкость использовалась в качестве рабочего раствора.

Спектрально-кинетические измерения

Стационарные оптические измерения проводили при комнатной температуре в кварцевой кювете квадратного сечения с длиной оптического пути, составляющей 1 см.

Спектры поглощения исследуемых растворов были получены с использованием спектрофотометра Jasco V-750. Матрица “возбуждение–люминесценция” была получена с помощью спектрофлуориметра Jasco FP-8300.

Для оценки среднего диаметра частиц была использована экспериментальная зависимость положения экситонного пика от размера частиц, приведенная в работе [12]:

$$E_g(d) = E_g(\infty) + \frac{1}{a + bd + cd^2},$$

где $a = -1.26 \text{ эВ}^{-1}$, $b = 0.996 \text{ нм}^{-1} \text{ эВ}^{-1}$, $c = -0.0324 \text{ нм}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$, $E_g(\infty) = 2.25 \text{ эВ}$, d – средний размер частиц в ансамбле и E_g – положение экситонного пика в электронвольтах.

Для определения полидисперсности ККТ использовалась методика, предложенная в статье [19], и производная размерной кривой:

$$\frac{\partial E_g}{\langle E_g \rangle} = - \frac{(\langle E_g \rangle - E_g(\infty))^2}{\langle E_g \rangle} (b \langle d \rangle + 2c \langle d \rangle^2) \frac{\partial d}{\langle d \rangle}.$$

Спектры наведенного поглощения измерялись методом фемтосекундной накачки с зондированием суперконтинуумом. Лазерные импульсы от задающего генератора (800 нм, 80 МГц, 80 фс, Tsunami, Spectra-Physics, USA) усиливались регенеративным усилителем (Spitfire, Spectra-Physics, USA) для получения частоты импульсов 100 Гц. Усиленные импульсы расщеплялись на два пучка. Первый пучок, использовавшийся для получения импульса накачки, преобразовывался параметрическим усилителем (TOPAS-WHITE, Light-Conversion, Lithuania), сжимался и использовался для генерации второй гармоники в диапазоне длин волн 350–450 нм; типичная длительность импульса накачки составляла ~50 фс, энергии импульсов лежали в диапазоне 5–150 нДж. Второй пучок, использовавшийся для генерации пробного импульса, фокусировался на заполненную водой ячейку из плавленного кварца для генерации широкого суперконтинуума в диапазоне от 400 до 800 нм.

Импульсы накачки и зондирования разносились во времени с помощью управляемого компьютером каскада задержки. Диапазон задержек составлял от 0 фс до 0.5 нс. Далее они объединялись и сфокусировались на ячейке с характерной длиной ~0.5 мм между окнами из плавленного кварца толщиной ~0.2 мм.

Импульсы накачки и зондирования имели диаметры ~0.13 мм и ~0.2 мм соответственно. Относительные поляризации импульсов накачки и зондирования выставлялись под углом 54.7° (магический угол). После прохождения образца суперконтинуум разлагался спектрометром (Acton SP-300, Roper Scientific, USA) и регистрировался EMCCD-камерой (Newton-970, Andor, Oxford Instruments, UK) в многоканальном режиме.

Измерения для разных времен задержки проводились с различным шагом: во временном диапазоне от 0 до 3.5 пс измерения проводились с шагом 6.7 фс; от 3.5 до 4.5 пс — с шагом 10 фс; от 4.5 до 6.5 пс — с шагом 50 фс; от 6.5 до 30 пс — с шагом 100 фс; от 30 до 40 пс — с шагом 500 фс; в пределах от 40 до 500 пс — с шагом 1000 фс.

Разностные спектры поглощения $\Delta OD(t, \lambda)$, где ΔOD есть изменение оптической плотности, t есть

время задержки, а λ есть длина волны, записывались в диапазоне 400–700 нм. Измеренные спектры были скорректированы на дисперсию групповой скорости суперконтинуума. Накачка осуществлялась на длине волны 360 нм. Оптическая плотность исследуемых образцов на длине волны 360 нм — 0.157 и 0.139 для образцов, нанесенных методом drop-casting и spin-coating соответственно.

Изготовление пленок

Для формирования тонких пленок ККТ CsPbBr₃ использовали методы drop-casting и spin-coating.

Для нанесения пленок ККТ методом drop-casting использовалось 50 мкл исходного раствора ККТ, который наносился на предварительно очищенное кварцевое стекло.

Для изготовления пленок методом spin-coating использовали исходный раствор ККТ, предварительно выпаренный под аргоном для увеличения концентрации ККТ. Дополнительно использовали раствор нитрата свинца в метилацетате, концентрация раствора составила 4 ммоль/л. Раствор нитрата свинца в метилацетате необходим для нескольких целей: метилацетат как полярный растворитель убирает часть исходных лигандов — кислотных остатков олеиновой кислоты — с поверхности ККТ, в то же время ионы свинца закрывают дефекты, образовавшиеся в процессе удаления лигандов, кроме того, нитрат свинца, оставшийся в пленках после выпаривания растворителя, способен проводить ток, таким образом повышает проводимость внутри и между слоями в пленках перовскитных ККТ. Данные растворы наносили на предварительно очищенное ацетоном кварцевое стекло, закрепленное на вращающейся подложке. Сначала на закрепленное стекло, вращающееся со скоростью 1000 об/мин нанесли 35 мкл раствора ККТ, после чего наносились 50 мкл раствора нитрата свинца при скорости 2000 об./мин. Описанную процедуру повторяли 5 раз для получения пятислойных пленок ККТ.

Толщина пленок определялась с помощью оптического конфокального микроскопа Sensofar S Neox.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза были получены ККТ перовскитов CsPbBr₃, характеризуемые спектрами поглощения и люминесценции, представленными на рис. 1. Средний размер был определен по размерной кривой и составил 8.3 нм.

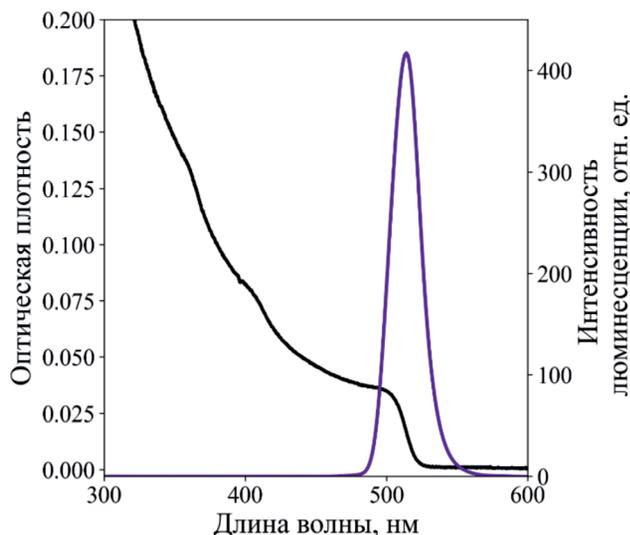


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции раствора ККТ CsPbBr₃.

Из представленной на рис. 2 матрицы возбуждения-люминесценции ККТ CsPbBr₃ по методике [13] было определено неоднородное уширение, составившее 5.48 нм, а с использованием формулы была рассчитана полидисперсность, которая составила 16%.

На основе раствора методами drop-casting и spin-coating были получены пленки, толщина составила около 50 нм. Методом фемтосекундной лазерной pump-probe спектроскопии были получены спектры разности оптической плотности от времени задержки для различных энергий накачки. Данные матрицы при энергии накачки 45 нДж представлены на рис. 3.

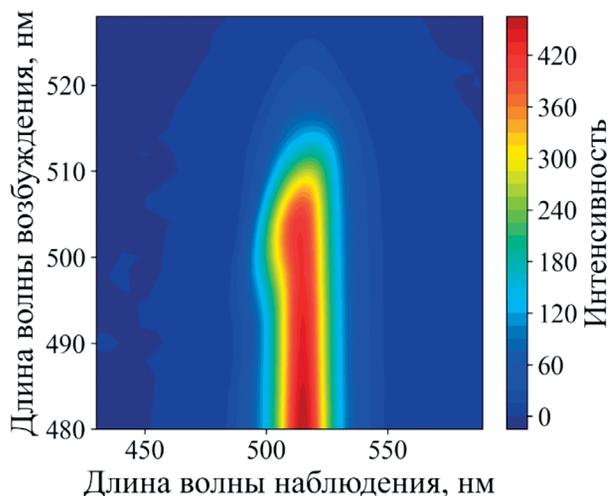


Рис. 2. Матрица “возбуждение-люминесценция” раствора ККТ CsPbBr₃.

Из результатов измерений видно, что для обоих объектов релаксация из высших возбужденных состояний в низшее возбужденное состояние, соответствующее первому экситонному пику в стационарном спектре поглощения, происходит за характерное время порядка 1 пс. Кроме того, для обоих образцов заметно смещение пика просветления, происходящее в диапазоне времен от десятка пикосекунд до 0.5 нс. На рис. 4 представлено смещение пика просветления от времени и аппроксимация биэкспоненциальным спадом. Аппроксимация проводилась в диапазоне данных от 300 фс до 400 пс.

Из представленных рисунков видно, что за время порядка 103 фс происходит смещение пика про-

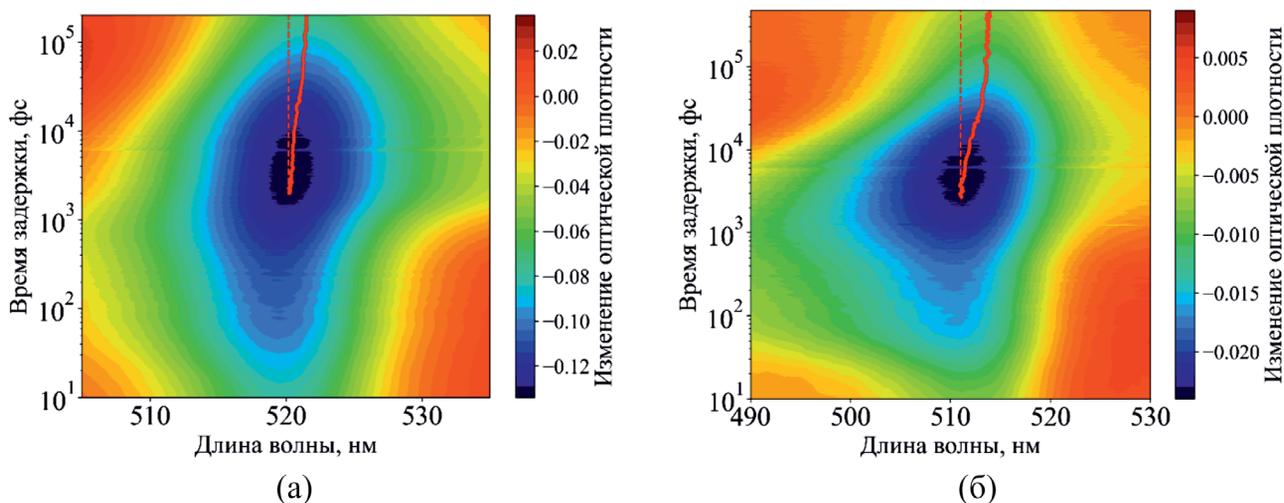


Рис. 3. Времяразрешенные матрицы разностного поглощения ККТ CsPbBr₃ при энергии накачки 45 нДж образца, изготовленного методом (а) drop-casting; (б) spin-coating. Сплошной красной линией показано смещение пика просветления относительно красной пунктирной линии, указывающей на исходное положение пика.

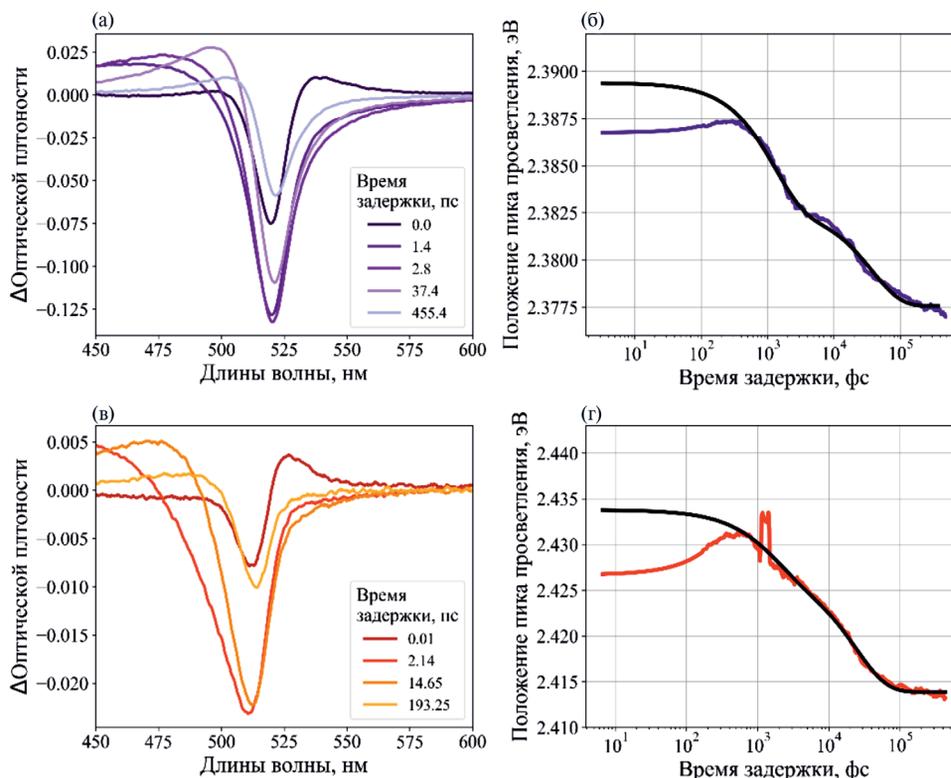


Рис. 4. Спектральная зависимость разности оптической плотности при разных временах задержки и зависимости энергий положения пика просветления от времени задержки. Пункты (а) и (б) для образца, изготовленного методом drop-casting; (в) и (г) – для образца, изготовленного методом spin-coating. Все зависимости приведены для энергии накачки в 45 нДж. На рисунках (б) и (г) фиолетовая и красная кривая – сдвиг пика просветления для образца, изготовленного методом drop-casting и spin-coating соответственно, черная – аппроксимация биэкспоненциальным спадом.

светления в коротковолновую область, связанное с характерным временем электрон-колебательной релаксации.

Приближая экспериментальные результаты биэкспоненциальным спадом, были получены характерные времена (рис. 5). При небольших энергиях накачки характерные времена данных процессов отличаются на порядки, поэтому для удобства назовем их условно “медленным” и “быстрым” процессами. Характерные времена “медленного” процесса для обоих образцов при всех энергиях

накачки составляют десятки пикосекунд. Для “быстрого” процесса характерные времена для пленок, изготовленных с помощью метода spin-coating, варьируются в пределах от сотен до тысяч фемтосекунд, а для образца, изготовленного методом drop-casting, составляют единицы пикосекунд (табл. 1).

Отметим общие закономерности, характерные “медленному” процессу: 1) для образца пленок, изготовленного методом spin-coating, данный процесс протекает быстрее при всех энергиях накачки; 2) при увеличении энергии накачки время

Таблица 1. Характерные времена для двух процессов, протекающих в образцах, изготовленных различными методами. Первый процесс – “медленный”; второй – “быстрый”

Энергия накачки, нДж	Образец 1 (spin-coating)		Образец 2 (drop-casting)	
	Характерное время процесса 1, пс	Характерное время процесса 2, пс	Характерное время процесса 1, пс	Характерное время процесса 2, пс
5	57.7	0.65	—	—
15	—	—	62.6	0.9
45	24.1	1.67	37.5	1.25
150	13.4	13.2	36.5	1.5

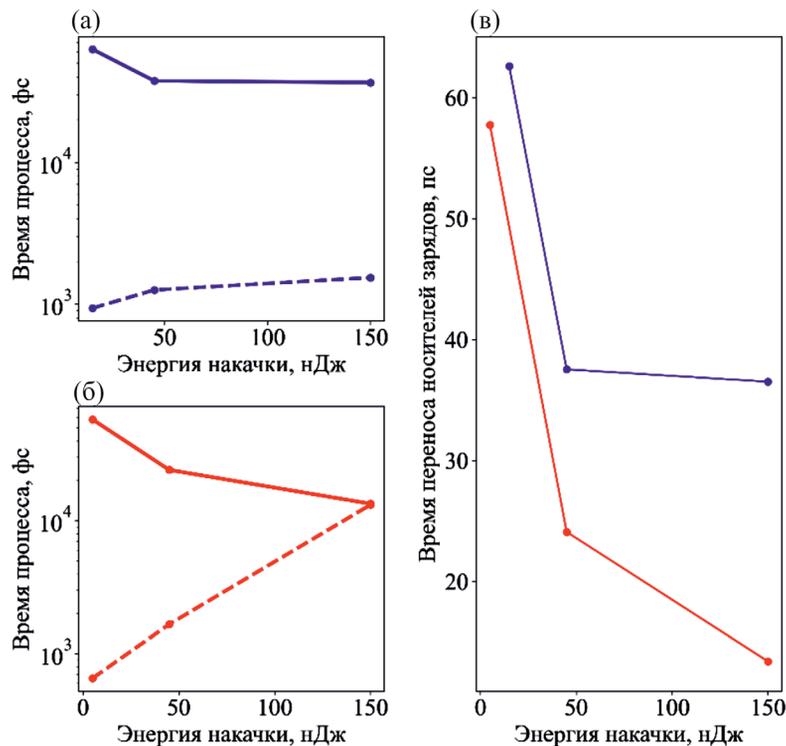


Рис. 5. Зависимость характерного времени процесса от энергии накачки: (а) “медленный” и “быстрый” процессы для образца, изготовленного методом drop-casting; (б) “медленный” и “быстрый” процессы для образца, изготовленного методом spin-coating; (в) “медленный” процесс для двух образцов. Пунктирными линиями изображен “быстрый” процесс, сплошными линиями обозначен “медленный” для каждого из образцов.

данного процесса уменьшается для обоих образцов.

В первом утверждении сравниваются образцы пленок, отличающиеся способом нанесения, то есть массивы ККТ в них отличаются плотностью упаковки, а индивидуальные точки – лигандным окружением вследствие добавления раствора нитрата свинца при изготовлении образца методом spin-coating. При этом, как отмечено выше, данный процесс протекает быстрее в пленках с более плотной упаковкой, что указывает на возможную связь данного процесса с взаимодействием квантовых точек между собой. Взаимодействие квантовых точек между собой может быть реализовано путем переноса возбуждения и путем переноса носителей заряда. Однако в работе [14] авторы на примере пленок ККТ PbS с разными лигандами продемонстрировали, что при транспорте экситонов сдвига пика просветления не происходит. Перенос энергии, в свою очередь, был изучен в работе [3] для ККТ CsPbBr₃, времена данного процесса измеряются наносекундами. В пользу оставшейся гипотезы о том, что сдвиг пика просветления связан с процессами переноса носителей заряда, свидетельствуют работы [8, 15]. В ра-

боте [15] авторы связывают данное смещение с процессом переноса носителей заряда, подкрепляя свое предположение компьютерным моделированием, используя для моделирования процесса уравнения Миллера–Абрамса, описывающие скорость переноса носителей по прыжковому механизму. В работе [8] авторы искусственно создают условия для реализации прыжкового механизма переноса носителей заряда, вводя в исследуемые пленки точки двух размеров, также наблюдают смещение пика просветления, связывая его с переносом носителей зарядов и сравнивают исследуемые пленки с раствором ККТ, где процесс смещения пика просветления идет заметно медленнее.

В исследуемых образцах в связи с относительно высокой полидисперсностью процесс переноса носителей заряда с большой вероятностью протекает по прыжковому механизму. С данным предположением согласуется и тот факт, что именно для образцов более плотноупакованных, изготовленных с помощью метода spin-coating с добавлением раствора нитрата свинца, времена данного процесса ниже, ведь вероятность прыжка определяется в том числе расстоянием между ККТ, следовательно, так

как в данном образце расстояние между точками меньше – вероятность “прыжка” носителя заряда больше, следовательно, меньше характерное время такого процесса.

Рассмотрим причину наблюдаемого роста скорости процесса, протекающего в пленках с ростом энергии накачки. С увеличением энергии накачки увеличивается и вероятность процессов переноса носителей заряда, так как увеличивается количество возбужденных квантовых точек, которому пропорциональна скорость процесса переноса носителей заряда.

Таким образом, оба приведенных утверждения согласуются с гипотезой о том, что наблюдаемый в исследовании “медленный” процесс связан с прыжковым механизмом переноса носителей заряда. Тогда найденные по сдвигу пика просветления характерные времена “медленного” процесса могут быть использованы для нахождения коэффициента диффузии:

$$D = \frac{\lambda^2}{6\tau},$$

где λ – длина свободного пробега, в нулевом приближении равная среднему размеру частицы в ансамбле, и τ – время свободного пробега. Подвижность носителей заряда можно оценить по уравнению Эйнштейна–Смолуховского (табл. 2, рис. 6):

$$D = \frac{\mu k_B T}{q},$$

где μ – подвижность носителей заряда в $\text{см}^2/(\text{В} \times \text{с})$, k_B – константа Больцмана, T – температура, q – заряд электрона.

Рассмотрим подробнее “быстрый” процесс, наблюдаемый для обоих образцов. Заметим две важные особенности: во-первых, скорость данного процесса падает или не изменяется с увеличением энергии накачки. Во-вторых, для образца, изготовленного методом spin-coating, время данного процесса значительно увеличивается с ростом энергии накачки и при достижении энергии накачки в 150 нДж ста-

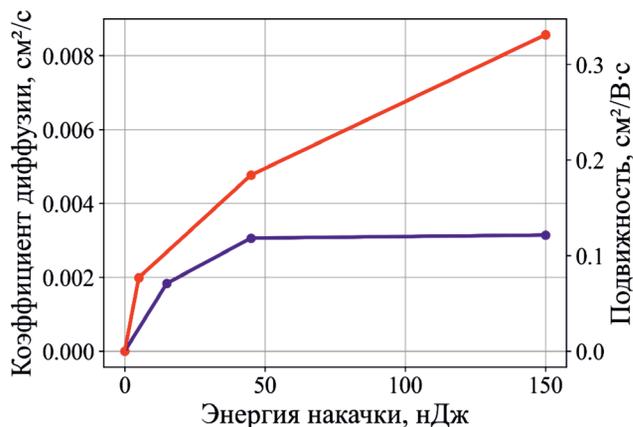


Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузии и подвижности от энергии накачки для образцов, изготовленных методом spin-coating и методом drop-casting.

новится близким к времени “медленного” процесса. В то же время для образца, нанесение которого осуществлялось методом drop-casting, время “быстрого” процесса незначительно меняется при увеличении энергии накачки, оставаясь порядка 1 пс.

Наиболее простым кажется предположение о том, что “быстрый” процесс также связан с процессом переноса носителей заряда. Например, можно допустить, что “медленный” процесс связан с переносом дырок, а “быстрый” – электронов или наоборот. Однако это не соответствует отмеченной ранее зависимости времени процесса переноса от энергии накачки. Данное предположение не объясняет и второго факта – различия в зависимостях времен процессов от энергий накачки для двух образцов для “быстрого” процесса и отсутствие такого различия для “медленного” процесса.

С другой стороны, логичным может показаться и предположение о том, что часть носителей заряда перемещается по другому механизму – для массива квантовых точек также возможен band-like механизм процесса переноса носителей заряда. К подобным выводам приходят авторы статьи [16], исследующие транспорт зарядов в плотноупакованных слоях ККТ PbS, а также в гетероструктурах,

Таблица 2. Коэффициент диффузии и подвижность для образцов, изготовленных различными методами

Энергия накачки, нДж	Образец 1 (spin-coating)		Образец 2 (drop-casting)	
	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$	Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \times \text{с})$	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$	Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \times \text{с})$
5	0.002	0.0769	—	—
15	—	—	0.0018	0.0709
45	0.0048	0.1842	0.00305	0.1182
150	0.0086	0.3310	0.0031	0.1215

состоящих из данных ККТ, и перовскитной матрицы с помощью время-разрешенной микроскопии. В данной статье авторы приходят к выводу о реализации в исследуемой ими системе последовательно трех механизмов переноса носителей заряда. Причем времена наиболее быстрого из процессов совпадают по порядку величины с временами, характерными для “быстрого” процесса. Кроме того, любопытным является и тот факт, что по приведенным в статье графикам видно, что коэффициент диффузии для наиболее быстрого процесса падает с увеличением числа фотонов, приходящихся на одну квантовую точку (то есть с увеличением энергии накачки), следовательно, характерное время данного процесса пропорционально энергии накачки, что справедливо и для наблюдаемого нами “быстрого” процесса. В таком случае подвижность носителей заряда можно оценить как $\sim 5 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$.

Однако, исходя из сути наблюдаемого явления, за основную была принята следующая гипотеза. Перенос носителей заряда возможен между квантовыми точками разных размеров, данные процессы описываются различными вероятностями и константами скоростей, соответственно, различными характерными временами, таким образом, будет наблюдаться непрерывное распределение таких времен. Поэтому наблюдаемые “быстрые” и “медленные” процессы – части этого распределения, следовательно, “быстрый” процесс также связан с переносом носителей заряда, но между точками других размеров. В свою очередь средняя подвижность носителей заряда в ансамбле должна лежать в диапазоне $0.1\text{--}5 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$. Для подтверждения данной гипотезы требуется провести дополнительные исследования, включающие в себя компьютерное моделирование.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе исследован процесс переноса носителей заряда в плотноупакованных слоях квантовых точек CsPbBr_3 , характерные времена данного процесса были определены с помощью время-разрешенной спектроскопии накачки зондирования и составили порядка десятка пикосекунд.

Рассматривая процесс переноса носителей заряда как процесс, контролируемый диффузией, для определения подвижности в работе было использовано уравнение Эйнштейна–Смолуховского, коэффициент диффузии в котором был найден из экспериментально полученного времени переноса носителей заряда. Таким образом, были охарактеризованы электрофизические свойства пленок ККТ CsPbBr_3 , определены подвижности носителей заряда. Величины подвижностей находятся в диапазоне $0.1\text{--}5 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$.

Отдельно стоит остановиться на наблюдаемом в данной работе “быстром” процессе. Для объяснения данного факта было предложено несколько гипотез, среди которых наиболее правдоподобной оказалась гипотеза о том, что данный процесс также связан с переносом носителей зарядов, но между ККТ других размеров, отличных от ККТ, для которых наблюдался “медленный процесс”. Для подтверждения данной гипотезы требуются дополнительные исследования.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-73-20245). В работе использовано оборудование (фемтосекундная установка) Центра коллективного пользования ФИЦ ХФ РАН “Анализ химических, биологических систем и природных материалов: масс-спектральная микроскопия и фемтосекундная лазерная микроскопия-спектроскопия” (рег. номер 506694).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akkerman Q.A., Rainò G., Kovalenko M.V. et al. // Nature materials. 2018. V. 17. № 5. P 394.
2. Dey A., Ye J., De A., Debroye E. et al. // ACS nano. 2021. V. 15. № 7. P. 10775.
3. de Weerd C., Gomez L., Zhang, H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 24. P. 13310.
4. Song J., Li J., Li X. et al. // Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.). 2015. V. 27. № 44. P. 7162.
5. Wu X., Tan L.Z., Shen X. et al., // Science advances. 2017. V. 3. № 7. P. e1602388.
6. Liu X., Zeng P., Chen S. et al. // Laser & Photonics Reviews. 2022. № 12 (16). P. 2200280.
7. Mandal S., George L., Tkachenko N.V // Nanoscale. 2019. № 3 (11). P. 862.
8. Proppe A.H, Jixian X., Randy P.S. et al. // Nano letters. 2018. V. 18. № 11. P. 7052.
9. Lu Ch., Wright M.W., Ma X. et al. // Chemistry of Materials. 2019. V. 31. № 1. P. 62.
10. Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I. et al // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 3692.
11. Kumawat N.K., Swarnkar A., Nag A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 25. P. 13767.
12. Maes J., Balcaen L., Drijvers E. et al. // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2018. V. 9. № 11. P. 3093.
13. Tovstun, S. A., Gadomska, A. V., Spirin, M. G. et al. // Journal of Luminescence. 2022. V. 252. P. 119420.
14. Zhang Z., Sung J., Toolan D.T. et al. // Nature Materials. 2022. V. 21. № 5. P. 533.
15. Gilmore R. H., Lee E.M., Weidman, M.C. et al. // Nano letters. 2017. V. 17. № 2. P. 893.
16. Liu M., Verma S.D., Zhang Z. et al. // Nano Letters. 2021. V. 21. № 21. P. 8945.

RESEARCH OF CHARGE CARRIER TRANSFER PROCESSES IN FILMS OF COLLOIDAL QUANTUM DOTS OF CsPbBr₃ PEROVSKITES BY PUMP-PROBE SPECTROSCOPY

A. A. Galyshko^b, G. A. Lochin^{a, b}, D. N. Pevtsov^{a, b *}, A. V. Aybush^c, F.E. Gostev^c, I. V. Shelaev^c,
V. A. Nadtochenko^{c, d}, S. B. Brichkin^{a, b}, V. F. Razumov^{a, b}

^a Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

^b Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudnyi, Russia

^c Federal Research Centre for Chemical Physics named after N.N. Semenov, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^d Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

*E-mail: pevtsov.dn@mipt.ru

Colloidal quantum dots of CsPbBr₃ perovskites have been synthesised. The average size and polydispersity of the nanocrystals were determined to be 8.3 nm and 16%, respectively. The nanocrystals were employed in the fabrication of thin films via two distinct methods: drop casting and spin coating. The process of charge carrier transport was investigated through the use of laser femtosecond pump-probe spectroscopy. A proposed interpretation of the time-dependent shift of the lumen peak is presented. The Einstein–Smoluchowski equation was employed to estimate the mobility of charge carriers in the films.

Keywords: colloidal quantum dots, perovskites, charge carrier transport, pump-probe spectroscopy

REFERENCES

1. Akkerman Q.A., Rainò G., Kovalenko M.V. et al. // Nature materials. 2018. V. 17. № 5. P. 394.
2. Dey A., Ye J., De A., Debroye E. et al. // ACS nano. 2021. V. 15. № 7. P. 10775.
3. de Weerd C., Gomez L., Zhang, H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 24. P. 13310.
4. Song J., Li J., Li X. et al. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.). 2015. V. 27. № 44. P. 7162.
5. Wu X., Tan L. Z., Shen X. et al. // Science advances. 2017. V. 3. № 7. P. e1602388.
6. Liu X., Zeng P., Chen S. et al. // Laser & Photonics Reviews. 2022. № 12 (16). P. 2200280.
7. Mandal S., George L., Tkachenko N. V // Nanoscale. 2019. № 3 (11). P. 862.
8. Proppe A.H, Jixian X., Randy P.S. et al. // Nano letters. 2018. V. 18. № 11. P. 7052.
9. Lu Ch., Wright M.W., Ma X. et al. // Chemistry of Materials. 2019. V. 31. № 1. P. 62.
10. Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I., et al // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 3692.
11. Kumawat N.K., Swarnkar A., Nag A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 25. P. 13767.
12. Maes J., Balcaen L., Drijvers E. et al. // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2018. V. 9. № 11. P. 3093.
13. Tovstun S.A., Gadomska A.V., Spirin M.G. et al. // Journal of Luminescence. 2022. V. 252. P. 119420.
14. Zhang Z., Sung J., Toolan D.T. et al. // Nature Materials. 2022. V. 21. № 5. P. 533.
15. Gilmore R.H., Lee E.M., Weidman, M.C. et al. // Nano letters. 2017. V. 17. № 2. P. 893.
16. Liu M., Verma S.D., Zhang Z. et al. // Nano Letters. 2021. V. 21. № 21. P. 8945.

