



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует статьи по следующей тематике:
элементарные физико-химические процессы • строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия • реакционная способность, кинетика химических реакций, катализ • влияние внешних факторов на физико-химические превращения • физико-химические процессы на поверхности • ударные волны • горение и взрыв • физические методы исследования химических реакций • химическая физика биологических процессов • динамика транспортных процессов • электрические и магнитные свойства материалов • химическая физика полимерных материалов • химия атмосферы и экология • химическая физика наноматериалов



СОДЕРЖАНИЕ

Том 42, номер 5, 2023

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Игнатьева Е.Л., Дашко Д.В.,
Разносчиков В.В., Яновский Л.С.

Кинетика термического распада N-аллильных производных
7H-дифуразанофуросаноазепина и 7H-трифуразаноазепина

3

Горение, взрыв и ударные волны

Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И., Дашко Д.В., Казаков А.И., Набатова А.В.,
Шилов Г.В., Утешев А.Н., Алдошин С.М.

Цианометилзамещенные фуразаноазепинов: синтез, структура, энтальпия образования,
баллистическая эффективность

11

Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.

Энергетические возможности гидроксиламмониевых солей нитроаминных
производных некоторых полиазотистых конденсированных гетероциклов
как компонентов смесевых топлив

20

Химическая физика биологических процессов

Терешкин Э.В., Терешкина К.Б., Лойко Н.Г., Генералова А.А., Коваленко В.В., Крупянский Ю.Ф.

Механизмы взаимодействия некоторых биополимеров клетки *Escherichia coli*
с 4-гексилрезорцином

30

Химическая физика полимерных материалов

Ливанова Н.М., Правада Е.С., Ковалева Л.А., Попов А.А.

Доля свободного объема в дефектных структурах сополимеров бутадиена
с акрилонитрилом и сорбция низкомолекулярных соединений

43

Химическая физика полимерных материалов

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

Моделирование конформационных перестроек макромолекулы, адсорбированной
на поверхности металлической наночастицы, во внешнем электрическом поле

51

Мединцева Т.И., Сергеев А.И., Шилкина Н.Г., Прут Э.В.

Структура и свойства смесей изотактического полипропилена и полидецена

61

Химическая физика наноматериалов

Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.

Влияние типа кристаллической фазы In_2O_3 на его проводимость и сенсорные свойства
при детектировании водорода

71

Максимов Ю.В., Имшенник В.К., Новичихин С.В., Прусаков В.Е., Беглов В.И.,
Бродская И.Г., Голубев А.В., Мамин Б.Ф., Родин В.В.

Железорутениевые катализаторы синтеза аммиака: взаимосвязь структуры и функции

75

Шантарович В.П., Новиков Ю.А.

Виртуальный спектрометр времени жизни позитронов на основе симулятора

79

Трахтенберг Л.И.

Сенсорные слои на основе полупроводниковых наночастиц
и их электронная структура

87

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА N-АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 7H-ДИФУРАЗАНОФУРОКСАНОАЗЕПИНА И 7H-ТРИФУРАЗАНОАЗЕПИНА

© 2023 г. А. И. Казаков^{1*}, Д. Б. Лемперт¹, А. В. Набатова¹, Е. Л. Игнатьева¹,
Д. В. Дашко², В. В. Разносчиков¹, Л. С. Яновский^{1,3}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

³Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 02.03.2022;

после доработки 16.03.2022;

принята в печать 21.03.2022

Изучена термическая стабильность N-аллильных производных 7H-дифуразанофуроксаноазепина и 7H-трифуразаноазепина в неизотермическом и изотермическом режимах. Определены формально-кинетические закономерности распада и температурные зависимости констант скоростей реакций. Сопоставлена термическая стабильность аллильных и аминных производных азапинов.

Ключевые слова: 7H-дифуразанофуроксаноазепин, 7H-трифуразаноазепин, N-аллильные замещенные, термический распад, кинетика.

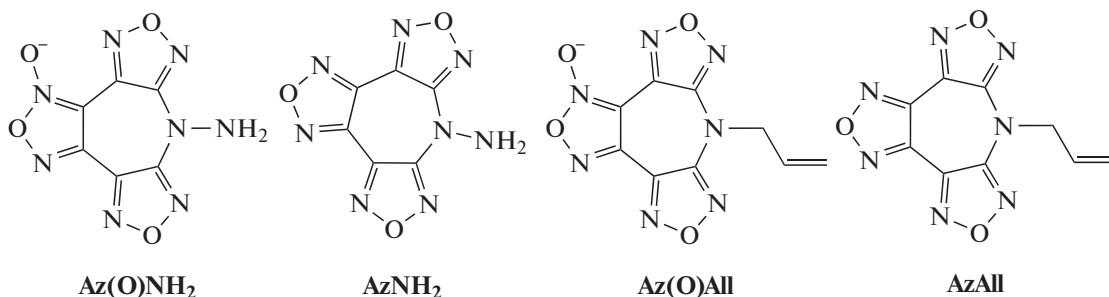
DOI: 10.31857/S0207401X23050047, **EDN:** GCPUWH

ВВЕДЕНИЕ

Химия высокоэнтальпийных азотсодержащих соединений на основе N-гетероциклов в последнее десятилетие развивается стремительными темпами [1–10]. Много внимания уделено и производным азапина с фуразановыми кольцами [11–16]. Область применения этих соединений — в основном энергоемкие композиции, взрывчатые вещества, пороха, ракетные топлива, газогенерирующие композиции. В 2019 г. была опубликована работа о перспективности использования высокоэнтальпийных азотсодержащих соедине-

ний в качестве диспергаторов газогенерирующих твердых топлив, применяемых в газогенераторных двигателях [17].

Недавно [18] были синтезированы соединения 7-аллил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3",4"-d]азепин (**Az(O)All**) и 7-аллил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-d:3",4"-f]азепин (**AzAll**), близкие по структуре к 7-амино-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3",4"-d]азепину (**Az(O)NH₂**) и 7-амино-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-d:3",4"-f]азепину (**AzNH₂**) [19].



Были экспериментально определены их молекулярная структура, энтальпии образования, ос-

новные физические свойства, чувствительность к удару и трению, оценена баллистическая эффек-

тивность этих соединений как компонентов смесевых твердых топлив (СТТ) и диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей. Было показано, что использовать **AzAlI** или **Az(O)AlI** в качестве энергетической высокоэнтальпийной добавки к СТТ в композициях на основе перхлората аммония, как делали успешно с другими высокоэнтальпийными компонентами [20, 21], характеризующимися низкими значениями коэффициента насыщенности кислородом α ($\alpha = 2O/(4C + H)$) малоэффективно из-за весьма низкой величины α (0.15 и 0.20 соответственно). Но в то же время было показано, что как диспергаторы твердых топлив для газогенерирующих композиций **AzAlI** и **Az(O)AlI** проявляют практически такую же баллистическую эффективность, что и широко изученное в настоящее время соединение **Az(O)NH₂** [19].

Одно из существенных отличий газогенерирующих топлив от СТТ — наличие более жестких требований к термической стабильности [22]. Первой работой по исследованию термостабильности диспергаторов на основе производных азепина было изучение термостабильности **Az(O)NH₂** в температурном интервале 190.8–231.9 °C [19]. Исследования проводили как для соединения **Az(O)NH₂** в индивидуальном состоянии, так и для топливных композиций “**Az(O)NH₂** + изопреновый каучук СКИ-3”. Установлено, что при температуре 200 °C разложение на 1% индивидуального **Az(O)NH₂** происходит в течение 95 мин, а в смеси с каучуком скорость распада увеличивается в ~7.5 раз. Настоящая работа посвящена изучению кинетики термораспада соединений **AzAlI** и **Az(O)AlI**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **AzAlI** и **Az(O)AlI** получали из 7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3",4"-*d*]-азепина и 7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3",4"-*d*]азепина соответственно по реакции с бромистым аллилом. Высокая чистота продуктов подтверждается результатами элементного анализа и данными ЯМР-спектроскопии [17].

Исследование кинетики тепловыделения при термическом превращении образцов **AzAlI** и **Az(O)AlI** в изотермических условиях проводили на автоматическом дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-2 [23] в стеклянных запаянных ампулах внутренним объемом около 1 см³, не имеющих холодных частей, что позволяло сохранять все продукты превращения в зоне реакции. Навеска исследуемых веществ составляла примерно 20 мг, а величина отношения массы навески к свободному объему ампулы — примерно $5 \cdot 10^{-3}$ г/см³ при всех указанных температурах испытаний.

Численным интегрированием от нулевого до текущего момента времени t экспериментальной

зависимости скорости тепловыделения от времени находили величину количества тепла Q_t , выделившегося к данному моменту времени

$$Q_t = \int_0^t (dQ/dt) dt,$$

где dQ/dt — скорость тепловыделения, а полную теплоту реакции — интегрированием функции $dQ/dt(t)$ до времени завершения процесса разложения:

$$\int_0^\infty \frac{dQ}{dt} dt = Q_0.$$

Глубину реакции η определяли по отношению Q_t/Q_0 .

Термические превращения взрывчатых веществ (ВВ) в неизотермическом режиме изучали методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F3 (Netzsch, Германия) в диапазоне температур 30–430 °C в потоке газообразного аргона (40 мл/мин) и скорости нагрева 5 град/мин. Для измерений использовали стандартные корундовые тигли ($V = 85$ мкл, $d = 6.8$ мм), завальцованные крышкой с отверстием. В качестве эталона использовали пустой тигель. Взвешивание осуществляли на внутренних весах анализатора с точностью $\pm 10^{-4}$ мг. Масса навески составляла ~2 мг. Перед измерением определяли базовую линию путем построения кривой коррекции с пустыми тиглями. Анализ газов, образующихся в результате разложения образца, проводили с помощью подключенного к прибору квадрупольного масс-спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности тепловыделения при разложении AzAlI

На рис. 1 представлены результаты по кинетике термического разложения **AzAlI**, полученные методами ТГ и ДСК. На кривой ДСК при разложении **AzAlI** наблюдаются два эндотермических пика. Первый из них при температуре 117.3 °C отвечает плавлению соединения, теплота этого процесса равна –65.38 Дж/г. Далее с ростом температуры наблюдается только начало экзотермического процесса разложения с максимальной скоростью тепловыделения при 189 °C; затем наблюдается второй эндотермический пик при температуре 248.5 °C, отвечающий испарению образца с суммарным эндотермическим эффектом, равным –108.4 Дж/г. Общая потеря массы при достижении температуры 290 °C составила ~98.5%.

Поскольку оценка термостабильности по кривой ДСК носит вспомогательный, качественный

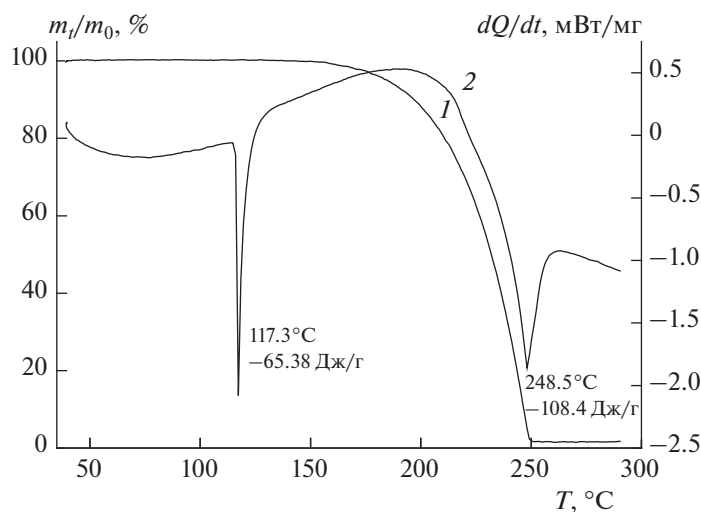


Рис. 1. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) при термическом разложении **AzAll**. Масса навески ~2 мг, скорость нагрева — 5 К/мин, скорость продувки аргоном — 40 мл/мин.

характер, для расчета реального уровня термораспада (как функции температуры и времени) необходимо было изучить кинетику реакции в изотермических условиях с определением кинетических параметров реакции, в том числе закона зависимости скорости реакции от глубины разложения и зависимости кинетических констант от температуры.

Полученные экспериментальные кривые зависимости скоростей тепловыделения при разложении соединения **AzAll** в интервале температур 230–250.0 °С в изотермических условиях представлены на рис. 2.

Полный тепловой эффект реакции термического разложения **AzAll** в изотермических экспериментах в запаянных ампулах составляет около 3 кДж/г. Форма кривых зависимости скорости тепловыделения от текущей теплоты реакции с максимумом скорости при примерно 50%-ной глубине разложения (рис. 2) свидетельствует о протекании процесса разложения по закону автокаталитической реакции первого порядка:

$$dQ/dt = Q_0 k_2 (1 - \eta)(\eta + k_1/k_2),$$

где k_1 , с^{-1} — константа скорости некаталитической реакции; k_2 , с^{-1} — константа скорости каталитической реакции. Величина полной теплоты реакции разложения, Q_0 , определяется с относительной погрешностью около 3.5%, и наблюдаемая величина количества тепла, выделяемого к моменту достижения максимальной скорости реакции (рис. 2), также определяется примерно с той же величиной относительной ошибки измерения. Возможной причиной некоторого отклонения от строгого выполнения закона автокаталитической реакции первого порядка может быть

изменение свойств жидкой реакционной смеси **AzAll** (диэлектрической проницаемости, вязкости) с увеличением глубины разложения. Таким же кинетическим законом описывается и зависимость скорости термического разложения от глубины реакции при разложении соединения **Az(O)NH₂** [19].

В интегральное уравнение зависимости текущей теплоты автокаталитической реакции первого порядка, Q_t (т.е. количества тепла, выделяемого к данному конкретному времени t), от времени входят три неизвестных параметра: полный теп-

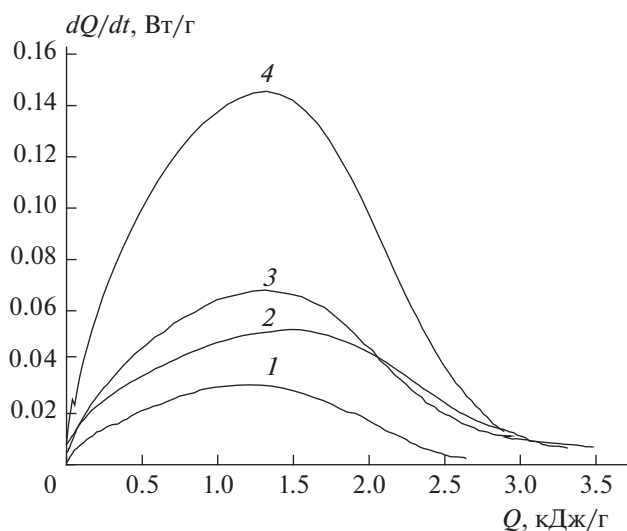


Рис. 2. Зависимость скорости тепловыделения dQ/dt от количества тепла Q , выделившегося к данному моменту времени, при термическом разложении соединения **AzAll** при различных температурах: 1 — 230.4; 2 — 235.4; 3 — 241.0; 4 — 251.7 °С.