УДК 544.774.4:544.522.121.3

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В НАНОКЛАСТЕРАХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК InP/ZnS, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА

© 2024 г. Д. С. Попков², Д. Н. Певцов^{1,2*}, Л. М. Николенко^{1,2}, В. Ф. Разумов^{1,2}¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН
Черноголовка, Россия² Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Россия

*E-mail: pevtsov.dn@mipt.ru

Поступила в редакцию 27.06.2024 г.

После доработки 27.06.2024 г.

Принята к публикации 28.06.2024 г.

Синтезированы коллоидные квантовые точки фосфида индия с тонкой оболочкой сульфида цинка, допированные марганцем. На основе полученных нанокристаллов изготовлены нанокластеры. Впервые исследовано влияние допирования нанокристаллов на процесс фёрстеровского резонансного переноса электронного возбуждения и спектрально-люминесцентные свойства нанокластеров. Показано, что люминесценция таких кластеров радикально отличается от люминесценции недопированных кластеров и зависит от распределения по размерам наночастиц, входящих в состав нанокластеров. Показано, что состав частиц, принимающих участие в фёрстеровском переносе, зависит от момента времени наблюдения.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, фосфид индия, допирование, фёрстеровский резонансный перенос энергии, время жизни флуоресценции

DOI: 10.31857/S0023119324060058 EDN: TIAMMH

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] был предложен новый способ формирования нанокластеров, состоящих из большого числа коллоидных квантовых точек (ККТ). В таких нанокластерах проявляются коллективные свойства ККТ, зависящие от плотности упаковки ККТ, их среднего размера и распределения по размерам используемых ККТ. Нанокластеры ККТ имеют размер порядка 100 нм и могут содержать несколько тысяч и даже десятков тысяч ККТ. В результате достаточно плотной упаковки ККТ в нанокластерах становится возможным фёрстеровский резонансный перенос энергии [2].

Важной задачей является предсказание люминесцентных характеристик нанокластеров в условиях, когда существенную роль играют процессы переноса энергии электронного возбуждения. В результате этих процессов квант света, поглощенный одной из ККТ кластера, может с большой вероятностью излучиться другой ККТ (как правило, большего размера), на которую электронное возбуждение попадет в результате его случайного “блуждания” в объеме нанокластера. Путь случай-

ного блуждания возбуждения определяется константами взаимодействия отдельных ККТ.

Константа скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между отдельными ККТ определяется формулой Фёрстера [2]:

$$k_{FRET} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_F}{R} \right)^6,$$

где τ_D – время жизни люминесценции донора в отсутствие акцептора, R – расстояние между донором и акцептором, R_F – радиус Фёрстера, определяемый по формуле:

$$R_F^6 = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\Phi_D}{128\pi^5 n^4 N_A} \int F_D(\nu)\epsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4},$$

где Φ_D – квантовый выход люминесценции донора в отсутствие акцептора, n – показатель преломления среды, в которой происходит перенос энергии, N_A – постоянная Авогадро, ν – волновое число, $F_D(\nu)$ – нормированный спектр люминесценции

донора, $\epsilon_A(\nu)$ – коэффициент экстинкции акцептора (в $M^{-1}cm^{-1}$), κ – ориентационный фактор, определяемый как

$$\kappa = \cos \varphi_{DA} - 3 \cos \varphi_D \cos \varphi_A$$

где φ_{DA} – угол между векторами дипольных моментов перехода донора и акцептора, φ_D и φ_A – углы между соответствующими векторами дипольных моментов и вектором, соединяющим донор и акцептор. Фёрстеровский радиус определяет такое расстояние между донором и акцептором, при котором скорости безызлучательного переноса энергии на соседнюю КТ и безызлучательной релаксации донора равны.

Допирование ККТ в нанокластерах способно радикально изменить общую картину транспорта возбуждения. На рис. 1 представлена кинетическая схема процессов в нанокластере ККТ InP:Mn/ZnS, которая включает следующие элементарные реакции:

- 1) электронное возбуждение ККТ при поглощении света с последующими процессами излучательной (флуоресценция), с константой k_r , и безызлучательной, с константой k_{nr} , дезактивации;
- 2) переход возбуждения ККТ InP*:Mn/ZnS на верхний (возбужденный) уровень иона марганца Mn^{*2+} с константой k' и обратный перенос возбуждения на квантовую точку с константой k'' ;
- 3) фосфоресценция иона марганца с константой k_{ph} ;
- 4) фёрстеровский безызлучательный перенос возбуждения с константой k_{FRET} .

Ранее в работе [3] нами было показано, что фотолюминесцентные свойства отдельных ККТ InP, покрытых тонкой оболочкой ZnS и легированных ионами Mn^{2+} , определяются размером ККТ (рис. 2).

Так, для ККТ InP:Mn/ZnS размером менее 1.85 нм с максимумом собственной флуоресценции менее 450 нм локализация возбуждения почти полностью происходит на примесном ионе (рис. 2а), вследствие чего для этих частиц наблюдается только излучение примесного иона Mn^{2+} , которое мы далее будем называть фосфоресценцией. Это излучение обусловлено запрещенным по спину переходом между возбужденным и основным состояниями иона Mn^{2+} [4–6]. Поэтому фосфоресценция характеризуется большим собственным временем затухания (порядка миллисекунд) и, соответственно, константа k_{ph} имеет порядок $10^3 c^{-1}$.

Люминесценция ККТ InP:Mn/ZnS размером порядка 1.85–2.85 нм с положением собственной флуоресценции в диапазоне 450–560 нм включает три различных вида излучения (рис. 2б и в). Во-первых, это собственная флуоресценция, характеризующаяся излучательной константой k_r , порядка $10^9 c^{-1}$, во-вторых, это фосфоресценция примесного иона Mn^{2+} . Третий вид излучения – это замедленная флуоресценция, обусловленная “возвращением” возбуждения с примесного иона Mn^{2+} по каналу с константой k'' на собственный уровень ККТ. Спектр этого вида излучения соответствует спектру флуоресценции, а характерное время затухания определяется временем жизни уровня Mn^{*2+} . При этом в случае, условно изображенном на рис. 2б, уровень иона Mn^{*2+} находится ниже уровня ККТ InP*:Mn/ZnS на величину ΔE и поэтому константа k'' является Аррениусовской с энергией активации ΔE . В этом случае $k'' < k'$. В случае, показанном на рис. 2в, уровень иона Mn^{*2+} находится выше на величину ΔE уровня ККТ InP*:Mn/ZnS. Поэтому здесь константа k' является Аррениусовской и $k'' > k'$. В соответствии с этим по-разному перерас-

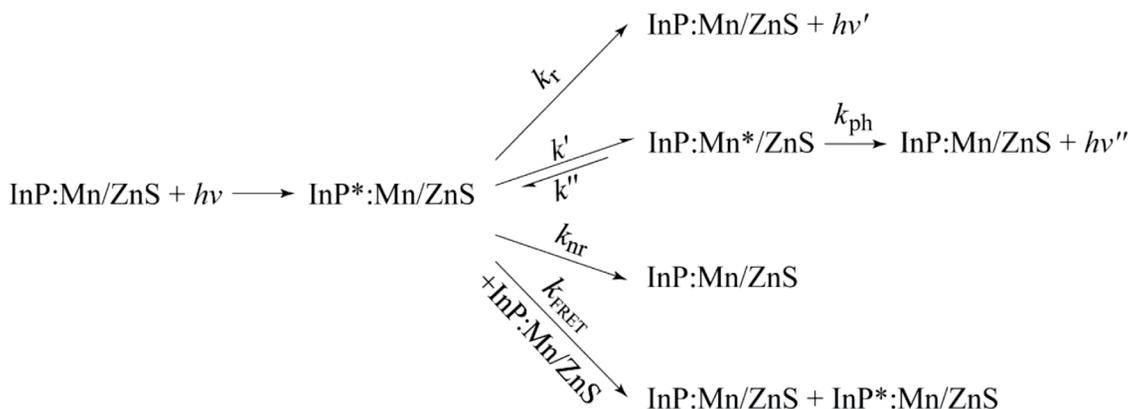


Рис. 1. Кинетическая схема транспорта возбуждения в нанокластерах ККТ InP:Mn/ZnS.

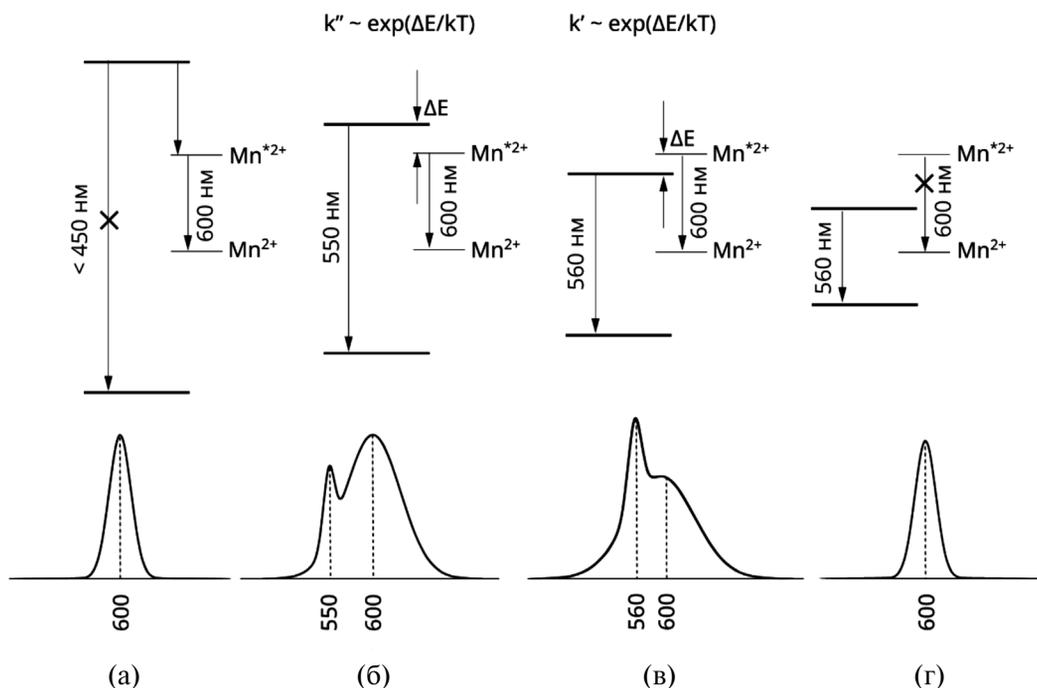


Рис. 2. Фотолюминесцентные свойства ККТ InP:Mn/ZnS разных размеров.

пределяются и интенсивности собственной и примесной люминесценции.

Для ККТ InP:Mn/ZnS размером значительно больше чем 2.85 нм (рис. 2г) положение собственной флуоресценции будет находиться в спектральной области длин волн значительно более чем 560 нм и даже вплоть до 600 нм. В этом случае будет наблюдаться только флуоресценция, то есть короткоживущее излучение, но примерно в таком же спектральном диапазоне, что и в первом случае, изображенном на рис. 2а.

В данной работе была поставлена задача исследования характера люминесценции нанокластеров ККТ InP:Mn/ZnS, при этом распределение по размерам ККТ было достаточно широким и фактически в нанокластерах одновременно могли находиться ККТ, в которых реализовывались все возможные случаи взаимного расположения уровней энергии ККТ и примесного иона, изображенные на рис. 2. В соответствии с этим можно было ожидать, что в зависимости от размера ККТ и соотношения констант k' и k'' последние могут конкурировать с константой Фёрстеровского переноса энергии k_{FRET} . В случае, когда константа захвата возбуждения на примесной ион сравнима или даже много больше константы переноса возбуждения между квантовыми точками, наличие допированных ККТ

приводит не только к конкуренции с Фёрстеровским переносом, но можно также ожидать, что в процессы транспорта возбуждения большой вклад будет вносить замедленная флуоресценция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наночастиц

Для синтеза и дальнейшего изучения коллоидных квантовых точек InP/ZnS, допированных Mn^{2+} в форме раствора и нанокластеров использовались следующие реактивы: хлорид индия (III) (99.995%, Acros), иодид цинка (безводный, 99.999%, Aldrich), бромид марганца (II) (безводный, 98%, Aldrich), олеиламин (80–90%, Acros), 1-додекантиол (98%, Aldrich), октадецен (technical grade, 90%, Aldrich), трис(диметиламино)фосфин (97%, Aldrich), метанол (ОСЧ для ВЭЖХ, “Химмед”), этанол (ХЧ, “Компонент-Реактив”), хлороформ (ХЧ, “Компонент-Реактив”), н-гексан (для ВЭЖХ, “Компонент-Реактив”), олеиновая кислота (ИМП, “Вектон”), толуол (для хроматографии, “Компонент-Реактив”) и ацетонитрил (для жидкостной хроматографии, “Компонент-Реактив”).

Нанокристаллы синтезировали по методике из работы [7]. В трехгорлую колбу помещали 0.36 ммоль InCl_3 , 1.08 ммоль ZnI_2 , 0.50 ммоль

MnBr₂, 3 мл олеиламина и 2 мл 1-октадецена, после чего в течение 90 мин смесь сушили в токе аргона при температуре 120°C. Далее температура в колбе повышалась до 240°C, и вводилось 125 мкл трис(диметиламино)фосфина. Реакция роста наночастиц проводилась в течение 15 мин. Далее смесь охлаждалась до 200°C, и по каплям добавлялись 1.5 мл 1-додекантиола. Реакция проводилась в течение двух часов и останавливалась резким охлаждением в ледяной бане.

Отмывка производилась следующим образом: в пробирки с полученными квантовыми точками добавлялись хлороформ (1 мл) и метанол (3.5 мл), смесь центрифугировалась в течение 7 мин при скорости 3000 об/мин, после чего надосадочная смесь удалялась. Осадок редуспергировали в 1 мл н-гексана и повторно осаждали этанолом (1 мл), после чего производилось редуспергирование раствором олеиновой кислоты в хлороформе (1 мл, 15 об. %) и осаждение метанолом (2 мл) при помощи центрифуги. Осадок высушивали и редуспергировали в 1.5 мл толуола.

Нанокластеры получали методом осаждающего растворителя в соответствии с методикой [8] путем постепенного добавления ацетонитрила к раствору ККТ в толуоле. Формирование кластеров происходило при суммарном добавлении 0.8 мл ацетонитрила, что подтверждалось помутнением раствора и появлением рассеяния в спектрах поглощения.

Спектрально-кинетические измерения

Все оптические измерения проходили при комнатной температуре в кварцевой кювете квадратного сечения с длиной оптического пути, составляющей 1 см.

Спектры поглощения исследуемых растворов были получены с использованием спектрофотометра Jasco V-750.

Измерение спектров люминесценции и матрицы “возбуждение—люминесценция” производилось с помощью стационарного спектрофлуориметра Shimadzu RF-6000. Ширина щели для излучения возбуждения и поглощения составляла 5 нм. На пути излученного и люминесцентного света вручную помещались оптические фильтры.

Кинетики затухания люминесценции и матрицы времязрешенной люминесценции получали с помощью времязрешенного спектрофлуориметра FluoTime 200, подключенного к счетчику импульсов PicoHarp 300 (PicoQuant GmbH). Источником возбуждающего излучения выступал лазер с длиной волны 372 нм и периодичностью в 4 мкс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены спектры поглощения и люминесценции полученных нанокристаллов InP:Mn/ZnS. На спектре поглощения не прослеживается четкого экситонного пика поглощения, что говорит о высокой полидисперсности полученного образца. Средний размер ККТ был определен по формуле и составил 2.36 нм:

$$\frac{\lambda_{\max}}{\lambda} = 1 + \frac{d_0}{d},$$

где $\lambda_{\max} = 1035$ нм, λ – положение экситонного пика в нанометрах, $d_0 = 2.414$ нм, d – средний размер частиц в ансамбле.

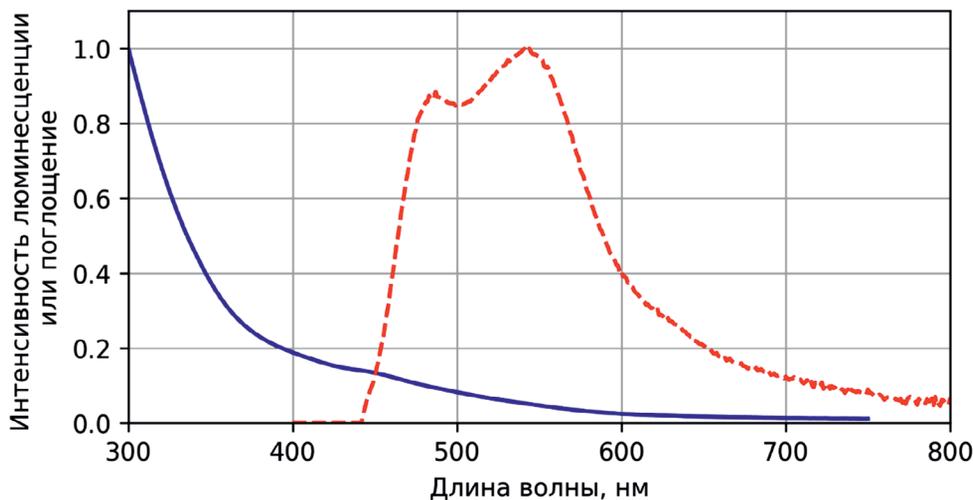


Рис. 3. Спектры поглощения (синий) и люминесценции (красный) при длине волны возбуждения 425 нм ККТ InP:Mn/ZnS в гексане.

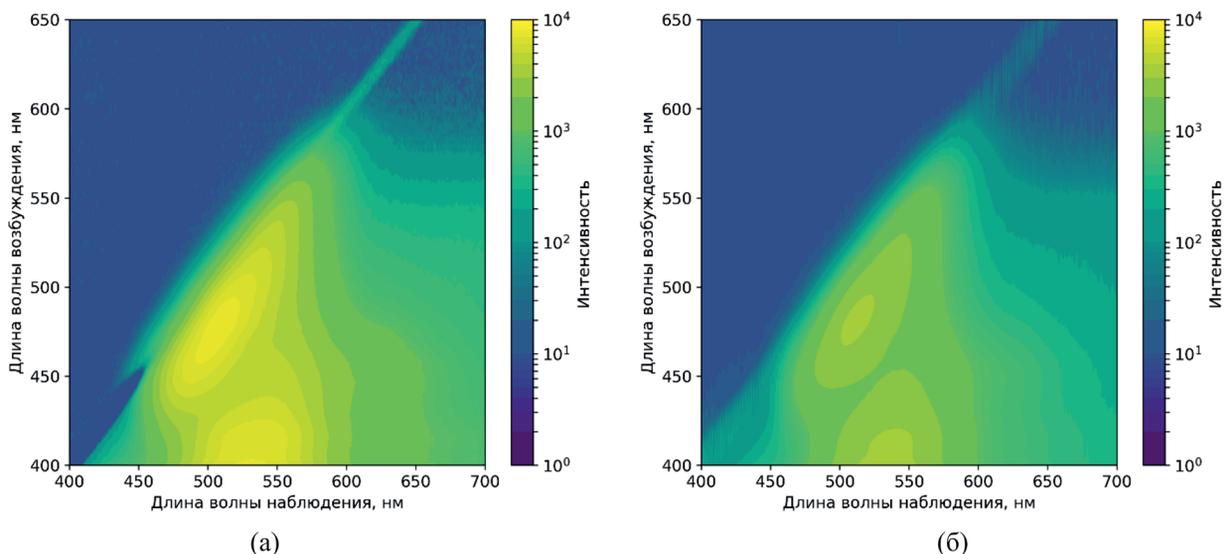


Рис. 4. Матрицы “возбуждение–люминесценция” (а) коллоидного раствора ККТ InP:Mn/ZnS и (б) коллоидного раствора нанокластеров, полученных путем агрегации коллоидного раствора ККТ InP:Mn/ZnS.

Путем добавления в коллоидный раствор наночастиц 0.8 мл ацетонитрила были сформированы нанокластеры. На рис. 4 представлены матрицы “возбуждение–люминесценция” для раствора и нанокластеров. Видна значительная разница в интенсивности излучения раствора ККТ относительно нанокластеров и падение квантового выхода люминесценции примерно в полтора раза. Используя методику [9], была определена полидисперсность образца, которая составила 16%.

На рис. 5 представлены нормированные спектры люминесценции для растворов и кластеров при разных длинах волн возбуждения. Видно, что в результате кластеризации происходит смещение пика собственной люминесценции ККТ в длинноволновую область, а также изменяется соотно-

шение полос собственной и примесной люминесценции.

В люминесценции нанокластеров примечательным является малое смещение пика собственной люминесценции на 10 нм при полидисперсности ансамбля ККТ 16%. Для сравнения, в работе [10] в кластерах ККТ InP/ZnS с полидисперсностью 11% наблюдался сдвиг 25 нм. Такой малый сдвиг вероятно связан со сложной системой транспорта возбуждения и разной заселенностью уровней ККТ разного размера во времени. Так, для частиц малого размера (пик флуоресценции менее 450 нм) возбуждение практически целиком находится на уровне примеси. Поэтому эти ККТ не принимают участия в процессе транспорта и возбуждения и не имеют собственной люминесценции. С ростом размера частиц заселен-

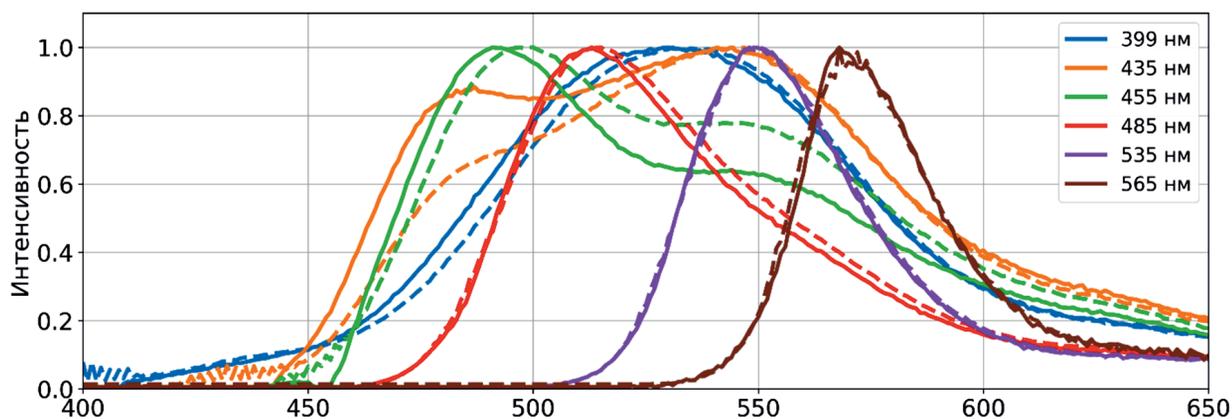


Рис. 5. Спектры люминесценции раствора (сплошные) и кластеров (пунктирные) ККТ InP:Mn/ZnS при различных длинах волн возбуждения.

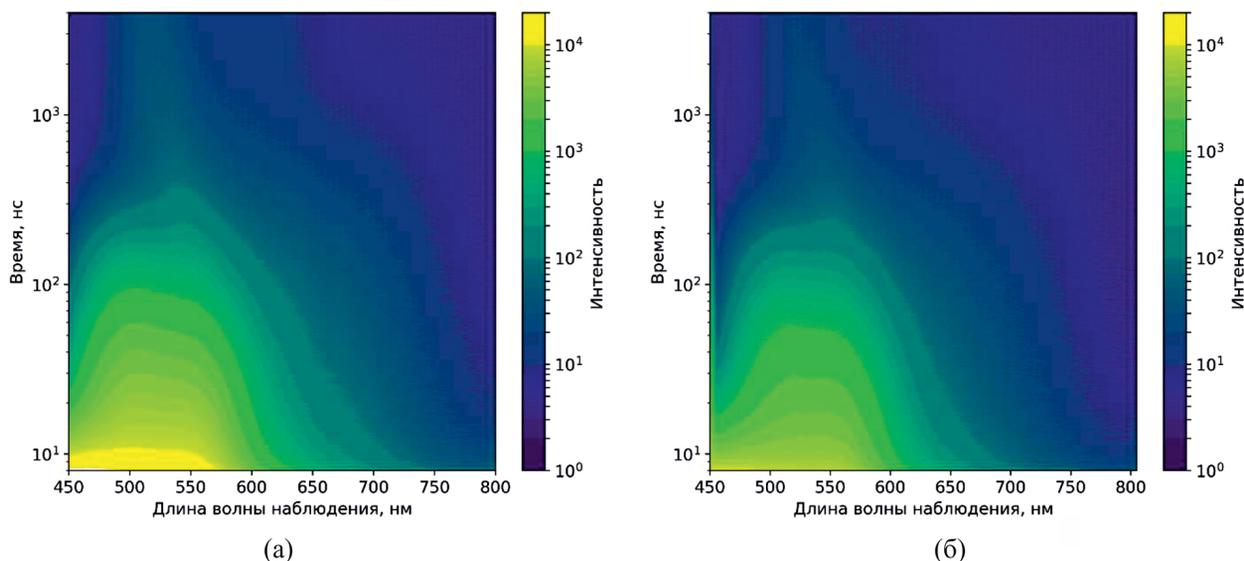


Рис. 6. Матрицы времяразрешенной люминесценции (а) раствора и (б) нанокластеров InP:Mn/ZnS.

ность уровней ККТ в нанокластере экспоненциально смещается в сторону заселения собственных уровней, вместе с этим наблюдается рост времени жизни InP*:Mn/ZnS. Таким образом, наблюдаемый состав по размерам флуоресцирующих ККТ в составе нанокластера зависит от момента наблюдения и существенно изменяется в процессе затухания люминесценции. Об этом наглядно свидетельствуют матрицы времяразрешенной люминесценции, показанные на рис. 6.

На рис. 7 показано как изменяются спектры люминесценции растворов и кластеров в процессе затухания излучения. Видно, что смещение пика флуоресценции происходит в широком диапазоне времен. За время порядка 50 нс в нанокластерах происходит “стандартный” фёрстеровский перенос. На временах наблюдения порядка 100–1000 нс в растворе происходит замедленная флуоресценция, причем ее пик со временем смещается в коротковолновую область. В кластерах же наблюдается перенос возбуждения со сдвигом пика флуоресценции в длинноволновую область относительно раствора. Как уже говорилось выше, такое поведение также можно объяснить изменением во времени состава флуоресцирующих частиц. На ранних стадиях затухания излучения возбуждение с примесного иона на собственный уровень ККТ возвращается для тех нанокристаллов, которые представлены на рис. 2в. В растворе для них наблюдается замедленная флуоресценция со сравнительно небольшим временем задержки, а в кластерах наблюдается сдвиг этого

пика. Это означает что в данный момент времени в процессе переноса возбуждения функцию доноров выполняют только частицы, для которых наблюдается замедленная флуоресценция, а частицы меньшего размера условно “выключены”. Далее с ростом времени (т.е. по мере затухания излучения) в растворах происходит сдвиг полосы замедленной флуоресценции в коротковолновую область, в свою очередь в кластерах наблюдается фёрстеровский перенос для этих частиц. Таким образом, фёрстеровский перенос в коллоидных растворах нанокластеров InP:Mn/ZnS наблюдается на протяжении широкого диапазона времен

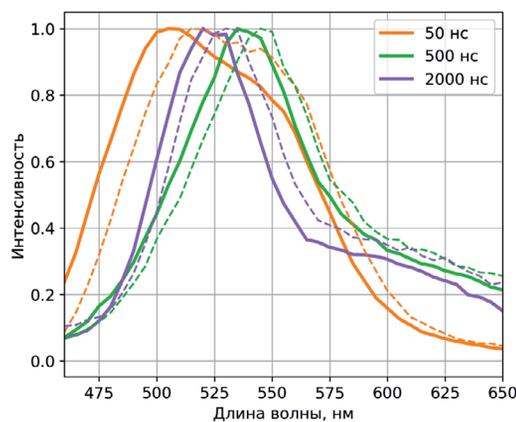


Рис. 7. Спектры флуоресценции раствора (сплошные) и кластеров (пунктирные) ККТ InP:Mn/ZnS при длине волн возбуждения 372 нм на разных временах наблюдения.

наблюдения и определяется замедленной флуоресценцией. Вследствие этого константа переноса и состав доноров возбуждения зависит от времени наблюдения. По аналогии с замедленной флуоресценцией данное явление можно назвать замедленным фёрстеровским резонансным переносом электронного возбуждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали существенное качественное и количественное влияние процесса кластеризации ККТ InP/ZnS, допированных марганцем, на спектрально-люминесцентные свойства нанокластеров, которое радикально отличается от того, что ранее наблюдалось для нанокластеров недопированных ККТ InP/ZnS. При этом главная особенность в данном случае состоит в том, что в зависимости от размера ККТ существенно изменяется соотношение полос основной и примесной люминесценции. При кластеризации ККТ InP/ZnS, допированных марганцем, с достаточно широким распределением по размерам соотношение основной и примесной люминесценции существенно изменяется в результате ферстеровского переноса энергии электронного возбуждения.

Также показано, что фёрстеровский перенос энергии в нанокластерах полидисперсных нанокристаллов InP:Mn/ZnS происходит с задержкой, причем состав частиц, принимающих участие в переносе, зависит от момента времени наблюдения. Ферстеровский перенос в системе нанокластеров InP:Mn/ZnS наблюдается на протяжении широкого диапазона времен наблюдения и определяется замедленной флуоресценцией. Вследствие этого константа переноса и состав доноров возбуждения зависит от времени наблюдения.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Разумов, В. Ф.* (2014). Роль эффектов коллективного взаимодействия в нанокластерах коллоидных квантовых точек. *Химия высоких энергий*, 48(6), 419.
2. *Masters B. R.* (2014). Paths to Förster's resonance energy transfer (FRET) theory. *The European Physical Journal H*, 39, 87–139.
3. *Nikolenko L. M., Pevtsov D. N., Gak V. Y., Nazarov V. B., Akimov A. V., Tovstun S. A., Razumov V. F.* (2024). Delayed fluorescence of InP: Mn/ZnS nanocrystals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 448, 115298.
4. *R. Beaulac, P.I. Archer, S.T. Ochsenbein, D.R. Gamelin*, Mn²⁺-doped CdSe quantum dots: New inorganic materials for spin-electronics and spin-photonics, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 3873–3891.
5. *R. Beaulac, P.I. Archer, D.R. Gamelin*, Luminescence in colloidal Mn²⁺-doped semiconductor nanocrystals, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1582–1589.
6. *M. Tanaka, J. Qi, Y. Masumoto*, Comparison of energy levels of Mn²⁺ in nanosized- and bulk-ZnS crystals, *J. Lumin.* 87–89 (2000) 472–474.
7. *Shiliang Meia, Xian Weia, Dan Yanga, Danlu Sua, Wu Yanga, Guilin Zhanga, Zhe Hua, BoBo Yangb, Hanqing Daib, Fengxian Xiea, Wanlu Zhanga, Ruiqian Guo.* *Journal of Luminescence*, 212 (2019), 264–270
8. *Brichkin S. B., Tovstun S. A., Spirin M. G., Razumov V. F.* (2017). Förster resonance energy transfer in nanoclusters of InP@ ZnS colloidal quantum dots with dodecylamine ligand shells. *High Energy Chemistry*, 51, 455–461.
9. *Tovstun S. A., Gadomska A. V., Spirin M. G., Razumov, V. F.* (2022). Extracting the homogeneous and inhomogeneous linewidths of colloidal quantum dots from the excitation-emission matrix. *Journal of Luminescence*, 252, 119420.
10. *Yuldasheva D. K., Pevtsov D. N., Gadomska A. V., Tovstun S. A.* (2022). Kinetics of Nonradiative Energy Transfer between Close-Packed InP/ZnS Nanocrystals. *High Energy Chemistry*, 56(6), 399–410.

ELECTRON EXCITATION TRANSFER IN NANOCCLUSERS OF COLLOIDAL QUANTUM DOTS InP/ZnS DOPED WITH MANGANESE IONS

D. S. Popkov^b, D. N. Pevtsov^{a, b *}, L. M. Nickolenko^{a, b}, V. F. Razumov^{a, b}

^a Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia

^b Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia

*E-mail: pevtsov.dn@mipt.ru

Colloidal indium phosphide quantum dots with a thin shell of zinc sulfide doped with manganese have been synthesized. Nanoclusters were fabricated based on the obtained nanocrystals. The effect of doping of nanocrystals on the process of Förster resonance transfer of electronic excitation and the spectral and luminescent properties of nanoclusters was studied for the first time. It has been shown that the luminescence of such clusters is radically different from the luminescence of undoped clusters and depends on the size of the nanocrystals. It is shown that the composition of particles participating in Förster transport depends on the moment of observation.

Keywords: colloidal quantum dots, indium phosphide, doping, Förster resonance energy transfer, fluorescence lifetime

REFERENCES

1. Razumov V. F. Role of collective interaction effects in nanoclusters of colloidal quantum dots. *High Energy Chemistry*, 2014, 48(b), 419.
2. Masters B. R. Paths to Förster's resonance energy transfer (FRET) theory. *The European Physical Journal H*, 2014, 39, 87-139.
3. Nikolenko L. M., Pevtsov D. N., Gak V. Y., Nazarov V. B., Akimov A. V., Tovstun S. A., Razumov V. F. (2024). Delayed fluorescence of InP: Mn/ZnS nanocrystals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 448, 115298.
4. R. Beaulac, P.I. Archer, S.T. Ochslein, D.R. Gamelin. Mn²⁺-doped CdSe quantum dots: New inorganic materials for spin-electronics and spin-photonics, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 3873–3891.
5. R. Beaulac, P.I. Archer, D.R. Gamelin. Luminescence in colloidal Mn²⁺-doped semiconductor nanocrystals, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1582–1589.
6. M. Tanaka, J. Qi, Y. Masumoto. Comparison of energy levels of Mn²⁺ in nanosized- and bulk-ZnS crystals, *J. Lumin.* 87–89 (2000) 472–474.
7. Shiliang Meia, Xian Weia, Dan Yanga, Danlu Sua, Wu Yanga, Guilin Zhanga, Zhe Hua, BoBo Yangb, Hanqing Daib, Fengxian Xiea, Wanlu Zhanga, Ruiqian Guo. *Journal of Luminescence*, 212 (2019), 264–270
8. Brichkin, S. B., Tovstun, S. A., Spirin, M. G., Razumov, V. F. (2017). Förster resonance energy transfer in nanoclusters of InP@ ZnS colloidal quantum dots with dodecylamine ligand shells. *High Energy Chemistry*, 51, 455–461.
9. Tovstun, S. A., Gadomska, A. V., Spirin, M. G., Razumov V. F. (2022). Extracting the homogeneous and inhomogeneous linewidths of colloidal quantum dots from the excitation-emission matrix. *Journal of Luminescence*, 252, 119420.
10. Yuldasheva D. K., Pevtsov D. N., Gadomska A. V., Tovstun S. A. (2022). Kinetics of Nonradiative Energy Transfer between Close-Packed InP/ZnS Nanocrystals. *High Energy Chemistry*, 56(6), 399–410.

УДК 544.032.65:536.244

АНАЛИЗ ДИНАМИКИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПОЛИМЕРОВ

© 2024 г. Е. М. Толстопятов^{1,*}, Л. Ф. Иванов¹, П. Н. Гракович¹,
Л. А. Калинин¹, С. Р. Аллаяров^{2,**}

¹ Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого
Национальной академии наук Беларуси
Гомель, Беларусь

² Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

*E-mail: etolstopy@mail.ru

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

Поступила в редакцию 22.05.2024 г.

После доработки 08.07.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

Изучено изменение основных силовых параметров абляции полиметилметакрилата непрерывным излучением CO₂ лазера. Измерения комплексного параметра “вес мишени + реактивная сила отдачи абляционного потока” производились силоизмерительным устройством с регистрацией компьютером с временной дискретностью 126.5 мс. Экспериментальные данные для начального интервала 0–2 с аппроксимировались модельной функцией, обработка которой позволила выделить изменения веса мишени и силы отдачи абляционного потока в ходе облучения. Для момента выхода скорости абляции на стационарный режим определена энергетическая эффективность использования процесса в реактивном двигателе малой тяги $C_m = 115$ мкН/Вт, которая снижается с течением времени лазерного облучения из-за образования кратера с вогнутой поверхностью и повышения давления газов в камере абляции. Отмечено, что вид абляционной кривой и, соответственно, аппроксимирующая функция для начальной стадии абляции индивидуальны для каждого полимера и параметров лазерного луча.

Ключевые слова: ИК-лазер, абляция, полиметилметакрилат, реактивная сила отдачи газообразных продуктов

DOI: 10.31857/S0023119324060065 EDN: THSRPA

ВВЕДЕНИЕ

Исследования абляции полимеров непрерывным ИК-лазерным излучением в вакууме (точнее, в разреженной среде собственных газообразных продуктов разложения) показали, что характер процесса и состав абляционного потока в значительной степени определяются индивидуальными свойствами конкретного полимера-мишени, степенью его предварительного модифицирования и интенсивностью лазерного излучения [1–16]. Оказалось, что по характеру изменений под лазерным лучом с интенсивностью 0.5–1.0 МВт/м² и составу абляционного потока не все изученные полимеры укладываются в существующие в настоящее время классификационные группы. Связано это, по-видимому, с тем, что в условиях абляции материал облучаемой зоны находится в сверхкритическом состоянии интенсивной диссоциации в смеси с высококонцентрированными продуктами разложения, которые реагируют между собой и с исходным полимером. Это определяет ход термохимических, реологических и газодинамических процессов в облучаемой зоне. Интенсивный поток продуктов разложения в

подповерхностном слое при облучении некоторых полимеров с высокой прозрачностью в ИК-диапазоне может захватывать микрообласти расплава и выносить их в виде микрокапель в абляционной струе [6–10]. Если вязкость расплава в зоне интенсивного разложения очень высока, а поверхностное натяжение его невелико, то вместо микрокапель образуются тяжи расплава. Такая особенность обнаружена пока только у политетрафторэтилена (ПТФЭ), при абляции которого образованные из тяжей после отвердевания волокна составляют значительную часть абляционного потока [6–10]. Это дало основу для разработки метода получения из этого полимера волокнисто-пористых материалов с уникальными свойствами [9].

Как правило, при абляции всех полимеров образуются низкомолекулярные газы, неконденсируемые при комнатной температуре, которые откачиваются из абляционной камеры насосом. Полимеры, разлагающиеся по механизму цепного распада (ПТФЭ, полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА) и некоторые другие), образуют почти исключительно мономер, а распадающи-

еся по механизму случайной диссоциации молекулярных цепей выделяют еще и широкий спектр крупных молекулярных фрагментов. Из последней категории наиболее легкая фракция частично откачивается вместе с газообразной, частично конденсируется на поверхностях камеры. Тяжелая фракция конденсируется на поверхностях на пути потока, образуя слои олигомерного состава.

Характер абляции полимеров зависит от интенсивности лазерного излучения. При невысокой интенсивности происходит карбонизация поверхности некоторых полимеров, изменяющая их оптические характеристики в зоне облучения, что приводит к изменению кинетики абляции и состава абляционного потока по мере углубления процесса. Такое поведение в максимальной степени характерно для гетероцепных полимеров (поликарбонат, фенилон, полисульфон), которые при карбонизации образуют на поверхности мишени ноздреватый слой с молекулярно-сшитой структурой. При этом поглощение лазерного излучения сосредотачивается в термостойком поверхностном слое, который разогревается до очень высокой температуры без существенного разложения, а процесс абляции идет за счет теплопередачи в объем мишени и деструкции полимера в нижележащем слое. Кинетика абляции при этом изменяется в соответствии с закономерностями теплопроводности; образующиеся летучие продукты истекают наружу, фильтруясь через пористый карбонизированный поверхностный слой. Этот слой растет за счет разложения нижележащих слоев полимерной мишени, а фильтрующиеся через него летучие продукты разложения дополнительно разлагаются при контакте с высокотемпературной поверхностью сквозных пор. Лишь при очень высокой интенсивности лазерного излучения образование карбонизированного слоя не происходит, по-видимому, вследствие превышения скорости удаления продуктов над скоростью химических реакций карбонизации и межмолекулярной сшивки.

Таким образом, определение динамики лазерной абляции (ЛА) может дать информацию о механизме лазерного разложения полимеров при высоких скоростях нагрева. Кроме этого, создаваемый при ЛА реактивный импульс истекающей струи предложено использовать в качестве одного из удобных средств для коррекции траектории малых космических аппаратов [17, 18], что также требует анализа особенностей динамики абляции различных полимеров. Оценки величины реактивной силы, базирующиеся на динамических параметрах

ЛА непрерывным лучом некоторых полимеров, сделаны в работах [19, 20]. Однако в этих расчетах не учтено, что использованная методика дает комбинированный параметр, включающий не только реактивную силу отдачи, получаемую мишенью, но и убыль ее массы, что приводит к некоторой погрешности оценок импульса. Поэтому одной из задач настоящей работы является выделение из общей зарегистрированной кривой ЛА ее составляющих – снижающегося веса мишени и реактивной силы отдачи абляционной струи и выявление факторов, влияющих на изменение последней по мере развития процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерений абляционных параметров

Анализ и моделирование процесса абляции проводились на основе экспериментальных данных, полученных на вакуумной установке, описанной ранее в работах [19, 20]. Луч лазера мощностью 40 Вт вводился в камеру вертикально через вакуум-плотное окно из монокристалла NaCl и направлялся на горизонтально расположенную мишень из бруска полимера, помещенного на датчик силоизмерительного устройства. Диаметр пятна излучения на мишени составлял около 9 мм. В процессе абляции положение мишени относительно лазерного луча не менялось. Чувствительность силоизмерительного устройства составляла около 5 мкН. Результаты измерения передавались в компьютер в цифровом виде с временной дискретностью 126.5 мс. Таким образом, датчик регистрировал суммарное действие веса мишени, убывающего в процессе абляции, и реактивной силы отдачи абляционной струи. В многочисленных экспериментах на разных полимерах установлено, что скорость абляции ((СА) – убыль массы мишени в единицу времени) изменяется только в начальном периоде (0–2 с) лазерного воздействия лучом мощностью 40 Вт и диаметром 9 мм. После этого СА сохраняется практически стабильной, по меньшей мере в течение последующих 20 с.

На первом этапе в качестве мишени выбран некристаллический полимер ПММА. Этот выбор обусловлен высокой однородностью оптических и теплофизических свойств ПММА, разлагающегося при высоких температурах на мономер метилметакрилат (ММА) практически со 100-процентным выходом [21] и без карбонизации поверхности. Это делает ПММА наиболее подходящим объектом для

моделирования процесса и анализа динамики лазерной абляции.

Моделирование динамики лазерной абляции

Наиболее ясно основные закономерности механизма формирования абляционного потока могут быть выявлены при анализе процесса абляции невысокой интенсивности, а также на начальной стадии облучения до формирования полноразмерного кратера на мишени. Известно, что в общем случае распределение плотности потока молекул с плоской поверхности по углам θ к ее нормали описывается зависимостью

$$I(\theta) = |I_\theta| = |I_0| \cos^n \theta = I_0 \cos^n \theta, \quad (1)$$

где I_0 – вектор плотности потока молекул под углом θ к нормали к поверхности, I_0 – вектор плотности потока молекул по нормали к поверхности, $n \geq 1$ – показатель степени распределения.

При испарении невысокой интенсивности обычно принимается $n = 1$ [22]. На рис. 1 показана качественная картина распределения векторов плотности потока продуктов абляции с поверхности мишени под воздействием лазерного излучения для режима $n = 1$. Каждая из окружностей, касающихся поверхностей, на этом рисунке представляет собой уравнение косинусоиды в полярной системе координат; концы векторов лежат на окружности. Меньшие значения модуля плотности потока продуктов абляции на периферии зоны облучения (рис. 1а) являются следствием двух причин: 1) меньшей интенсивности лазерного излучения в этих местах и 2) более интенсивным отводом тепла в объем мишени.

В результате этого при развитии абляции формируется кратер вогнутой формы с осевой симметрией относительно нормали к поверхности в его центре (рис. 1б). К отмеченным двум факторам в режиме абляции из кратера (рис. 1б) добавляется третий – снижение интенсивности излучения в результате наклонного падения луча на облучаемую поверхность в зоне, удаленной от центра, с сопутствующим ростом площади испарения.

Скорость уноса вещества с единицы площади плоской поверхности (удельная скорость абляции) I_e может быть получена интегрированием выражения (1) по полному телесному углу верхнего полупространства:

$$I_e = 2\pi I_0 \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = \pi I_0, \quad (2)$$

где I_0 – интенсивность уноса вещества с единицы площади по нормали к поверхности.

Скорость абляции, т.е. масса вещества, уносимого из мишени в единицу времени, получаем интегрированием выражения (2) по площади зоны испарения, на начальной стадии возрастающей по мере разогрева от центра к периферии в форме круга радиуса $R(t)$:

$$\Phi(t) = 2\pi^2 \int_0^{R(t)} I_0(r) r dr, \quad (3)$$

где r – расстояние от центра зоны испарения до рассматриваемой точки. При этом учтено, что распределение скорости уноса вещества аксиально-симметрично, т.е. зависит только от радиуса, отсчитываемого от центра зоны облучения.

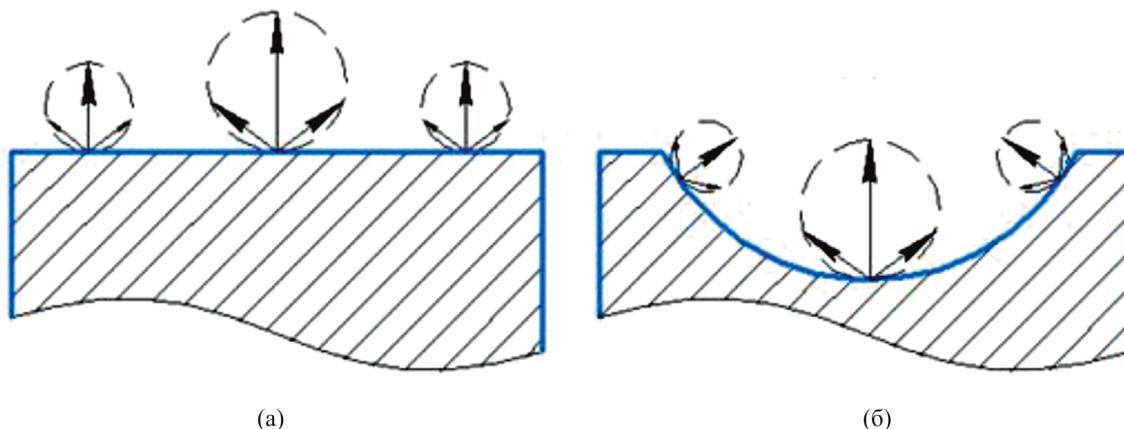


Рис. 1. Качественная картина распределения интенсивности вылета продуктов абляции с плоской поверхности (а) и из кратера вогнутой формы (б) при облучении лучом со спадающей от центра интенсивностью.

Реактивная сила отдачи F_e , создаваемая вылетающими по всем углам продуктами абляции из достаточно малой поверхности, которая может считаться плоской, в расчете на единицу площади также имеет аксиальную симметрию относительно локальной нормали. Поэтому результирующий вектор локальной силы отдачи в расчете на единицу площади поверхности будет также ориентированным по нормали, но направлен в противоположную сторону. Его величина, имеющая размерность давления, может быть выражена интегралом:

$$|F_e| = 2\pi v I_0 \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos^2\theta d\theta = \frac{2\pi}{3} v, \quad (4)$$

где v – средняя линейная скорость частиц, составляющих поток абляции.

Реактивная сила отдачи на мишень F , создаваемая полным абляционным потоком, определяется интегрированием (4) по всей площади испарения. Модуль этой силы для частного случая плоской поверхности и зависящей на начальной стадии от радиуса интенсивности испарения

$$|F(t)| = \frac{4\pi^2}{3} v \int_0^{R(t)} I_0(r) r dr, \quad (5)$$

Таким образом, если одновременно, но раздельно измерять интенсивность абляционного потока и реактивную силу отдачи при испарении с плоской поверхности (такую методику намечено реализовать в последующих экспериментах), то можно определить среднюю скорость вылета молекулярных частиц:

$$v = \frac{3}{2} \frac{|F(t)|}{\Phi(t)}, \quad (6)$$

которая является важной характеристикой процесса лазерного разложения полимера.

В настоящей работе измерение характеристик процесса абляции производилось комплексным методом, при котором силоизмерительным датчиком регистрируется суммарное действие веса мишени и реактивной силы отдачи, а разделение этих параметров производится только для начальной стадии процесса с использованием аппроксимации экспериментальных данных сложной функцией $\Psi(t)$

$$\Psi(t) = k\Phi(t) - g \int_0^t \Phi(\tau) d\tau, \quad (7)$$

где g – ускорение свободного падения.

Функция $\Phi(t)$ нормирована таким образом, чтобы

$$\int_0^{t_c} \Phi(\tau) d\tau = \Delta M_C, \quad (8)$$

где t_c – время всего процесса абляции, ΔM_C – потеря массы мишени за это время.

Коэффициент k “реактивной компоненты” функции $\Psi(t)$ подобран таким образом, чтобы обеспечить: а) близкое значение с экспериментальным максимумом и б) совпадение с экспериментальной зависимостью на начальной стадии процесса. При выполнении этих условий возможно определение скорости вылета молекулярных частиц с поверхности по формуле (6), а также определение убыли веса мишени в любой момент времени. Считая, что на начальной стадии А–В поверхность мишени еще не слишком отличается от плоскости, то есть удовлетворяет условиям модели, можно определить ход динамической зависимости силы отдачи от времени и величину ее максимума.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена экспериментальная динамическая кривая абляции ПММА в течение 16 с. До подачи излучения датчик регистрирует только вес мишени. Момент подачи лазерного излучения отмечен вертикальной стрелкой (точка А). Спустя $t_A \approx 300$ мс силоизмерительный датчик и ионизационный датчик давления газа в камере регистрируют старт абляции, которая начинается из центра зоны облучения, после чего распространяется на всю зону. Силоизмерительное устройство регистрирует максимальное значение спустя $t_B \approx 2.0$ с после подачи луча на мишень, которое представляет собой реактивную силу отдачи абляционной струи за вычетом веса удаленного из мишени к этому моменту материала. В момент $t_C \approx 16.4$ с (точка С) лазер отключается, после чего силоизмерительное устройство регистрирует только остаточный вес мишени. Спад динамической кривой в момент выключения лазера по величине равен реактивной силе отдачи абляционной струи непосредственно перед выключением лазера.

Первое, что следует отметить в экспериментальной кривой, – это снижение реактивной силы отдачи, воздействующей на мишень в конце облучения – спад кривой после прекращения облучения в точке $t_C \approx 16.4$ с, значительно

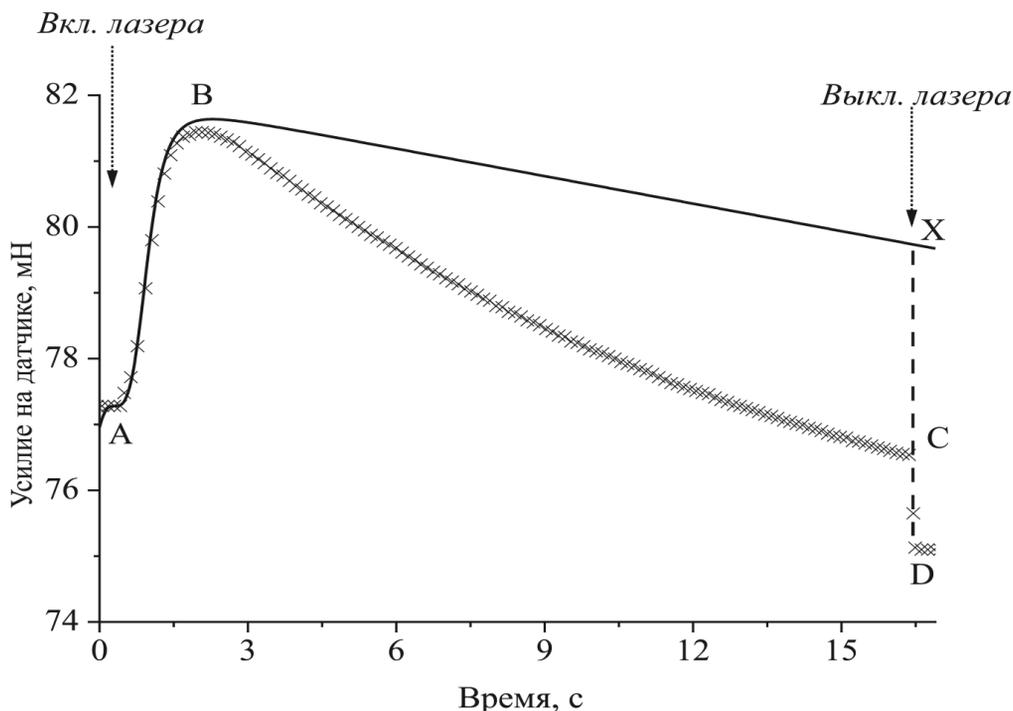


Рис. 2. Зависимость показаний силоизмерительного устройства от времени абляции ПММА (×) и аппроксимирующая зависимость для начальной стадии А–В (сплошная линия).

меньше всплеска показаний в максимуме при $t_B \approx 2.0$ с. Снижение реактивной силы отдачи в конце процесса, по сравнению с пиковой, экспериментально зарегистрировано при абляции всех полимеров, а величина снижения зависит как от типа полимера, так и от времени лазерного облучения.

Вторая особенность экспериментальной кривой ЛА — нелинейный характер динамики показаний силоизмерителя, крутизна спада которых непосредственно после максимального значения выше, чем на конечной стадии облучения, хотя скорость абляции на этой стадии практически постоянна. Следовательно, ответственным за нелинейность кривой в этом временном интервале является снижение реактивной силы отдачи.

Средняя скорость вылета абляционных частиц (молекул мономера ММА), определенная по аппроксимирующей модельной функции по соотношению (6) для момента $t \approx 2$ с, составляет $v \approx 476$ м/с, что соответствует температуре 908 К (635°C). Этот результат вполне согласуется с данными по термодеструкции ПММА [21].

Эффективность использования абляции в качестве метода создания реактивной тяги принято характеризовать коэффициентом энергетической

эффективности C (momentum coupling coefficient в англоязычной литературе. В русскоязычной литературе этот термин еще не устоялся; в разных работах его обозначают по-разному). При абляции непрерывным лазерным излучением этот коэффициент может быть рассчитан по формуле:

$$C_m = |F|/P, \quad (9)$$

где P — мощность лазерного излучения. Для режима абляции ПММА, описываемого вышеприведенной моделью, этот коэффициент $C_m \approx 0.115$ мН/Вт в момент выхода на стационарный режим абляции. По экспериментальным данным (рис. 2), без учета снижения веса мишени, в максимуме начального всплеска абляционной кривой в точке В — $C_m = 0.105$ мН/Вт; в конце облучения в точке С — $C_m = 0.036$ мН/Вт.

Экспериментально определяемый размах всплеска показаний, используемый для оценки реактивной силы отдачи и энергетической эффективности действия абляционного устройства в качестве двигателя малой тяги, занижен по сравнению с модельным значением не более, чем на 10%, а при учете образования кратера с некоторой небольшой кривизной — и того меньше. Поэтому результаты расчета энергетических параметров абляции поли-

меров [19, 20] могут рассматриваться как допустимые оценки.

Значительное снижение энергетической эффективности в конце процесса абляции (в точке С) обусловлено комплексом факторов, в качестве которых предположены:

1. Образование и углубление кратера с поверхностью абляции вогнутой формы.
2. Рост давления абляционных газов в камере вследствие ограниченной производительности системы откачки.
3. Рост цилиндрической части кратера, что меняет газовые потоки и точки приложения реактивной силы отдачи.

Теоретический анализ и экспериментальная проверка подтвердили влияние п. 1. Повторное облучение прежнего места мишени после первого процесса, а также облучение мишени с искусственно созданной кривизной поверхности дали значительно меньшие значения реактивной силы отдачи. Искусственное увеличение длины цилиндрической части канала отвода продуктов абляции также дало эффект снижения реактивной силы отдачи.

Эксперименты с изменением производительности откачной системы также показали высокую значимость внешнего давления газа, хотя оно в конце процесса достигает величины не выше $\sim 10^2$ Па. Из теории реактивного двигателя следует, что сила тяги снижается с уменьшением разности давлений газа в источнике и во внешней среде. Из полученных результатов по абляции ПММА следует, что давление газообразных продуктов его разложения ненамного превышает приведенную выше величину 10^2 Па, что и предопределяет заметное снижение реактивной силы при росте внешнего давления.

Отдельно стоит вопрос о возможности снижения интенсивности лазерного излучения, воздействующего на мишень, вследствие поглощения в окружающей мишень газовой среде продуктов разложения. При малых временах облучения, как в настоящем эксперименте, такое снижение пренебрежимо мало, поскольку излучение CO_2 лазера (943 см^{-1}) попадает на впадину между линиями спектра поглощения ММА (930 и 970 см^{-1}) [23]. В отношении других полимеров ситуация может быть иной при длительном облучении, когда в мишени образуется цилиндрический канал, в котором давление истекающих продуктов высоко, и за счет поглощения может возникать частичное экранирование поверхности мишени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов экспериментального исследования и моделирования процесса абляции ПММА излучением CO_2 лазера показал, что реактивная сила отдачи на мишень снижается по мере увеличения времени облучения, главным образом, вследствие возрастания давления газов в камере абляции, а также из-за образования кратера с поверхностью вогнутой формы. Максимальные значения реактивной силы отдачи достигаются при облучении поверхности, близкой к плоскости. Значение коэффициента энергетической эффективности реактивной силы при использовании полиметилметакрилата в качестве мишени C_m составляет около 0.115 мН/Вт в момент достижения стационарного режима абляции.

Определено, что средняя энергия молекул ММА, образующих абляционный поток, соответствует температуре 908 К . Используемая методика оценки температуры может применяться для анализа механизма лазерной абляции полимеров, абляционный поток которых формируется из однородных частиц.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке ГПНИ “Многофункциональные и композиционные материалы”, подпрограмма 8.4 задание 4.2.2 НИР-3. С российской стороны работа поддержана госзаданием FFSG-2024-0007 №124013000722-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовский А.М., Толстопятов Е.М. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 1. С. 143.
2. Коршак В.В., Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н., Грибова И.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. С. 1119.
3. Толстопятов Е.М., Гракович П.Н., Иванов Л.Ф. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1989. № 4. С. 23.
4. Коршак В.В., Грибова И.А., Саид-Галиев Э.Е. // Механика композит. матер. 1987. № 6. С. 985.
5. Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н. // Механика композит. матер. 1992. № 2. С. 152.
6. Красовский А.М., Толстопятов Е.М. // Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Мн.: Наука и техника, 1989. 181 с.
7. Tolstopyatov E.M., Ivanov L.F., Grakovich P.N., Krasovsky A.M. // Proc. SPIE. 1998. V. 3343. P. 1010.
8. Tolstopyatov E.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 1993.
9. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Калинин Л.А. // Журнал общей химии. 2009. Т. 79. С. 626.

10. Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Rakhmanov S.K., Vasilkov A.Yu, Nikitin L.N. // Inorganic Materials: Appl. Res. 2012. V. 3. P. 425.
11. Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Ivanov L.F., Allayarov S.R., Olkhov Yu. A., Dixon D.A. // J. Rus. Laser Res. 2015. V. 36. P. 485.
12. Allayarov S.R., Kalinin L.A., Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Ivanov L.F., Dixon D.A. // J. Rus. Laser Res. 2017. V. 38. P. 364.
13. Allayarov S.R., Tolstopyatov E.M., Dixon D.A., Kalinin L.A., Grakovich P.N., Ivanov L.F., Golodkov O.N. // J. Rus. Laser Res. 2017. V. 38. P. 369.
14. Frolov I.A., Allayarov S.R., Kalinin L.A., Dixon D.A., Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Ivanov L.F. // J. Rus. Laser Res. 2018. V. 39. P. 98.
15. Фролов И.А., Аллаяров С.Р., Калинин Л.А., Богданова Ю.Г., Толстопятов Е.М., Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Дремова Н.Н., Голодков О.Н. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 464.
16. Allayarov S.R., Confer M.P., Dixon D.A., Rudneva T.N., Kalinin L.A., Tolstopyatov E.M., Golodkov O.N. // Polymer Degradation and Stability. 2020. V. 181. 109331.
17. Phipps C., Luke J. // Abstr. Book of E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, 10–13 June 2003 / The European Research Society. Strasbourg, 2003. H-VIII.2.
18. Phipps C., Birkan M., Bohn W. et al. // J. Propulsion and Power. 2010. V. 26. P. 609.
19. Фролов И.А., Аллаяров С.Р., Толстопятов Е.М., Уткин А.В., Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Макаренко В.М. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. С. 64.
20. Фролов И.А., Аллаяров С.Р., Калинин Л.А., Толстопятов Е.М., Гракович П.Н., Иванов Л.Ф. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. С. 445.
21. Мадорский С. // Термическое разложение органических полимеров / Пер. с англ. под ред. С.Р. Рафикова. М.: Мир, 1967. 328 с.
22. Технология тонких пленок (справочник) / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга: пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко, Т.И. М.: Сов. Радио, 1977. 664 с.
23. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C80626&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=0#IR-SPEC>

LASER ABLATION OF POLYMERS: DYNAMICS ANALYSIS

E. M. Tolstopyatov^{a,*}, L. F. Ivanov^a, P. N. Grakovich^a, L. A. Kalinin^a, S. R. Allayarov^{b,**}

^a V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute, National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Belarus

^b Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

*E-mail: etolstopy@mail.ru

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

The variation of the principal force parameters associated with polymethylmethacrylate ablation by means of continuous CO₂ laser radiation was subjected to investigation. The complex parameter, defined as the sum of the target weight and the reactive recoil force of the ablation flux, was measured using a force-measuring device with computer registration and a time resolution of 126.5 ms. The experimental data for the initial interval of 0–2 s were approximated by a model function, which enabled the identification of changes in the target weight and recoil force of the ablation flux during irradiation. The energy efficiency of the process in a low thrust jet engine ($C_m = 115 \mu\text{N/W}$) has been determined for the moment when the ablation rate reaches the stationary regime. This decreases with the laser irradiation time due to the formation of a crater with a concave surface and an increase in the gas pressure in the ablation chamber. It should be noted that the type of the ablation curve and, consequently, the approximating function for the initial stage of ablation are specific to each polymer and laser beam parameter.