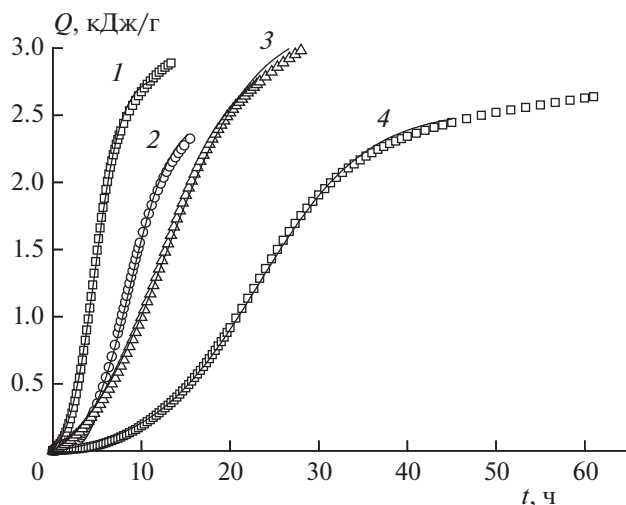


Рис. 3. Кинетические зависимости количества тепла Q_t , выделившегося при разложении соединения **AzAll**, от времени t при различных температурах: 1 – 230.4; 2 – 235.4; 3 – 241.0; 4 – 251.7 °C. Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет по уравнению (1).

ловой эффект реакции Q_0 , и константы скорости некаталитической, k_1 , и каталитической, k_2 , стадий реакции:

$$Q_t = (Q_0 k_1 / k_2) \{ \exp[(k_1 + k_2)t] - 1 \} / \{ 1 + (k_1 / k_2) \exp[(k_1 + k_2)t] \}. \quad (1)$$

Применение программы Origin позволяет методом фиттинга (fitting), т.е. подбора значений Q_0 , k_1 и k_2 , построить расчетную кривую зависимости текущей теплоты процесса Q_t от времени с минимальным отклонением расчетных значений от экспериментальных (рис. 3). В итоге результатом такого подбора является установление (выдача) значений Q_0 , k_1 и k_2 для каждой конкретной температуры эксперимента (табл. 1). Нахождение

значений коэффициентов k_1 и k_2 по интегральному уравнению или по зависимости удельной скорости реакции от степени превращения приводит к одним и тем же результатам. Установленные температурные зависимости констант скоростей представлены в виде $k_1 = 10^{11.5 \pm 0.7} \exp[(-167.9 \pm \pm 6.9) \cdot 10^3 / RT]$, с^{-1} , $k_2 = 10^{13.5 \pm 0.4} \exp[(-172.6 \pm \pm 3.5) \cdot 10^3 / RT]$, с^{-1} , $R = 8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$.

Кинетические закономерности тепловыделения при разложении **Az(O)All**

На рис. 4 приведены результаты по кинетике реакции термического разложения **Az(O)All**, полученные методами ТГ и ДСК. На кривой ДСК наблюдаются три пика – эндотермический и два экзотермических. Первый из них при температуре 125.5 °C отвечает плавлению соединения, теплота этого процесса равна –47.13 Дж/г. Экзотермические пики на кривой ДСК и соответствующие потери массы отвечают процессу термического разложения. Первый экзотермический пик наблюдается при температуре 248.7 °C, соответствующий ему тепловой эффект составляет 863.4 Дж/г. Второй, меньший по теплоте разложения, пик тепловыделения отмечается при температуре 326 °C. При нагревании до 450 °C потеря массы составила ~53%. Таким образом, в процессе разложения **Az(O)All** при высоких температурах в условиях открытой проточной системы образуется около 47% конденсированного продукта реакции. Этим соединение **Az(O)All** отличается от **AzAll**, в случае которого потеря массы близка к 100% за счет образования газообразных продуктов и испарения исходного **AzAll**.

Термическое превращение соединения **Az(O)All** в изотермических условиях в закрытой системе в отличие от **AzAll** протекает по более сложному кинетическому закону. Уже в низкотемпературной области 130–170 °C наблюдается экзотермическая

Таблица 1. Значения констант скоростей реакций термического превращения **AzAll** и **Az(O)All**

Параметры	Значения параметров					
AzAll						
$T, ^\circ\text{C}$	230.4	235.4	241.0	251.7		
$k_1 \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	1.2	1.8	2.5	6.2		
$k_2 \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	3.8	5.8	9.3	20		
Az(O)All						
$T, ^\circ\text{C}$	129.5	136.1	142.3	150.0	170.2	180.6
$k_1 \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	1.9	2.6	3.8	5.8	19	23
$T, ^\circ\text{C}$	174.8	180.6	185.2	190.0	199.6	209.4
$k_2 \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	0.72	1.2	2.4	3.1	8.8	19
$k_3 \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	—	5.8	9.3	12	27	65

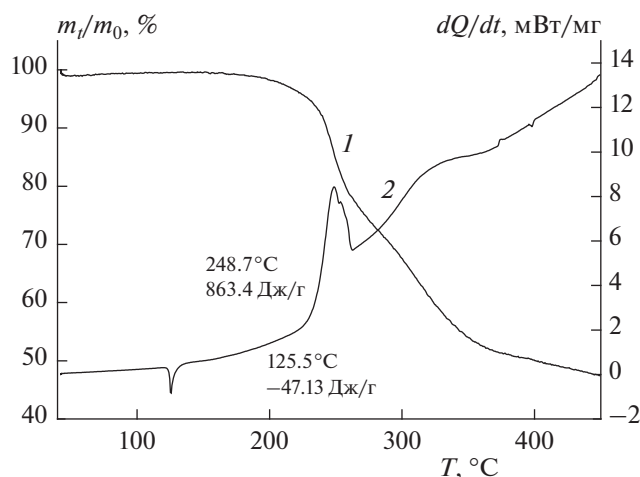


Рис. 4. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) при термическом разложении $\text{Az}(\text{O})\text{All}$. Масса навески ~ 2 мг, скорость нагрева — 5 К/мин, скорость продувки аргоном — 40 мл/мин.

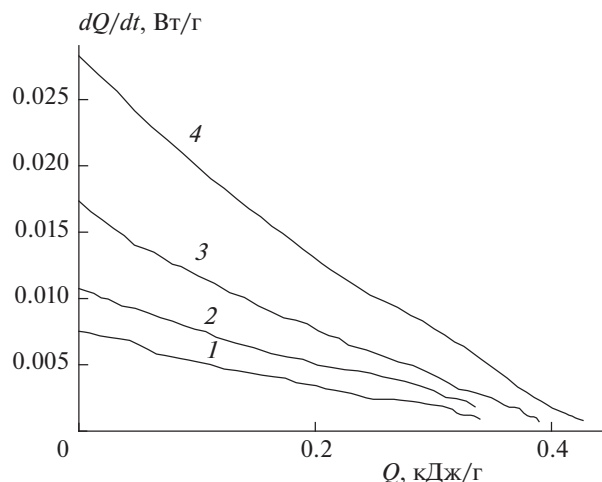


Рис. 5. Зависимость скорости тепловыделения dQ/dt от количества тепла Q , выделившегося к данному моменту времени, при термическом разложении соединения $\text{Az}(\text{O})\text{All}$ при различных температурах: 1 — 129.0; 2 — 136.3; 3 — 142.4; 4 — 150.0°C.

реакция, протекающая в первом приближении по закону реакции первого порядка (рис. 5). Тепловой эффект реакции первого порядка, $Q_{1,0}$, составляет примерно 0.45 кДж/г.

Как видно из рис. 5, некоторое отклонение кривых зависимости скорости тепловыделения от текущей теплоты процесса от линейного закона, который должен выполняться в случае реакции первого порядка, наблюдается в большей степени на больших глубинах разложения, при которых скорость тепловыделения в реакции разложения определяется с большей относительной ошибкой вследствие малых абсолютных величин самих скоростей тепловыделения.

Величины констант скоростей реакции первого порядка k_1 (табл. 1) находили аналогично с использованием программы Origin методом подбора значений $Q_{1,0}$, и k_1 при построении расчетной кривой зависимости текущей теплоты процесса Q_t от времени, задаваемой интегральным уравнением реакции первого порядка (рис. 6):

$$Q_t = Q_{1,0}[1 - \exp(-k_1 t)], \quad (2)$$

с минимальным отклонением расчетных значений от экспериментальных.

Найденная температурная зависимость константы скорости реакции первого порядка (в с^{-1}) представлена в виде

$$k = 10^{5.1 \pm 0.3} \exp\{(-76.0 \pm 2.7) \cdot 10^3 / RT\}.$$

Можно предположить, что данная реакция представляет собой термически инициированную полимеризацию по двойным связям аллильной группы. Для инициирования реакции полимеризации по аллильной группе необходимо термически инду-

цированное зарождение в реагирующей системе свободных радикалов. В данном случае реакцией зарождения цепи может быть раскрытие фурансановых циклов по связи N—O с образованием бирадикальных фрагментов. Раскрытие фурансановых циклов протекает с большими скоростями по сравнению со скоростью раскрытия фуразановых циклов, и уже в относительно низком интервале температур концентрация образующихся бирадикальных фрагментов достаточна, чтобы

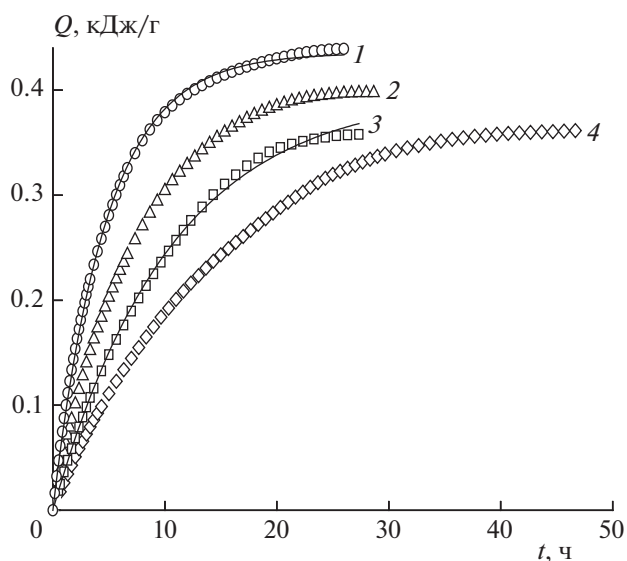


Рис. 6. Кинетические зависимости тепла Q_t , выделившегося при разложении соединения $\text{Az}(\text{O})\text{All}$, от времени t при различных температурах: 1 — 129.0; 2 — 136.3; 3 — 142.4; 4 — 150.0°C. Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по уравнению (2).

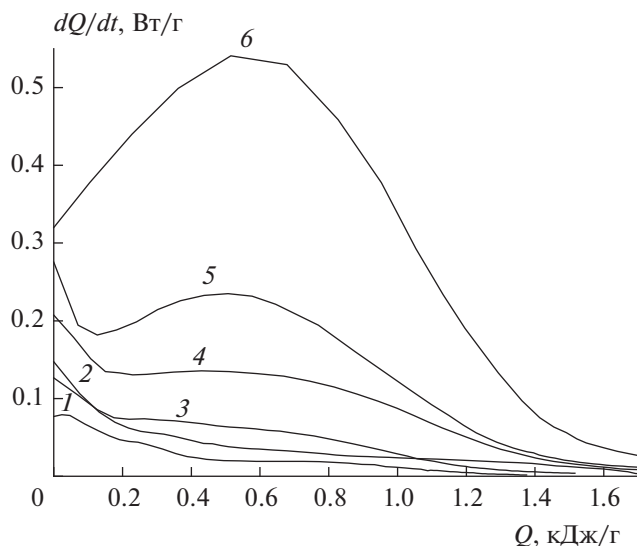


Рис. 7. Зависимость скорости тепловыделения dQ/dt от количества теплоты, выделившегося к данному моменту времени Q , при разложении $Az(O)All$ при различных температурах: 1 – 174.3; 2 – 180; 3 – 185; 4 – 190; 5 – 199; 6 – 209 °C.

инициировать наблюдаемую реакцию полимеризации $Az(O)All$. Раскрытие фуразановых циклов в случае $AzAll$ также протекает, но в существенно более высоком интервале температур, при которых возмозная реакция полимеризации, вероятно, успевает закончиться за время прогрева ампулы с веществом в калориметре и поэтому она не фиксируется на микрокалориметре. После прогрева ампулы до температуры термостата регистрируется уже скорость реакции термического разложения продукта полимеризации $AzAll$ по двойной связи.

С дальнейшим повышением температуры кривая скорости тепловыделения усложняется, процесс описывается суммой двух параллельных реакций: реакции первого порядка и автокаталитической реакции первого порядка (рис. 7). В этом случае зависимость скорости тепловыделения от глубины разложения описывается уравнением

$$dQ/dt = Q_{1,0}k_1(1 - \eta_1) + Q_{2,0}k_3(1 - \eta_2)(\eta_2 + k_2/k_3),$$

где $\eta_1 = Q_{1,t}/Q_{1,0}$ – глубина реакции полимеризации 1-го порядка, $Q_{2,0}$ – полный тепловой эффект автокаталитической реакции 1-го порядка; $\eta_2 = Q_{2,t}/Q_{2,0}$ – глубина автокаталитической реакции разложения 1-го порядка; k_2, c^{-1} – константа скорости некаталитической стадии разложения; k_3, c^{-1} – константа скорости каталитической стадии разложения.

При температуре 209 °C и выше реакция полимеризации $Az(O)All$ по двойной связи так же, как и в случае $AzAll$, вероятно, успевает закончиться за время прогрева ампулы в калориметре, и затем

фиксируется только автокаталитическая реакция термического разложения образующегося продукта полимеризации $Az(O)All$ по двойной связи.

По разности общей теплоты реакции в этом интервале температур (около 1.65 кДж/г) и теплоты реакции полимеризации найдено, что тепловой эффект параллельной автокаталитической реакции первого порядка при разложении продуктов полимеризации $Az(O)All$ составляет примерно 1.2 кДж/г. Суммарная теплота термического превращения $Az(O)All$ в закрытой системе в изотермических условиях существенно больше величины 0.86 кДж/г, измеренной в открытой системе в неизотермических условиях (рис. 4). Вероятно, это связано с сублимацией части навески вещества, а также с уносом из реакционной зоны возможного продукта реакции – двуокси азота NO_2 с газом-носителем аргонном и уменьшением вклада в суммарную теплоту вторичных экзотермических реакций с участием NO_2 .

Величины констант скоростей автокаталитической реакции разложения k_2 и k_3 (табл. 1) находили аналогичным образом с использованием программы Origin методом подбора значений $Q_{2,0}$, k_2 и k_3 при построении расчетной кривой зависимости текущей теплоты процесса Q_t от времени, задаваемой интегральным уравнением для суммы параллельных реакций: реакции полимеризации первого порядка и автокаталитической реакции разложения первого порядка

$$Q_t = Q_{1,0}[1 - \exp(-k_1t)] + (Q_{2,0}k_2/k_3)\{\exp[(k_2 + k_3)t] - 1\}/\{1 + (k_2/k_3)\exp[(k_2 + k_3)t]\} \quad (3)$$

с минимальным отклонением расчетных значений от экспериментальных (рис. 8).

Варьирование отношения величины массы навески к величине внутреннего объема ампулы m/V примерно в 2.5 раза в процессе исследования разложения соединений $AzAll$ и $Az(O)All$ не повлияло на величину степени автокатализа. Следовательно, скорость разложения увеличивается по ходу процесса разложения как $AzAll$, так и $Az(O)All$ за счет накопления конденсированных продуктов разложения.

Выражения для температурных зависимостей констант скоростей представлены в виде

$$k_2 = 10^{14.8 \pm 0.7} \exp[(-171.4 \pm 6.4) \cdot 10^3/RT], c^{-1},$$

$$k_3 = 10^{13.0 \pm 0.5} \exp[(-149.7 \pm 5.3) \cdot 10^3/RT], c^{-1}.$$

Величины константы скорости начальной реакции термического разложения при 210 °C в ряду исследованных производных азепинов $Az(O)All$, $Az(O)NH_2$, $AzAll$ соотносятся как 4000 : 10 : 1. За единицу принята константа скорости реакции разложения соединения $AzAll$. Термическое разложение фуроксановых и фуразановых циклов проте-

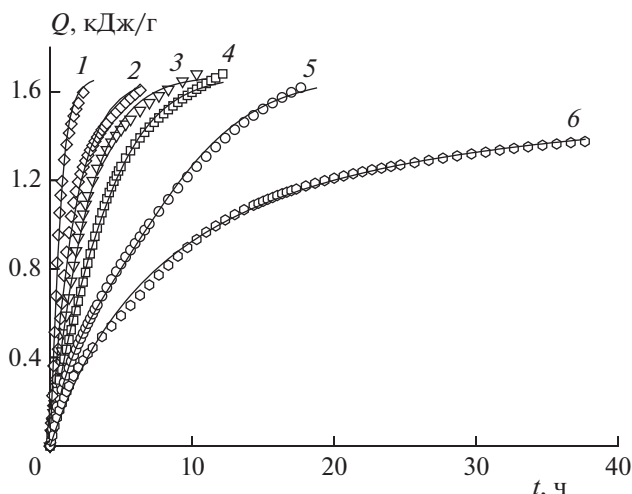


Рис. 8. Кинетические зависимости тепла Q , выделившегося при разложении $\text{Az}(\text{O})\text{All}$, от времени t при различных температурах: 1 — 209; 2 — 199; 3 — 190; 4 — 185; 5 — 180; 6 — 174.3 °C. Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по уравнению (3).

кает по механизму обратимого ступенчатого распада циклов с образованием бирадикальных переходных состояний [24]. Фуразановые циклы, входящие в состав молекулы AzAll , более термостабильны по сравнению с фуроксановым циклом в составе молекул $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$ и $\text{Az}(\text{O})\text{All}$. Вследствие этого скорости тепловыделения при разложении AzAll фиксировались в изотермических условиях в более высоком интервале температур (230–250 °C) по сравнению с температурами при исследовании $\text{Az}(\text{O})\text{All}$ (175–210 °C). Дополнительно, кроме наличия в молекуле фуроксанового цикла, термическая стабильность $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$ снижается в сравнении с AzAll вследствие имеющейся в составе его молекулы слабой связи N–N.

Наименьшую стабильность среди сравниваемых производных азепинов имеет $\text{Az}(\text{O})\text{All}$, подверженный при относительно низких температурах реакции термически инициированной полимеризации вследствие наличия в составе молекулы кратных связей C=C. Высокая термостабильность AzAll объясняется тем, что в составе молекулы нет фуроксанового цикла.

ВЫВОДЫ

1. Разложение 7-аллил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепина (AzAll) в температурном интервале 230–250.0 °C протекает с тепловыделением по закону автокаталитической реакции первого порядка. Соединение 7-аллил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепин ($\text{Az}(\text{O})\text{All}$) в температурном интервале 130–170 °C вступает в реакцию термически инициированной поли-

меризации, а при более высоких температурах 175–210 °C параллельно протекают реакция полимеризации первого порядка и разложение исходного $\text{Az}(\text{O})\text{All}$ по закону автокаталитической реакции первого порядка.

2. Установлено, что наибольшей термической стабильностью среди исследованных производных азепинов обладает соединение AzAll , в состав молекулы которого входят только фуразановые циклы. Термическая стабильность производных азепинов снижается при наличии в составе их молекул менее стабильных фуроксановых циклов (у $\text{Az}(\text{O})\text{All}$ и $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$) и слабой связи N–N (у $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$). Наименьшую термостабильность имеет соединение $\text{Az}(\text{O})\text{All}$, которое при относительно низких температурах подвергается реакции термически инициированной полимеризации. Величины константы скорости начальной реакции термического превращения при 210 °C в ряду исследованных производных азепинов $\text{Az}(\text{O})\text{All}$, ($\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$ (разложение), AzAll (разложение) соотносятся как 4000 : 10 : 1.

3. Установлено, что температуры плавления и теплоты плавления для соединений AzAll и $\text{Az}(\text{O})\text{All}$ составляют 117.3 °C, –65.38 Дж/г и 125.5 °C, –47.13 Дж/г соответственно.

Работа выполнена по темам госзадания № АААА-А19-119101690058-9 и № АААА-А19-119120690042-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klapötke T.M. Chemistry of High-Energy Materials. 3rd ed. Berlin: De Gruyter, 2015.
2. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A. // Mendeleev Commun. 1995. V. 5. № 6. P. 227; <https://doi.org/10.1070/MC1995v005n06ABEH000539>
3. Klenov M.S., Guskov A.A., Anikin O.V. et al. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 38. P. 11472; <https://doi.org/10.1002/anie.201605611>
4. Sheremetev A.B., Kulagina V.O., Aleksandrova N.S. et al. // Propellants Explos. Pyrotech. 1998. V. 23. P. 142.
5. Chavez D.E. // Topics in Heterocyclic Chemistry (Eds. Larionov O.V.). Berlin: Springer, 2017. V. 53. P. 1; https://doi.org/10.1007/7081_2017_5
6. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A. // Mendeleev Commun. 1996. V. 6. № 1. P. 20; <https://doi.org/10.1070/MC1996v006n01ABEH000560>
7. Wei H., Gao H., Shreeve J.M. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 51. P. 16943; <https://doi.org/10.1002/chem.201405122>
8. Chavez D.E., Parrish D.A., Mitchell L., Imler G.H. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2017. V. 56. № 13. P. 3575; <https://doi.org/10.1002/anie.201612496>
9. Наур У.Р., Сибавалан Р., Гор Г.М. и др. // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 2. С. 3.
10. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 35; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070128>

11. Xia C., Zheng C., Zhang T. *et al.* // Chin. J. Energetic Mater. 2015. V. 23. № 11. P. 1089;
<https://doi.org/10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.010>
12. Zhang J., Zhou J., Bi F., Wang B. // Chin. Chem. Lett. 2020. V. 31. № 9 P. 2375;
<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.01.026>
13. Степанов А.И., Астрат'ев А.А., Дашко Д.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 5. С. 1019.
14. Astrat'ev A.A., Dashko D.V., Stepanov A.I. // Cent. Eur. J. Chem. 2012. V. 10. № 4. P. 1087;
<https://doi.org/10.2478/s11532-012-0020-7>
15. Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A. // Cent. Eur. J. Energetic Mater. 2012. V. 9. № 4. P. 329.
16. Гончаров Т.К., Алиев З.Г., Алдошин С.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 2. С. 366;
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-0870-1>
17. Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С. // Журн. прикл. химии 2019. Т. 92. № 3. С. 322;
<https://doi.org/10.1134/S0044461819030071>
18. Лемперт Д.Б., Игнат'ева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 3.
19. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № S13. С. 1657;
<https://doi.org/10.1134/S0044461819130036>
20. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149>
21. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
22. Сорокин В.А., Яновский Л.С., Арефьев К.Ю. и др. Прямоточные воздушно-реактивные двигатели на энергоемких конденсированных материалах. М.: ЦИАМ, 2020.
23. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машинов Л.Б., Тернер Ю.Э. // Труды шестой Всесоюзной конференции по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.
24. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.

ЦИАНОМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ФУРАЗАНОАЗЕПИНОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, БАЛЛИСТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

© 2023 г. Д. Б. Лемперт^{1*}, Е. Л. Игнатъева¹, А. И. Степанов², Д. В. Дашко², А. И. Казаков¹,
А. В. Набатова¹, Г. В. Шилов¹, А. Н. Утеньшев¹, С. М. Алдошин¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 28.03.2022;

после доработки 07.05.2022;

принята в печать 20.05.2022

Впервые синтезированы 7-цианометил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепин (Az(O)CH₂CN) и 7-цианометил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин (AzCH₂CN) как потенциальные диспергаторы твердых топлив для газогенераторных двигателей; определена их молекулярная структура, энтальпии сгорания и образования; оценена относительная дальность полета летательного аппарата при использовании Az(O)CH₂CN и AzCH₂CN в качестве диспергаторов топлива.

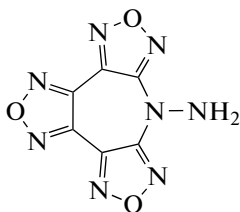
Ключевые слова: N-цианометилные производные 7H-трифуразаноазепинов и 7H-дифуразанофу-
роксаноазепинов, синтез, строение, энтальпия образования, баллистическая эффективность.

DOI: 10.31857/S0207401X23050060, EDN: GDFSCE

ВВЕДЕНИЕ

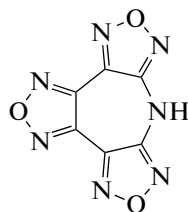
Химия высокоэнтальпийных полиазотистых N-гетероциклов начала бурно развиваться в течение последних десятилетий [1–8], когда стало понятно, что неорганические окислители уже исчерпали энергетический потенциал и дальнейшее повышение характеристик энергоемких составов могут обеспечить именно высокоэнтальпийные полиазотистые N-гетероцик-

лы, несущие в своем составе группы-окислители (NO₂, NNO₂, N-оксиды и пр.). В последние несколько лет появился повышенный интерес к высокоэнтальпийным полиазотистым N-гетероциклам с невысоким содержанием кислорода, а именно, с коэффициентом насыщенности кислородом ($\alpha = 2O/(4C + H)$) на уровне 0.15–0.30 [9–12]. Было показано [13], что такие соединения, как например,



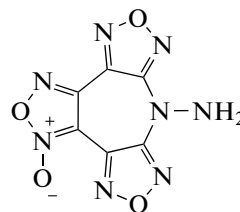
7-амино-7H-трифуразано
[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин

AzNH₂



7H-трифуразано
[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин

AzH



7-амино-7H-дифуразано
[3,4-b:3',4'-f]фуроксано
[3'',4''-d]азепин

Az(O)NH₂

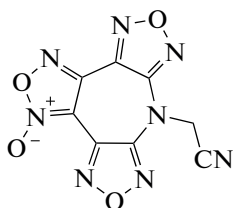
могут стать высокоэффективными диспергаторами твердых топлив для газогенераторных двига-

телей. Эффективность диспергатора в отношении повышения дальности полета зависит от

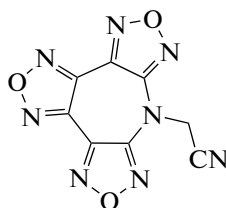
многих его параметров (энтальпия образования, плотность, элементный состав), поэтому есть необходимость поиска новых компонентов для повышения баллистических параметров твердых топлив.

Настоящая работа посвящена синтезу новых энергоемких компонентов:

7-цианометил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzCH₂CN**) и 7-цианометил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)CH₂CN**).



Az(O)CH₂CN



AzCH₂CN

Соединения **Az(O)CH₂CN** и **AzCH₂CN** были синтезированы целенаправленно с надеждой получить диспергатор твердых топлив для газогенераторных двигателей, который превосшел бы по обеспечению повышения дальности полета соединение **Az(O)NH₂**, которое сегодня является одним из самых перспективных диспергаторов и всесторонне исследуется специалистами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез **Az(O)CH₂CN** и **AzCH₂CN**

В основу синтеза **Az(O)CH₂CN** и **AzCH₂CN** был положен способ, близкий к описанному в работе [14], а именно, в 150 мл ацетонитрила растворяют 0.1 моль соответствующего производного азепина, при интенсивном перемешивании присыпают 12.6 г (0.15 моль) NaHCO₃; при этом наблюдается интенсивное окрашивание реакционной массы в красный цвет за счет образования натриевой соли азепина. Затем приливают 9.8 г (8.2 мл, 1.3 моль) хлорацетонитрила. Реакционную массу нагревают до 40 °С и перемешивают при этой температуре до исчезновения красной окраски раствора (7–8 ч). Далее продукт выделяют способом, описанным в работе [14].

Для получения прецизионно чистых образцов соединений применили двукратную перекристаллизацию с добавлением активированного угля из водного метанола. Удаление остаточных растворителей осуществляли высушиванием в вакууме (15–20 Торр) при 90 °С. Контроль чистоты полученных соединений осуществляли с помощью

высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Содержание примесей не превышало 0.1%. Анализ образцов проводили на хроматографе серии 20 фирмы “Shimadzu” с термостатом колонок и диодно-матричным детектором. Колонка Luna C18(2) 250 × 4.6 × 5μ (“Phenomenex”, USA). Подвижная фаза: 70% MeCN и 30% H₂O. Температура термостата и детектора – 40 °С; скорость подачи элюента – 0.8 мл/мин. Детектирование осуществлялось на длине волны 220 нм.

Элементный анализ образцов на С, Н, N проведен на универсальном анализаторе модели Vario EL cube (Elementar, Germany, 2016 г.) с использованием классического метода Дюма–Прегля – сжигании пробы в присутствии окислителя (кислорода) в токе инертного газа (гелия) с точностью 0.1% от абсолютной величины при одновременном определении С, Н, N. Процентное содержание элемента рассчитывали по вычисленному абсолютному содержанию элемента и навески образца.

AzCH₂CN (брутто-формула C₈H₂N₈O₃, *M* = 258.15). Найдено (мас.%): С – 37.68, Н – 0.77, N – 43.77. Вычислено (мас.%): С – 37.22, Н – 0.78, N – 43.41.

Az(O)CH₂CN (брутто-формула C₈H₂N₈O₄, *M* = 274.16). Найдено (мас.%): С – 35.67, Н – 0.69, N – 41.22. Вычислено (мас.%): С – 35.05, Н – 0.74, N – 40.87.

Спектры высокого разрешения ¹H-ЯМР сняты на фурье-ЯМР-спектрометре AVANCE III 500 МГц фирмы “Bruker” (USA) с рабочей частотой 500 МГц. Эксперименты проводили при температуре (22.2 ± 1) °С. Исследуемые растворы в дейтерированном диметилсульфоксиде (DMSO-d₆) помещали в стандартные ЯМР-ампулы внешним диаметром 5 мм. Калибровка шкалы химического сдвига проводилась относительно сигнала DMSO (2.50 м.д.). Получены следующие химические сдвиги, м.д.: 5.43 (2H) для **AzCH₂CN** и 5.41 (2H) **Az(O)CH₂CN**.

Инфракрасные спектры кристаллических образцов регистрировали на фурье-спектрометре ALPHA фирмы “BRUKER” в диапазоне волновых чисел 360–4000 см^{–1} с разрешением 2 см^{–1}. Количество сканов для каждого спектра составляло 16. Образцы для съемки готовили по стандартной методике таблетирования с KBr. В качестве образца сравнения использовали таблетку из чистого KBr. Волновые числа полос ИК-спектров, см^{–1}:

AzCH₂CN: 3019, 2996, 2978, 2954, 1717, 1594, 1550, 1509, 1463, 1449, 1426, 1402, 1384, 1345, 1331,

1321, 1260, 1224, 1199, 1110, 1066, 1028, 999, 983, 926, 913, 895, 885, 865, 812, 761, 731, 692, 614, 598.

Az(O)CH₂CN: 3018, 2975, 1661, 1643, 1615, 1596, 1568, 1536, 1484, 1457, 1409, 1394, 1384, 1364, 1346, 1289, 1258, 1232, 1192, 1168, 1098, 1061, 1023, 994, 970, 915, 898, 889, 827, 786, 732, 721, 687, 658.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Рентгенодифракционные эксперименты на кристаллах обоих соединений, **AzCH₂CN** и **Az(O)CH₂CN**, проводили на монокристалльном дифрактометре Xcalibur, оснащенный CCD-детектором серии EOS (Agilent Technologies) при температуре 100 К. Структуры расшифрованы прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов в структуре **AzCH₂CN** уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов (МНК). Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по схеме “наездника”. В структуре **Az(O)CH₂CN** в результате серии синтезов Фурье были выявлены молекулы двух изомеров с заселенностью позиций 0.73 и 0.27. Уточнение проводилось с наложением ограничений на длины связей и тепловые параметры. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [15].