Keywords: IR laser, ablation, polymethylmethacrylate, gaseous product reactive recoil

REFERENCES

1. Krasovskiy A.M., Tolstopyatov E.M. // Surface. Physics, Chemistry, Mechanics. 1985. № 1. P. 143.
2. Korshak V.V., Said-Galiev E.E., Nikitin L.N., Gribova I.A. // Dokl. of the USSR Academy of Sciences. 1983. V. 269. P. 1119.
3. Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Ivanov L.F. // Izv. AN BSSR. Ser. chem. nauk. 1989. № 4. P. 23.
4. Korshak V.V., Gribova I.A., Said-Galiev E.E. // Mechanics of Composite Mater. 1987. № 6. P. 985.
5. Said-Galiev E.E., Nikitin L.N. // Mechanics of Composite Mater. 1992. № 2. P. 152.

6. *Krasovskiy A.M., Tolstopyatov E.M.* Obtaining thin films by polymer atomisation in vacuum. Moscow: Science and Technology, 1989. 181 p.
7. *Tolstopyatov E.M., Ivanov L.F., Grakovich P.N., Krasovsky A.M.* // Proc. SPIE. 1998. V. 3343. P. 1010.
8. *Tolstopyatov E.M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 1993.
9. *Grakovich P.N., Ivanov L.F., Kalinin L.A.* // Journal of General Chemistry. 2009. vol.79. P. 626.
10. *Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Rakhmanov S.K., Vasilkov A.Yu., Nikitin L.N.* // Inorganic Materials: Appl. Res. 2012. V. 3. P. 425.
11. *Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Ivanov L.F., Allayarov S.R., Olkhov Yu. A., Dixon D.A.* // J. Rus. Laser Res. 2015. V. 36. P. 485.
12. *Allayarov S.R., Kalinin L.A., Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Ivanov L.F., Dixon D.A.* // J. Rus. Laser Res. 2017, V. 38. P. 364.
13. *Allayarov S. R., Tolstopyatov E.M., Dixon D.A., Kalinin L.A., Grakovich P.N., Ivanov L.F., Golodkov O.N.* // J. Rus. Laser Res. 2017. V. 38. P. 369.
14. *Frolov I.A., Allayarov S.R., Kalinin L.A., Dixon D.A., Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Ivanov L. F.* // J. Rus. Laser Res. 2018. V. 39. P. 98.
15. *Frolov I.A., Allayarov S.R., Kalinin L.A., Bogdanova Y.G., Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Ivanov L.F., Dremova N.N., Golodkov O.N.* // High Energy Chemistry. 2019. V. 53. P. 464.
16. *Allayarov S.R., Confer M.P., Dixon D.A., Rudneva T.N., Kalinin L.A., Tolstopyatov E.M., Golodkov O.N.* // Polymer Degradation and Stability. 2020. V. 181. 109331.
17. *Phipps C., Luke J.* // Abstr. Book of E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, 10–13 June 2003 / The European Research Society. Strasbourg, 2003. H-VIII.2.
18. *Phipps C., Birkan M., Bohn W. et al.* // J. Propulsion and Power. 2010. V. 26. P. 609.
19. *Frolov I.A., Allayarov S.R., Tolstopyatov E.M., Utkin A.V., Grakovich P.N., Ivanov L.F., Makarenko V.M.* // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. P. 64.
20. *Frolov I.A., Allayarov S.R., Kalinin L.A., Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Ivanov L.F.* // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. P. 445.
21. *Madorsky S.* Thermal decomposition of organic polymers / Transl. from English, ed. by S.R. Rafikov // M.: Mir, 1967. 328 p.
22. Technology of Thin Films (Reference Book) / Ed. by L. Myssel, R. Glang: Transl. from English, ed. by M.I. Elinson, G.G. Smolko, V. I. M.: Sov. Radio, 1977. P. 664.
23. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C80626&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=0#IR-SPEC>

УДК 543.51:539.1.09*54-128

СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МАСС-СПЕКТРОВ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДОВ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ СЛУЧАЯ ИОНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ С РАЗЛИЧНОЙ ЭНЕРГИЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2024 г. С. В. Силкин¹, А. В. Сахаров¹, С. И. Пеков^{2,3}, В. А. Елиферов¹, В. Г. Ткаченко¹, Д. В. Колесник¹, Е. Н. Николаев^{2,*}, И. А. Попов^{1,3,**}

¹Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

³Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия

*E-mail: e.nikolaev@skoltech.ru

**E-mail: popov.ia@mipt.ru

Поступила в редакцию 05.04.2024 г.

После доработки 17.06.2024 г.

Принята к публикации 18.06.2024 г.

Повышение чувствительности и точности идентификации летучих органических соединений в случае их исследования при помощи масс-спектрометрических газоанализаторов с ионизацией на основе электронного удара может быть осуществлено путем увеличения числа образующихся в ионном источнике ионов за счет варьирования энергии ионизирующих электронов. В работе представлено сравнение данных, полученных ионизацией электронным ударом при значениях энергии электронов (ЭЭ) в диапазоне 25–105 эВ для ряда органических веществ, принадлежащих различным классам органических соединений. Для интерпретации динамики изменения интенсивностей пиков ионов-фрагментов был проведен анализ с использованием матриц подобия, основанных на различных метриках сходства и было показано влияние ЭЭ на вероятность образования основных фрагментарных частиц исследуемых веществ и, соответственно, на сходство регистрируемого масс-спектра с эталонным масс-спектром из базы данных.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, электронный удар, ионизация, фрагментация, молекулярный ион

DOI: 10.31857/S0023119324060071 EDN: TNOJON

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее распространенных методов ионизации в масс-спектрометрии органических соединений является электронный удар [1]. Распространенность этого метода связана с его простотой, надежностью и универсальностью, что позволяет получать воспроизводимые масс-спектрометрические данные. Ионизация электронным ударом при количественном измерении масс-спектров обычно осуществляется при энергии электронов, определяемой в условиях конкретного эксперимента, и находится в интервале от 40 до 90 эВ, в большинстве методов энергию электронов конвенционально устанавливают равной 70 эВ [2, 3]. Эта величина выбрана масс-спектрометрическим сообществом исходя из близости интенсивностей пиков в масс-спектрах к максимуму при ионизации большинства нейтральных молекул и из-за отсутствия

при такой энергии ионизации двухзарядных ионов [3]. Основные базы данных масс-спектров (БД-МС) содержат спектры, измеренные при энергии электронного удара в 70 эВ. Самыми известными из них являются референсные базы NIST и Wiley. В настоящее время разрабатываются новые базы данных масс-спектров с ионизацией электронным ударом и новыми быстрыми алгоритмами их сопоставления [4].

В практических аналитических задачах при идентификации соединений по масс-спектрам электронного удара принято сравнивать измеренный спектр со спектральными данными из упомянутых выше БД-МС. Их прямое совпадение позволяет констатировать идентификацию конкретного вещества. Однако масс-спектры аналитов из-за особенностей масс-спектрометров и отличий условий измерения масс-спектров, даже

после разделения на хроматографической колонке, часто имеют лишь частичное совпадение с данными БД-МС, что приводит к неопределенности в интерпретации спектральных данных. Для разрешения этой проблемы используют различные методики обработки данных и метрики сходства спектров. Типичные шаги при этом включают удаление фонового спектра, программное подавление шумов, а также разделение перекрывающихся пиков. После проведения процедуры обработки данных становится возможным сравнивать спектры, применяя различные метрики сходства, такие как косинусная мера, коэффициент корреляции Пирсона, евклидово и манхэттенское расстояния [5–7].

Каждая из этих метрик имеет свои особенности, преимущества и недостатки. Косинусная мера позволяет сравнивать вектора в многомерном пространстве. Ее величина лежит в диапазоне от -1 до 1 [8, 9]. Большая величина косинусной меры говорит о высокой схожести векторов, а значит, схожести соответствующих им масс-спектров. Необходимо заметить, что так как вектора, соответствующие масс-спектрам, имеют только неотрицательные компоненты, косинусная мера может принимать лишь неотрицательные значения, т.е. в рассматриваемой задаче ее величина лежит в диапазоне от 0 до 1 . Такую метрику называют нормированной. Похожей метрикой является коэффициент корреляции Пирсона [10]. Она позволяет установить линейную зависимость между двумя многомерными векторами. К недостаткам этой метрики можно отнести чувствительность к выбросам и предположение о линейной зависимости данных. Величина коэффициента корреляции Пирсона лежит в диапазоне от -1 до 1 , то есть эта метрика не является нормированной, что представляется еще одним недостатком по сравнению с косинусной мерой. Евклидово и манхэттенское расстояния являются мерами дистанций между точками в многомерном пространстве, что позволяет учитывать изменение абсолютных величин интенсивностей пиков в масс-спектрах [11–13]. К существенным недостаткам этих метрик можно отнести их ненормированность, а также невозможность интерпретации абсолютных значений расстояний. Другими словами, уместно говорить лишь о сравнении расстояний, а не их значениях по отдельности, что нивелирует эффект влияния общей интенсивности масс-спектра на величину метрики.

Увеличение эффективности ионизации может не только повышать чувствительность масс-спектрометрического анализа, но и увеличивать точность идентификации соединений [14–16]. При ионизации электронным ударом поиск оптимальных условий эффективной ионизации может осуществляться путем варьирования величины энергии электронного удара. Действительно, органические молекулы, относящиеся к различным классам органических соединений, будут по-разному фрагментироваться под действием электронного удара. Варьирование величины ЭЭ, вероятно, может влиять на изменение фрагментарного состава органических молекул, относящихся к разным классам соединений. Качественный состав совокупности осколочных и перегруппировочных фрагментов при этом не должен меняться в силу относительной устойчивости химических связей, образующих ионизируемую молекулу [17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились на высоколетучих веществах, принадлежащих к различным классам органических соединений – *n*-гексан, 2,2,4-триметилпентан, циклогексан, нитрометан, хлороформ, изопропанол, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, этилформиат, этилацетат, изопропилацетат, бутилацетат, толуол, анилин и пиридин. Все вещества соответствовали маркам ЧДА или ОСЧ. Предварительно чистоту выбранных органических соединений проверяли методом газовой хроматографии, совмещенной с масс-детектором с помощью ГХ-МС Альфа Маэстро (Интерлаб, Россия).

Спектры измеряли с помощью газового масс-анализатора Residual Gas Analyzer (RGA-300) с прямым интерфейсом ввода пробы. Данный анализатор представляет собой масс-спектрометр квадрупольного типа и позволяет изменять ЭЭ от 25 до 105 эВ, поэтому были выбраны следующие энергии электронов: 25 , 45 , 70 , 90 и 105 эВ.

В эксперименте добивались устойчивого сигнала от молекул атмосферного воздуха при энергии электронного удара 70 эВ и записывали фоновые масс-спектры при скорости сканирования 1491 а.е.м/с в диапазоне 1 – 150 а.е.м. Затем в анализатор вводилась проба исследуемого вещества из виалы, и измерялся масс-спектр без изменения параметров анализатора. Эксперимент проводился с трехкратным повторением. Аналогично получались масс-спектры при остальных значениях ЭЭ. Перед началом ввода пробы очередного вещества входной интерфейс

промывали смесью растворителей с последующей дегазацией, в результате чего удалось добиться отсутствия сигналов от них.

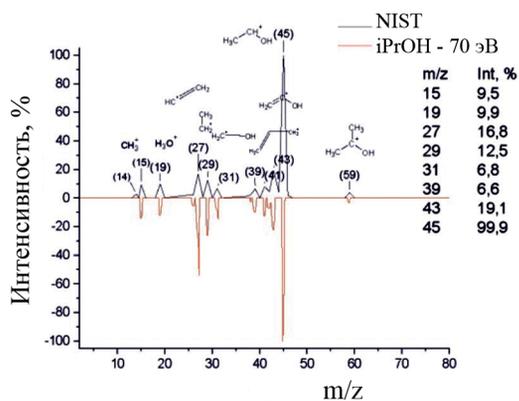
Для получения корректных масс-спектров органических веществ из спектров аналитов вычитались соответствующие фоновые спектры при каждой энергии ионизации в автоматическом режиме. Фоновые спектры содержали пики с m/z равными 2, 14, 16, 18, 28, 32, 40 и 44 Да, соответствующих основному составу атмосферного воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

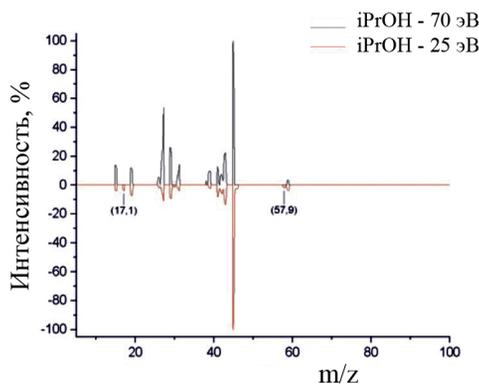
Среди проанализированных веществ присутствуют алифатические органические соединения без функциональных групп, алкилгалогениды, нитрозамещенные алканы, одноатомные спирты, простые и сложные эфиры, а также ароматические соединения, содержащие гетероатом в цикле и, соответственно, не содержащие его. Представленные в данной работе вещества не

покрывают все классы органических соединений, но позволяют наблюдать общие закономерности изменения масс-спектров при изменении ЭЭ. Гораздо больший интерес вызывает сравнение гомологов, изомеров или соединений с единственным различием, например, функциональной группы.

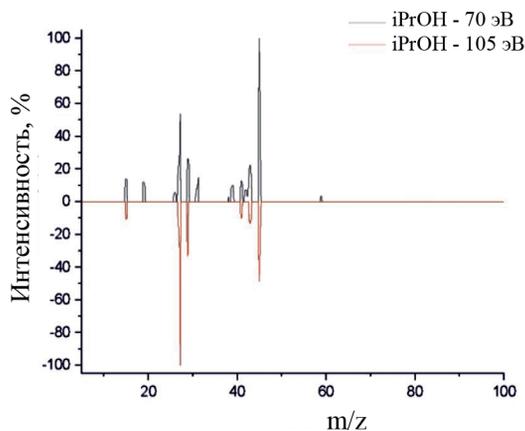
После нормирования интенсивностей пиков на максимальную величину ионного тока, полученные масс-спектры органических веществ при ионизации электронным ударом в 70 эВ сравнивали с таковыми из базы данных NIST 2020 (рис. 1а). Для вычисления метрик сходства масс-спектры представлялись в виде векторов одинаковой размерности, для которых можно использовать классические метрики: косинусную меру, коэффициент корреляции Пирсона, евклидово и манхэттенское расстояния. Для каждого вещества были составлены матрицы сходства из приведенных выше метрик [6]. Со-



(а)



(б)



(в)

Рис. 1. Масс-спектры изопропанола, полученные ионизацией электронным ударом. (а) при 70 эВ в сопоставлении со спектром из БД NIST; (б) при 25 эВ в сопоставлении со спектром, полученным при 70 эВ; (в) при 105 эВ в сопоставлении со спектром, полученным при 70 эВ.

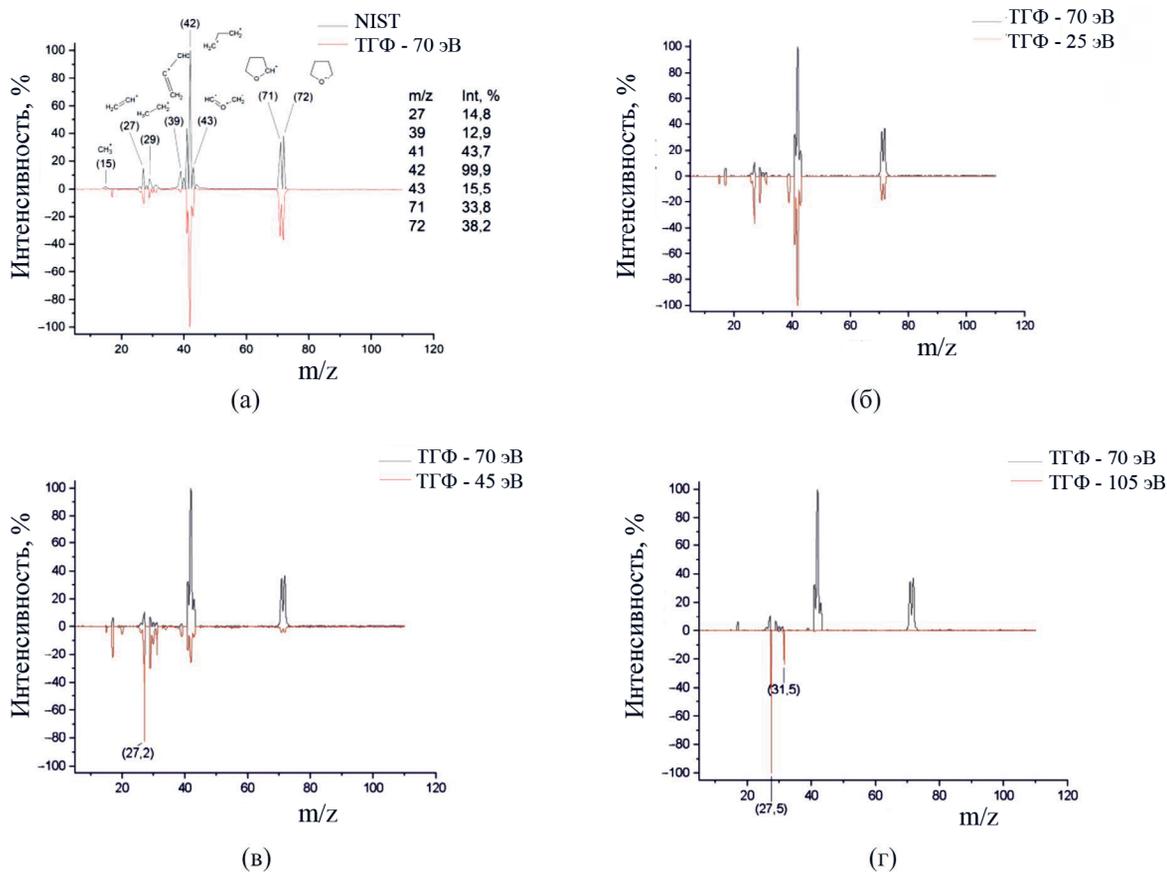


Рис. 2. Масс-спектры ТГФ, полученные ионизацией электронным ударом (а) при 70 эВ в сопоставлении со спектром из БД NIST; (б) при 25 эВ в сопоставлении со спектром, полученным при 70 эВ; (в) при 45 эВ в сопоставлении со спектром, полученным при 70 эВ; (г) при 105 эВ в сопоставлении со спектром, полученным при 70 эВ.

ставление матриц осуществлялось с помощью написанной нами на языке Python программы, включающей загрузку спектральных данных, их предобработку, вычисление метрик и визуализацию результатов.

При детальном анализе полученных при различных ЭЭ спектров, нами учитывались только ионные фрагменты, соответствующие значениям m/z из базы данных NIST. При этом не принимались во внимание пики, интенсивность которых оказывалась менее 0.9% от максимального. Каждое массовое число в спектре из БД-МС NIST было соотнесено с ионным фрагментом молекулы и сравнивалось с полученным спектром при ЭЭ в 70 эВ, затем этот спектр сравнивался со спектрами, полученными при других энергиях электронного удара (рис. 1). Как видно из рис. 1, в масс-спектре изопранола, измеренного при ЭЭ = 25 эВ, наблюдается пик, соответствующий молекулярному иону, а в масс-спектре, регистрируемом при ЭЭ = 105 эВ, он исчезает.

Максимальные интенсивности пиков в масс-спектрах, представленных в данной работе веществ, соответствовали наиболее устойчивым ионам. Так, например, в спектрах изопранола пик с максимальной интенсивностью соответствует этанольному карбкатиону, полученному при отщеплении одной метильной группы. При этом интенсивность изопранольного карбкатиона оказывается достаточно низкой (3.8%) несмотря на то, что такой карбкатион более стабилен. Вместо этого наблюдается максимальный пик с массовым числом 45, соответствующий иону $C_2H_5O^+$, что объясняется правилом выброса максимального алкила [2]. Таким образом, интенсивность пика зависит не только от устойчивости иона, но и от геометрического строения молекулы. Это позволяет различать изомеры при регистрации масс-спектров по соотношению интенсивностей пиков [8, 9, 18]. Также максимальной или, по крайней мере, весьма высокой интенсивностью обладают пики,

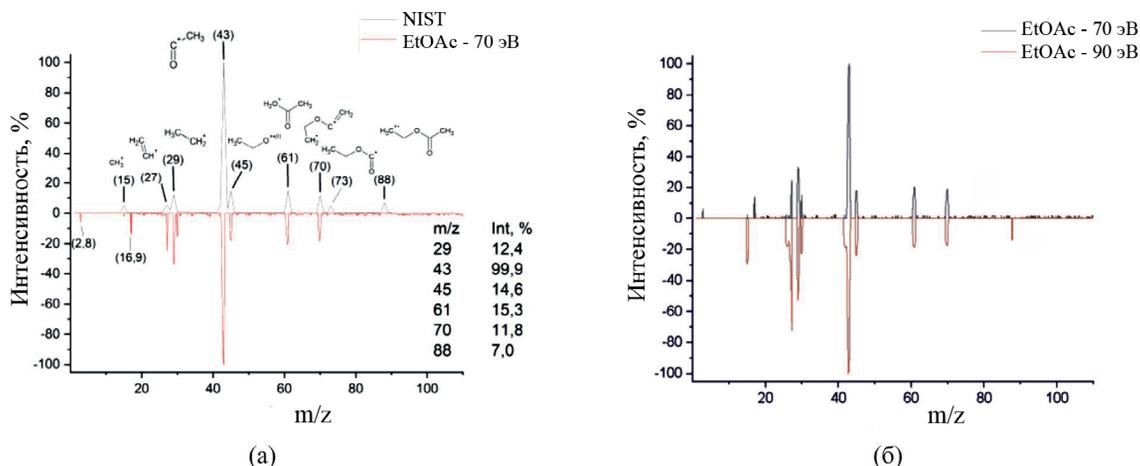


Рис. 3. Масс-спектры этилацетата, полученные ионизацией электронным ударом (а) при 70 эВ в сопоставлении со спектром из БД NIST; (б) при 90 эВ в сопоставлении со спектром, полученным при 70 эВ.

соответствующие реакции перегруппировки по Мак-Лафферти. Такое поведение демонстрируют, например, сложные эфиры. Вместе с тем при электронном ударе могут образовываться малоустойчивые катионы и катион-радикалы, которые тем не менее могут быть детектированы, но с низкой интенсивностью. Например, образование крайне неустойчивого арильного карбокатиона при регистрации масс-спектра толуола маловероятно, в то время как устойчивый аллильный карбокатион дает сигнал в масс-спектре изопропанола.

Понижение ЭЭ ниже 70 эВ ожидаемо приводит к меньшей фрагментации и, как следствие, повышению интенсивности молекулярного иона (рис. 1) [14]. Однако в случае, если молекулярный ион не наблюдается в спектре при 70 эВ, то при понижении ЭЭ его появление не ожидается по причине неустойчивости конкретного молекулярного иона. Фрагментация исходной молекулы происходит даже при значительном понижении ЭЭ. В случае же устойчивого молекулярного иона малые ионные фрагменты молекулы могут не наблюдаться при снижении ЭЭ либо их интенсивность оказывается существенно ниже референсной интенсивности, представленной в БД. Следует отметить, что интенсивности сигналов от ионных фрагментов в абсолютных величинах падают относительно регистрации спектра при 70 эВ.

Повышение ЭЭ относительно 70 эВ приводит к росту фрагментации молекул. При этом качественного изменения ионных форм не наблюдается, происходит лишь более глубокая фрагментация молекул (рис. 2). Так, например, масс-спектры

ТГФ, полученные при ионизации электронным ударом (рис. 2), демонстрируют наличие молекулярного иона при 25 эВ, уменьшение его интенсивности при 45 эВ и отсутствие при 105 эВ. При этом в спектре, полученном при 105 эВ, растут интенсивности пиков, соответствующих малым ионным фрагментам молекулы ТГФ (рис. 2г).

Однако с увеличением энергии электронного удара интенсивности сигналов от ионных фрагментов растут в абсолютных величинах. В ряде случаев это приводит к появлению наблюдаемого молекулярного иона и крупным ионным фрагментам молекул, нерегистрируемых при ЭЭ ниже 70 эВ (рис. 3). Как правило, это наблюдается для небольших органических соединений, при электронной бомбардировке которых образуются стабильные молекулярные ионы. В масс-спектрах этилацетата, представленных на рис. 3, при ЭЭ 90 эВ наблюдается молекулярный ион, в то время как при ЭЭ 70 эВ он отсутствует. Следует отметить, что в эталонном спектре этилацетата (БД-МС NIST) присутствует пик с массовым числом 88 и интенсивностью 7%, соответствующий молекулярному иону, что показывает его принципиально возможную устойчивость. Молекулярный ион, однако, может не наблюдаться в конкретных условиях (давление, конструкция ионной оптики), реализованных в используемом в настоящей работе масс-спектрометре. Повышение энергии электронов приводит к увеличению абсолютного количества образующихся ионов, что позволяет детектировать их.

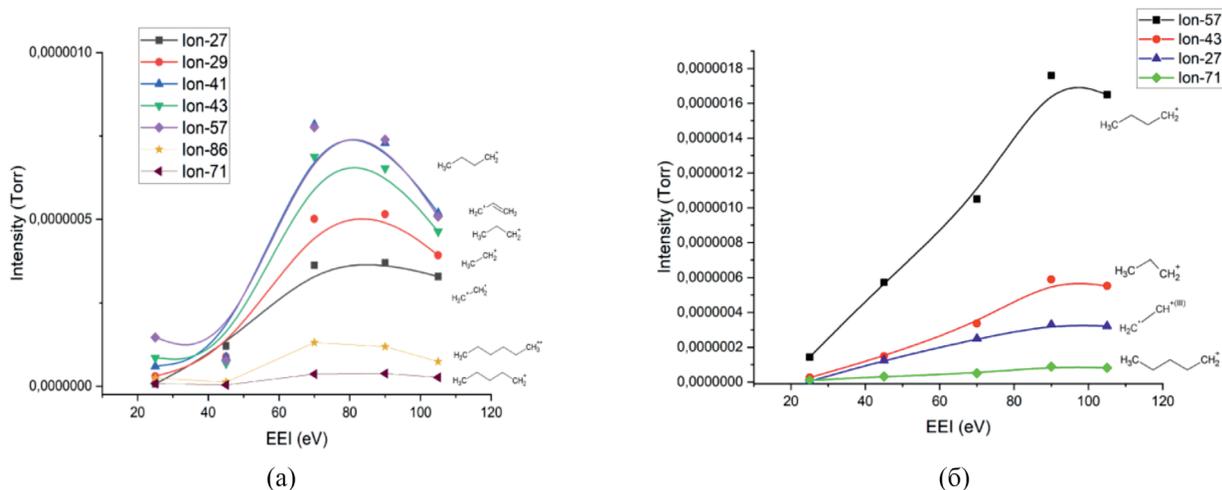


Рис. 4. Кривые эффективности ионизации для основных фрагментарных ионов (а) н-гексана, (б) 2,2,4-триметилпентана.

Таким образом, нельзя однозначно считать, что повышение ЭЭ приводит к исчезновению в масс-спектрах крупных ионных фрагментов молекул или молекулярных ионов, равно как и понижение энергии электронного удара не всегда приводит к регистрации молекулярных ионов и отсутствию мелких ионных фрагментов молекул. Данная неоднозначность продиктована специфической структурой каждой из органических молекул и электронными эффектами в них.

Кривые эффективности ионизации для ряда катион-радикальных ионов н-гексана (рис. 4) имеют характерный вид с максимумом при 70 эВ и дальнейшим монотонным спадом. Похожее зависимость наблюдалась для заряженных частиц, полученных при ионизации большинства соединений, участвовавших в данном исследовании

(циклогексан, изопропанол, нитрометан, бутилацетат, толуол, анилин и пиридин). Для вещества из того же класса органических соединений – 2,2,4-триметилпентана – наблюдается аналогичный вид кривой, хотя максимум приходится на 90 эВ. Такой вид семейства кривых наблюдался для большинства заряженных частиц этилацетата, изопрпилацетата и тетрагидрофурана.

Однако кривые эффективности ионизации сложных эфиров, за исключением бутилацетата, имеют монотонно восходящий вид (рис. 5). Вероятно, точка перегиба находится при ЭЭ выше 105 эВ. Это может быть связано с высокой устойчивостью образующихся заряженных частиц в условиях образования довольно небольших фрагментов молекул. Рост массового числа фрагментов от более тяжелых сложных эфиров приводит, по-видимому,

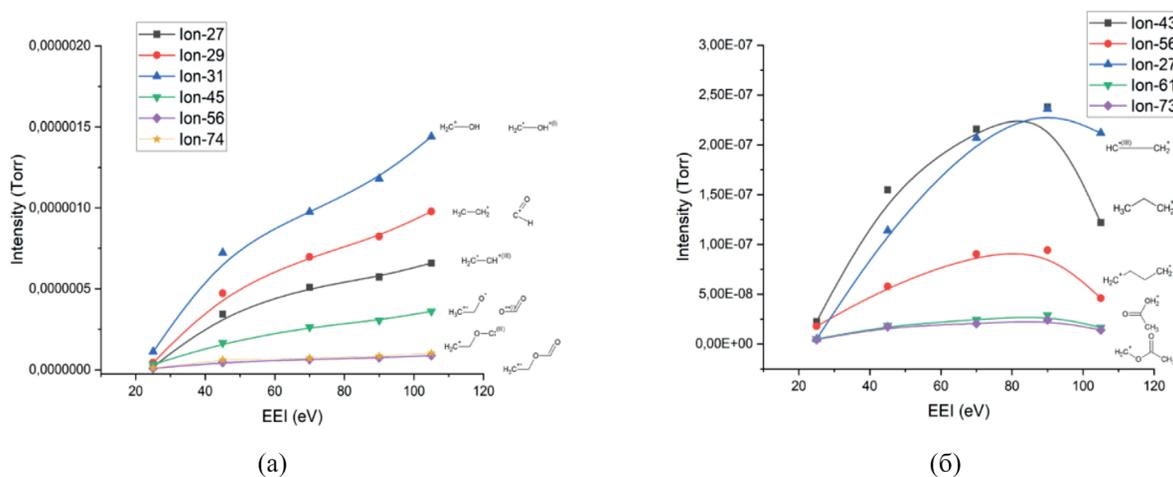
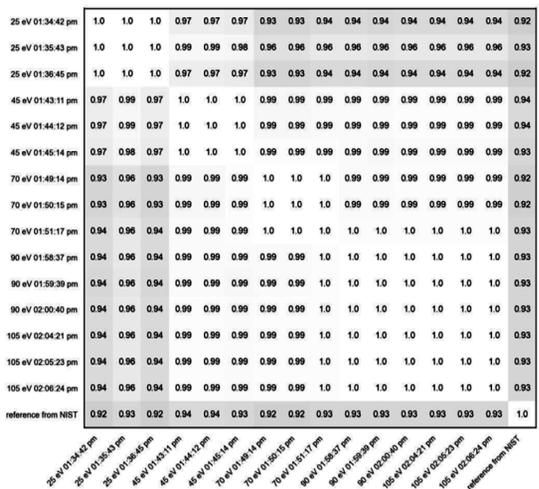
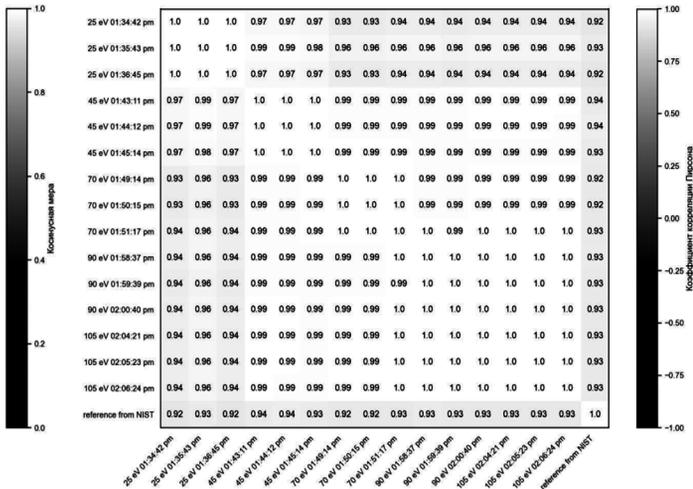


Рис. 5. Кривые эффективности ионизации для основных фрагментарных ионов (а) этилформиата, (б) бутилацетата.



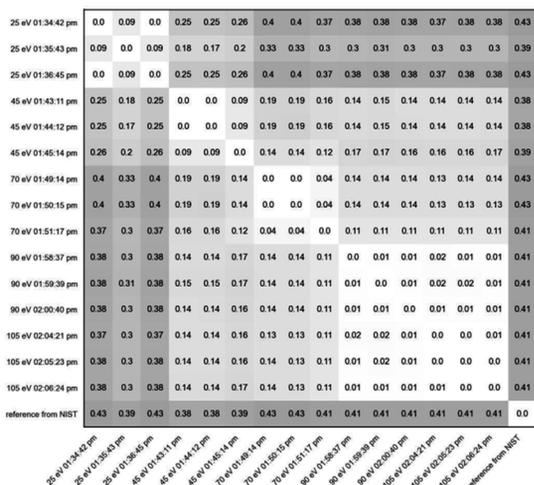
(а)

Рис. 6а. Матрица косинусных мер для 2,2,4-триметилпентана.



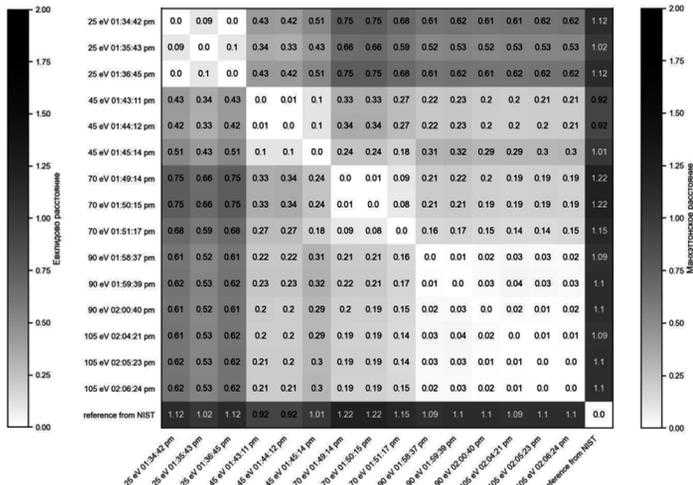
(б)

Рис. 6б. Корреляционная матрица (Пирсона) для 2,2,4-триметилпентана.



(в)

Рис. 6в. Матрица евклидовых расстояний для 2,2,4-триметилпентана.



(г)

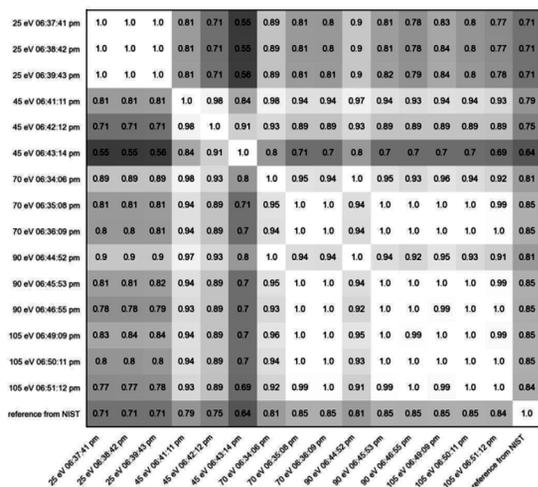
Рис. 6г. Матрица манхэттенских расстояний для 2,2,4-триметилпентана.

к снижению эффективности ионизации при увеличении ЭЭ, в результате чего кривая приобретает классический вид (рис. 5).

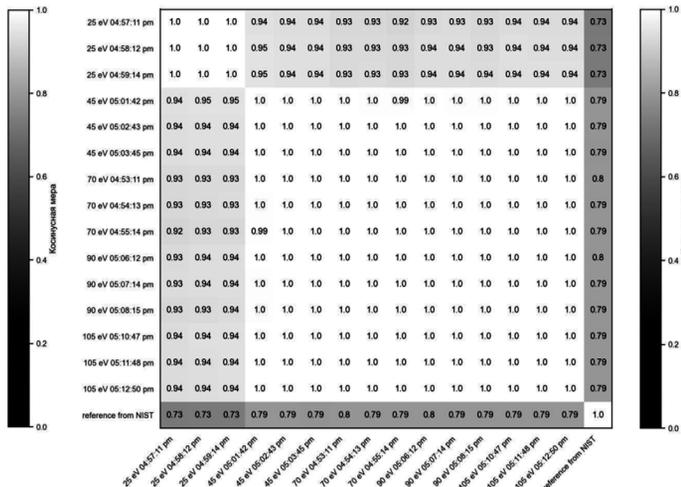
На рис. 6 приведены матрицы сходства спектров 2,2,4-триметилпентана, полученные на энергиях 25, 45, 70, 90 и 105 эВ, а также со спектром этого соединения из базы данных NIST. Эти матрицы позволяют сделать вывод о хорошем сходстве экспериментальных спектров 2,2,4-триметилпентана с эталонным спектром, взятым из БД NIST. Спектры на одинаковых уровнях энергий совпадают с хорошей точностью, о чем свидетельствуют значения косинусных мер и коэффициента корреляции Пирсона близкие

к 1 и сравнительно небольшие значения расстояний, из чего следует сходимость эксперимента. При сравнении спектров, полученных при разных ЭЭУ, метрики показывают меньшее сходство.

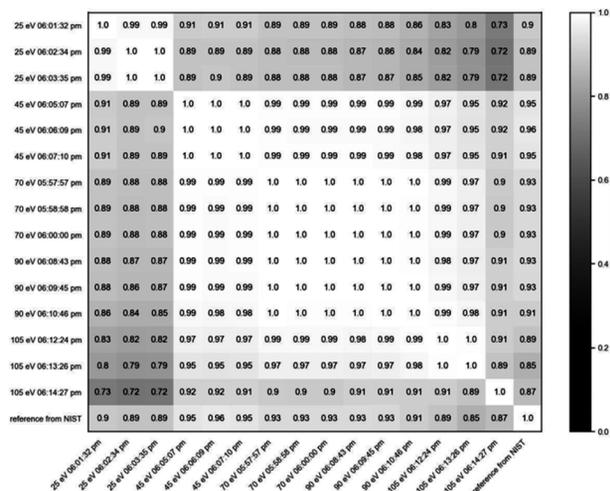
Поскольку косинусная мера обладает рядом существенных преимуществ, по сравнению с другими метриками, далее будем использовать только ее для определения сходства спектров. Она нормирована (в отличие от коэффициента корреляции Пирсона) и обладает информативностью величины (в отличие от евклидового и манхэттенского расстояний, где смыслом обладают лишь отношения расстояний друг к другу).



(а)



(б)



(в)

Рис. 7. Матрица косинусных мер

(а) для н-гексана, (б) для этилформиата, (в) для бутилацетата.

ВЫВОДЫ

Матрица косинусных мер для серии масс-спектров н-гексана показывает наибольшее сходство с базой данных NIST при 70, 90 и 105 эВ (рис. 7а). При сравнении спектральных данных между собой на разных энергиях ионизации видно высокое сходство спектров, полученных при 70 эВ, со спектрами, полученными при других энергиях ионизации. В тоже время заметна слабая корреляция между образцами, измеренными при 25 и 45 эВ. Это связано прежде всего с различиями интенсивностей пиков или вовсе их отсутствием для малых осколочных катион-радикальных фрагментов молекулы. Матрицы косинусных мер для масс-спектров этилацетата и бутилацетата (рис. 7б, в) показывают хорошую повторяемость эксперимента, сходимость спектральных данных с БД-МС NIST, а также свидетельствуют о высоком подобии спектров при изменении ЭЭ.

Сравнение данных масс-спектрометрических экспериментов с помощью матриц подобия, основанных на метриках сходства, наглядно подтверждают, что понижение ЭЭ приводит к снижению эффективности ионизации и, как следствие, уменьшению интенсивности сигналов от ионных фрагментов в абсолютных величинах. Ионизация молекул электронным ударом с энергией ниже 70 эВ может приводить к менее жесткой ионизации и образованию молекулярных ионов за счет снижения эффективности фрагментации генерируемых ионов. При этом не следует ожидать образования молекулярных ионов, если они не наблюдаются в спектре ЭЭ 70 эВ, поскольку это связано с их низкой стабильностью, а следовательно, понижение ЭЭ не может служить методом получения молеку-

лярных ионов. Малые ионные фрагменты молекулы при ЭЭ с энергией электронов ниже 70 эВ могут отсутствовать в масс-спектре, или их интенсивности окажутся ниже эталонных интенсивностей, представленных в БД.

Напротив, увеличение ЭЭ приводит к повышению эффективности ионизации и росту интенсивностей сигналов от ионных фрагментов в абсолютных величинах. Повышение ЭЭ может приводить к появлению наблюдаемого молекулярного иона и крупным ионным фрагментам молекул, не регистрируемых при более низких ЭЭ, что, однако, связано не с изменением механизма ионизации, а с ростом абсолютных интенсивностей всех сигналов. Повышение ЭЭ приводит к увеличению интенсивностей малых фрагментов молекул, при этом новых ионных форм не образуется, а лишь увеличиваются интенсивности пиков, соответствующих небольшим ионным фрагментам.

Зависимости интенсивности сигнала от энергии электронного удара для многих заряженных частиц проходят через максимум в районе 70–90 эВ, но возможно смещение максимума в область больших ЭЭ. Поиск таких областей является одной из фундаментальных задач масс-спектрометрии и может быть осуществлен путем анализа полученных на спектрометрах с широким диапазоном варьирования ЭЭ-данных с применением матриц подобия. Среди матриц подобия наиболее информативными и удобными в использовании являются матрицы, основанные на косинусных мерах. Таким образом, создание программ по обработке и сравнению масс-спектрометрических данных и приборов с широким диапазоном варьирования ЭЭ также является актуальной задачей для будущих исследований.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-03-2023-106).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. *McLafferty F.W.* A century of progress in molecular mass spectrometry // Annual review of analytical chemistry, 2011. V. 4. P. 1-22.
2. *Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И.* Масс-спектрометрия органических соединений // Н.С. Вульфсон и др. М.: Химия, 1986. 312 с.
3. *Field F. H., Franklin J. L.* Electron impact phenomena: and the properties of gaseous ions // Academic Press, 2013. V. 1. 564 p.
4. *Yang Q., Ji H., Xu Z. et al.* Ultra-fast and accurate electron ionization mass spectrum matching for compound identification with million-scale in-silico library // Nat Commun, 2023, V. 14. P. 372. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39279-7>
5. *Moorthy A.S., Kearsley A.J.* (2021). Pattern Similarity Measures Applied to Mass Spectra. In: *Cruz M., Parés C., Quintela P.* (eds.) Progress in Industrial Mathematics: Success Stories. SEMA SIMAI Springer Series, V. 5. Springer, Cham., 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-61844-5_4
6. *Zhvansky, E.S., Pekov, S.I., Sorokin, A.A. et al.* Metrics for evaluating the stability and reproducibility of mass spectra // Sci Rep, 2019. V. 9, P. 914. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37560-0>
7. Numpy and Scipy Documentation [Электронный ресурс] / Distance computations (scipy.spatial.distance). URL: <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/spatial.distance.html>
8. Learn Data Science [Электронный ресурс] / Cosine Similarity — LearnDataSci. URL: <https://www.learndatasci.com/glossary/cosine-similarity/>
9. *Jiawei Han, Micheline Kamber and Jian Pei,* Data Mining: Concepts and Techniques (Third Edition), Elsevier, 2012. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-61819-5>
10. *Debbie L. Hahs-Vaughn.* Foundational methods: descriptive statistics: bivariate and multivariate data (correlations, associations), Editor(s): *Robert J Tierney, Fazal Rizvi, Kadriye Ercikan,* International Encyclopedia of Education (Fourth Edition), Elsevier, 2023. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818630-5.10084-3>.
11. *M. Greenacre,* Correspondence Analysis. Editor(s): *Penelope Peterson, Eva Baker, Barry McGaw.* International Encyclopedia of Education (Third Edition), Elsevier, 2010. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044894-7.01317-8>
12. NIST [Электронный ресурс] / Manhattan distance. URL: <https://xlinux.nist.gov/dads/HTML/manhattanDistance.html>
13. *Xin-She Yang.* Data mining techniques, Editor(s): *Xin-She Yang,* Introduction to Algorithms for Data Mining and Machine Learning, Academic Press, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817216-2.00013-2>
14. *Glineur A., Beccaria M., Purcaro G.* Exploring 20 eV electron impact ionization in gas chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of estrogenic compounds // Journal of Chromatography A. 2021. V. 1652. P. 462359.

15. Metz T. O. et al. High-resolution separations and improved ion production and transmission in metabolomics // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2008. V. 27 (3). P. 205-214.
16. Fialkov A. B. et al. Sensitivity and noise in GC-MS: Achieving low limits of detection for difficult analytes // *International journal of mass spectrometry*. 2007. V. 260 (1). P. 31-48.
17. Клюев Н. А., Бродский Е. С. Современные методы масс-спектрометрического анализа органических соединений // *Российский химический журнал*. 2002. Т. 46. №. 4. С. 57-63.
18. Honkanen O. et al. Mass Spectra of Seven Isomeric Hexen-1-ols // *Acta Chemica Scandinavica*. 1963. V. 17. P. 2051-2054.

COMPARISON OF MASS SPECTRA CHARACTERISTICS USING STATISTICAL ANALYSIS METHODS FOR THE CASE OF IONISATION OF ORGANIC MOLECULES BY ELECTRON IMPACT WITH DIFFERENT ELECTRON ENERGIES

S. V. Silkin^a, A. V. Sakharov^a, S. I. Pekov^{b, c}, V. A. Eliferov^a, V. G. Tkachenko^a, D. V. Kolesnik^a,
E. N. Nikolaev^{b, *}, I. A. Popov^{a, c, **}

^a *Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia*

^b *Skolkovo Institute of Science and Technology, Skolkovo, Russia*

^c *Siberian State Medical University, Tomsk, Russia*

*E-mail: e.nikolaev@skoltech.ru

**E-mail: popov.ia@mipt.ru

The sensitivity and accuracy of volatile organic compound (VOC) identification can be enhanced through the manipulation of ionisation energy in electron impact ionisation mass spectrometric gas analysers. This is achieved by modulating the number of ions formed in the ion source. This paper presents a comparison of data obtained by electron impact ionisation at electron energy (EE) values in the range of 25–105 eV for a number of organic substances belonging to different classes of organic compounds. In order to interpret the dynamics of changes in the peak intensities of fragment ions, an analysis was conducted using similarity matrices based on different similarity metrics. This analysis demonstrated the influence of electron energy (EE) on the probability of formation of the main fragment particles of the studied substances, and consequently, on the similarity of the recorded mass spectrum with the reference mass spectrum from the database.

Keywords: mass spectrometry, electron impact, ionisation, fragmentation, molecular ion

REFERENCES

1. McLafferty F.W. A century of progress in molecular mass spectrometry // *Annual review of analytical chemistry*, 2011. V. 4, P. 1-22.
2. Wulfson N. S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. Mass-spectrometry of organic compounds // N.S. Wulfson et al. Moscow: Khimiya, 1986. 312 p.
3. Field F. H., Franklin J. L. Electron impact phenomena: and the properties of gaseous ions // *Academic Press*, 2013. V. 1. 564 p.
4. Yang, Q., Ji, H., Xu, Z. et al. Ultra-fast and accurate electron ionization mass spectrum matching for compound identification with million-scale in-silico library // *Nat Commun*, 2023, V. 14. P. 372. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39279-7>
5. Moorthy A.S., Kearsley A.J. (2021). Pattern Similarity Measures Applied to Mass Spectra. In: Cruz M., Parés C., Quintela P. (eds.) *Progress in Industrial Mathematics: Success Stories*. SEMA SIMAI Springer Series, V. 5. Springer, Cham., 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-61844-5_4
6. Zhvansky E.S., Pekov S.I., Sorokin A.A. et al. Metrics for evaluating the stability and reproducibility of mass spectra // *Sci Rep*, 2019. V. 9, P. 914. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37560-0>
7. Numpy and Scipy Documentation [Электронный ре-сепс] / Distance computations (scipy.spatial.distance). URL: <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/spatial.distance.html>

8. Learn Data Science [Электронный ресурс] / Cosine Similarity — LearnDataSci. URL: <https://www.learn datasci.com/glossary/cosine-similarity/>
9. *Jiawei Han, Micheline Kamber and Jian Pei*. Data Mining: Concepts and Techniques (Third Edition), Elsevier, 2012. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-61819-5>
10. *Debbie L. Hahs-Vaughn*. Foundational methods: descriptive statistics: bivariate and multivariate data (correlations, associations), Editor(s): *Robert J Tierney, Fazal Rizvi, Kadriye Ercikan*, International Encyclopedia of Education (Fourth Edition), Elsevier, 2023. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818630-5.10084-3>.
11. *M. Greenacre*. Correspondence Analysis, Editor(s): *Penelope Peterson, Eva Baker, Barry McGaw*, International Encyclopedia of Education (Third Edition), Elsevier, 2010. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044894-7.01317-8>
12. NIST [Electronic resource]/ Manhattan distance. URL: <https://xlinux.nist.gov/dads/HTML/manhattanDistance.html>
13. *Xin-She Yang*. Data mining techniques, Editor(s): *Xin-She Yang*, Introduction to Algorithms for Data Mining and Machine Learning, Academic Press, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817216-2.00013-2>
14. *Glineur A., Beccaria M., Purcaro G*. Exploring 20 eV electron impact ionization in gas chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of estrogenic compounds //Journal of Chromatography A. 2021. V. 1652. P. 462359.
15. *Metz T. O. et al*. High-resolution separations and improved ion production and transmission in metabolomics //TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2008. V. 27 (3). P. 205-214.
16. *Fialkov A. B. et al*. Sensitivity and noise in GC–MS: Achieving low limits of detection for difficult analytes //International journal of mass spectrometry. 2007. V. 260 (1). P. 31-48.
17. *Klyuev N. A., Brodsky E. S*. Modern methods of mass spectrometric analysis of organic compounds //Russian Chemical Journal. 2002. V. 46. №. 4. P. 57-63.
18. *Honkanen O. et al*. Mass Spectra of Seven Isomeric Hexen-1-ols //Acta Chemica Scandinavica. 1963. V. 17. P. 2051-2054.

УДК 544.556.1

ПРЕВРАЩЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ОЛЕФИНОВ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© 2024 г. А. Ю. Рябов^{1,*}, С. В. Кудряшов¹

¹ Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

*E-mail: a.y.rubov@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.05.2024 г.

После доработки 16.05.2024 г.

Принята к публикации 14.06.2024 г.

Изучено окисление олефинов C_2-C_4 в барьерном разряде в присутствии воды с образованием кислородсодержащих соединений и различных углеводородов C_1-C_{5+} предельного и непредельного строения. Установлено, что на направление протекания реакции влияет молекулярная масса и строение исходного олефина. В ряду этилен–пропилен–бутилен повышается содержание кислородсодержащих соединений с 28.1, 74.3 и 66.7 мас. % соответственно. При окислении изобутена преимущественно образуются изомасляный альдегид и ацетон с содержанием 53 и 21 мас. %, при окислении бутена-1 и бутена-2 основными продуктами является бутанол-2 (до 26 мас. %).

Ключевые слова: газообразные олефины, барьерный разряд, окисление, кинетика

DOI: 10.31857/S0023119324060081 EDN: THKSNK

ВВЕДЕНИЕ

Исследование является продолжением цикла работ по окислению газообразных олефинов в плазме барьерного разряда в присутствии воды. И направлено на изучение механизма и кинетики плазмохимических реакций, а также методов управления данными процессами.

Применение электрических разрядов является одним из альтернативных направлений превращения газообразных углеводородов, ориентированного на простоту метода и компактность химического процесса, отвечающего принципам “зеленой химии” и низкого уровня углеродного следа в окружающей среде. Использование барьерного разряда (БР) для осуществления плазмохимической реакции окисления углеводородов оправдано примерами промышленного способа генерации атомов кислорода и получения озона в БР [1].

Существующие исследования в области плазмохимического окисления олефинов [2–8] отмечают образование ценных нефтехимических продуктов – гидроксильных и карбонильных соединений. Однако в протекающих процессах происходит формирование не только кислородсодержащих веществ, но и различных углеводородов, продуктов глубокого окисления и продуктов уплотнения. Большой спектр получаемых соединений предполагает многократное воздействие плазмы разряда на образующиеся продукты реакции и отсутствие условий эффективного вывода их из разрядной зоны.

Ранее авторами [9–12] показана принципиальная возможность селективного окисления этилена и пропилена в БР за счет использования в плазмохимическом реакторе подвижного жидкого слоя, который выводит образующиеся соединения из зоны действия разряда, предотвращая повторное воздействие разряда на них с образованием продуктов уплотнения на стенках реактора.

Целью исследования является изучение закономерностей окисления газообразных олефинов (нормального и изомерного строения) кислородом воздуха в БР в присутствии воды, сравнение их с ранее полученными данными по окислению этилена и пропилена и установление общих зависимостей образования продуктов реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по окислению олефинов проведены на лабораторной установке, общий вид которой представлен в работе [13].

Поток воздуха и олефина смешивается с водой, и образовавшаяся газожидкостная смесь направляется в плазмохимический реактор. В реакторе под действием внешнего электрического поля, образующегося при подаче напряжения к высоковольтному электроду, вода из газожидкостной смеси равномерно распределяется по поверхности электродов, образуя подвижный жидкий слой, а в разрядном промежутке остается парогазовая смесь из воздуха, олефина и паров воды. На реакционную

смесь воздействует БР, образовавшиеся продукты реакции растворяются в подвижном жидком слое и самотеком совместно с газовой частью выводятся из разрядной зоны плазмохимического реактора.

Плазмохимический реактор представляет собой планарную конструкцию и выполнен из дюралюминия с одним диэлектрическим барьером (стеклотекстолит, толщиной 1 мм). Межэлектродный зазор в разрядной зоне составляет 1 мм, площадь разрядной зоны равна 48 см², а время контакта реакционной смеси с разрядной зоной равняется 20 с. Во всех экспериментах амплитуда высоковольтных импульсов напряжения не превышала 9 кВ, частота их повторения равнялась 400 Гц, активная мощность разряда составляла ~2.0 Вт. Объемный расход газовой смеси составлял 60 см³/мин, воды – 0.3 см³/мин. Анализ газообразных и жидких продуктов реакции проводился с помощью газового хроматографа, оборудованного детекторами по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление газообразных олефинов (этилена, пропилена, бутена-1, бутена-2 и изобутена) воздухом в присутствии воды в БР приводит к образованию кислородсодержащих соединений и различных углеводов.

На рис. 1 представлены закономерности группового состава продуктов реакции превращения этилена, пропилена и бутена-1 в зависимости от содержания воздуха в исходной смеси. Видно, что для всех экспериментов с разным содержанием воздуха в исходной смеси наблюдается образование различных углеводов, предельных и непредельных соединений с числом атомов углерода в молекуле от 1 до 5. Их появление в продуктах реакции при окислении газообразных олефинов в разрядах отмечается и другими исследователями [5, 6]. Мы предполагаем, что механизм окисления олефинов в БР включает активацию не только молекул кислорода, но и олефина. Как показано ранее [11, 12], для этилена и пропилена десятикратное разбавление их воздухом сопровождается возбуждением электронных состояний молекул олефина. Если реакции дезактивации возбужденных молекул кислорода с образованием атомов кислорода в БР хорошо изучены [1, 14], то для молекул олефинов данных недостаточно. В работе [15] приводятся сведения об основных каналах диссоциации электронно-возбужденных

молекул этилена и пропилена с образованием нейтральных частиц и различных радикалов.

Данные по сечениям рассеяния электронов молекулами бутена в литературе не найдены. Можно предположить, что направление фрагментации молекулы бутена-1 под действием электронного удара будет похоже на аналогичный процесс с участием молекулы пропилена с образованием соответствующих радикалов и нейтральных молекул. Косвенным подтверждением является образование во всех случаях окисления олефинов в БР: метана, ацетилена, этана и углеводов с 3 и 4 атомами углерода в соединении (табл. 1). В табл. 1 представлен состав и содержание основных продуктов окисления олефинов, полученных при содержании воздуха в исходной смеси ~ 90%.

Из рис. 1 видно, что начальная концентрация воздуха в исходной смеси оказывает заметное влияние на превращение олефинов, а ее увеличение способствует образованию большого количества кислородсодержащих продуктов (оксигенатов), преимущественно гидроксильных и карбонильных соединений с таким же количеством атомов углерода, что и в исходном углеводороде (табл. 1). С ростом молекулярной массы олефина в ряду этилен–пропилен–бутен-1 максимальное содержание

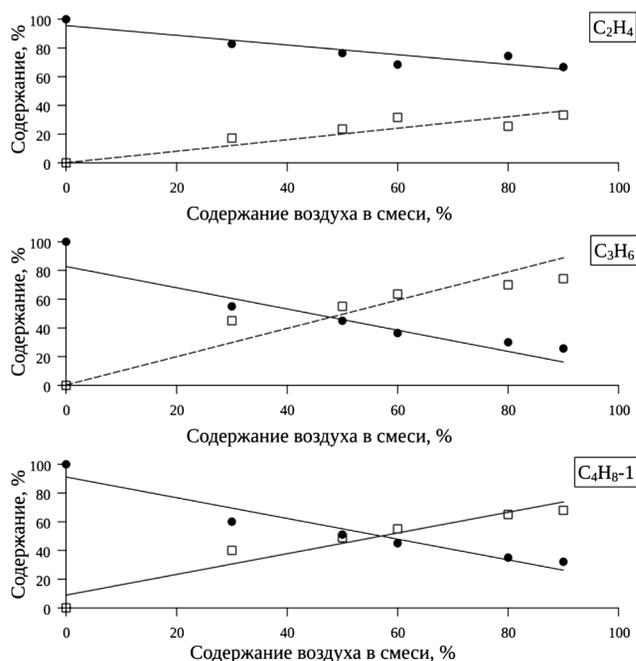


Рис. 1. Образование кислородсодержащих соединений (□) (оксигенатов) и углеводов (●) при окислении газообразных олефинов воздухом в зависимости от его содержания в исходной смеси.

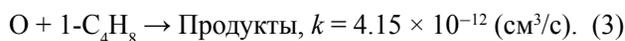
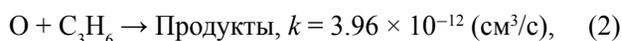
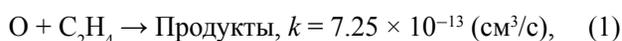
Таблица 1. Конверсия, состав, содержание продуктов и энергозатраты на окисление алкенов в БР в присутствии воды в зависимости от состава исходной смеси — [Олефин] = 9%, [Воздух] = 89%, [H₂O] = 2%

Группа/соединение		Содержание, % мас.		
		C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	1-C ₄ H ₈
Газы	Метан	3.5	1.2	0.4
	Ацетилен	47.1	5.9	2.7
	Этилен	—	9.2	2.6
	Этан	3.8	1.6	0.9
	Пропилен	1.0	—	4.6
	Пропан	1.5	—	0.5
	Пропин	1.4	7.8	2.0
	Пропадиен	1.3	7.9	0.9
	Бутен-1/бутин/бутадиен	0.9	0.6	—
	Бутан/изобутен	4.6	0.2	—
Бутен-2	1.6	—	—	
C ₂ H _x O	Ацетальдегид	10.3	7.9	4.1
	Этанол	10.9	1.8	2.3
	Окись этилена	0.1	—	—
C ₃ H _x O	Окись пропилена	—	8.1	—
	Акролеин	—	7.0	—
	Пропаналь	—	7.8	4.6
	Ацетон	—	13.3	9.4
	Изопропанол	—	9.4	0.4
	Аллиловый спирт	—	3.9	—
	Пропанол	—	0.2	0.6
C ₄ H _x O	Окись бутена	—	—	11.8
	Изобутаналь	—	—	0.7
	Бутаналь/бутанон	—	—	12.2
	Бутанол-2	—	—	21.5
	Бутанол-1	—	—	0.3
Другие	Метанол	6.9	3.3	2.5
	Углеводороды C ₅₊	—	1.1	10.8
	Не идентифицированные	5.1	1.8	4.2
Конверсия, %		12.8	20.3	18.2

оксигенатов в продуктах реакции составляет 33.3, 74.3 и 67.9 масс. % соответственно.

В табл. 1 приведена конверсия газообразных олефинов — 12.8, 20.3 и 18.2 масс. % для этилена, пропилена и бутена-1 соответственно. Видно, что для этилена скорость его окисления ~ в 2 раза ниже в сравнении с пропиленом или бутеном. Как показано ранее в работах авторов [11, 12], для схожих в содержании смесей этилена и пропилена с воздухом расчетные значения потерь энергии электронов БР на возбуждение электронных состояний молекул олефина и кислорода сравнимы и составляют соответственно 13.5 и 18.0% для этилена, 18.1 и 16.0% для пропилена. Следовательно, при равном мольном соотношении веществ в исходной смеси электрон-молекулярное взаимодействие молекул приводит к появлению в обоих случаях сравнимого количества активных частиц олефина и кислорода. Тогда скорость образования кислородсодержащих

продуктов будет определяться константой скорости взаимодействия атомарного кислорода и соответствующего олефина, например, согласно данным [16], эти значения составляют:



Видно, что константы скорости для пропилена и бутена-1 имеют близкие значения, а для этилена значительно ниже, что выражается экспериментально в различии конверсии олефинов (табл. 1).