Калориметрическое измерение энергии сгорания и энтальпии образования выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В конструкции лаборатории термодинамики Института химической физики РАН. Работы проводились по стандартной методике, описанной в [12].

Испытания на чувствительность к удару проводили на приборе Копер К-44-II: масса груза — 10 кг, высота — 25 см, роликовый прибор № 1, температура — 20°C. Чувствительность к трению измеряли на приборе Копер К-44-III: масса груза — 1.5 кг, температура — 20°C.

Предварительная оценка эффективности AzCH₂CN и Az(O)CH₂CN как диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей

Изучение относительной баллистической эффективности **AzCH₂CN** и **Az(O)CH₂CN** проводили проверенным методом, разработанным в ИПХФ РАН — определяют для какой бинарной композиции “X% диспергатор + (100 – X)% каучук СКИ-3” обеспечивается температура адиабатического превращения T_{ad} , равная 1500 К при 50 атм, и затем рассчитывают величину низшей объемной теплоты сгорания $Q_{v(1500)}^{low}$ такого состава. Показа-

но, что зависимость дальности полета от $Q_{v(1500)}^{low}$ практически линейна [16], поэтому в первом приближении можно судить об относительной дальности полета именно по этой величине.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов методами рентгеноструктурного анализа, ¹H-ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и элементный анализ гарантируют идентичность и высокий уровень чистоты веществ. Температуры плавления образцов равны 179.6°C (**AzCH₂CN**) и 196.3°C (**Az(O)CH₂CN**), плотность по данным РСА составляет 1.696 и 1.702 г/см³ соответственно.

Оценка чувствительности к механическим воздействиям (табл. 1) показала, что чувствительность к удару для **AzCH₂CN** составила 24 ± 4%, а для **Az(O)CH₂CN** — 32 ± 4%. Испытания на чувствительность к трению для **AzCH₂CN** и **Az(O)CH₂CN** позволили получить следующие величины: 3600 ± 200 и 3400 ± 200 кг/см² соответственно. Сравнение чувствительности **AzCH₂CN** и **Az(O)CH₂CN** с их аминными и аллильными аналогами представлено в табл. 1. Цианометильные производные по чувствительности к трению близки к аллильным и аминным производным, поскольку чувствительность этих соединений определяется в основном свойствами базового каркаса — фуразаноазепина, боковые же заместители (цианометил, амин, аллил) занимают незначительную массовую долю (ниже 20%) и не являются эксплозофорными группами. При этом чувствительность к удару у **AzCH₂CN** и **Az(O)CH₂CN** несколько выше, чем у аллильных производных. Эти результаты, в общем-то, ожидаемы и, по всей видимости, такое

Таблица 1. Сравнение чувствительности образцов AzCH₂CN и Az(O)CH₂CN к удару и трению с их аминными и аллильными аналогами

Соединение	Чувствительность к удару, %	Чувствительность к трению, кг/см ²
AzCH₂CN	24 ± 4	3600 ± 200
Az(O)CH₂CN	32 ± 4	3400 ± 200
AzCH ₂ CH=CH ₂	0	3400 ± 200
Az(O)CH ₂ CH=CH ₂	4	2900 ± 200
AzNH ₂	32 ± 4	3400 ± 200
Az(O)NH ₂	94 ± 4	3100 ± 200

поведение есть следствие акцепторных свойств нитрильной группы. В то же время чувствительность к удару у $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ значительно ниже, чем у $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$, что, вероятнее всего, есть следствие более слабой связи N—N в $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$ по сравнению со связью N—C в $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$.

Как и следовало ожидать, у AzCH_2CN чувствительность к удару должна быть несколько ниже, чем у $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ в виду наличия в структуре последнего семиполярного кислорода. Таким образом, из представленных в табл. 1 данных можно сделать вывод, что более существенный вклад в чувствительность к удару вносит природа заместителя по атому азота азепинового цикла, нежели замена в молекуле одного из фуразановых циклов на фуроксанный.

Сравнение полученных результатов с данными для известных энергоёмких соединений показывает, что чувствительность к удару для AzCH_2CN и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ практически в три раза ниже, чем у октогена, и в полтора раза ниже, чем у 5-нитро-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-она ($\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3$, НТО). В то же время чувствительность к трению для этих соединений сравнима с чувствительностью малочувствительного вещества 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7). Принимая во внимание, что FOX-7 и НТО явля-

ются веществами, известными своей низкой чувствительностью к механическим воздействиям, можно констатировать, что и AzCH_2CN , и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ могут быть так же отнесены к классу малочувствительных энергоёмких соединений.

Кристаллические структуры AzCH_2CN и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$

Параметры элементарной ячейки и основные кристаллографические данные $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ представлены в табл. 2. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, структура определена и уточнена в пространственной группе $P2_1/n$. В результате проведенных исследований было установлено, что в структуре присутствуют два рацемических изомера с разной заселенностью — 0.73 и 0.27. Они показаны на рис. 1а и б. Обе молекулы в структуре находятся практически в одной и той же позиции.

Азепиновый семичленный цикл неплоский, наибольший выход из средней плоскости имеет атом N'(1) — 0.10 Å. По линии C(1)—C(6) наблюдается перегиб, двугранный угол между плоскостями фрагментов C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6) и C(1), N(1), C(6) составляет 165°. Фуразановые и фуроксанный циклы плоские, двугранные углы между ними и плоскостью азепинового

Таблица 2. Кристаллографические данные $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ и AzCH_2CN

Формула	$\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_4$	$\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_3$
Молекулярный вес	274.18	258.18
Температура, К	100(1)	100.01(10)
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	$P2_1/n$	$Pca2_1$
a , Å	9.1963(7)	12.2539(8)
b , Å	6.7154(4)	11.3085(8)
c , Å	17.3481(19)	14.0908(13)
α , град	90	90
β , град	104.084(9)	90
γ , град	90	90
V , Å ³	1039.15(16)	1952.6(3)
Z	4	8
Плотность при 100 К, г/см ³	1.753	1.756
Фактор GOOF	1.045	1.130
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0541$, $wR_2 = 0.0864$	$R_1 = 0.0581$, $wR_2 = 0.0945$

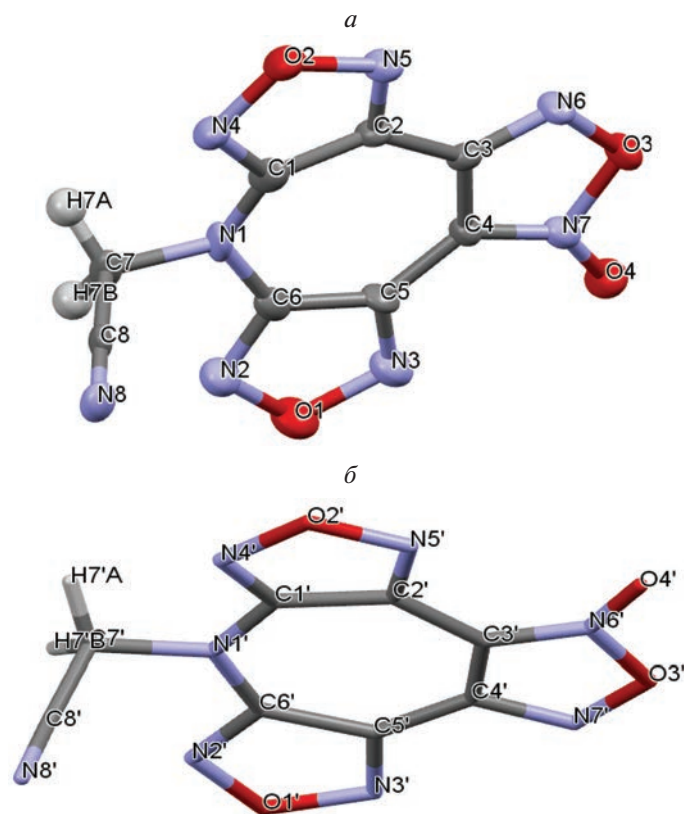


Рис. 1. Молекулярная структура $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$: *a* — основной изомер, заселенность 0.73. Атомы изображены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности; *b* — второй изомер, заселенность 0.27.

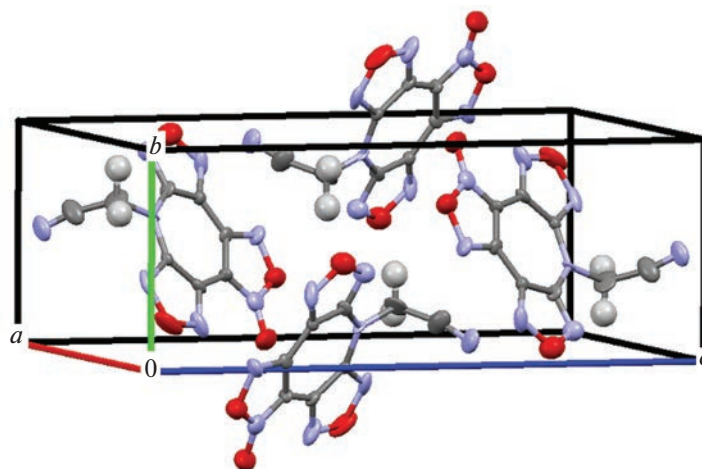
фрагмента C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6) составляют 2.5 и 2.2° для фуразановых фрагментов и 1.5° для фуроксанового. Цианогруппа торсионно повернута вокруг связи N(1)—C(7) относительно средней плоскости азепинового цикла на угол 84.2° . Кристаллическая структура стабилизируется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. На рис. 2 показана упаковка кристаллической структуры $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$.

Выполнены расчеты энергий межмолекулярных парных взаимодействий по программе RPLUTO для двух изомеров. Общая энергия кристаллической структуры для изомера $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ с заселенностью 0.27 составляет -122.47 кДж/моль. Основным вклад в общую энергию вносят межмолекулярные взаимодействия между молекулами, связанными элементами симметрии: $x, -1 + y, z$; $3/2 - x, 3/2 + y, 1/2 - z$ и $1/2 - x, 3/2 + y, 1/2 - z$, величина которых составляет соответственно -28.20 , -23.64 и -17.11 кДж/моль.

Расчет показал, что для изомера $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ с заселенностью 0.73 общая энергия кристаллической структуры составляет -143.1 кДж/моль. Выигрыш составляет 20.63 кДж/моль. Основной

вклад в общую энергию вносят межмолекулярные взаимодействия между молекулами, связанными элементами симметрии: $x, -1 + y, z$; $3/2 - x, 3/2 + y, 1/2 - z$ и $1/2 - x, 3/2 + y, 1/2 - z$ (как и в предыдущем расчете), которые составляют -29.08 , -26.90 и -18.95 кДж/моль соответственно. В отличие от кристаллической структуры изомера с заселенностью 0.27 в кристаллической структуре основного изомера имеются дополнительные межмолекулярные взаимодействия между молекулами, связанными элементами симметрии: $-x, -y, -z$, величина которых равна -39.20 кДж/моль. Как показал расчет, если бы кристалл состоял только из изомера, заселенность которого 0.73, то структура была бы более энергетически выгодной.

Исследования были проведены и при комнатной температуре. В температурном интервале 100 – 295 К никаких изменений симметрии не происходило. В табл. 3 приведены параметры элементарной ячейки $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ при 295 К. С использованием кристаллографических данных, полученных при двух температурах, была рассчитана плотность этого соединения при 295 К.

Рис. 2. Кристаллическая упаковка $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$.

Параметры элементарной ячейки и основные кристаллографические данные AzCH_2CN также представлены в табл. 2. Соединение AzCH_2CN кристаллизуется в орторомбической сингонии, структура уточнена в нецентросимметричной пространственной группе $Pca2_1$. На рис. 3 представлена молекулярная структура AzCH_2CN . Независимая часть включает две кристаллографически независимые молекулы. На одну элементарную ячейку приходится 8 молекул. В пределах ошибок расчетов соответственные длины связей

и валентные углы совпадают. Угол между средними плоскостями молекул (средние плоскости N1, C1–C6 и N10, C9–C14) составляет около 20.20° , и молекулы повернуты друг относительно друга на угол около 105.30° (скрещены, углы между линиями N1–O1 и N10–O4). Поскольку молекулы одинаковы, то рассмотрим геометрию первой.

Азепиновый семичленный цикл неплоский. В цикле можно выделить плоские фрагменты: первый фрагмент образован атомами C(1), C(2), C(5), C(6); второй фрагмент – C(1), N(1), C(6) и третий фрагмент – C(2), C(3), C(4), C(5). Следует отметить, что фуразановый фрагмент – N(3), O(1), N(2) – лежит в плоскости третьего фрагмента. Двугранный угол между первым и вторым фрагментом составляет 19° , а между первым и третьим – 7.2° . Тип конформации азепинового семичленного цикла – “ванна”. Фуразановые фрагменты N(4), O(2), N(5) и N(6), O(3), N(7) составляют двугранные углы с плоскостью C(1), C(2), C(5), C(6) азепинового фрагмента соответственно 7.5° и 8.8° . Цианогруппа торсионно повернута вокруг связи N(1)–C(7) относительно средней плоскости азепинового цикла на угол 86° .

Кристаллическая структура стабилизируется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. На рис. 4 представлена кристаллическая упаковка AzCH_2CN .

Общая энергия кристаллической структуры AzCH_2CN , составляет -294.26 кДж/моль. Основной вклад в общую энергию вносят межмолекулярные взаимодействия между независимыми молекулами, связанными элементами симметрии: x, y, z , и $1/2 - x, -y, z$, которых составляет соответственно -54.68 и -34.85 кДж/моль.

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ и AzCH_2CN при 295 К

Параметр	Значения параметров	
	$\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$	AzCH_2CN
$a, \text{\AA}$	9.3459(8)	12.4191(12)
$b, \text{\AA}$	6.7796(6)	11.4285(7)
$c, \text{\AA}$	17.4028(17)	14.2448(8)
α , град	90	90
β , град	104.440(9)	90
γ , град	90	90
$V, \text{\AA}^3$	1067.83(16)	2021.8(2)
T , К	295(1)	295(1)
Плотность при 295 К, г/см ³	1.702	1.696

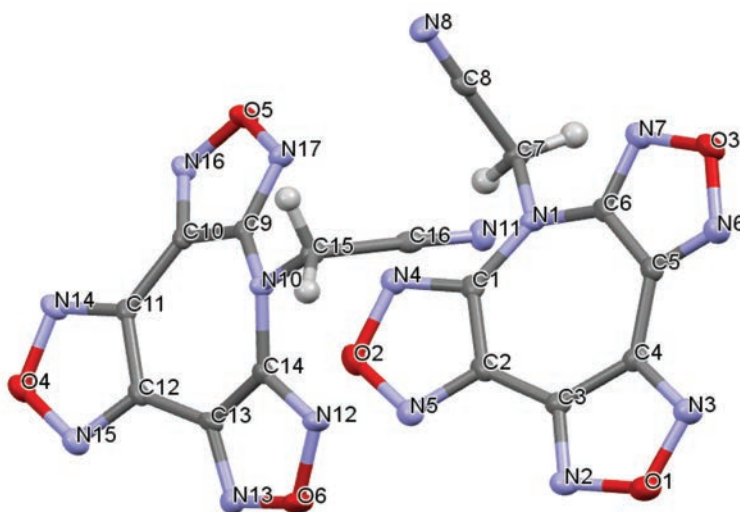


Рис. 3. Молекулярная структура AzCH_2CN . Атомы изображены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности. Атомы водорода не обозначены.

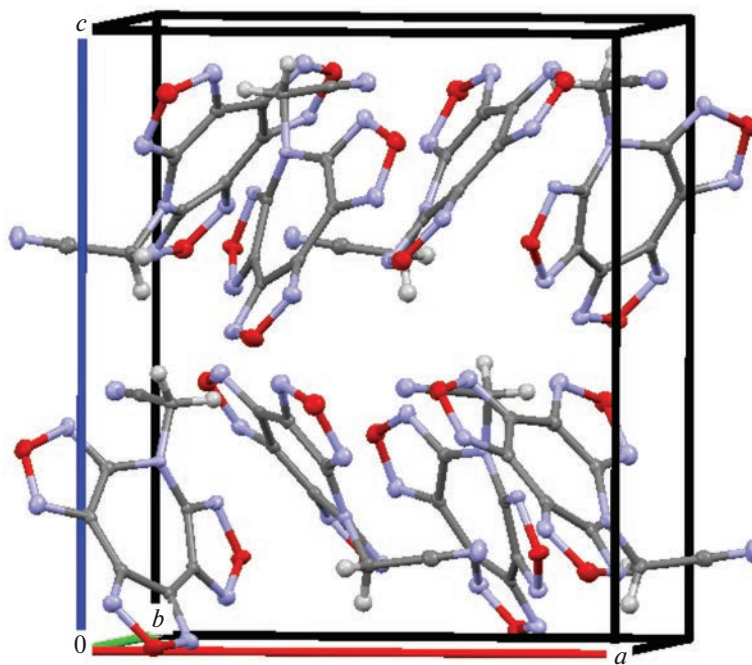


Рис. 4. Кристаллическая упаковка AzCH_2CN .

Расчетами определена элементарная ячейка и уточнены ее параметры при температуре 295 К (табл. 3). Никаких полиморфных превращений в температурном интервале 100–295 К не происходит. Исходя из величин объемов элементарных

ячеек при 100 и 295 К и значений плотности при 100 К, рассчитана плотность при 295 К (1.696 г/см^3). При увеличении температуры на 195 град, т.е. до 295 К, значение плотности уменьшилось на 0.060 г/см^3 .

Экспериментальные значения энтальпий сгорания и образования

По результатам шести экспериментов по сжиганию получены следующие значения энтальпий сгорания, ΔH_c° , и образования, ΔH_f° :

$$\text{Az(O)CH}_2\text{CN} - \Delta H_c^\circ = -4220.6 \pm 5.3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_f^\circ = (786.6 \pm 5.3) \text{ кДж/моль } ((2869 \pm 19) \text{ кДж/кг});$$

$$\text{AzCH}_2\text{CN} - \Delta H_c^\circ = -4222.1 \pm 5.1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_f^\circ = (788.1 \pm 5.1) \text{ кДж/моль } ((3053 \pm 20) \text{ кДж/кг}).$$

Относительная эффективность AzCH_2CN и $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$ как диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей

Специально было подтверждено, что в отличие от ряда других высокоэнтальпийных компонентов с низким содержанием кислорода [17–19] соединения AzCH_2CN и $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$ не показывают хороших энергетических показателей как компоненты смесового ракетного топлива, но они могут оказаться эффективными диспергаторами твердых топлив для газогенераторных двигателей. Предварительная оценка эффективности соединений AzCH_2CN и $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$ в качестве диспергаторов проведена методом, описанным выше. На основании найденных в настоящей работе значений энтальпии образования и плотности AzCH_2CN и $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$, рассчитано, что в смеси с каучуком марки СКИ-3 величины $Q_{v(1500)}^{\text{low}}$ (достигаются при содержании диспергатора 60–61% в смеси с каучуком) равны 33.7 и 33.1 МДж/л соответственно, тогда как для Az(O)NH_2 (который в настоящей работе мы рассматриваем как эталонный диспергатор) $Q_{v(1500)}^{\text{low}} = 33.1$ МДж/л, т.е. соединение $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$ по дальности полета должно быть эквивалентным Az(O)NH_2 , а AzCH_2CN должен выигрывать 2% у Az(O)NH_2 .

Поскольку по уровню достигаемой дальности полета AzCH_2CN и $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$ практически эквивалентны диспергаторам Az(O)NH_2 , AzAlI и Az(O)AlI [14], то основным критерием в выборе диспергаторов для их реального применения станет сравнение скоростей термораспада при повышенных температурах. Проведенные нами предварительные экспериментальные исследования позволяют рассчитывать на то, что, по крайней мере, AzCH_2CN окажется более термостойким, чем Az(O)NH_2 , Az(O)AlI и AzAlI .

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы новые энергоемкие соединения AzCH_2CN (7-цианометил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]азепин) и $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$ (7-цианометил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепин).

2. Рентгеноструктурным анализом установлено, что соединение $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, структура определена и уточнена в пространственной группе $P2_1/n$; AzCH_2CN – в орторомбической сингонии, структура уточнена в нецентросимметричной пространственной группе $Pca2_1$. Определены параметры кристаллической решетки обоих соединений при комнатной температуре, рассчитаны плотности веществ. При комнатной температуре плотности AzCH_2CN и $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$ равны 1.696 и 1.702 г/см³ соответственно.

3. Определены экспериментально величины стандартных энтальпий образования – для AzCH_2CN и $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$ они равны 788.1 ± 5.1 и (786.6 ± 5.3) кДж/моль соответственно.

4. Термодинамическим анализом установлено, что применение $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$ в качестве диспергатора твердых топлив для газогенераторных двигателей может обеспечить примерно ту же дальность полета, которую обеспечивает широко изучаемый сегодня как наиболее перспективный диспергатор Az(O)NH_2 (7-амино-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепин), а применение AzCH_2CN должно повысить дальность полета на ~2%.

Работа выполнена по темам госзадания № АААА-А19-119101690058-9, № АААА-А19-119120690042-9 и № АААА-А19-119092390076-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klapötke T.M. Chemistry of High-Energy Materials. 3rd ed. Berlin: De Gruyter, 2015.
2. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A. // Mendeleev Commun. 1995. V. 5. № 6. P. 227; <https://doi.org/10.1070/MC1995v005n06ABEH000539>
3. Klenov M.S., Guskov A.A., Anikin O.V. et al. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 38. P. 11472; <https://doi.org/10.1002/anie.201605611>
4. Sheremetev A.B., Kulagina V.O., Aleksandrova N.S. et al. // Propellants Explos. Pyrotech. 1998. V. 23. P. 142.
5. Chavez D.E. Topics in Heterocyclic Chemistry. / Eds. Larionov O.V. Berlin: Springer, 2017. V. 53. P. 1; https://doi.org/10.1007/7081_2017_5
6. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A. // Mendeleev Commun. 1996. V. 6. № 1. P. 20; <https://doi.org/10.1070/MC1996v006n01ABEH000560>

7. Wei H., Gao H., Shreeve J.M. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 51. P. 16943; <https://doi.org/10.1002/chem.201405122>
8. Chavez D.E., Parrish D.A., Mitchell L., Imler G.H. // Angew. Chem., Intern. Ed. 2017. V. 56. № 13. P. 3575; <https://doi.org/10.1002/anie.201612496>
9. Степанов А.И., Астрат'ев А.А., Дашко Д.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 5. С. 1019.
10. Astrat'ev A.A., Dashko D.V., Stepanov A.I. // Cent. Eur. J. Chem. 2012. V. 10. № 4. P. 1087; <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0020-7>
11. Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A. // Cent. Eur. J. Energetic Mater. 2012. V. 9. № 4. P. 329.
12. Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Санников В.С. и др. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 2. С. 29; <https://doi.org/10.15372/FGV20190203>
13. Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С. // Журн. прикл. химии 2019. Т. 92. № 3. С. 322; <https://doi.org/10.1134/S0044461819030071>
14. Лемперт Д.Б., Игнат'ева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2.
15. Sheldrick G.M. // Acta Crystallog. C. 2015. V. 71. Part 1. P. 3; <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
16. Leonov N.E., Semenov S.E., Klenov M.S. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 6. P. 789; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.006>
17. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
18. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010131>
19. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 34; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2201006X>

УДК 546.172:547.235:547.556.3:547.779:547.792:547.886

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ГИДРОКСИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НИТРОАМИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАЗОТИСТЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ КАК КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ

© 2023 г. И. Н. Зюзин^{1*}, И. Ю. Гудкова¹, Д. Б. Лемперт¹¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 06.05.2022;

после доработки 19.05.2022;

принята в печать 20.05.2022

Рассмотрены баллистические характеристики энергетических систем на основе гидроксиламмониевых солей нитроаминных производных некоторых полиазотистых конденсированных гетероциклов. Установлены количественные зависимости энергетических параметров таких систем от свойств изучаемого соединения (основного наполнителя), доли алюминия, наличия дополнительных окислителей в композиции и от типа связующего. Все рассмотренные соединения (I–V) превосходят классические энергетические компоненты в классе составов смесевых топлив без конденсированных продуктов сгорания. Наиболее эффективным компонентом оказалась дигидроксиламмониевая соль (E)-1,2-бис-(3-нитроамино-[1,2,4]триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин-6-ил)дiazена (V), которая существенно превосходит по величине эффективного импульса на третьей ступени ($I_{ef}(3) = 279.7$ с) многие из известных компонентов. Однако при использовании в расчетах более реалистичного значения энтальпии образования V (по нашей оценке) этот показатель для состава на основе соединения V снизился до 266.8 с, а на первое место вышла дигидроксиламмониевая соль 1,4-бис(нитроамино)-3,6-динитропиразоло[4,3-c]пиразола (I) с $I_{ef}(3) = 267.8$ с.

Ключевые слова: конденсированные гетероциклы, тетразин, триазол, пиразол, нитроаминные производные, гидроксиламмоний, соли, (E)-1,2-бис-(3-нитроамино-[1,2,4]триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин-6-ил)дiazен, термодинамические расчеты, смесевые топлива.

DOI: 10.31857/S0207401X23050151, EDN: PDNQXT

ВВЕДЕНИЕ

В процессе поиска потенциальных компонентов смесевых топлив (СТ) в ряду энергоемких гетероциклических соединений [1–7] мы обнаружили, что конденсированные гетероциклы зачастую более эффективны не только по сравнению с моногетероциклами, но и с бигетероциклами [3, 6]. Есть много других эффективных приемов повышения энергетики гетероциклов путем их функционализации. В частности, введение в гетероцикл нитроаминной или нитроиминной групп [1], использование энергоемких солей гетероциклических кислот и прежде всего — гидроксиламмониевых солей [1, 5], использование мостика для соединения двух и более гетероциклов в одну молекулу [1, 4, 5, 7]. Недавно вышел содержательный обзор по энергетическим материалам на основе конденсированных гетероциклов (за 2012–2019 гг.) как взрывчатых веществ (ВВ) [8]. Почти 200 соединений из этого обзора были проанализированы

и самым мощным ВВ оказалось соединение **26-2** (см. табл. 9 обзора [8]) — в настоящей работе — соединение **V**. В конструировании молекулы этого соединения использовались практически все вышеперечисленные приемы повышения энергетики, а расчетная скорость детонации составила впечатляющую величину 10233 м/с. Цель настоящей работы — изучение возможности применения гидроксиламмониевых солей нитроаминных производных некоторых конденсированных гетероциклов для создания высокоимпульсных СТ и термодинамическое обоснование данной задачи.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

1. Выбор объектов изучения

Выбор объектов изучения был проведен на базе обзора [8]. Одним из основных критериев отбо-

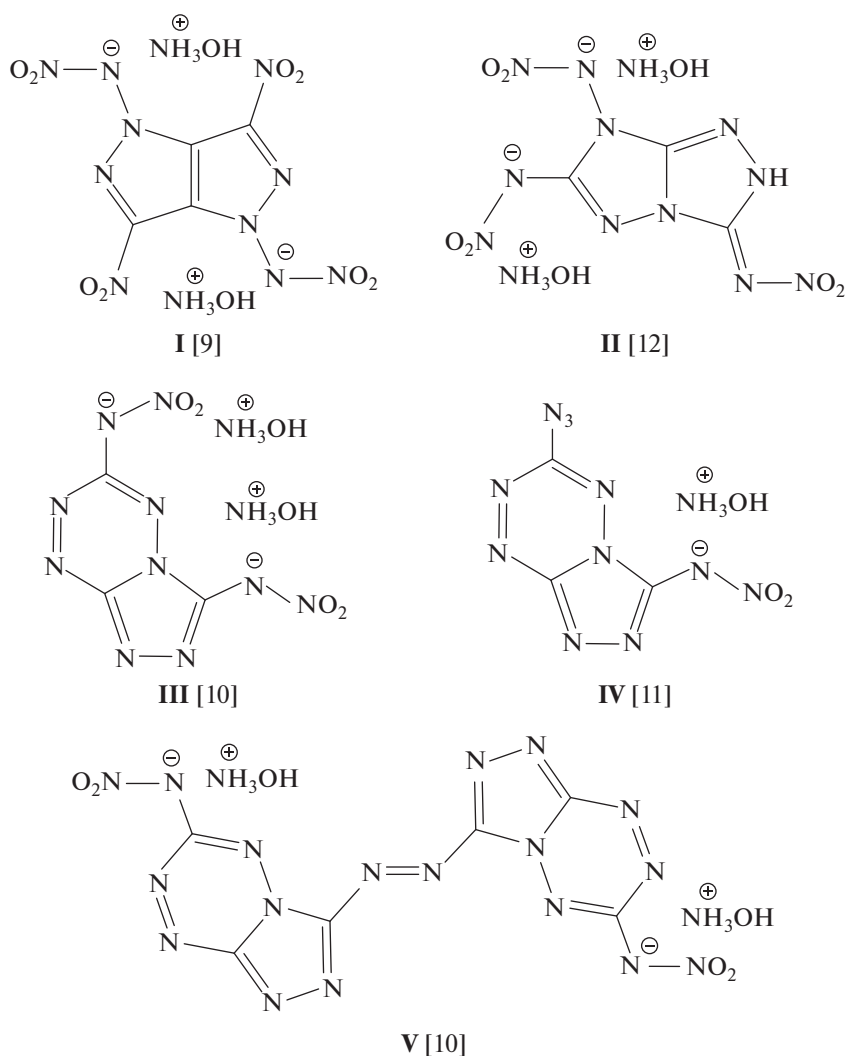


Рис. 1. Структурные формулы соединений **I–V**: **I** – дигидроксиламмониевая соль 1,4-бис(нитроамино)-3,6-динитро-пиразоло[4,3-с]пиразола; **II** – дигидроксиламмониевая соль 6,7-бис(нитроамино)-(Е)-3-нитроимино-2,7-дигидро-3Н-[1,2,4]триазоло[4,3-б] [1,2,4]триазола; **III** – дигидроксиламмониевая соль 3,6-бис(нитроамино)-[1,2,4]триазоло[4,3-б] [1,2,4,5]тетразина; **IV** – гидроксиламмониевая соль 6-азидо-3-нитроамино- [1,2,4]триазоло[4,3-б] [1,2,4,5]тетразина; **V** – дигидроксиламмониевая соль (Е)-1,2-бис-(3-нитроамино-[1,2,4]триазоло[4,3-б] [1,2,4,5]тетразин-6-ил)диазена.