Представленный в табл. 1 состав продуктов окисления олефинов разделен на группы веществ: “газы” — предельные и непредельные соединений C₁–C₄; “C₂H_xO”, “C₃H_xO”, “C₄H_xO” — гидроксильные и карбонильные соединения с соответствующим числом атомов углерода в молекуле; “Другие” — ме-

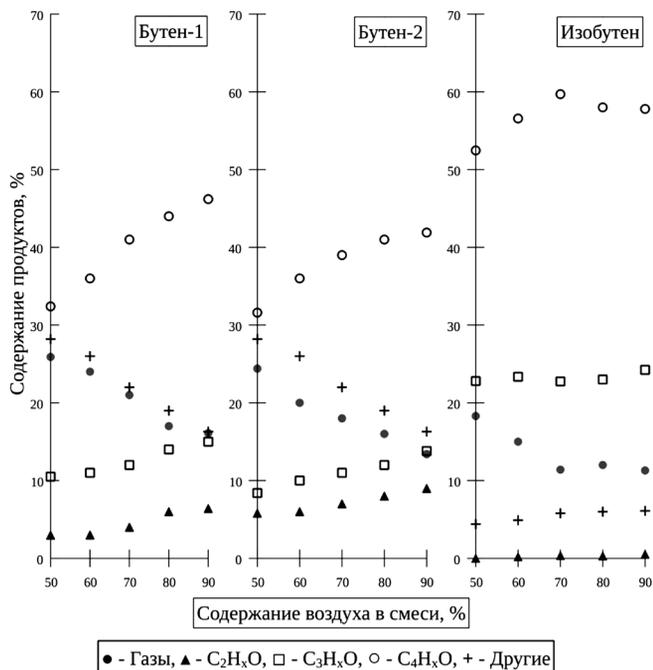


Рис. 2. Групповой состав продуктов реакции в зависимости от содержания воздуха в исходной смеси с бутеном.

танол, углеводороды C_{5+} и неидентифицированные вещества. Как отмечалось выше, образование некоторых углеводородных газов характерно при окислении всех исследованных олефинов. Появление в продуктах реакции кислородсодержащих соединений, например метанола, ацетальдегида и этанола, говорит о схожем механизме окисления газообразных олефинов. Подтверждением данному факту является образование в продуктах окисления бутена-1 веществ из групп “ C_2H_xO ” или “ C_3H_xO ”.

Наиболее вероятное их образование в результате взаимодействия атомарного кислорода с соответствующей молекулой олефина по реакциям (1) и (2). Образование газообразных углеводородов возможно в результате фрагментации электронно-возбужденной молекулы бутена-1 по аналогии с этиленом и пропиленом [15]. Другим возможным направлением их образования является фрагментация молекулы бутена-1 по реакции присоединения к ней атомарного кислорода. Но, согласно данным [17]:

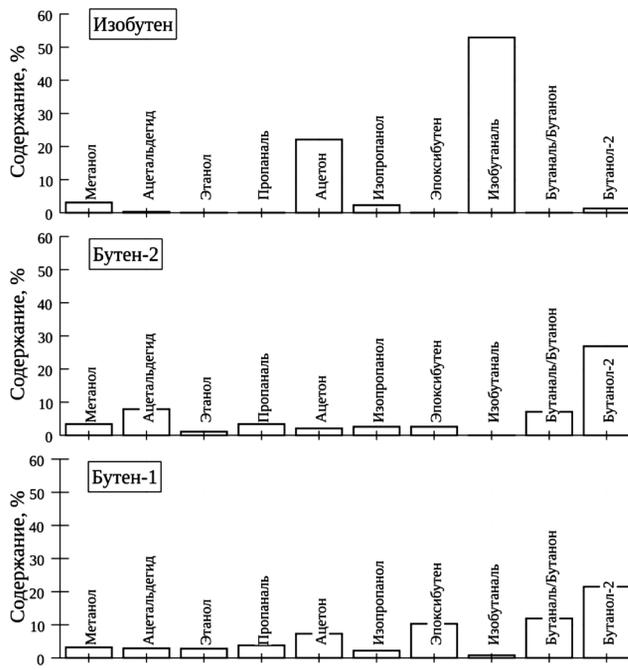
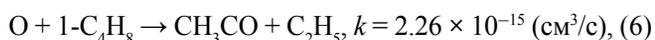
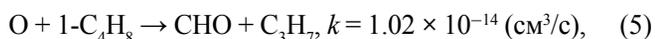
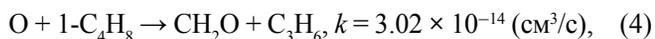


Рис. 3. Состав и содержание кислородсодержащих соединений в продуктах окисления бутенов при 90% содержании воздуха в исходной смеси.

константа скорости данных реакции минимум на 2–3 порядка медленнее реакции (3), что делает данное направление маловероятным.

На рис. 2 представлен групповой состав продуктов окисления изомеров бутена воздухом в присутствии воды в БР. Видно, что закономерность образования веществ значительно отличается. Для линейного строения молекулы (бутен-1 и бутен-2) содержание продуктов составляют близкие значения, в отличие от изобутена. Для него количество веществ групп “ C_4H_xO ” и “ C_3H_xO ” больше, а продуктов групп “ C_2H_xO ” и “Другие” меньше. Группа веществ “Другие” снижается преимущественно за счет уменьшения количества углеводородов C_{5+} .

На рис. 3 представлен состав и содержание кислородсодержащих соединений для смесей с содержанием воздуха 90%. Видно, что строение молекулы изобутена приводит к увеличению селективности окисления и образованию преимущественно изобутанала (52.9 мас. %) и ацетона (22.1 мас. %). Для бутенов линейного строения (бутен-1 и бутен-2) при окислении наблюдается появление широкого спектра веществ с преобладанием бутанола-2, его содержание составляет 21.5 и 26.9 мас. % соответственно. Конверсия олефинов составляет 28.6, 17.7 и 18.2 мас. %, соответственно для изобутанала, бутена- и бутена-1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано окисление олефинов C_2-C_4 кислородом воздуха в барьерном разряде в присутствии воды. Превращение олефинов приводит к образованию гидроксильных и карбонильных соединений, различных углеводородов C_1-C_{3+} предельного и непредельного строения.

На образование продуктов реакции значительное влияние оказывает молекулярная масса и строение молекулы исходного олефина. В ряду этилен–пропилен–бутилен повышается содержание кислородсодержащих веществ с 28.1, 74.3 и 66.7 мас. % соответственно. При окислении изобутена преимущественно образуются изомазляный альдегид и ацетон с содержанием 53 и 21 мас. % соответственно. В случае окисления нормальных бутенов основным продуктом является бутанол-2 (до 26 мас.%), при этом положение двойной связи в исходном олефине не оказывает существенное влияние на состав продуктов окисления.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект FWRN-2021-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. // Физическая химия барьерного разряда. М.: МГУ. 1989. 174 с.
2. Suttikul T., Yaowapong-aree S., Sekiguchi H. et al. // Chem. Eng. Process. 2013. V. 70. P. 222–232.
3. Tsolas N., Yetter R.A., Adamovich I.V. // Combust. Flame. 2017. V. 176. P. 462–478.
4. Suttikul T., Tongurai C., Sekiguchi H., Chavadej S. // Plasma. Chem. Plasma Process. 2012. V. 32. P. 1169–1188.
5. Sreethawong T., Suwannabart T., Chavadej S. // Plasma Chem. Plasma Process. 2008. V. 28. P. 629–642.
6. Tiwari S., Caiola A., Bai X. et al. // Plasma Chem. Plasma Process. 2020. V. 40 P. 1–23.
7. Xiong H., Zhu X., Lu S. et al. // Sci. Total Environ. 2021. V. 788. P. 147675.
8. Lin H., Guan B., Cheng Q., Huang Z. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 5418–5425.
9. Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S. // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V. 31. P. 649–661.
10. Ryabov A.Yu., Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Dankovtsev G.O. // Chem. Sustain. Dev. 2021. V. 29. P. 180–184.
11. Рябов А.Ю., Кудряшов С.В., Очередыко А.Н. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 3. С. 245–250.
12. Рябов А.Ю., Кудряшов С.В. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 4. С. 327–331.
13. Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
14. Fridman A. // Plasma Chemistry. NY: Cambridge University Press, 2012. 979 p.
15. Janev R.K., Reiter D. // Physics of Plasmas. 2004. V. 11. P. 780.
16. Svetanovic R.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. P. 261.
17. Caracciolo A., Vanuzzo G., Balucani N. et al. // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. P. 9934–9956.

BARRIER DISCHARGE CONVERSION OF GASEOUS OLEFINS

A. Yu. Ryabov^{a,*}, S. V. Kudryashov^a

^a*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
Tomsk, Russia*

*E-mail: a.y.ryabov@yandex.ru

The oxidation of olefins C₂–C₄ in a barrier discharge in the presence of water has been investigated, with the formation of oxygen-containing compounds and various hydrocarbons C₁–C₅₊ of limited and unsaturated structure being observed. The initial olefin's molecular weight and structure have been found to exert a significant influence on the direction of the reaction. In the ethylene-propylene-butylene series, the proportion of oxygen-containing compounds increases from 28.1, 74.3 and 66.7 wt%, respectively. The oxidation of isobutene isomalic aldehyde and acetone, with a content of 53 and 21 wt. %, respectively, primarily yields the formation of these compounds. In the case of the oxidation of butene-1 and butene-2, the predominant products are butanol-2, with a yield of up to 26 wt. %.

Keywords: gaseous olefins, barrier discharge, oxidation, kinetics

REFERENCES

1. *Samoilovich V.G., Gibalov V.I., Kozlov K.V.* // Physical Chemistry of Barrier Discharge. M: Moscow state university. 1989. 174 p.
2. *Suttikul T., Yaowapong-aree S., Sekiguchi H. et al.* // Chem. Eng. Process. 2013. V. 70. P. 222–232.
3. *Tsolas N., Yetter R.A., Adamovich I.V.* // Combust. Flame. 2017. V. 176. P. 462–478.
4. *Suttikul T., Tongurai C., Sekiguchi H., Chavadej S.* // Plasma. Chem. Plasma Process. 2012. V. 32. P. 1169–1188.
5. *Sreethawong T., Suwannabart T., Chavadej S.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2008. V. 28. P. 629–642.
6. *Tiwari S., Caiola A., Bai X. et al.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2020. V. 40 P. 1–23.
7. *Xiong H., Zhu X., Lu S. et al.* // Sci. Total Environ. 2021. V. 788. P. 147675.
8. *Lin H., Guan B., Cheng Q., Huang Z.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 5418–5425.
9. *Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G. S.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V. 31. P. 649–661.
10. *Ryabov A. Yu., Kudryashov S. V., Ochered'ko A. N., Dankovtsev G.O.* // Chem. Sustain. Dev. 2021. V. 29. P. 180–184.
11. *Ryabov A. Yu., Kudryashov S.V., Ocheredko A.N.* // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. № 3. P. 245–250.
12. *Ryabov A. Yu., Kudryashov S.V.* // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. № 4. P. 327–331.
13. *Kudryashov S. Ryabov A. Shchyogoleva G.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
14. *Fridman A.* // Plasma Chemistry. NY: Cambridge University Press, 2012. 979 p.
15. *Janev R.K., Reiter D.* // Physics of Plasmas. 2004. V. 11. P. 780.
16. *Cvetanovic R.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. P. 261.
17. *Caracciolo A., Vanuzzo G., Balucani N. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. P. 9934–9956.

УДК 544.43

ГИПОТЕТИЧЕСКАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ОКТАОКСИДА ВОДОРОДА В КАВИТАЦИОННОМ ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ

© 2024 г. Н. А. Аристова¹, И. П. Иванова², Н. К. Гулько³, А. А. Макаров³,
И. М. Пискарев^{4,*}

¹ Нижнетагильский технологический институт (филиал) УГТУ,
Нижний Тагил, Россия

² Институт биологии и биомедицины Нижегородского государственного университета Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

³ Фирма АЙПЛАЗМА, Москва, Россия

⁴ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына,
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, (НИИЯФ МГУ),
Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 22.05.2024 г.

После доработки 28.06.2024 г.

Принята к публикации 01.07.2024 г.

Исследованы характеристики воды, обработанной кавитационным плазменным электрическим разрядом. В самом разряде генерируются гидроксильные радикалы, атомы водорода и кислорода. При циклическом прохождении воды через область разряда образуются вторичные продукты, обладающие окислительными, восстановительными и слабо щелочными свойствами. Измерен выход окислителей и восстановителей в зависимости от дозы (суммарной энергии), выделяющейся в разряде. Полученные результаты дают основание предполагать, что при циклической обработке воды под действием кавитационного разряда в ней образуется октаоксид водорода H_2O_8 . Его концентрация при дозе 240 Дж/10 мл составляет $\sim 10^{-3}$ моль/л.

Ключевые слова: кавитация, импульсный разряд, окислители, восстановители, октаоксид водорода

DOI: 10.31857/S0023119324060096 EDN: THJDLL

ВВЕДЕНИЕ

Состав и взаимодействие активных продуктов, образующихся в системе “плазма электрического разряда–жидкость” привлекают внимание исследователей в связи с большими возможностями применения в разных отраслях науки и в производстве [1]. Особо выделяется случай, когда разряд происходит в кавитационном потоке воды [2]. Большая импульсная мощность разряда и насыщенные пары воды в области, где происходит разряд, обеспечивает высокую концентрацию первичных активных частиц и повышает вероятность образования вторичных частиц. Если первичной активной частицей является гидроксильный радикал, то в воде возможно образование всех типов активных форм кислорода [3]. Наиболее долгоживущей из них является перекись водорода. Кроме H_2O_2 , известны высшие полиоксиды водорода: H_2O_3 и H_2O_4 [4, 5].

В литературе сообщается про образование в кавитационном разряде октаоксида H_2O_8 [6]. Ок-

таоксид имеет достаточно большое время жизни, поэтому он используется в биомедицинских исследованиях [6]. Кавитационный плазменный разряд применяется для очистки воды и дезактивации бактерий [7–11]. До настоящего времени возможный механизм образования полиоксидов в воде во время генерации кавитационного разряда не рассматривался.

Целью настоящей работы является определение выходов окислителей и восстановителей под действием кавитационного электрического разряда в воде и оценка механизма их образования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная установка

Блок-схема эксперимента представлена на рис. 1.

Обрабатываемая жидкость из накопительной емкости 8 объемом 5 л с помощью насоса 7 под давлением 2 бар подается на проточный плазмен-

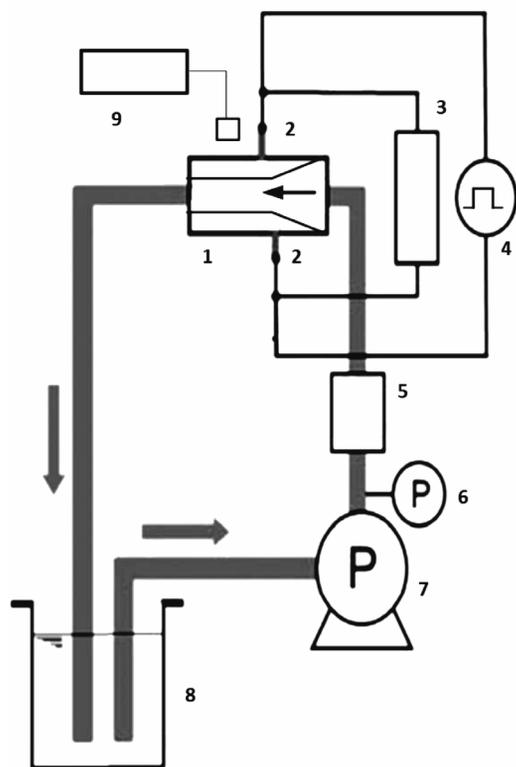


Рис. 1. Блок-схема эксперимента.

1 – Проточный кавитационный плазменный реактор, 2 – электроды, 3 – контроль напряжения, 4 – импульсный генератор, 5 – измеритель расхода, 6 – манометр, 7 – подающий насос, 8 – емкость с обрабатываемой водой, 9 – спектрометр.

ный кавитационный реактор 1. С выхода реактора вода поступает обратно в накопительную емкость. Таким образом, вода циркулирует по замкнутому контуру, скорость циркуляции 5 л в минуту. На выходе из сопла кавитатора образуются парогазовые пузырьки. В кавитационном потоке установлены электроды 2, на которые подаются импульсы высокого напряжения. Расстояние между электродами 20 мм. Амплитуда импульсов высокого напряжения 3 кВ, импульсов тока 10 А, длительность импульсов 150 нс, частота повторения 50 кГц. Средняя мощность, выделяемая в разряде, составляла 200 Вт, средняя доза, создаваемая в жидкости, 24 Дж/10мл за 1 мин. Импульсная мощность разряда 30 кВт, это обеспечивало получение высокой концентрации активных частиц во время действия импульса.

Отбор проб осуществляли непосредственно из трубки, по которой вода после кавитатора поступала в емкость 8. Первую пробу брали после однократного прохождения исходной воды через

кавитатор, когда в воде еще не было вторичных продуктов. Последующие пробы брали после циркуляции по замкнутому контуру в течение времени от 1 до 13 мин. В этих пробах кавитационный разряд действовал на вторичные продукты, накопившиеся в воде.

Определение выхода активных продуктов, образующихся под действием разряда

Выход гидроксильных радикалов. Выход определялся по окислению щавелевой кислоты в водном растворе концентрацией 1.1 г/л непосредственно под действием разряда [3]. Обработке подвергался весь раствор, пропускаемый через кавитатор. Концентрация щавелевой кислоты определялась титрованием 0.005 Н раствором перманганата калия в кислой среде при температуре 80°C.

Выход окислителей. Выход определяли по реакции окисления двухвалентного железа в соли Мора ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) в 0.4 М растворе серной кислоты. Концентрация соли Мора 5 г/л. Для анализа брали 20 мл раствора соли Мора и вводили в него 10 мл обработанной воды. После смешивания проб в процессе окисления под действием продуктов, накопившихся в воде, образовывались ионы Fe^{3+} . Концентрацию трехвалентного железа рассчитывали по оптической плотности полосы $\lambda = 304$ нм, коэффициент экстинкции $\epsilon = 2100$ л (моль см)⁻¹. Оптическую плотность измеряли через 2 дня после смешивания растворов, так как реакция медленная [12].

Выход восстановителей. Выход определяли по восстановлению марганца ($\text{Mn}^{7+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) в кислом растворе 0.005 Н перманганата калия. Перманганат растворяли в 0.4 М серной кислоте. Для анализа брали 20 мл кислого раствора перманганата калия и вводили в него 10 мл обработанной воды. После смешивания проб в процессе реакции концентрация ионов Mn^{7+} уменьшалась с ростом дозы. Концентрацию Mn^{7+} в исходном растворе и после смешивания с обработанной водой рассчитывали по оптической плотности полосы $\lambda = 525$ нм, $\epsilon = 2160$ л (моль см)⁻¹. Спектр поглощения смеси раствора перманганата с обработанной водой измеряли через 1.5 ч после смешивания растворов.

Концентрация перекиси водорода. Перекись водорода дает вклад в восстановление перманганата калия. Но так как перекись водорода может быть не единственным восстановителем, накапливающимся в растворе, ее наличие оценивали введением реактива TiCl_3 . Реактив TiCl_3 получали растворением металлического титана в концентри-

рованной соляной кислоте. При введении этого реактива после реакции с перекисью водорода раствор окрашивается в желтый цвет, $\lambda = 410$ нм [13]. Количественно концентрацию перекиси водорода определяли титрованием 0.005 Н перманганатом калия в кислой среде после отстаивания смеси обработанной воды с раствором перманганата калия в течение суток, так как реакция медленная.

Реакция обработанной воды

Для оценки возможности бактерицидного эффекта исследовалось взаимодействие обработанной кавитационным разрядом воды с белком. Бактерии больше, чем на 90%, состоят из белков, поэтому повреждение белка может приводить к повреждению бактерии и служит указанием на возможность бактерицидного эффекта. Готовился водный раствор альбумина концентрацией 700 мг/л. Реакцию проводили следующим образом. В пробу раствора белка 20 вводили 10 мл обработанной кавитационным разрядом воды. Контролем служила проба раствора белка 20 мл и 10 мл дистиллированной воды. В контрольной пробе и пробах с обработанной водой измерялась флуоресценция белка, длина волны возбуждения 280 нм, длина волны регистрации 330 нм. При повреждении частей белка (тирозина, триптофана) уменьшается выход флуоресценции. Для сравнения выполнялся такой же эксперимент с перекисью водорода, когда в раствор альбумина вместо обработанной кавитационным разрядом воды вводили перекись водорода.

Спектры флуоресценции измеряли флуориметром Флуорат-02 Панорама, фирма "Аквилон", Россия. Длины волн возбуждения и испускания определяли экспериментально по максимуму возбуждения и регистрации. Спектры поглощения растворов измеряли спектрофотометром СФ-102, фирма "Аквилон", Россия. Коэффициенты экстинкции определяли экспериментально по калиброванным растворам. Величину рН измеряли прибором Эксперт 001 фирмы "Эконикс", Россия. Окислительно-восстановительный потенциал E ($ОВП_{ХСЭ}$) измеряли платиновым электродом относительно хлор-серебряного. Удельную электропроводность воды измеряли прибором Эксперт 002, фирма "Эконикс". Спектры излучения разряда измеряли спектрометром Ocean Insight USB2000⁺. Для приготовления пробных растворов использовалась дистиллированная вода, рН 7.5, и химически чистые реак-

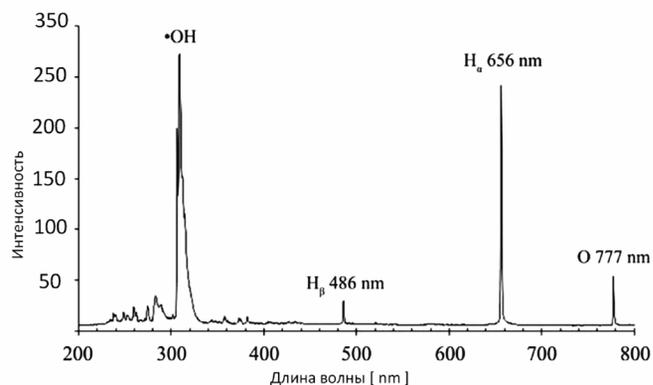


Рис. 2. Спектр излучения разряда в кавитационной полости.

тивы. Каждая серия измерений повторялась не менее 5 раз, результаты усреднялись.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики обработанной воды

Спектр излучения полости кавитационного разряда представлен на рис. 2. Из рисунка видно, что в разряде образуются гидроксильные радикалы, атомы водорода и кислорода. Других продуктов нет.

Выход гидроксильных радикалов, рассчитанный из выхода окисления щавелевой кислоты, составил 2 ± 0.3 (100 эВ)⁻¹. В работе [3] показано, что в случае генерации гидроксильных радикалов в присутствии кислорода образуется полный спектр активных форм кислорода (АФК). Долгоживущей среди них является перекись водорода. Время жизни остальных АФК в воде не превышает нескольких микросекунд [14].

Электрохимические характеристики воды (рН, E — окислительно-восстановительный потенциал относительно хлор-серебряного электрона ($ОВП_{ХСЭ}$) и G — удельная электропроводность), измеренные сразу после обработки воды дозой 240 Дж/10 мл в течение 14 суток после представления в табл. 1. Видно, что величина рН увеличивается, на вторые сутки достигает значения рН 9.1 и дальше за время наблюдения до 14 суток не меняется. Такое значение рН соответствует концентрации ионов $[OH^-] \sim 10^{-5}$ моль/л. Концентрация окислителей и восстановителей составляет $\sim 10^{-3}$ моль/л (см. рис. 3). Это означает, что образующиеся продукты проявляют слабо щелочные свойства.

Электропроводность воды по сравнению с исходной не меняется. Значение E сразу после обработки становится отрицательным (-34 мВ), потом

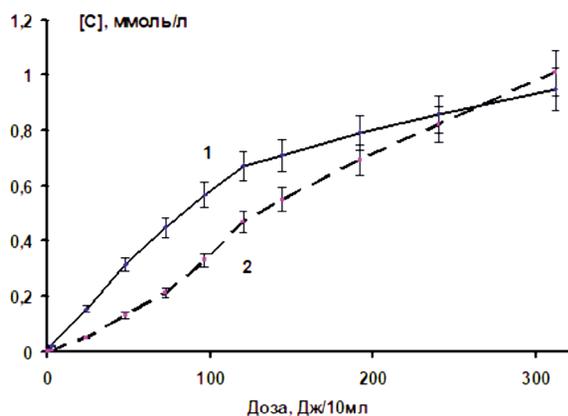


Рис. 3. Зависимость концентрации [С] ммоль/л, восстановителей (1) и окислителей (2), образовавшихся в воде под действием электрического разряда в кавитационной полости от дозы, Дж/10 мл.

медленно возрастает, но не достигает исходного значения. Такой характер зависимости E от времени после обработки характерен для случая, когда потенциал определяется растворенным водородом. Сразу после обработки в растворе достигается максимальная концентрация водорода и устанавливается минимальное значение E . По окончании обработки накопившийся водород улетучивается, и потенциал постепенно увеличивается. Наличие водорода в воде после обработки гидродинамической кавитацией в плазменном разряде обнаружено в работе [7]. Его содержание в газовой фазе над поверхностью воды составляло 55%.

Концентрации восстановителей и окислителей, образовавшихся в воде в кавитационной полости при разных дозах энергии, выделившейся в электрическом разряде, представлены на рис. 3. Концентрация окислителей и восстановителей, нарабатанных сразу после однократного прохождения через область кавитационного разряда, оказалась одинаковой и составила 0.01 ± 0.001 ммоль/л. Это означает, что в данном случае роль окислителя и восстановителя играет одно и то же вещество. Далее концентрация окислителей практически линейно возрастает с увеличением дозы, а концентрация восстановителей возрастает быстрее. Отсюда можно предположить, что при обработке по циклу из первично образовавшихся веществ генерируются другие восстановители, которые начинают давать вклад. С ростом дозы концентрации окислителей и восстановителей сближаются, и при дозе ~ 300 Дж/10мл становятся примерно одинаковыми в пределах ошибок измерений. Это может означать, что концентрация дополнительно образующихся восстановителей перестает расти и дает относительно меньший вклад по срав-

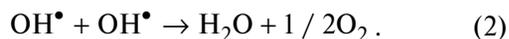
нению с веществом, которое одновременно играет роль окислителя и восстановителя.

Возможный механизм образования активных частиц

Среди электрохимических характеристик, приведенных в табл. 1, наибольший интерес вызывают увеличение рН и отрицательное значение потенциала E . Рассмотрим возможные механизмы образования вторичных продуктов реакции после циклической обработки воды в кавитационном потоке под действием импульсного электрического разряда. Основной является реакция (1) между первичными гидроксильными радикалами, образующимися непосредственно в разряде. Продуктом реакции является перекись водорода:



Эта реакция возможна только в присутствии третьего тела M , которое берет на себя отдачу, и оно необходимо для выполнения закона сохранения энергии и импульса. Третьим телом могут быть молекулы воды. Без участия третьего тела продуктами взаимодействия гидроксильных радикалов являются кислород и вода (реакция (2)):

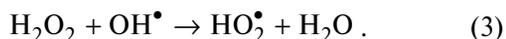


Конкуренция между реакциями (1) и (2) зависит от концентрации третьего тела M . Конкуренция может быть значительной, когда реакция происходит в парах воды, в частности в кавитационном разряде (облаке), где концентрация молекул воды меньше, чем в жидкости. При малой концентрации третьего тела M может давать значительный вклад реакция (2), при этом вероятность образования перекиси водорода уменьшится.

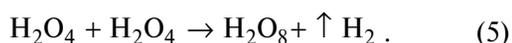
Таблица 1. Изменения электрохимических характеристик воды, исходной и обработанной кавитационным разрядом дозой 240 Дж/10мл, в течение 14 суток после обработки

Время, сутки	рН	E , мВ	G , мкСм/см
0, исходная	7.5 ± 0.1	410 ± 20	440 ± 10
0.1	8.3 ± 0.1	-34 ± 2	438 ± 10
1	8.7 ± 0.1	11 ± 1	456 ± 10
2	9.1 ± 0.1	35 ± 4	446 ± 10
4	9.1 ± 0.1	226 ± 19	508 ± 10
10	9.1 ± 0.1	299 ± 25	448 ± 10
14	9.1 ± 0.1	280 ± 25	440 ± 10

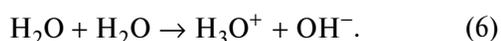
Далее перекись водорода, образовавшаяся в реакции (1), может при повторном прохождении через область разряда взаимодействовать с гидроксильными радикалами с образованием радикалов HO_2 , реакция (3):



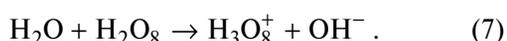
В области разряда в кавитационных пузырьках при высокой концентрации продуктов, генерируемых в импульсном разряде, возможны реакции образования полиоксидов водорода (4) и (5). Предположение о возможности реакций (4) и (5) не противоречит термодинамике, так как в них увеличивается энтропия (образуются газообразные продукты):



Образование тетраоксида водорода H_2O_4 наблюдалось в работах [4, 5] во взаимодействиях радикалов HO_2^\bullet с при температуре жидкого азота, а также при взаимодействии атомов Н с жидким озоном. Установлено, что время жизни тетраоксида мало и он распадается с ростом температуры на водород и кислород. Октаоксид водорода H_2O_8 , который может образовываться в реакции (5), по аналогии с молекулами воды (реакция (6)) может подвергаться гидролизу:



Гидролиз октаоксида водорода:



В реакции (7) образуется ион гидроксила, а ион водорода оказывается связанным. Поэтому после реакции (7) вода может приобретать щелочную реакцию. Щелочная реакция воды, обработанной кавитационным разрядом, экспериментально наблюдалась в работе [6].

Образование молекулярного водорода при плазменном разряде в кавитационной полости, которое возможно согласно реакциям (4) и (5), было обнаружено в работе [7]. Водород, растворенный в воде, приводит к уменьшению ОВП. Механизм активации водорода в воде, которая возможна под действием электрического разряда, рассмотрен в работе [15].