ра служила расчетная скорость детонации, поскольку в предыдущих работах [1–7] наблюдалась неплохая корреляция этого параметра с эффективностью соединения как основного компонента СТ. К соединениям **I** [9] и **III–V** [10, 11] из обзора [8] добавлено соединение **II** из работы [12], опубликованной после выхода обзора [8]. Структурные формулы соединений **I–V** представлены на рис. 1, в подписи к рис. 1 – их названия, а в табл. 1 приведены свойства этих соединений.

2. Методика расчетов

Методика расчетов подробно описана в работах [1–7]. Соединения **I–V** использовали как ос-

новной компонент модельных смесевых топлив. В дополнение к основному компоненту брали одно из двух типовых связующих или их смесь: активное связующее (АС, $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$; стандартная энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = -757$ кДж/кг; плотность $\rho = 1.49$ г/см³) и обычное углеводородное связующее (УС, $C_{72.15}H_{119.21}O_{0.68}$; $\Delta H_f^\circ = -393$ кДж/кг; $\rho = 0.92$ г/см³ [13]). Кроме композиций “компонент + связующее” рассмотрены более сложные трехкомпонентные составы с добавкой алюминия как энергетического компонента или дополнительного окислителя перхлората аммония (ПХА, NH_4ClO_4 ; $\Delta H_f^\circ = -2495$ кДж/кг; $\rho = 1.95$ г/см³;

Таблица 1. Физико-химические свойства соединений I–V

Соединение	Брутто-формула	$\Delta H_f^{\circ a}$		ρ^b , г/см ³	Н ^b , %	N ^b , %	α^g	$\Omega_{CO_2}^d$	Ω_{CO}^d	D^e , м/с	IS ^ж , Дж	FS ^з , Н	$T_{dec}^и$, °C	Ссылки
		кДж/моль	кДж/кг											
I	C ₄ H ₈ N ₁₂ O ₁₀	531.2	1380	1.88	2.10	43.8	0.83	–8.33	8.33	9495	7	120	170	[9]
II	C ₃ H ₉ N ₁₃ O ₈	507.6	1430	1.89	2.55	51.3	0.76	–11.3	2.3	9518	5	108	151	[12]
III	C ₃ H ₈ N ₁₂ O ₆	638.9	2070	1.92	2.62	54.5	0.60	–20.77	–5.19	9712	25	>360	154	[10]
IV	C ₃ H ₄ N ₁₂ O ₃	1106.3	4320	1.79	1.57	65.6	0.38	–31.24	–12.50	9289	2	>100	156	[11]
V	C ₆ H ₈ N ₂₀ O ₆	2099.3 [10] 1760.5 ^к	4600 [10] 3860 ^к	1.99	1.77	61.4	0.38	–35.07	–14.03	10 233	14	>10	185	[10]

^a Стандартная энтальпия образования (расчетная).

^b Плотность (экспериментальная).

^в Процентное содержание водорода или азота в соединении.

^г Коэффициент обеспечения молекулы кислородом (для соединения C_xH_yN_zO_w $\alpha = 2w/(4x + y)$).

^д Ω_{CO_2} или Ω_{CO} – кислородный баланс с окислением углерода до CO₂ или CO (для соединения C_xH_yN_zO_w $\Omega_{CO_2} = 800(2w - 4x - y)/M$, $\Omega_{CO} = 800(2w - 2x - y)/M$, где M – молекулярная масса).

^е Скорость детонации (расчетная).

^ж Чувствительность к удару (экспериментальная).

^з Чувствительность к трению (экспериментальная).

^и Температура разложения.

^к Расчет по аддитивному методу на основе расчетного значения ΔH_f° соединения IV [11] (см. ниже).

$\alpha = 2.25$ [14]) или аммониевой соли динитразовой кислоты (АДНА, NH₄N₃O₄; $\Delta H_f^{\circ} = -1129$ кДж/кг; $\rho = 1.82$ г/см³; $\alpha = 2.0$ [14]). В качестве эталонных составов для сравнения были выбраны бинарные композиции на основе октогена (НМХ, $\Delta H_f^{\circ} = 255$ кДж/кг; $\rho = 1.9$ г/см³; $\alpha = 0.67$ [15]) – одного из самых эффективных наполнителей среди доступных соединений. Здесь следует отметить, что раньше мы использовали в расчетах более высокую величину $\Delta H_f^{\circ} = 295$ кДж/кг [14].

Расчеты величин удельного импульса I_{sp} и температуры в камере сгорания T_c (при давлении в камере и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа, соответственно) проводили с помощью программы расчета высокотемпературных химических равновесий ТЕРРА [16]. В данном исследовании мы анализировали величины эффективного импульса только на третьей ступени. Дело в том, что на нижних ступенях, где масса топлива в 4–10 раз выше, чем на третьей ступени, чрезвычайно важны стоимость компонентов и их чувствительность к механическим воздействиям. Поэтому использование соединений I–V на нижних ступенях практически нереально. Баллистическую эффективность композиций с разными плотностями сравнивали по величине так называемого эф-

фективного импульса $I_{ef}(3)$ на третьей ступени, величины которого рассчитывали по формуле $I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(\rho - 1.7)$, где ρ – плотность состава СТ в г/см³ [17]. Для корректного сравнения все рассматриваемые в настоящей работе составы специально подогнаны под примерно одинаковую объемную долю связующего (18.0 ± 0.05 об.%).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Рецептуры без конденсированных продуктов сгорания: “исследуемое соединение + АС или УС”

Соединения I–V расположены в порядке возрастания их энтальпий образования – от 1380 до 4600 кДж/кг (табл. 1), но примерно в том же порядке снижается коэффициент обеспечения кислородом α – от 0.83 до 0.38. Все пять соединений лучше всего проявляют себя в сочетании с активным связующим (табл. 2) именно потому, что величины α основного наполнителя заметно ниже единицы.

У соединения I довольно высокие показатели $\Delta H_f^{\circ} = 1380$ кДж/кг и $\rho = 1.88$ г/см³. Благодаря этому бинарная композиция “85.15% I + 14.85% АС” имеет довольно высокое значение эффективного импульса $I_{ef}(3) = 267.8$ с и превосходит классический состав “НМХ + АС” на 14.2 с (табл. 2). Среди компонентов I–V соединение I имеет самую высокую

Таблица 2. Состав и энергетические характеристики бинарных композиций СТ на основе соединений I–V или НМХ с АС и на основе соединений I, V или АДНА с УС при объемном содержании связующего около 18%

Соединение	Доля соединения в СТ, %	Связующее		ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с
		тип	мас. %				
I	85.15	АС	14.85	1.810	3478	265.1	267.8
II	85.25	АС	14.75	1.818	3355	261.1	264.1
III	85.45	АС	14.55	1.843	3310	260.6	264.2
IV	85.55	АС	15.45	1.736	3507	266.2	267.1
V	85.9	АС	14.1	1.900	3617	274.7	279.7
V*					3385	261.8	266.8
НМХ	85.3	АС	14.7	1.826	3166	250.4	253.6
I	90.3	УС	9.7	1.707	3065	253.3	253.5
V	90.8	УС	9.2	1.798	3057	260.2	262.7
АДНА	90.0	УС	10	1.658	3119	250.9	249.8

* При расчете использовалась величина $\Delta H_f^\circ(V) = 3860$ кДж/кг, вычисленная по аддитивному методу на основе ΔH_f° соединения IV [11].

величину $\alpha = 0.83$. Поэтому соединение I мы проверили в паре не только с АС, но и с УС. Однако бинарный состав “90.3% I + 9.7% УС” по величине $I_{ef}(3)$ значительно уступает составу с АС (на 14.3 с) и находится на уровне состава “НМХ + АС” (уступает 0.1 с).

Ранее было показано, что в составах на основе некоторых высокоэнтальпийных окислителей с показателем $\alpha \approx 1$ использование смешанного связующего “УС + АС” может давать синергический эффект [4, 18]. Однако ни с одним из рассмотренных соединений I–V такой синергизм не обнаружен.

Соединение II по показателям ($\Delta H_f^\circ = 1430$ кДж/кг, $\rho = 1.89$ г/см³) похоже на соединение I, но уступает ему по величине α (0.76 против 0.83). Скорее всего, именно из-за более низкого коэффициента α бинарная композиция “85.25% II + 14.75% АС” по эффективному импульсу на третьей ступени ($I_{ef}(3) = 264.1$ с) уступает 3.7 с оптимизированному составу “I + АС” (табл. 2).

Соединение III существенно превосходит по энтальпии образования и плотности соединения I и II ($\Delta H_f^\circ = 2070$ кДж/кг, $\rho = 1.92$ г/см³), но коэффициент $\alpha = 0.6$ у него еще ниже. Оптимизированный состав “85.45% III + 14.55% АС” по вели-

чине $I_{ef}(3) = 264.2$ с находится на уровне состава “II + АС” и уступает составу “I + АС” 3.6 с (табл. 2).

Азидная группа в молекуле резко повышает расчетную величину ΔH_f° соединения IV до 4320 кДж/кг (табл. 1). Это позволяет ожидать хороших результатов от соединения IV как потенциального компонента СТ, несмотря на невысокие значения $\alpha = 0.38$ и $\rho = 1.79$ г/см³. Действительно, оптимизированная бинарная композиция “85.55% IV + 15.45% АС” по величине эффективного импульса на третьей ступени ($I_{ef}(3) = 267.1$ с) превосходит эталонный состав “НМХ + АС” на 13.5 с и слегка уступает (0.6 с) оптимизированному составу “I + АС” (табл. 2). Это хороший энергетический показатель.

У соединения V очень высокие показатели как энтальпии образования ($\Delta H_f^\circ = 4600$ кДж/кг), так и плотности ($\rho = 1.99$ г/см³). Несмотря на невысокий коэффициент $\alpha = 0.38$, бинарный состав “85.9% V + 14.1% АС” имеет очень высокое значение $I_{ef}(3) = 279.7$ с. Состав “V + АС” по величине эффективного импульса на третьей ступени превосходит “НМХ + АС” на 26.1 с, а состав “I + АС” — на 11.9 с (табл. 2). Более того, соединение V показало достаточно хороший результат даже с углеводородным связующим: $I_{ef}(3) = 262.7$ с. Главная

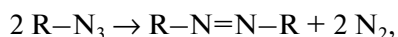
Таблица 3. Состав и энергетические характеристики оптимизированных композиций СТ “исследуемое соединение + AC + Al” при объемном содержании AC около 18%

Соединение	Доля соединения в СТ, %	AC, мас. %	Al, %	ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с	$I_{ef}^*(3)$, с	$I_{ef}(3)$, с (составы без Al)
I	81.1	9.4(УС)	9.5	1.758	3330	264.2	265.7	260.2	267.8(AC) 253.5(УС)
II	80.0	14.5	5.5	1.849	3538	264.8	268.6	265.4	264.1
III	77.3	14.2	8.5	1.889	3578	267.6	272.4	267.4	264.2
IV	82.15	15.35	2.5	1.751	3471	268.4	269.7	268.2	267.1
V	84.95	14.05	1	1.905	3587	275.2	280.4	279.8	279.7(AC) 262.7(УС)
HMX	75.75	14.25	10	1.882	3520	259.6	264.2	258.5	253.6

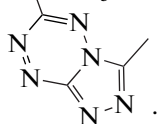
причина тому — исключительно высокая ΔH_f° соединения V.

Обобщая вышесказанное, можно отметить, что все бинарные композиции на основе соединений I–IV с AC превосходят эталонный состав с HMX по показателю $I_{ef}(3)$ на 14.2, 10.5, 10.6 и 13.5 с соответственно, а состав “V + AC” — на 26.1 с (табл. 2). Значения температуры в камере сгорания T_c остаются в допустимых пределах (не выше 3800 К) для всех рассмотренных композиций (табл. 2).

Аномально высокие показатели составов на базе соединения V вызвали у нас сомнение в корректности значения $\Delta H_f^\circ = 4600$ кДж/кг, вычисленного авторами статьи [10]. Это значение, по нашему мнению завышено и требует проверки. Сомнения в корректности столь высокой величины ΔH_f° соединения V вызывает и относительно низкая чувствительность к удару ($IS = 14$ Дж), хотя для потенциального компонента СТ это очень хорошо. Завышенная энтальпия образования соединения V ($\Delta H_f^\circ = 2099.3$ кДж/моль [10]) особенно наглядно проявляется при сравнении с соединением IV ($\Delta H_f^\circ = 1106.3$ кДж/моль [11]) в случае использования следующей изодесмической реакции:



где $R- = O_2N-N^{\ominus} \begin{array}{c} \oplus \\ \text{NH}_3\text{OH} \end{array}$



Энтальпия этой реакции $\Delta H_r = \Delta H_f^\circ(V) - 2\Delta H_f^\circ(IV) = -113.3$ кДж/моль, что существенно ниже энтальпии аналогичных изодесмических реакций с другими R, которые можно оценить по аддитивному методу с использованием аддитивных вкладов для жидкой фазы ($X(-N=N-) = 50.97$ ккал/моль, $X(-N_3) = 79.51$ ккал/моль [19]):

$$\Delta H_r = X(-N=N-) - 2 X(-N_3) =$$

$$= -108.05 \text{ ккал/моль} = -452.1 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, при расчете по аддитивному методу энтальпия образования соединения V составила $\Delta H_f^\circ(V) = 2 \Delta H_f^\circ(IV) + \Delta H_r = 1760.5$ кДж/моль = 3860 кДж/кг, что на 338.8 кДж/моль (743 кДж/кг) ниже по сравнению с величиной ΔH_f° , заявленной в работе [10]. Эта сугубо оценочная величина $\Delta H_f^\circ(V)$ получена с использованием ряда довольно грубых допущений, но на наш взгляд она более реалистична.

Значения $I_{sp} = 261.8$ с и $I_{ef}(3) = 266.8$ с для состава “V + AC” вычислены с использованием нового значения $\Delta H_f^\circ(V) = 3860$ кДж/кг. Оба показателя I_{sp} и $I_{ef}(3)$ снизились на 12.9 с и стали более правдоподобными. Новое значение энтальпии образования соединения V по сравнению с соединением IV оказалось существенно ниже (3860 против 4320 кДж/кг) и это снижение не компенсируется в полной мере более высоким содержанием водорода (1.77% против 1.57%) и меньшим содержанием активного связующего в оптимизированном составе (14.1% против 15.45%). Теперь соединение V по показателю I_{sp} уступает (3.4 с) соединению IV. Однако из-за гораздо более высокой плотности (1.99 против 1.79 г/см³) отставание соединения V от соединения IV по величине эффективного импульса $I_{ef}(3)$ почти не заметно (0.3 с),

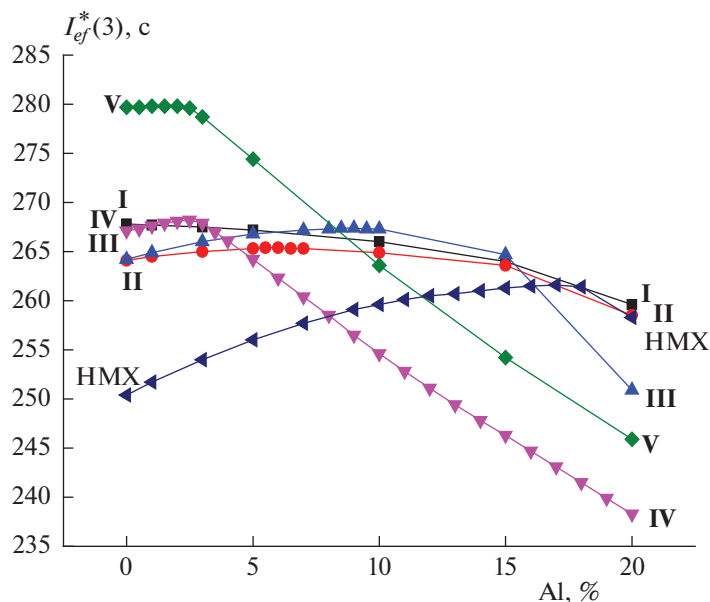


Рис. 2. Зависимость величины эффективного импульса $I_{ef}^*(3)$ от количества Al в композициях на основе соединений I–V или HMX с АС при объемном содержании связующего 18%.