Таблица 2. Флуоресценция альбумина (Фл) в контрольной пробе (концентрация активных частиц равна нулю), в пробах с восстановителями, образовавшимися в кавитационном плазменном разряде, и в пробах с перекисью водорода в зависимости от концентрации восстановителей [Red] и перекиси водорода [H_2O_2]

Кавитационный разряд		Перекись водорода	
[Red], ммоль/л	Фл, отн. ед.	[H_2O_2], ммоль/л	Фл, отн. ед.
0	25.5 ± 4	0	25.5 ± 4
0.24 ± 0.02	19 ± 3	8.8 ± 0.7	23.4 ± 3
0.5 ± 0.04	20 ± 3	17.6 ± 0.11	21.9 ± 2
0.8 ± 0.06	17 ± 3	44 ± 4	17.8 ± 2
1.2 ± 0.1	15.5 ± 2	80 ± 7	13 ± 1.5

Воздействие обработанной воды на белок

В табл. 2 приведена зависимость флуоресценции альбумина от концентрации восстановителей в обработанной кавитационным разрядом воде и от концентрации перекиси водорода. С увеличением концентрации восстановителей и перекиси водорода выход флуоресценции уменьшается. Уменьшение флуоресценции примерно в два раза происходит при концентрации восстановителей, намного меньшей концентрации перекиси водорода. Это означает, что продукты, образующиеся под действием кавитационного разряда, обладают бактерицидным действием, намного превышающим действие перекиси водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные эксперименты дают основание предполагать возможность образования октаоксида водорода в кавитационном плазменном разряде. Эти основания следующие:

1. Уменьшение окислительно-восстановительного потенциала воды относительно хлор-серебряного электрода до отрицательных значений, которое может быть связано с образованием атомарного водорода.
2. Увеличение рН обработанной воды и сохранение этого значения в течение длительного времени, что может быть обусловлено гидролизом H_2O_8 .
3. Продукты, образующиеся под действием кавитационного плазменного разряда, обладают антимикробным действием, превышающим действие перекиси водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rezaei F., Vanraes P., Nikiforov A. et al.* // *Materials*. 2019. V. 12. P. 2751.
2. *Ihara S., Sakai T., Yoshida Y., Nishiyama H.* // *J. Electrostatics*. 2018. V. 93. P. 110.
3. *Piskarev I.M.* // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2021. V. 49. № 4. P. 1363.
4. *Levanov A.V., Sakharov D.V., Dashkova A.V. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. P. 5144.
5. *Леванов А.В., Исайкина О.Я.* // *Журнал физической химии*. 2022. № 96 (6). С. 843.
6. *Betul A.Y.* // *Word J. Adv. Res. Rev.* 2021. V. 12. № 2. P. 179.
7. *Abramov V.O., Abramova A.V., Cravotto G. et al.* // *Ultrasonics – Sonochemistry*. 2021. V. 70. 105323.
8. *Marsalek B., Marsalkova E., Odehnalova K. et al.* // *Water*. 2020. V. 12. P. 8.
9. *Filipi A., Dobnik D., Guti'erez-Aguirre I. et al.* // *Environment Int.* 2023. V. 182. 108285.
10. *Ihara S., Hirohata T., Kominato Y. et al.* // *Elect. Eng. Japan*. 2014. V. 186. № 4. P. 656.
11. *Estifae P., Su X., Yannam S.k. et al.* // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. Article 2326.
12. *Piskarev I.M., Ivanova I.P.* // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2021. V. 41. P. 447.
13. *Charlot G.* *Les methods de la chimie analytique. in analyse quantitative menerale. Part II.* Ed. Paris. France. Masson et Cie, 1961.
14. *Пикаев А.К.* *Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей.* М.: Наука, 1986.
15. *Пискарев И.М., Ушканов В.А., Аристова Н.А. и др.* // *Биофизика*. 2010. № 55 (1). С. 9.

HYPOTHETICAL POSSIBILITY OF HYDROGEN OCTAOXIDE FORMATION IN CAVITATION PLASMA DISCHARGE

N. A. Aristova^a, I. P. Ivanova^b, N. K. Gul'ko^c, A. A. Makarov^c, I. M. Piskarev^{d,*}

^a*Nizhny Tagil Technological Institute, Yeltsin Ural Federal University, Nizhny Tagil, Russia*

^b*Institute of Biology and Biomedicine, Nizhny Novgorod, Russia*

^c*IPLASMA, Moscow, Russia*

^d*Skobel'syn Research Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow, 119992, Russia*

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

This study examines the characteristics of water treated by cavitation plasma electric discharge. During the discharge process, hydroxyl radicals, hydrogen atoms and oxygen atoms are produced. The cycling of water through the discharge region results in the generation of secondary products with oxidising, reducing and slightly alkaline properties. The yield of oxidising and reducing agents was measured as a function of the total energy released in the discharge. The findings indicate that during the cyclic treatment of under the influence of cavitation discharge, hydrogen peroxide (H₂O₂) is produced. At a dose of 240 J/10 ml, the concentration is approximately ~10⁻³ mol/l.

Keywords: cavitation, pulsed discharge, oxidising agents, reducing agents, hydrogen octaoxide

REFERENCES

1. *Rezaei F., Vanraes P., Nikiforov A. et al.* // *Materials*. 2019. V. 12. P. 2751.
2. *Ihara S., Sakai T., Yoshida Y., Nishiyama H.* // *J. Electrostatics*. 2018. V. 93. P. 110.
3. *Piskarev I.M.* // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2021. V. 49. № 4. P. 1363.
4. *Levanov A.V., Sakharov D.V., Dashkova A.V. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. P. 5144.
5. *Levanov A.V., Isaikina O.Ya.* // *J. Phys. Chem.* 2022. V. 96. № 6. P. 843.
6. *Betul A.Y.* // *Word J. Adv. Res. Rev.* 2021. V. 12. № 2. P. 179.
7. *Abramov V.O., Abramova A.V., Cravotto G. et al.* // *Ultrasonics – Sonochemistry*. 2021. V. 70. 105323.
8. *Marsalek B., Marsalkova E., Odehnalova K. et al.* // *Water*. 2020. V. 12. P. 8.
9. *Filipi A., Dobnik D., Guti'erez-Aguirre I. et al.* // *Env. Int.* 2023. V. 182. 108285.
10. *Ihara S., Hirohata T., Kominato Y. et al.* // *Electrical Eng. Japan*. 2014. V. 186. № 4. P. 656.
11. *Estifae P., Su X., Yannam S.k. et al.* // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. Article 2326.
12. *Piskarev I.M., Ivanova I.P.* // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2021. V. 41. P. 447.
13. *Charlot G.* *Les methods de la chimie analytique. in analyse quantitative menerale. Part II.* Ed. Paris. France. Masson et Cie, 1961.
14. *Pikaev A.K.* *Modern radiation chemistry. Radiolysis of gases and liquids.* М.: Nauka, 1986.
15. *Piskarev I.M., Ushkanov V.A., Aristova N.A., et al.* // *Biophysics*. 2010. V. 55. № 1. P. 19.

УДК 533.9.15

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛОВ РАЗВЕТВЛЕНИЯ СТРИМЕРНЫХ РАЗРЯДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

© 2024 г. Д. В. Вялых¹, В. А. Дехтярь², А. Е. Дубинов^{1,2,*}, И. Л. Львов¹,
С. А. Садовой¹, Л. А. Сенилов¹

¹ Российский – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ),
Саров, Россия,

² Саровский физико-технический институт – филиал Национального
“Московский инженерно-физический институт” (СарФТИ-НИЯУ МИФИ),
Саров, Россия

*E-mail: dubinov-ae@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.05.2024 г.

После доработки 29.06.2024 г.

Принята к публикации 01.07.2024 г.

Экспериментально исследовались стримерные разряды атмосферного давления на поверхности воды при двух различных полярностях напряжения на высоковольтном электроде. Осуществлялись фоторегистрация структуры разрядов и статистический анализ полученных изображений. Получено, что разряды имеют сложную структуру с множеством разветвлений каналов. Найдено, что число разветвлений в разрядах отрицательной полярности в несколько раз превышает число разветвлений положительной полярности. При этом средний угол разветвлений в положительных разрядах больше среднего угла разветвлений в разрядах отрицательной полярности. Разветвлений с углами $>90^\circ$ и точек пересечения разных ветвей друг с другом обнаружено не было.

Ключевые слова: стримерный поверхностный разряд, угол разветвления, статистический анализ

DOI: 10.31857/S0023119324060108 EDN: THGXBU

ВВЕДЕНИЕ

Сложно-разветвленные транспортные системы естественного и искусственного происхождения, такие как реки со своими притоками, кровеносная и бронхолегочная дыхательная системы человека, деревья, системы дорог вблизи мегаполисов и т.п., изучаются уже несколько столетий, начиная с Леонардо да Винчи [1]. Яркими примерами таких разветвленных систем являются также молниевые разряды [2] и лабораторные стримерные разряды [3–5]. Часто разветвленную пространственную структуру каналов таких разрядов называют электрическими деревьями [6, 7].

Одна из важных задач исследований разветвленных стримерных разрядов заключается в изучении морфологии разветвления каналов, включающем измерение или вычисление геометрических параметров канальной структуры: статистики длины ветвей [8–10] и углов разветвления [10–13], фрактальных размерностей разветвленной системы [14, 15].

В работах [10–13] экспериментально исследовалась статистика углов разветвления объемных стримерных разрядов путем их визуализации. Было

получено следующее. В работе [10] стримерные разряды в смеси азота и кислорода (0.01%) имели средний угол разветвления $\sim 42^\circ$, а при добавлении кислорода до 20% средний угол разветвления увеличивался до $\sim 57^\circ$. При этом в обоих случаях разветвлений с углами $>90^\circ$ не наблюдалось.

В работе [11] проводились исследования стримерных разрядов в воздухе атмосферного и пониженного давления. Было получено, что средний угол разветвления убывает от 49° до 39° с ростом давления от 220 до 1000 мбар. Разветвления с углами $>90^\circ$ здесь тоже не наблюдались.

В работах [12, 13] регистрировались стримерные разряды в N_2 и CO_2 с добавлением O_2 в диапазоне давлений 10–1000 мбар. В этих работах разветвления с углами $>90^\circ$ наблюдались, при этом в работе [13] средние углы разветвлений были заметно выше (от 66° до 81° при варьировании содержания O_2 от 1 до 5%), а в воздухе средний угол разветвления составил 90° .

Следует отметить, что при исследовании объемных стримерных разрядов возникают некоторые методические сложности: как измерить угол

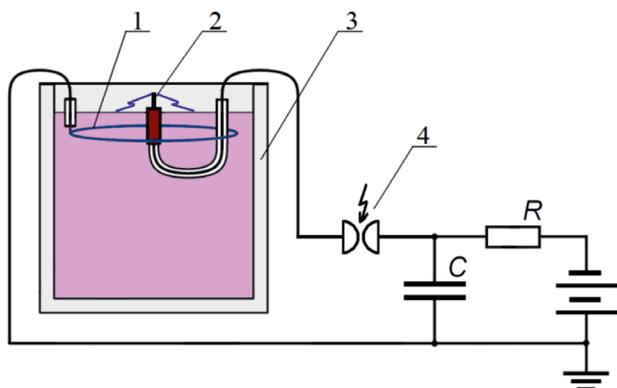


Рис. 1. Схема установки для генерации стримерных разрядов на поверхности воды: 1 — кольцевой заземленный электрод; 2 — штыревой высоковольтный электрод; 3 — диэлектрический сосуд; 4 — разрядник.

разветвления, лежащий в произвольной плоскости относительно регистратора, и как распознать наложение или пересечение проекций разных ветвей друг на друга на плоском изображении и др. Исследователи в работах [12, 13] превосходно справились с этими проблемами с помощью стереоскопической визуализации, используя сразу два синхронизированных регистратора.

При регистрации поверхностных стримерных разрядов указанные выше методические сложности отсутствуют, и поэтому здесь достаточно одного регистратора. Однако статистические исследования углов разветвления поверхностных стримерных разрядов пока нигде ранее не проводились. Таким образом, целью данной работы

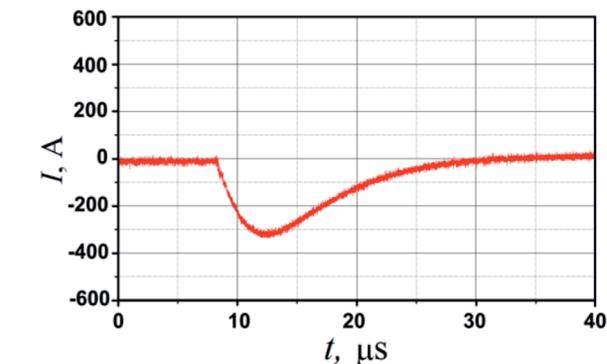
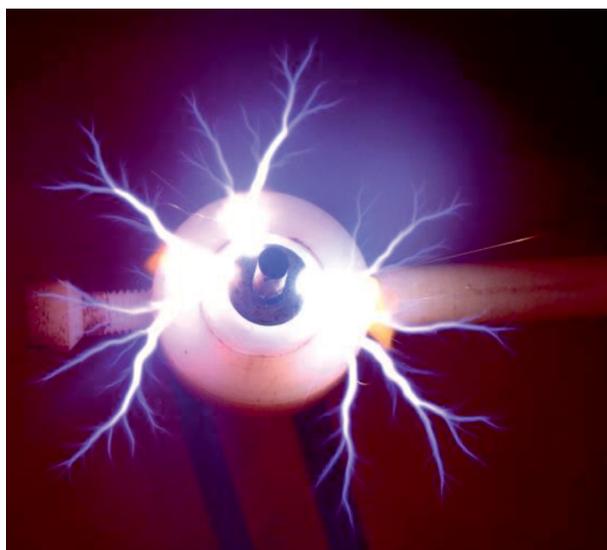


Рис. 2. Осциллограмма тока разряда.

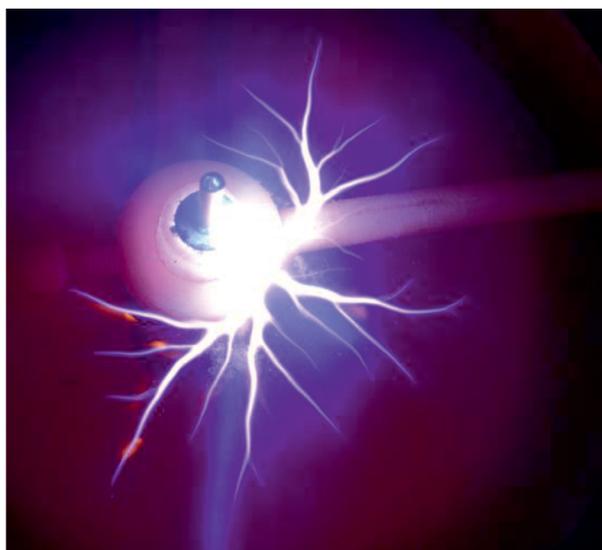
являлись регистрация стримерных разрядов на поверхности жидкости и статистические исследования углов разветвления их каналов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Эксперименты проводились на установке, аналогичной [16] и описанной в работе [17]. Ее схема показана на рис. 1. Основу установки составляет диэлектрический сосуд диаметром 176 мм. На оси камеры располагался высоковольтный штыревой электрод, вблизи боковой стенки сосуда — заземленный кольцевой электрод. Сосуд заполнялся водой таким образом, чтобы кольцевой электрод был погружен в жидкость на глубину 40 мм. При этом высоковольтный электрод оказывался над



(а)



(б)

Рис. 3. Фотоизображения разрядов: (а) при отрицательной полярности напряжения на высоковольтном электроде; (б) при положительной полярности.

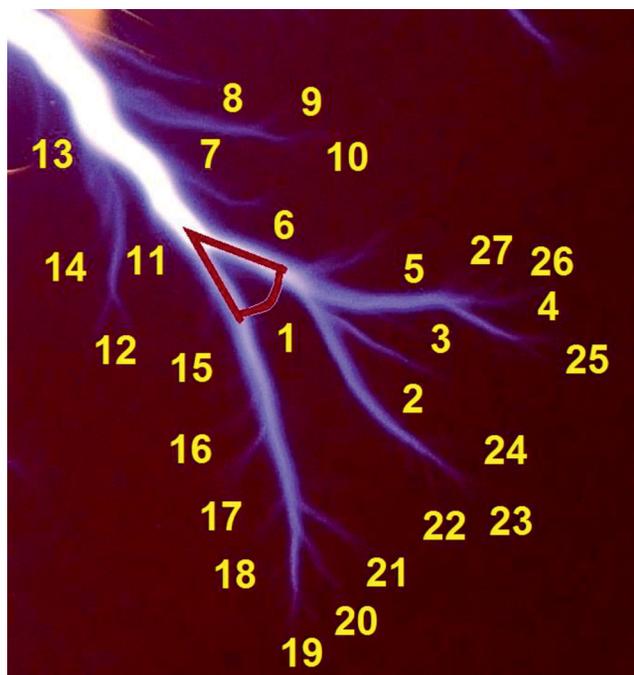


Рис. 4. Фрагмент рис. 3а, показывающий нумерацию точек разветвления и методику измерения угла разветвления.

поверхностью жидкости на высоте 1–3 мм (имелась возможность точной регулировки этой высоты). Электроды через неуправляемый разрядник с номинальным напряжением срабатывания 4.5 кВ подключались к емкостному накопителю энергии, имеющему емкость 0.94 мкФ. Емкостной накопитель, в свою очередь, подключался к источнику зарядки.

После окончания зарядки накопителя, когда напряжение достигало напряжения срабатывания

разрядника, на поверхности жидкости развивался импульсный стримерный разряд, который имел разветвленную структуру радиального типа. На рис. 2 показана типичная осциллограмма тока разряда.

Регистрация изображений разряда производилась установленной сверху фотокамерой Sony DSC-H50 в ждущем режиме в условиях затемнения помещения. Для улучшения контрастности поверхностных разрядов, согласно рекомендациям [18, 19], вода подкрашивалась KMnO_4 .

Наилучшие цифровые фотоизображения получались при установке следующих параметров съемки: расстояние от объектива до штыревого электрода – 100 мм, фокусное расстояние – 16 мм, разрешение 72 ppi, размер изображения 3456 × 2592 pixels, выдержка – 5 с, глубина цвета – 24.

Эксперименты проводились в воздухе при нормальных климатических условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Были получено множество изображений разряда как при положительной, так и при отрицательной полярности напряжения на высоковольтном электроде. Примеры фотоизображений разряда показаны на рис. 3а, б, полученные при отрицательной и положительной полярностях импульсов на высоковольтном электроде соответственно. Заметно, что разряды при отрицательной полярности импульсов являются более разветвленными, чем при положительной полярности.

Полученные изображения позволяют измерить углы разветвления в узлах, которых на изображениях разрядов положительной полярности несколько

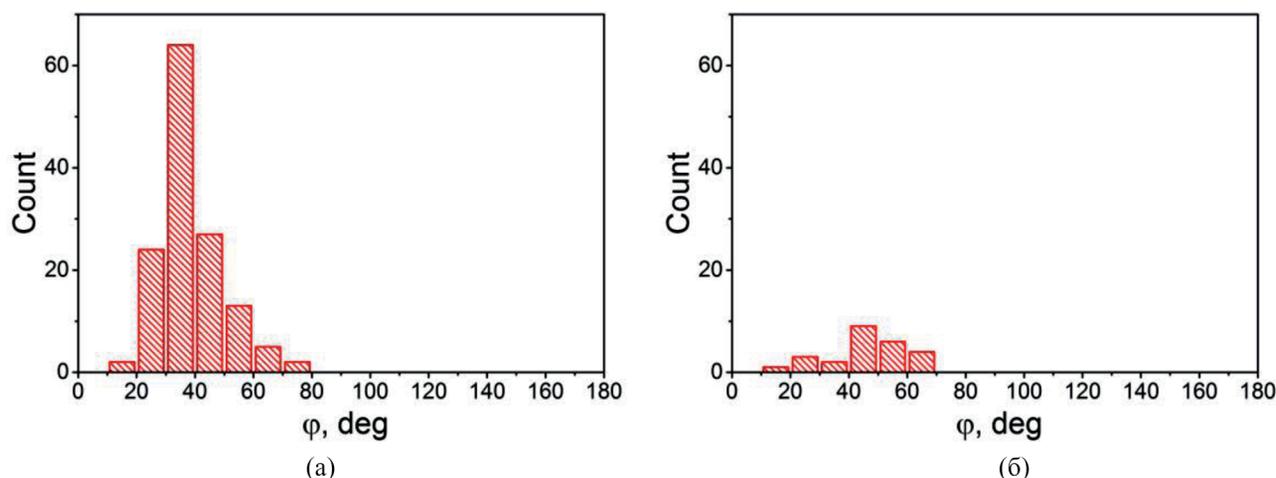


Рис. 5. Гистограммы, показывающие количество точек разветвления, имеющих угол из соответствующего диапазона: (а) при отрицательной полярности напряжения на высоковольтном электроде; (б) при положительной полярности.

десятков, а на импульсах отрицательной полярности – до полутора сотни. На рис. 4 показан пример оцифровки ветвей узлов одной из ветвей разряда, показанного на рис. 3а, и один из измеренных углов.

Приведем результаты обработки изображений рис. 3а, 3б. Для изображения, представленного на рис. 3а, число разветвлений составляет $N = 137$, а средний угол разветвления $\varphi = 38.6 \pm 10.6$, а для изображения на рис. 3б число разветвлений составляет всего $N = 25$, а средний угол разветвления $\varphi = 47.0 \pm 12.7$. Статистический анализ двух комплектов по 5 изображений стримерных разрядов разных полярностей дал среднее число разветвлений $\langle N_+ \rangle = 26.5 \pm 2.5$ и $\langle N_- \rangle = 137.0 \pm 6.5$ для положительных и отрицательных полярностей высокого напряжения, соответственно. Средние углы разветвлений составили $\langle \varphi_+ \rangle = 48.6^\circ$ и $\langle \varphi_- \rangle = 41.5^\circ$.

Отметим, что разветвлений с тупыми углами $>90^\circ$ в поверхностных стримерных разрядах обеих полярностей зарегистрировано не было. Пересечения разных ветвей друг с другом также отсутствуют.

В итоге получено, что стримерные разряды вдоль поверхности воды в воздух атмосферного давления имеют сложную структуру с множеством разветвлений каналов. Число разветвлений в разрядах отрицательной полярности в несколько раз превышает число разветвлений в разрядах положительной полярности. При этом средний угол разветвлений в положительных разрядах примерно на 7° больше среднего угла разветвлений в разрядах отрицательной полярности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследовались стримерные разряды атмосферного давления вдоль поверхности воды при двух различных полярностях напряжения на высоковольтном электроде. Осуществлялись цифровая фоторегистрация многоканальной радиальной структуры разрядов и статистический анализ полученных изображений. Получено, что разряды имеют сложную структуру с множеством разветвлений каналов. Найдено, что число разветвлений в разрядах отрицательной полярности в несколько раз превышает число разветвлений в разрядах положительной полярности. При этом средний угол разветвлений в положительных разрядах при-

мерно на 7° больше среднего угла разветвлений в разрядах отрицательной полярности. Разветвлений с тупыми углами $>90^\circ$ и точек пересечения разных ветвей друг с другом обнаружено не было.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Richter J.P.* // The Notebooks of Leonardo da Vinci (1452–1519). NY: Dover, 1970.
2. *Базелян Э.М., Райзер Ю.П.* // Физика молнии и молниезащиты. М.: Физматлит, 2001.
3. *van Veldhuizen E.M., Rutgers W.R.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. № 17. P. 2169.
4. *Pancheshnyi S.* // Plasma Sources Sci. Techn. 2005. V. 14. № 4. P. 645.
5. *Dubinova A., Trienekens D., Ebert U., Nijdam S., Christen T.* // Plasma Sources Sci. Techn. 2016. V. 25. № 5. P. 055021.
6. *Chalashkanov N.M., Dodd S.J., Dissado L.A., Fothergill J.C.* // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2016. V. 23. № 6. P. 3256.
7. *Du B.X., Xue J.S., Zhang M.M.* // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2017. V. 24. № 1. P. 359.
8. *Heijmans L.C.J., Nijdam S., van Veldhuizen E.M., Ebert U.* // Europhys. Lett. 2013. V. 103. № 2. P. 25002.
9. *Xie P., Jiang Z., Liu W., Shuai Y.* // Energy Rep. 2023. V. 9. Supp. № 10. P. 406.
10. *Chen S., Wang F., Sun Q., Zeng R.* // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2018. V. 25. № 3. P. 1128.
11. *Nijdam S., Moerman J.S., Briels T.M.P., van Veldhuizen E.M., Ebert U.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 92. № 10. P. 101502.
12. *Dijcks S., van der Leege M., Nijdam S.* // Plasma Sources Sci. Techn. 2023. V. 32. № 4. P. 045004.
13. *Guo Y., Nijdam S.* // Plasma Sources Sci. Techn. 2024. V. 33. № 4. P. 045006.
14. *Ficker T.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. № 3. P. 219.
15. *Тренькин А.А.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. № 7. С. 13.
16. *Белошеев В.П.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 4. С. 35.
17. *Dubinov A.E., Lvov I.L., Sadovoy S.A., Senilov L.A., Vyalykh D.V.* // IEEE Trans. Plasma Sci. 2013. V. 41. № 2. P. 380.
18. *Pearson R.S.* // J. Chem. Educ. 1988. V. 65. № 5. P. 451.
19. *Dekhtyar V.A., Dubinov A.E.* // Sci. Visual. 2023. V. 15. № 1. P. 1.

STATISTICAL ANALYSIS OF BRANCHING ANGLES OF STREAMER DISCHARGES ON THE LIQUID SURFACE

D. V. Vyalukh^a, V. A. Dekhtyar^a, A. E. Dubinov^{a, b, *}, I. L. Lvov^a,
S. A. Sadovoy^a, L. A. Senilov^a

^aRussian Federal Nuclear Center All-Russian Research Institute of Experimental Physics,
Sarov, Russia

^bSarov Institute of Physics and Technology, Sarov, Russia

*E-mail: dubinov-ae@yandex.ru

The experimental investigation of atmospheric pressure streamer discharges on the water surface at two different polarities of voltage at the high-voltage electrode revealed several noteworthy findings. The discharge structure was photoregistered and subjected to statistical analysis. The results demonstrated that the discharges possess a complex structure comprising numerous branching channels. It was determined that the number of branching channels in discharges of negative polarity is approximately six times higher than the number of branching channels of positive polarity. Conversely, the mean branching angle of positive discharges is greater than that of negative polarity discharges. No branching angles exceeding 90° were observed, nor were any instances of intersection between different branches identified.

Keywords: streamer surface discharge, branching angle, statistical analysis

REFERENCES

1. Richter J.P. // The Notebooks of Leonardo da Vinci (1452–1519). NY: Dover, 1970.
2. Bazelyan E.M., Raiser Yu.P. // Physics of Lightning and Lightning Protection. M.: Fizmatlit, 2001.
3. van Veldhuizen E.M., Rutgers W.R. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. № 17. P. 2169.
4. Pancheshnyi S. // Plasma Sources Sci. Techn. 2005. V. 14. № 4. P. 645.
5. Dubinova A., Trienekens D., Ebert U., Nijdam S., Christen T. // Plasma Sources Sci. Techn. 2016. V. 25. № 5. P. 055021.
6. Chalashkanov N.M., Dodd S.J., Dissado L.A., Fothergill J.C. // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2016. V. 23. № 6. P. 3256.
7. Du B.X., Xue J.S., Zhang M.M. // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2017. V. 24. № 1. P. 359.
8. Heijmans L.C.J., Nijdam S., van Veldhuizen E.M., Ebert U. // Europhys. Lett. 2013. V. 103. № 2. P. 25002.
9. Xie P., Jiang Z., Liu W., Shuai Y. // Energy Rep. 2023. V. 9. Supp. № 10. P. 406.
10. Chen S., Wang F., Sun Q., Zeng R. // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2018. V. 25. № 3. P. 1128.
11. Nijdam S., Moerman J.S., Briels T.M.P., van Veldhuizen E.M., Ebert U. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 92. № 10. P. 101502.
12. Dijcks S., van der Leegte M., Nijdam S. // Plasma Sources Sci. Techn. 2023. V. 32. № 4. P. 045004.
13. Guo Y., Nijdam S. // Plasma Sources Sci. Techn. 2024. V. 33. № 4. P. 045006.
14. Ficker T. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. № 3. P. 219.
15. Trenkin A.A. // Letters to Technical Physics. 2010. V. 36. № 7. P. 13.
16. Belosheev V.P. // Technical Physics. 1999. V. 69. № 4. P. 35.
17. Dubinov A.E., Lvov I.L., Sadovoy S.A., Senilov L.A., Vyalukh D.V. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2013. V. 41. № 2. P. 380.
18. Pearson R.S. // J. Chem. Educ. 1988. V. 65. № 5. P. 451.
19. Dekhtyar V.A., Dubinov A.E. // Sci. Visual. 2023. V. 15. № 1. P. 1.

УДК 539.23+541.6+661.689

АМОΡФНЫЕ ПЛЕНКИ $\text{SiC}_x\text{:H}$ И $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ПАРОВ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАНА В ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЕ ВЧ-РАЗРЯДА

© 2024 г. М. Н. Чагин¹, Е. Н. Ермакова¹, В. Р. Шаяпов¹, В. С. Суляева¹,
Е. А. Максимовский¹, И. В. Юшина¹, М. Л. Косинова^{1,*}

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

*E-mail: marina@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 17.06.2024 г.

После доработки 02.07.2024 г.

Принята к публикации 03.07.2024 г.

Синтез аморфных пленок гидрогенизированного карбида $\text{SiC}_x\text{:H}$ и карбонитрида $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ кремния осуществляли в реакторе с индуктивно-связанной плазмой ВЧ-разряда с использованием паров гексаметилдисилана и дополнительных газов аргона и/или азота. Процесс осаждения проводили при температурах 50–400 °С и мощностях плазмы 100–400 Вт. Получены зависимости скорости роста, химического состава и строения пленок, коэффициента пропускания света, показателя преломления и оптической ширины запрещенной зоны от условий синтеза. Методом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) проведены *in situ* исследования состава газовой фазы.

Ключевые слова: гексаметилдисилан, ICP CVD, пленки гидрогенизированного карбида и карбонитрида кремния, оптическая эмиссионная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0023119324060112 EDN: THFVPG

Устойчивое внимание исследователей к системе Si–C–N является не случайным, и оно обусловлено уникальным набором свойств двойных соединений, таких как нитрид углерода, карбид и нитрид кремния, а также карбонитрида кремния SiC_xN_y . Последнее из них, имеющее переменный состав, вызывает особый интерес в связи с возможностью варьирования функциональных характеристик, в том числе показателя преломления (n), коэффициента пропускания света (T) и оптической ширины запрещенной зоны (ШЗЗ). На сегодняшний день существует значительное количество работ по получению материалов на основе $\text{SiC}_x\text{:H}$ и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ с использованием различных методов формирования пленок. Особое внимание уделяется плазмохимическому осаждению из газовой фазы (PECVD), так как нетермическая активация смеси реагентов с помощью высокочастотного разряда и использование в качестве исходных летучих веществ кремнийорганических соединений (КОС) значительно понижают температуру синтеза [1–3]. В отличие от ранее используемых смесей силана с углеводородами, КОС содержат в своей молекуле все необходимые элементы и связи Si–C и/или Si–N для формирования пленок. Одним из таких исходных веществ является гекса-

метилдисилан $\text{Me}_3\text{Si–SiMe}_3$ (ГМДС), который в отличие от большинства КОС содержит слабую связь Si–Si, играющую важную роль при разложении прекурсора и росте пленок [4, 5].

В табл. 1 проиллюстрированы процессы получения пленок $\alpha\text{-SiC}_x\text{:H}$ из ГМДС и некоторые их функциональные характеристики.

В упомянутых в табл. 1 работах рассматривается влияние параметров процесса роста, таких как мощность плазмы (P), температура осаждения ($T_{\text{ос}}$) и скорость потока газа (F), на кинетические характеристики процесса, состав и, следовательно, физико-химические свойства и функциональные характеристики пленок. Следует отметить, что синтезированные из ГМДС разными методами пленки $\alpha\text{-SiC}_x\text{:H}$ имеют различное соотношение $[\text{C}]/[\text{Si}]$, например равное 2.7–1.2 [12] и 1.7–0.8 [5], при этом содержание углерода в пленках варьируется от 35 до 85 ат. %. Это может быть связано с большим содержанием углерода в молекуле прекурсора ГМДС ($\text{Si:C} = 1:3$). При проведении синтеза при низких $T_{\text{ос}}$ водород, имеющийся в молекуле исходного вещества, также входит в состав пленок в виде водородсодержащих связей C–H, Si–H. Как показано в работе [12], содержание водорода в пленках $\alpha\text{-SiC}_x\text{:H}$ может достигать 40 ат. %.

Таблица 1. Пленки a-SiC_x:H, полученные из гексаметилдисилана: процессы синтеза и функциональные свойства

Метод синтеза	T _{ос} , °C	P, Вт	Элементный состав, ат. %				H, ГПа E, ГПа	k	КУС*, T _{ос}	n ШЗЗ, эВ	ссылка
			Si	C	O	H					
PECVD	300		15–25	62	15–25		15–19 –				6
PECVD	400, 450	200, 300		55–85				1.5–6			7
PECVD	20–200								105–110		8
PECVD	20	60–140							105–160		9
PECVD	150	30	17.75	69.64	12.61		1.37 10.18	2.8–3.1 2.6– 2.8#			10
PECVD	30–600	300								– 2.1–3.3	5
PECVD	200–300	200–300								2.8–2.68 –	11
MF PECVD		100	18–35	35–52	22–26	33–41	2–5.5 –				12

*КУС – краевой угол смачивания

k – диэлектрическая постоянная

- отожженные пленки

В настоящей работе синтез пленок осуществлялся в реакторе с индуктивно-связанной ВЧ-плазмой (ICP CVD), которая ранее не применялась исследователями для разложения ГМДС. Задача исследования состояла в разработке методики синтеза и понимании особенностей осаждения пленок SiC_x:H и SiC_xN_y:H из ГМДС, в изучении зависимости кинетики роста и физико-химических свойств пленок от условий их формирования. Также внимание уделено исследованию состава газовой фазы методом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) при плазмохимическом разложении ГМДС в различных газовых смесях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки SiC_x:H и SiC_xN_y:H синтезировали из смесей ГМДС + Ar и ГМДС + N₂+Ar в установке ICP CVD [13], в которой возбуждалась индуктивно-связанная плазма с частотой генерации 13.56 МГц. Подложку размещали на пьедестале, температуру которого изменяли от 50 до 400°C. Мощность ВЧ-разряда регулировали в пределах от 100 до 400 Вт. Остаточное давление в системе было 1 × 10⁻⁴ Торр. При подаче паров исходного ве-

щества и дополнительных газов (Ar и N₂, ос. ч.) рабочее давление в реакторе возрастало до (2.1–3.1) × 10⁻³ Торр. Парциальное давление ГМДС в реакторе было 1 × 10⁻³ Торр. Кроме того, в область под подложкодержателем вводили гелий для обеспечения равномерности температуры по площади подложки. Условия проведения процессов осаждения приведены в табл. 2.

Для формирования пленок использовали подложки Si(100), Ge(111) и пластины из кварцевого стекла, прошедшие предварительно стандартную химическую обработку. В работе применяли набор современных методов характеризации пленок. Все исследования проведены на свежеприготовленных образцах. Определение толщины и показателя преломления пленок осуществляли эллипсометрическим методом. Измерения проводили на монохроматическом эллипсометре ЛЭФ-3М на длине волны 632.8 нм. ИК-спектры пленок регистрировали с помощью ИК-Фурье-спектрометра SCIMITAR FTS2000 в диапазоне волновых чисел 400–4000 см⁻¹. Сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM 6700F, снабженный приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДС) веществ EDS Bruker Quantax 200 с детектором X-Flash

Таблица 2. Условия проведения процесса ICP CVD синтеза пленок SiC_xH и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$

Серия	$T_{\text{oc}}, ^\circ\text{C}$	P, Вт	$p(\text{ГМДС}), \text{Торр}$	$F(\text{N}_2), \text{см}^3/\text{мин}$
А	50–400	200	1×10^{-3}	0
Б	200	100–400	1×10^{-3}	0
В	200	200	1×10^{-3}	0–35

6)60, использовали для изучения морфологии и элементного состава пленок. Для определения коэффициента пропускания света и оптической ширины запрещенной зоны записывали спектры пропускания пленок, выращенных на подложках из кварцевого стекла, с помощью сканирующего спектрофотометра Shimadzu UV-3101 PC в диапазоне 190–3200 нм.

В процессах ICP CVD осаждения пленок контролировали химический состав газовой фазы методом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) с использованием многоканального спектрометра “Колибри-2” в спектральном диапазоне 200–1200 нм. Расшифровку спектров проводили с использованием справочной литературы [14–16]. Смеси ГМДС + Ar + N_2 исследовали при трех значениях доли азота в суммарном потоке ($x = F(\text{N}_2)/[F(\text{N}_2) + F(\text{Ar})] = 0, 0.5$ и 1) и при трех значениях мощности ВЧ-разряда (50, 200 и 400 Вт).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Количественное изучение процессов PECVD затрудняется большим числом факторов, влияющих на состав, структуру и свойства получаемых пленок. В большинстве случаев для определения

оптимальных условий синтеза приходится идти путем широкого варьирования параметров процесса. В данной работе изучено влияние температуры синтеза (T_{oc}), мощности плазмы (P) и состава исходной газовой смеси, определенного как соотношение скоростей потоков азота и аргона $x = F(\text{N}_2)/[F(\text{N}_2) + F(\text{Ar})]$, на скорость осаждения пленок, морфологию поверхности, элементный состав, химическое строение и некоторые функциональные характеристики.

Эмиссионные спектры плазмы для смесей ГМДС + Ar и ГМДС + Ar + N_2 при $x = 0.5$ представлены на рис. 1. В диапазоне 600–1200 нм проявляются интенсивные атомные линии аргона, полосы молекулярного азота, а также атомная линия водорода H_α (656.2 нм). В интервале 200–600 нм обнаружены атомные линии кремния, гелия и водорода, полосы азота N_2 , циана CN, димера C_2 . Заметим, что в смеси ГМДС + Ar, когда азот в реактор не подавался, интенсивность полос азота отлична от нуля из-за влияния остаточной атмосферы в реакционной камере. Наличие атомарного кремния и димера C_2 в газовой фазе указывает на глубокое разложение ГМДС в плазме. По набору частиц спектры качественно не отличаются от ис-

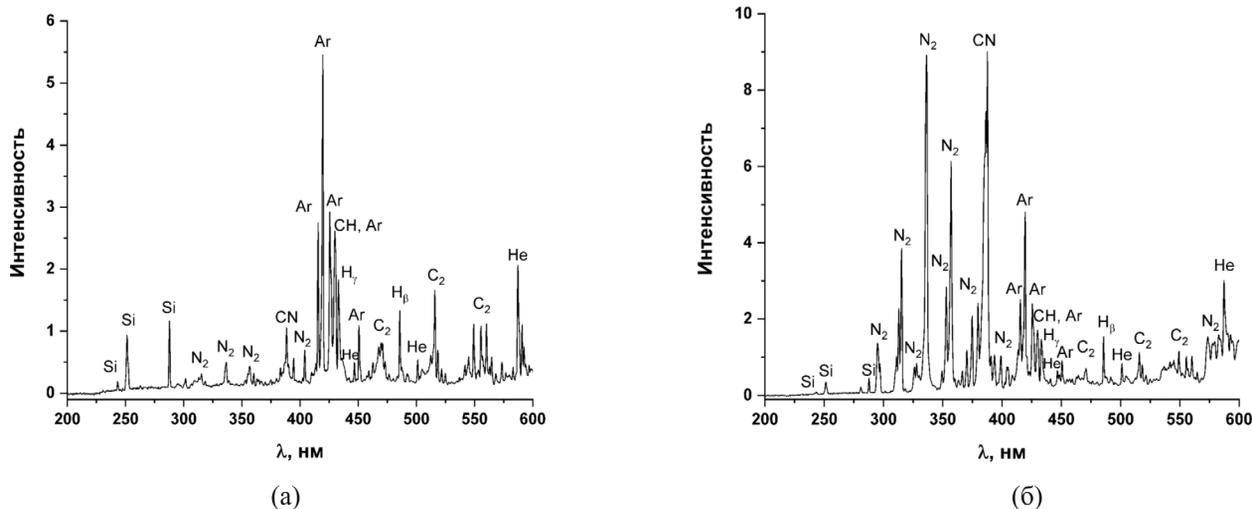


Рис. 1. Эмиссионные спектры ICP-плазмы (P = 400 Вт) смесей ГМДС+Ar (а) и ГМДС+Ar+N₂ при $F(\text{N}_2)/[F(\text{N}_2)+F(\text{Ar})] = 0.5$ (б).

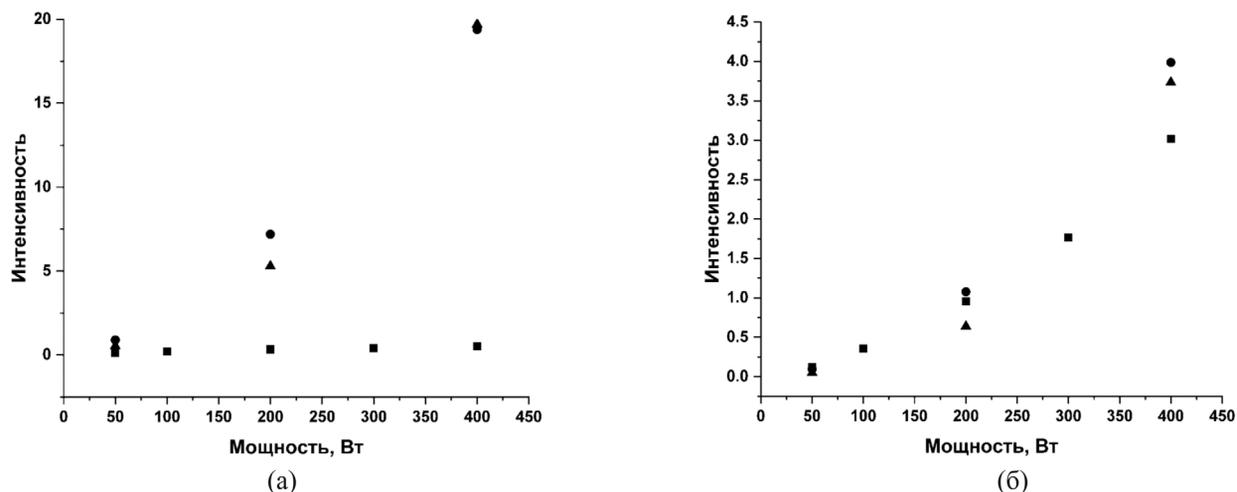


Рис. 2. Зависимости интенсивности эмиссии полосы CN (а) и линии H_β (б) от мощности ВЧ-разряда для смесей ГМДС + Ar (квадраты), ГМДС + Ar + N₂ (круги), ГМДС + N₂ (треугольники).

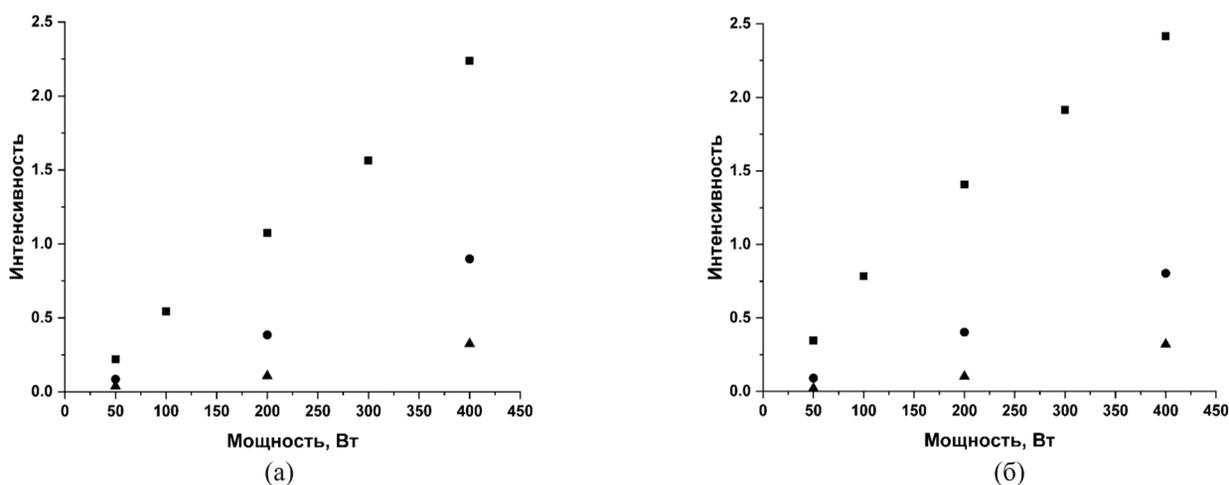


Рис. 3. Зависимости интенсивности эмиссии линии Si (а) и полосы C₂ (б) от мощности ВЧ-разряда для смесей ГМДС + Ar (квадраты), ГМДС + Ar + N₂ (круги), ГМДС + N₂ (треугольники).

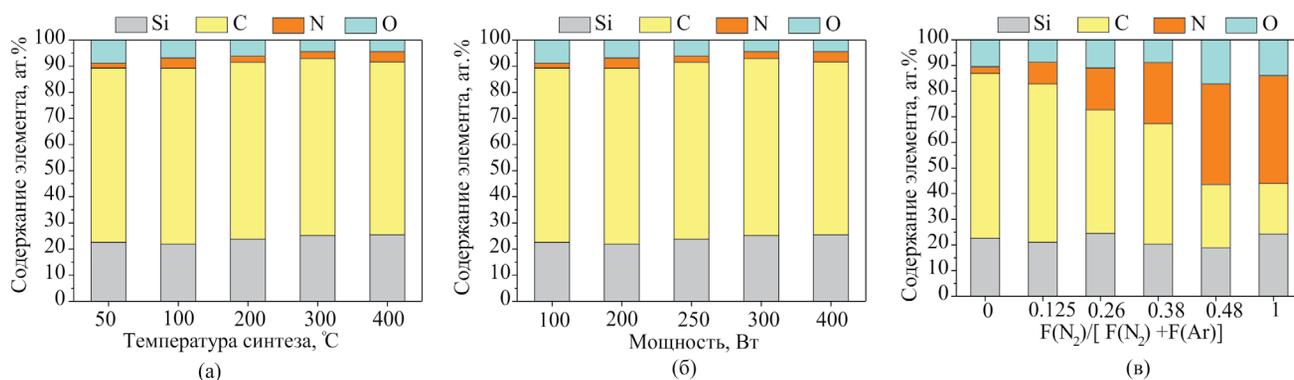


Рис. 4. Зависимость элементного состава пленок от (а) температуры осаждения, (б) мощности плазмы и (в) содержания азота в исходной газовой смеси ГМДС + Ar + N₂.

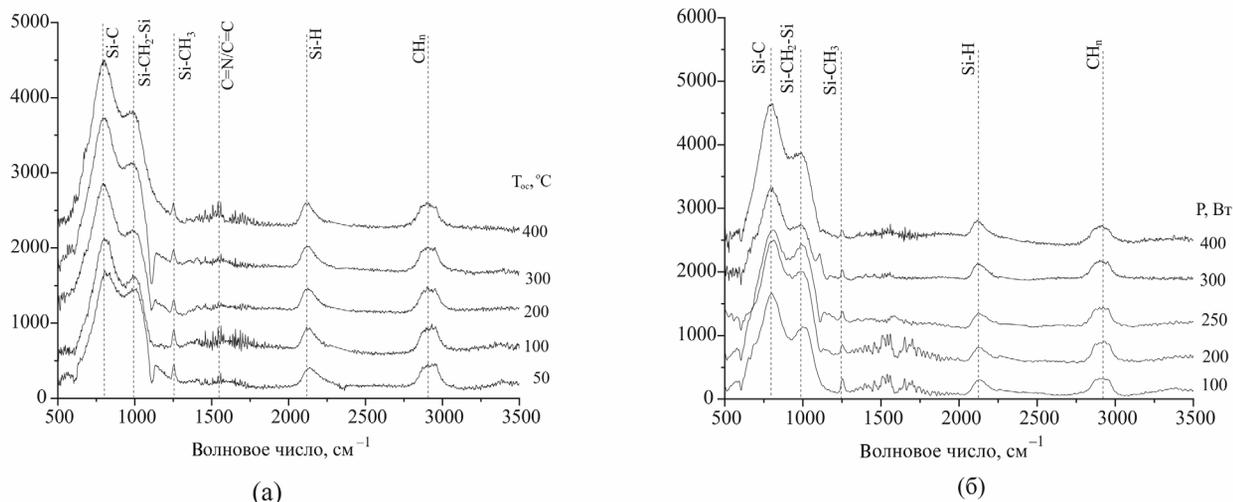


Рис. 5. Эволюция ИК-спектров пленок SiC_xH при изменении (а) температуры синтеза и (б) мощности плазмы.

следованных ранее спектров для смесей тетраметилсилана (ТМС) [5] с аргоном и азотом. Однако сравнение спектров, полученных в данной работе, со спектрами ИСР плазмы в смеси ТМС + Ar [17] показывает, что ТМС подвергается более глубокому разложению, чем ГМДС. Признаком этого является значительно большая относительная интенсивность линий Si и полос C_2 в спектрах плазмы смеси ТМС + Ar [17]. Можно предположить, что это связано с отличием строения этих соединений, а именно наличием в гексаметилдисилане сравнительно слабой связи Si–Si, при разрыве которой образуются триметилсилильные радикалы $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$, но эти образующиеся фрагменты не дают полос в эмиссионных спектрах в данном диапазоне. С ростом концентрации азота в газовой смеси Ar+N₂ интенсивность эмиссии атомов Si и димеров C_2 значительно уменьшается (рис. 16).

Зависимости интенсивности полосы CN и линии водорода H_β (486.1 нм) от мощности ВЧ-разряда и доли азота показаны на рис. 2а, 2б. В смеси ГМДС + Ar + N₂ интенсивность полосы CN хотя и мала, но отличается от нуля из-за упомянутого влияния остаточного азота воздуха в реакторе. С увеличением мощности разряда интенсивность этой полосы не изменяется, оставаясь малой. При подаче азота в исходную газовую смесь наблюдается выраженный рост интенсивности полосы CN с увеличением мощности разряда. При этом наблюдается слабая чувствительность интенсивности CN к доле азота в суммарном потоке. Похожая тенденция обнаружена нами ранее в работе [18]. Интенсивность линии водорода H_β (рис. 2б) при введении различных концентраций азота при используемых мощ-

ностях ВЧ-разряда остается практически одинаковой. Это указывает на образование атомов водорода в плазме по механизму, не зависящему от соотношения скоростей потоков азота и аргона в исходной газовой смеси. Этот механизм требует дополнительных исследований. Зависимости интенсивностей атомарного кремния и димера C_2 от мощности плазмы подобны (рис. 3). Увеличение мощности ВЧ-разряда способствует образованию этих частиц, а добавление азота в исходную газовую смесь приводит к значительному уменьшению интенсивности их эмиссии. Отметим, что увеличение мощности ВЧ-разряда не приводит к появлению новых атомных линий или молекулярных полос на эмиссионных спектрах, а лишь способствует изменению интенсивности существующих линий и полос.

Исследования с помощью СЭМ показали, что все пленки являются сплошными, без трещин, с хорошей морфологической однородностью и не имеют дефектов. Микрофотографии поперечных сечений структур $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}/\text{Si}(100)$ подтвердили, что пленки являются однородными по толщине и имеют четкую границу раздела пленка/подложка. Контроль толщины пленок осуществляли методом эллипсометрии. Их толщина составляла 230–300 нм. Одним из важных параметров процесса является скорость осаждения ($V_{\text{ос}}$) пленок. Являясь функцией условий процесса и геометрических размеров реактора, $V_{\text{ос}}$ специфична для каждой установки и обычно определяется экспериментально как отношение толщины пленки ко времени синтеза. Обнаружено, что $V_{\text{ос}}$ снижается от 57 до 35 нм/мин (серия А) и от 32 до 25 нм/мин (серия Б) при увеличении температуры осаждения от 50 до 400°С и

мощности плазмы от 100 до 400 Вт соответственно. Для пленок серии В скорость осаждения незначительно увеличивалась в интервале 25–30 нм/мин с увеличением скорости потока азота.

Методом ЭДС подтверждено наличие элементов Si, C, N, O в пленках. Содержание водорода этим методом не определяется и не учитывается в приведенных результатах. Изменение T_{oc} в интервале 50–400°C и мощности плазмы (100–400 Вт) не оказали существенного влияния на элементный состав (рис. 4а, 4б). Причиной наличия кислорода и азота в пленках SiC_x:H может быть присутствие остаточного воздуха в откачиваемом реакторе.

Химическое строение пленок исследовали с помощью ИК-спектроскопии. Спектры пленок показаны на рис. 5. Отнесение полос проведено с использованием литературных данных [19–22]. Все спектры содержат хорошо выраженные полосы поглощения, форма и интенсивность которых меняются в зависимости от условий синтеза. В ИК-спектрах пленок серии А имеется широкий пик в области 650–1300 см⁻¹ с максимумами при 800 и 1015 см⁻¹. Деконволюция этой полосы спектров пленок показала, что основными связями являются Si–C (805 см⁻¹) и Si–CH₂–Si (1007 см⁻¹). В этих пленках имеются также водородсодержащие связи C–H в группах CH_n (2930 см⁻¹) и Si–CH₃ (1255 см⁻¹), Si–H (2130 см⁻¹). ИК-спектры серии Б аналогичны спектрам серии А. Добавление азота в исходную газовую смесь существенно влияет на химическую структуру пленок. С ростом F(N₂) появляется широкий интенсивный пик максимумом при 3370 см⁻¹, относящийся к колебаниям связей N–H, одновременное наличие полос при 1660 и 1170 см⁻¹ может свидетельствовать о наличии групп –NH₂ и Si–NH–Si в пленках. Полоса при 1660 см⁻¹ также может быть вызвана колебаниями связей C=N.

Методы эллипсометрии и спектрофотометрии были использованы для изучения оптических свойств пленок. Получены значения показателя преломления, коэффициента пропускания и оптической ширины запрещенной зоны пленок, сформированных при различных условиях синтеза. Следует отметить, что n линейно увеличился от 1.71 до 1.86 и от 1.77 до 1.85 при росте температуры синтеза (серия А) и мощности плазмы (серия Б) соответственно. Добавка азота в газовую смесь привела к снижению n от 1.76 до 1.60.

Следует отметить, что пленки SiC_x:H и SiC_xN_y:H обладают высокой прозрачностью в широкой области спектра. Для определения коэффициента пропускания методом оптической спектрофотометрии исследовали образцы пленок на подложках из кварцевого стекла. Коэффициент пропускания света составил 85–100% в области длин волн 500–2500 нм, а кривые пропускания слабо различались для пленок, полученных при разных условиях синтеза. Оптическая ШЗЗ была рассчитана по методу Тауца. Ее значение для пленок, полученных из смеси ГМДС + Ar, линейно уменьшалось от 3.2 до 2.7 эВ и от 3.1 до 2.6 эВ при увеличении температуры осаждения и мощности плазмы соответственно. Значения оптических характеристик пленок, полученные в данной работе, соответствуют приведенным в литературе [3, 5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан процесс синтеза гидрогенизированных пленок карбида и карбонитрида кремния из смесей гексаметилдисилана с аргоном и/или азотом в процессе ICP CVD. Эмиссионные спектры показывают присутствие атомов кремния и димеров C₂ в газовой фазе и указывают на глубокое разложение ГМДС в плазме. Добавление азота в исходную газовую смесь приводит к значительному уменьшению интенсивности линий и полос, соответствующих этим частицам. Исследованы зависимости химического состава и некоторых физических свойств пленок от температуры подложки, мощности плазмы и типа газа-активатора. Характерной особенностью процесса осаждения из смесей ГМДС + Ar является то, что состав и свойства пленок не зависят или слабо изменяются при изменении задаваемых условий синтеза. Добавка азота существенным образом изменила состав и свойства пленок. Определены условия синтеза высокопрозрачных пленок.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-00026, <https://rscf.ru/project/23-79-00026/>, с использованием ресурсов Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”, ИК СО РАН, Новосибирск.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ermakova E., Kosinova M.* // J. Organomet. Chem. 2022. V. 958. P. 122183.
2. *Гильман А.Б., Зиновьев А.В., Кузнецов А.А.* // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 6. С. 470.
3. *Файнер Н.И., Немкова А.А.* // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 4. С. 308
4. *Wróbel A.M., Wickramanayaka S., Nakanishi Y., et al.* // Diam. Relat. Mater. 1997. V. 6. P. 1081
5. *Wickramanayaka S., Hatanaka Y., Nakanishi Y., Wróbel A.M.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. № 10. P. 2910.
6. *Neileth S. Figueroa, J.L. Nachez, F.L. et al.* // J. Ceram. Soc. Japan. 2009. V. 117. P. 558
7. *Cho S.H., Choi D.J.* // J. Ceram. Soc. Japan. 2009. V. 117. P. 558.
8. *Jun S. Lee, Su B. et al.* // Curr. Appl. Phys. 2015. V. 15. P. 1342.
9. *Choi Y.S., Lee J.S., Jin S.B., Han J.G.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. P. 315501.
10. *Shim C., Jung D.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2004. V. 43. P. 940.
11. *Klumpp A., Schaber U., Offereins H.L. et al.* // Sens. Actuators A Phys., 1994. V. 41. P. 310.
12. *Ito H., Kumakura M., Suzuki T. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2016. V. 55. P. 06HC01.
13. *Орликовский А.А., Руденко К.В., Аверкин С.Н.* // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 3. С. 220.
14. *Pearse R.W.B., Gaydon A.G.* // The Identification of Molecular Spectra. Hoboken, NY, USA: J. Wiley & Sons, 1963.
15. *Dieke G.H.* // The Hydrogen Molecule Wavelength Tables of Gerhard Heinrich Dieke. Ed. Crosswhite H.M. New York, NY, USA: Wiley-InterScience. 1972.
16. NIST Atomic Spectra Database; NIST Standard Reference. Database 78, Version 5.9. Available online: <https://physics.nist.gov/asd>
17. *Rumyantsev Yu.M., Chagin M.N., Shayapov V.R. et al.* // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. № 3. P. 174.
18. *Chagin M.N., Sulyaeva V.S., Shayapov V.R. et al.* // Coatings. 2022. V. 12. P. 80
19. *Tolstoy V.P., Chernyshova I.V., Skryshevsky V.A.* // Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.: 2003. 739 p.
20. *Bellamy L.J.* // The Infrared Spectra of Complex Molecules. London, United Kingdom: Springer, 1975. 433 p.
21. *Launer P.J., Arkles B.* Infrared analysis of organosilicon compounds: Spectra-structure correlations. In Silicon Compounds: Silanes & Silicones. Morrisville, PA, USA: Gelest, Inc. 2013.
22. *Stuart B.H.* Infrared spectroscopy: fundamentals and applications. John Wiley & Sons Ltd. 2004. 224 p.

AMORPHOUS $\text{SiC}_x\text{:H}$ AND $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ FILMS OBTAINED FROM HEXAMETHYLDISILANE VAPOR IN INDUCTIVELY COUPLED RF DISCHARGE PLASMA

M. N. Chagin^a, E. N. Ermakova^a, V. R. Shayapov^a, V. S. Sulyaeva^a, E. A. Maksimovskii^a, I. V. Yushina^a, M. L. Kosinova^{a, *}

^aNikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

*E-mail: marina@niic.nsc.ru

Amorphous films of hydrogenated silicon carbide $\text{SiC}_x\text{:H}$ and carbonitride $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ have been synthesized in an RF inductively coupled plasma reactor using hexamethyldisilane vapor and additional argon and/or nitrogen gases. The deposition process was carried out at temperatures of 50–400°C and plasma powers of 100–400 W. The dependences of the growth rate, chemical composition and structure of films, light transmittance, refractive index, and optical band gap on synthesis conditions have been obtained. An in situ study of the gas phase composition was performed using optical emission spectroscopy.

Keywords: hexamethyldisilane, ICP CVD, hydrogenated silicon carbide and silicon carbonitride films, optical emission spectroscopy

REFERENCES

1. *Ermakova E., Kosinova M.* // J. Organomet. Chem. 2022. V. 958. P. 122183.
2. *Gilman A.B., Zinoviev A.V., Kuznetsov A.A.* // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. № 6. P. 470.
3. *Fainer N.I., Nemkova A.A.* // High Energy Chemistry. 2015. V. 49. № 4. P. 308
4. *Wróbel A.M., Wickramanayaka S., Nakanishi Y., et al.* // Diam. Relat. Mater. 1997. V. 6. P. 1081
5. *Wickramanayaka S., Hatanaka Y., Nakanishi Y., Wróbel A.M.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. № 10. P. 2910.
6. *Neileth S. Figueroa, J.L. Nachez, F.L. et al.* // J. Ceram. Soc. Japan. 2009. V. 117. P. 558.

7. *Cho S.H., Choi D.J.* // J. Ceram. Soc. Japan. 2009. V. 117. P. 558.
8. *Jun S. Lee, Su B. et al.* // Curr. Appl. Phys. 2015. V. 15. P. 1342.
9. *Choi Y.S., Lee J.S., Jin S.B., Han J.G.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. P. 315501.
10. *Shim C., Jung D.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2004. V. 43. P. 940.
11. *Klumpp A., Schaber U., Offereins H.L. et al.* // Sens. Actuators A Phys., 1994. V. 41. P. 310.
12. *Ito H., Kumakura M., Suzuki T. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2016. V. 55. P. 06HC01.
13. *Orlikovskiy A.A., Rudenko K.V., Averkin S.N.* // High Energy Chemistry. 2006. V. 40. № 3. P. 220.
14. *Pearse R.W.B., Gaydon A.G.* The Identification of Molecular Spectra. Hoboken, NY, USA: J. Wiley & Sons, 1963.
15. *Dieke G.H.* The Hydrogen Molecule Wavelength Tables of Gerhard Heinrich Dieke. Ed. Crosswhite H.M., New York, NY, USA: Wiley-InterScience. 1972.
16. NIST Atomic Spectra Database; NIST Standard Reference. Database 78, Version 5.9. Available online: <https://physics.nist.gov/asd>
17. *Rumyantsev Yu.M., Chagin M.N., Shayapov V.R. et al.* // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. №. 3. P. 174.
18. *Chagin M.N., Sulyaeva V.S., Shayapov V.R. et al.* // Coatings. 2022. V. 12. P. 80
19. *Tolstoy V.P., Chernyshova I.V., Skryshevsky V.A.* Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.: 2003. 739 p.
20. *Bellamy L.J.* The Infrared Spectra of Complex Molecules. London, United Kingdom: Springer, 1975. 433 p.
21. *Launer P.J.; Arkles B.* Infrared analysis of organosilicon compounds: Spectra-structure correlations. In Silicon Compounds: Silanes & Silicones. Morrisville, PA, USA: Gelest, Inc. 2013.
22. *Stuart B.H.* Infrared spectroscopy: fundamentals and applications. John Wiley & Sons Ltd, 2004. 224 p.