а с учетом гораздо меньшей чувствительности к удару (14 против 2 Дж) соединение V представляется более перспективным компонентом СТ. Спорные моменты в значениях энтальпии образования мы планируем прояснить в дальнейших исследованиях.

2. Рецептуры: “основной наполнитель + активное связующее” с добавками

2.1. Композиции СТ: “исследуемое соединение + АС + Al” и “исследуемое соединение + УС + Al”

Добавление алюминия за счет основного наполнителя в композиции “исследуемое соединение + АС” и “исследуемое соединение + УС” может повысить значения удельного импульса даже с учетом двухфазных потерь $I_{ef}^*(3)$. Ранее в работе [20] было показано, что энергетическая эффективность введения Al в композицию СТ по мере роста величины ее интегральной энтальпии ΔH_f° становится все менее заметной и при определенном уровне ΔH_f° сводится к нулю. Результаты расчетов представлены в табл. 3 и на рис. 2.

Добавление Al в бинарные композиции “I + АС” и “II + АС” за счет основного наполнителя только ухудшает энергетику состава. В отличие от состава с АС добавка 9.5% Al в состав “соединение I + УС” позволяет поднять величину $I_{ef}^*(3)$ на 6.7 с. Это лучше, чем у оптимизированного состава

“75.75% HMX + 14.25% АС + 10% Al”, но все равно хуже на 7.6 с, чем у состава “I + АС”. В последнем столбце табл. 2 для удобства сравнения приведены данные по $I_{ef}(3)$ для бинарных составов без Al.

При добавлении Al в состав “III + АС” энергетика повышается существенно. У состава “77.3% III + 14.2% АС + 8.5% Al” $I_{ef}^*(3) = 267.4$ с. Это на 3.2 с лучше, чем у состава “III + АС” без Al и на 13.8 с лучше, чем у “HMX + АС + Al”.

Эффект от добавки 2.5% Al в состав “IV + АС” тоже есть, но он невелик (1.1 с). Для состава “V + АС” добавка 1% Al практически не заметна (выигрыш $I_{ef}^*(3) = 0.1$ с).

2.2. Композиции СТ: “исследуемое соединение + дополнительный окислитель ПХА или АДНА + АС”

Замена части основных наполнителей I–V дополнительными окислителями ПХА или АДНА положительного эффекта практически не дает (рис. 3 и 4). Соединения I–III не нуждаются в дополнительных окислителях, поскольку показатель α у них не меньше 0.6 (0.83, 0.76 и 0.6 соответственно) при относительно высоких значениях ΔH_f° (1380, 1430 и 2070 кДж/кг). У соединений IV и V одинаковые и невысокие коэффициенты $\alpha = 0.38$. Однако из-за очень высоких значений ΔH_f° (4320 и 4600 кДж/кг соответственно) соеди-

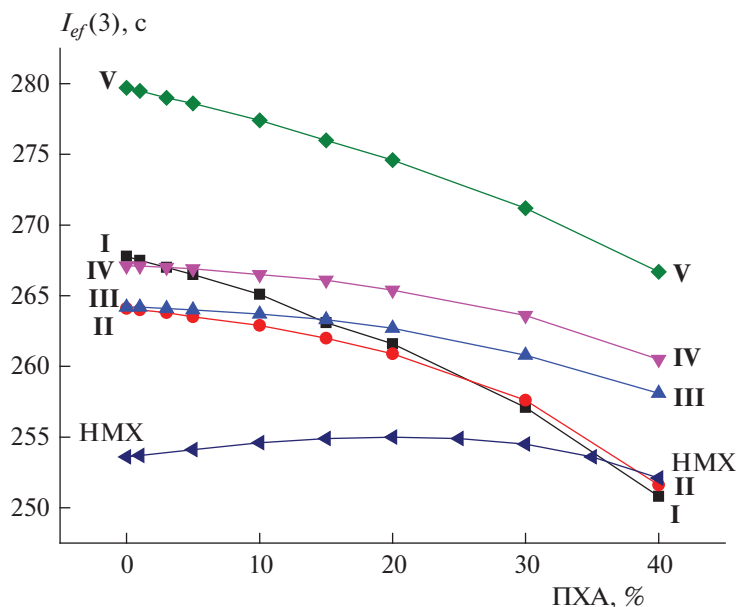


Рис. 3. Зависимость величины эффективного импульса $I_{ef}(3)$ состава “соединение I–V или HMX + ПХА” от количества ПХА в смешанном наполнителе при объемном содержании активного связующего около 18%.

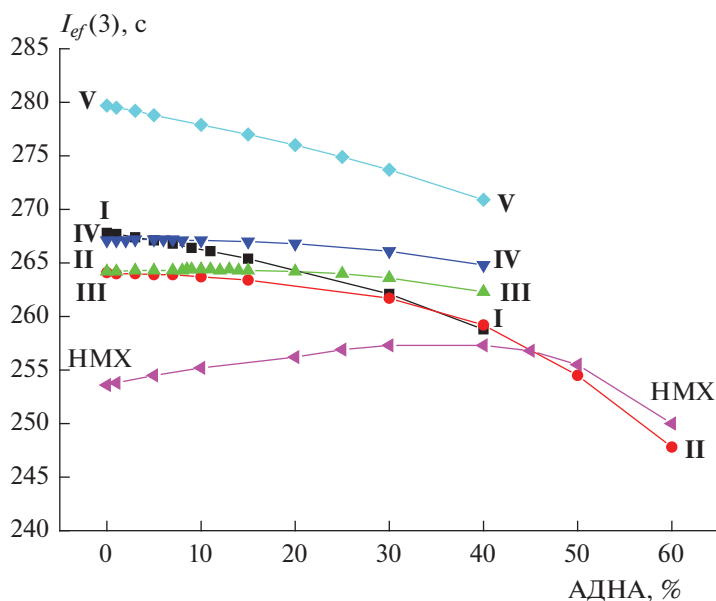


Рис. 4. Зависимость величины эффективного импульса $I_{ef}^*(3)$ состава “соединение I–V или HMX + АДНА + АС” от количества АДНА в смешанном наполнителе при объемном содержании активного связующего около 18%.

нения IV и V тоже не нуждаются в дополнительных окислителях. Из рис. 3 видно, как с ростом содержания ПХА в композиции уменьшается ее энергетический потенциал. Здесь следует отметить, что топлива с ПХА загрязняют атмосферу. На это необходимо обращать особое внимание, так как уменьшение вредного воздействия продуктов сгорания СТ является одной из современных приоритетных задач.

В композициях с дополнительным окислителем АДНА только у соединений III и IV наблюдается синергизм при замене части основного наполнителя окислителем АДНА, да и рост $I_{ef}(3)$ по сравнению с бинарными составами еле заметен (рис. 4). Составы “76.9% III + 14.6% АС + 8.5% АДНА”, “81.55% III + 15.45% АС + 3% АДНА” по величине $I_{ef}(3)$ превышают соответствующие бинарные составы только на 0.2 и 0.1 с.

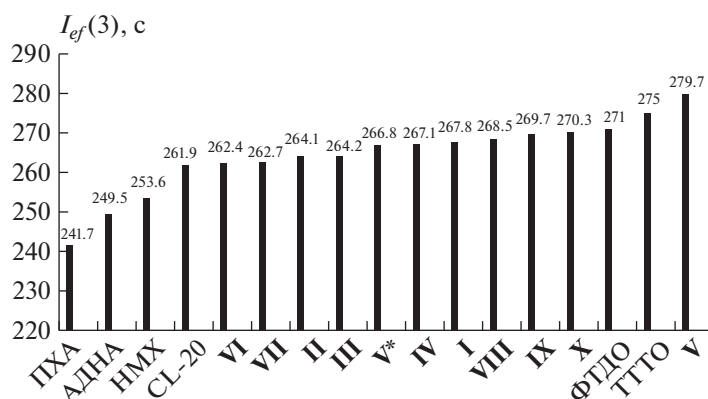
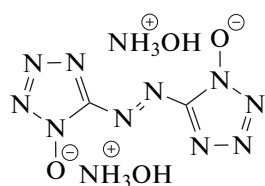


Рис. 5. Максимальные величины $I_{ef}(3)$ композиций без конденсированных продуктов сгорания состава “энергоемкий наполнитель + связующее” при условии, что доля связующего около 18 об.%, а T_c не выше 3800 К.

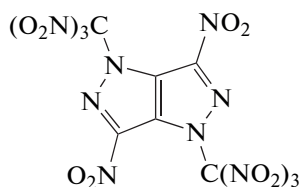
3. Сравнение соединений I–V с известными окислителями в композициях без конденсированных продуктов сгорания

На гистограмме (рис. 5) показатели $I_{ef}(3)$ составов без металла на основе соединений I–V

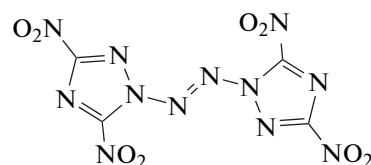
сравниваются с показателями составов на основе известных окислителей. Там же представлены показатели аналогичных составов без металла на основе лучших соединений из наших предыдущих работ [3–7] (VI–X).



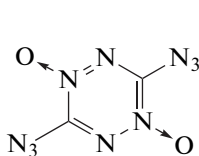
VI [5]



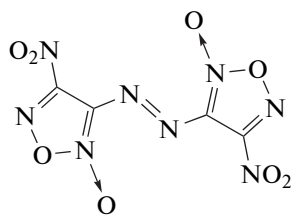
VII [6]



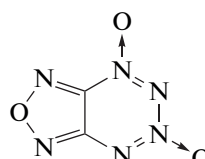
VIII [7]



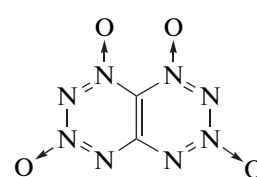
IX [3]



X [4]



ФТДО



ТТТО

Гистограмма (рис. 5) наглядно демонстрирует превосходство соединения V в составах без конденсированных продуктов сгорания над всеми известными энергоемкими наполнителями, т.е. над соединениями, реально синтезированными и описанными в литературе до 2022 г. Однако при использовании в расчетах более реалистичного значения $\Delta H_f^\circ(V) = 3860$ кДж/кг (наша оценка, см. выше) соединение V оказалось в середине гистограммы (обозначено как V*, рис. 5). Соединение V* уступает не только наполнителям IV, IX, X,

ФТДО и ТТТО, имеющим очень высокую чувствительностью к удару ($IS < 2$ Дж), но и соединениям I ($IS = 7$ Дж, табл. 1) и VIII ($IS = 10$ Дж [7, 21]). В случае соединения V столь радикальное различие в положении компонента в ряду других энергоемких наполнителей связано с большим расхождением между двумя расчетными величинами ΔH_f° (339 кДж/моль или 740 кДж/кг). С другой стороны, экспериментальная энтальпия образования может отличаться еще сильнее. Нам известен единственный пример гидросиламмоние-

вых солей энергоемких органических кислот с экспериментально определенной ΔH_f° – дигидроксиламмониевая соль 5,5'-бистетразол-1,1'-ди-ола (ТКХ-50), $\Delta H_f^\circ = (194.1 \pm 0.9)$ кДж/моль [22]. Это на 252.5 кДж/моль (1070 кДж/кг) меньше расчетной величины (446.6 кДж/моль [23]), которая использовалась нами в работе [5]. Столь большое отличие экспериментального значения энтальпии образования от расчетного изменило оценку полезности использования ТКХ-50 в качестве перспективного взрывчатого вещества [24, 25]. Это касается и соединений I–IV, хотя, возможно, в меньшей степени.

Итак, по результатам расчетов наиболее эффективными компонентами смесевых топлив оказались соединения I и V. Однако для более корректной оценки перспективы их использования необходимо экспериментальное определение энтальпии образования этих гидроксиламмониевых солей.

Еще раз отметим, что гидроксиламин, в отличие от аммиака, проявляет высокую химическую активность и как окислитель, и как восстановитель, и как сильный нуклеофил. Поэтому в смеси топлив весьма вероятны проблемы совместимости гидроксиламмониевых солей с другими компонентами СТ, прежде всего, с активным связующим [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все пять гидроксиламмониевых солей нитроаминных производных конденсированных гетероциклов (I–V) проявили себя эффективными компонентами для создания смесевых энергетических композиций. Наилучшие показатели продемонстрировала дигидроксиламмониевая соль (E)-1,2-бис-(3-нитроамино-[1,2,4]триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин-6-ил)диазена (V), которая в составе с активным связующим существенно превосходит по величине $I_{ef}(3)$ (279.7 с) практически все компоненты, известные на настоящий момент. Однако при использовании в расчетах более реалистичного значения $\Delta H_f^\circ(V^*) = 3860$ кДж/кг (по нашей оценке) соединение V с показателем $I_{ef}(3) = 266.8$ с, хотя и лучше соединений II (264.1 с) и III (264.2 с), но уступает соединениям I (267.8 с) и IV (267.1 с). В категории смесевых топлив без конденсированных продуктов сгорания соединения I–V превосходят все наиболее известные наполнители и большую часть перспективных. Использование рассмотренных соединений в качестве энергетических компонентов без добавок метал-

ла и дополнительных окислителей обеспечит значительные экологические преимущества.

Работа выполнена по теме госзадания № АААА-А19-119101690058-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
2. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149>
3. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 24; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2107013X>
4. Зюзин И.Н., Волохов В.М., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 18; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090107>
5. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 34; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2201006X>
6. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 45; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2209014X>
7. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 36; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22120129>
8. Gao H., Zhang Q., Shreeve J.M. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 8. P. 4193; <https://doi.org/10.1039/C9TA12704F>
9. Yin P., Zhang J., Mitchell L.A., Parrish D.A., Shreeve J.M. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 41. P. 12895; <https://doi.org/10.1002/anie.201606894>
10. Liu Y., Zhao G., Tang Y., Zhang J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. № 44. P. 7875; <https://doi.org/10.1039/c9ta01717h>
11. Bian C., Feng W., Lei Q. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 368; <https://doi.org/10.1039/c9dt03829a>
12. Hu L., Yin P., Zhao G. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 15001; <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09519>
13. Lempert D.B. // Chin. J. Explos. Propellants. 2015. V. 38. № 4. P. 1; <https://doi.org/10.14077/j.issn.1007-7812.2015.04.001>
14. Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 10. С. 93.
15. Meyer R., Kohler J., Homburg A. Explosives. 7th ed. Weinheim (Germany): Wiley, 2016.
16. Трусов Б.Г. // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. СПб: НИИ химии СПбГУ, 2002.
17. Павловец Г.Я., Цуцуран В.И. Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. М.: Изд-во Министерства обороны, 2009.
18. Дорофеенко Е.М., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 48; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030043>

19. Кизин А.Н., Дворкин П.Л., Рыжова Г.Л., Лебедев Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 372.
20. Lempert D.B., Nechiporenko G.N., Manelis G.B. // Cent. Eur. J. Energetic. Mater. 2006. V. 3. № 4. P. 73.
21. Li Y., Wang B., Chang P. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 25. P. 13755; <https://doi.org/10.1039/C8RA02491J>
22. Konkova T.S., Matyushin Yu.N., Miroshnichenko E.A., Asachenko A.F., Dzhevakov P.B. Proc. 47th Intern. Annu. Conf. Fraunhofer ICT (Karlsruhe, Germany). 2016. P. 90.
23. Fischer D., Klapotke T.M., Piercey D.G., Stierstorfer J. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 14. P. 4602; <https://doi.org/10.1002/chem.201203493>
24. Sinditskii V.P., Serushkin V.V., Kolesov V.I. // Propellants Explos. Pyrotech. 2021. V. 46. № 10. P. 1504; <https://doi.org/10.1002/prep.202100173>
25. Иноземцев Я.О., Иноземцев А.В., Махов М.Н., Воробьев А.Б., Матюшин Ю.Н. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 39; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21120074>
26. Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Долганова Г.П. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 7. С. 87.

МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ БИОПОЛИМЕРОВ КЛЕТКИ *Escherichia coli* С 4-ГЕКСИЛРЕЗОРЦИНОМ

© 2023 г. Э. В. Терешкин^{1*}, К. Б. Терешкина¹, Н. Г. Лойко^{1, 2}, А. А. Генералова¹,
В. В. Коваленко¹, Ю. Ф. Крупянский¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр “Фундаментальные основы биотехнологии” Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: ramm@mail.ru

Поступила в редакцию 18.10.2022;

после доработки 13.11.2022;

принята в печать 21.11.2022

Методом молекулярного моделирования проводится исследование взаимодействия ауторегуляторного фактора бактерий, химического аналога индукторов анабиоза 4-гексилрезорцина (4ГР), с наружной и внутренней мембранами, белком порином, пептидогликаном, ДНК и стабилизирующим ДНК белком Dps бактерии *Escherichia coli*. Методами молекулярной динамики в полноатомном приближении исследованы концентрационная зависимость и молекулярные механизмы взаимодействия 4ГР с полимерами клетки. Получены пространственные и энергетические характеристики комплексов 4ГР с различными клеточными компонентами. С помощью анализа главных компонент определены характеристики ДНК и белка Dps, связывающего ДНК, в условиях различного содержания 4ГР. Полученные результаты, согласующиеся с экспериментальными данными, позволяют глубже понять процессы, происходящие при защите бактериальной клетки на уровне оболочки и сохранения ДНК нуклеоидными белками.

Ключевые слова: молекулярная динамика, 4-гексилрезорцин, линейная энергия взаимодействия, комплексы Dps–ДНК, моделирование бислойных мембран, бактерия *Escherichia coli*.

DOI: 10.31857/S0207401X23050138, **EDN:** PCHZRI

1. ВВЕДЕНИЕ

Микроорганизмы постоянно подвергаются воздействию быстроменяющихся и часто крайне неблагоприятных условий окружающей среды. Стрессовыми факторами могут выступать как изменения pH, осмотического давления, температуры, так и воздействие антибиотиков или доступность питательных веществ, связанные, например, с защитными механизмами инфицированного организма, столкновениями с экстремальными средами обитания или сезонными погодными изменениями. Воздействие меняющихся условий окружающей среды определяет особенности жизненного цикла микроорганизмов, а именно необходимость постоянного “переключения” между ростом, выживанием и гибелью. У бактерий для выживания в неблагоприятных условиях существует целый ряд “стратегий выживания” [1, 2], направленных на увеличение выживаемости клеток при том или ином виде стрессового воздействия и обеспечивающих, в первую очередь, сохранность генетической информации [3, 4].

Решающее значение для выживания бактерий играет клеточная оболочка. Оболочка грамотрицательных бактерий состоит из жидкой цитоплазматической мембраны, тонкого слоя клеточной стенки и жесткой наружной мембраны [5]. Слой между внутренней и внешней мембранами (периплазма) содержит, помимо пептидогликановой клеточной стенки, различные белковые структуры. Внешний слой жесткой внешней мембраны состоит из липополисахаридов, несущих отрицательный заряд и являющихся эндотоксичными для заражаемых организмов [6]. Она сохраняет форму клетки [7], обеспечивает структурную жесткость и защиту от осмотического давления, а также образует барьер между бактерией и окружающей средой [8–10].

Генетический материал бактерий — геном, целостности которого постоянно угрожают различные эндогенные и экзогенные стрессовые воздействия, компактно свернут и организован функционально в виде нуклеоида. Последний не ограничен мембраной в отличие от его эукариотического эквивалента — ядра. По аналогии с эу-

кариотическим хроматином бактериальный хроматин также организован на разных масштабах длины с помощью различных механизмов биологической или физико-химической природы. Экзогенные воздействия, повреждающие ДНК, могут иметь как химическую, так и физическую природу [2]. К ним относятся температурные условия, pH среды, ультрафиолетовое и ионизирующее излучение [11], антибиотики [12] и неантибиотические [13] препараты, различные окислители и др. Эндогенные воздействия имеют место при образовании различных повреждающих веществ или возникновении нарушений в ходе процессов клеточного метаболизма внутри самой клетки. Например, при образовании активных форм кислорода или возникновении конфликтов в системе репликации и транскрипции [14], спонтанных разрывов ДНК при репликации, дефектов после рекомбинации или сегрегации хромосом [15]. Таким образом, защита генома должна предусматривать механизмы, поддерживающие его целостность на протяжении физиологически различных фаз жизненного цикла.

Одним из наиболее распространенных в природе воздействий является стресс голодания, вызываемый недостатком жизненно важных питательных веществ. В процессе длительного голодания бактериальных клеток происходит их дифференцировка с образованием устойчивых к влиянию физических и химических факторов покоящихся форм [16, 17]. Переход бактериальной клетки в покоящееся состояние сопровождается значительным снижением ее чувствительности к антибиотикам, антисептикам, дезинфектантам и консервантам, что создает существенные проблемы в области антибактериальных мероприятий для медицины и производств, где требуется соблюдение условий стерильности [18].

Динамическая организация нуклеоида является следствием как внутриклеточных факторов (т.е. одновременно происходящих клеточных процессов), так и внеклеточных (например, условий окружающей среды, стрессоров). Защита генетического материала бактерий при любом стрессовом воздействии на протяжении всего жизненного цикла колонии обеспечивается с помощью белков, связывающих ДНК (nucleoid-associated protein (NAP)) [19–21]. Эти белки связывают разные участки ДНК с разной специфичностью. При этом некоторые из них схожи с нуклеоидными белками эукариот (гистонами) по своему положению относительно нити ДНК во время связывания и выполняемым функциям (организация/уплотнение хромосомной ДНК). Однако аминокислотные последовательности и структура бактериальных нуклеоидных белков и эукариотических гистонов сильно различаются. Бактериальная хромосома претерпевает глубокие топологические изменения при стрессе, меняя форму и состав в зависи-

мости от фазы роста популяции и состояния клеток, а при длительном голодании может образовывать различные конденсированные структуры [22–25].

С точки зрения защиты целостности ДНК и структуры бактериальной хромосомы наиболее важную роль играет белок Dps (DNA-binding protein from starved cells, связывающий ДНК белок голодающих клеток), выделенный в 1992 году из клеток бактерий *Escherichia coli* (*E. coli*), испытывавших стресс голодания [26]. Наибольшее количество белка Dps наблюдается в стационарной фазе роста бактериальной колонии (85–180 тыс. молекул на клетку), в то время как в логарифмической фазе его содержание значительно ниже (6–8.5 тыс. молекул на клетку) [27]. Гомологи Dps обнаруживаются у большинства бактерий и архей. Белки Dps принадлежат к семейству ферритиновых белков. Они играют важную роль в стабилизации ДНК, защите клетки от активных форм кислорода, а также накоплении и хранении ионов железа (окисление ионов Fe^{2+} с накоплением образовавшегося Fe_2O_3 внутри полости белка). Целый ряд исследований посвящен участию Dps в ответе бактерий на различные виды стресса. Снижение выживаемости мутантов, не синтезирующих белок Dps, в условиях стресса показало, что Dps обеспечивает защиту от окислительного, теплового, кислотного стрессов, а также стрессов голодания, воздействия ультрафиолетового и γ -излучения, токсичных ионов металлов [28–31]. Наиболее выраженный эффект, сопряженный с опосредованными белком Dps перестройками в бактериальной ДНК, вызывается стрессом голодания и окислительным стрессом.

В исследованиях *in vitro* были получены данные по трехмерной структуре отдельных молекул белка Dps и его кристаллов, а также по возможным механизмам их взаимодействия с ДНК [32–37]. Методами *in silico* исследованы температурные флуктуации белка Dps [38] и механизмы связывания Dps с ДНК в условиях различного ионного состава [39], в трехмерных кластерах и кристаллах [40], в присутствии малых молекул [41, 42]. В первую очередь Dps определяется как цитоплазматический белок, однако необходимо отметить и ряд работ, подтверждающих присутствие Dps [43–45] и его гомологов [46] в белковом компартменте внешней мембраны бактериальных клеток, что оказывает выраженное влияние на чувствительность клеток к антибиотикам и резистентность к бактериофагам. Кроме того, гомологи Dps были обнаружены в составе экзопротеома архей [47], а также обнаружено участие Dps в процессах образования биопленок [48].

Помимо белков Dps, к важным метаболитам бактериальной клетки, которые также вырабатываются в цитоплазме к стационарной фазе роста,

относятся аутоиндукторы анабиоза. По химической природе они представляют собой фенольные липиды, производные алкилрезорцинов (АР), и регулируют переход бактерий в покоящееся состояние [1, 49, 50]. Наиболее интересным для исследования и применения является химический аналог индукторов анабиоза — 4-гексилрезорцин (4ГР, по номенклатуре ИЮПАК — 1,3-диокси-4-н-гексилбензол). Его воздействие на бактериальные клетки было изучено *in vivo* и *in vitro* [42, 51]. Обнаружено, что алкилрезорцины легко проникают через оболочку клеток [17, 52]. Внутри клетки 4ГР способен образовывать комплексы с мембранными липидами и клеточными биополимерами [42, 53–55]. Эффект, производимый на клетку бактерии при экзогенном добавлении этого вещества, зависит от стадии роста бактериальной колонии и концентрации ауторегулятора [17, 41]. Низкие концентрации (10^{-6} – 10^{-4} М) повышают стрессоустойчивость клеток. Повышение концентрации приводит к образованию анабиотических форм. Сверхпороговые концентрации (свыше $5 \cdot 10^{-4}$ М) вызывают образование неживых, “мумифицированных” форм [17].

В экспериментах *in vitro* обнаруживают дозозависимые эффекты при воздействии на белки: повышение функциональной активности при взаимодействии с 4ГР в малых дозах и ингибирование при повышении дозы 4ГР [56–58]. Был обнаружен мутагенный эффект 4ГР при его воздействии на ДНК бактериальных клеток [59]. Последняя при длительном хранении [60] и в условиях УФ-облучения [61] стабилизируется в присутствии 4ГР. Стабилизация происходит пропорционально концентрации регулятора.

Основываясь на вышесказанном, можно предположить, что аутоиндукторы анабиоза, образующиеся в клетке во время стационарной фазы, могут взаимодействовать с различными биомолекулами в бактериальных клетках. Начиная от ДНК и белков, связывающих ДНК, и заканчивая оболочками клеток — мембранами, пептидогликаном и мембранными белками. Такое взаимодействие, как показано в предыдущих работах *in vivo*, отражается на жизнеспособности клеток и их устойчивости к воздействию окислителей, вредных метаболитов и различных неблагоприятных физико-химических факторов (повышенной температуры, излучений и др.). Цель данной работы — комплексное исследование механизмов взаимодействия 4ГР с различными биополимерами *E. coli* методами молекулярной динамики (МД).

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Компьютерные модели

В работе строились и изучались полноатомные модели систем. Было исследовано взаимодей-

ствие 4ГР с моделями внешней и внутренней мембран бактерии *E. coli*, мембранным белком порином, цитоплазматическим связывающим ДНК белком Dps, комплексами ДНК–Dps и ДНК в растворе.

Модели мембран были построены в двух вариантах: как содержащие белок порин, так и не содержащие его. Все мембраны были периодическими, во избежание краевых эффектов из-за экспонированных наружу гидрофобных липидных хвостов.

Внутренняя (клеточная) мембрана содержала молекулы липидов в соотношении 3 : 1 (63 и 21 молекулу): 1-пальмитоил-2-олеоил-sn-глицеро-3-фосфоэтаноламина (ПОФЭ) и 1-пальмитоил-2-олеоил-sn-глицерин-3-фосфоглицерина (ПОФГ), соответственно, в каждом из слоев. Для нейтрализации избыточного отрицательного заряда в систему было добавлено 42 иона Na^+ . Также в состав систем входило по 20 ионов Na^+ и Cl^- и 8170 молекул воды модели SPC/E. В этой и других системах одна молекула 4ГР замещала десять молекул воды. Изучалось влияние 110, 250, 450, 1000 и 2250 молекул 4ГР на динамику мембран, что соответствовало различным по производимым на клетку эффектам концентрациям 4ГР [17, 41].

Наружная (внешняя) мембрана была асимметричной. Процентное соотношение липидов в ее внутреннем слое был таким же, как и у внутренней мембраны. Он был построен из 285 молекул ПОФЭ и 95 молекул ПОФГ. Внешний слой наружной мембраны состоял из 119 молекул одинаковых по составу липополисахаридов (ЛПС) бактерии *E. coli*. Липополисахарид включал в себя липид А, центральный олигосахарид и пять повторяющихся О-антигенов типа O1B [62]. Каждая из двух фосфатных групп липида А имела заряд q^{2-} . Все углеводородные остатки были насыщены. В систему добавлялось 404 иона Na^+ , 64 иона Ca^{2+} , 368 ионов Mg^{2+} , 193 иона Cl^- и 82000 молекул воды. Количественные соотношения ионов подбирались максимально соответствующими физиологическим в клетке *E. coli* [63]. Состав липидов и их соотношение во внутренней и внешней мембранах были подобраны таким образом, чтобы служить простейшими моделями ровных участков (не изгибов, где еще обязательно содержится кардиолипид) бактериальных мембран, что хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными [64].

Интегральный белок порин OmpF (структура PDB ID: 1OPF) [65] встраивался в модели мембран в процессе сборки для моделирования каналов. В модели наружной мембраны этот белок был встроен в виде тримера, в модели внутренней — в виде мономера для уменьшения размера систем и ускорения расчетов свободной энергии миграции малых молекул через канал этого белка. При

встраивании тримера белка в модель наружной мембраны, количество липидов становилось равным 236 молекулам ПОФЭ, 79 молекулам ПОФГ, 96 молекулам ЛПС. В систему добавлялось 369 иона Na^+ , 79 ионов Ca^{2+} , 456 ионов Mg^{2+} , 154 иона Cl^- и 92000 молекул воды.

Пептидогликан (муреин) строился в виде монослоя. Это соответствует данным о том, что клеточная стенка *E. coli* содержит 75–80% гликановых нитей в виде монослоя толщиной 4 нм и только 20–25% — в виде трислойа [66, 67]. Моделировалось две нити углеводного остова пептидогликана, содержащего по 10 остатков β -1,4-N-ацетилглюкозамина (N-АГ) и β -1,4-N-ацетилмурамовой кислоты (N-АМ). Остатки N-АГ и N-АМ были связаны гликозидными β -1,4-связями. Такой состав и структура остова пептидогликана характерны для всех бактерий. Остатки N-АМ были также связаны с пентапептидами. В состав каждого пентапептида входили следующие аминокислотные остатки, образующие цепочку: L-аланин (ковалентно связан с N-АМ), γ -D-глутаминовая кислота, мезо-диаминопимелиновая кислота и два остатка D-аланина. Нити остова соединялись между собой в двух местах несимметрично пептидными шивками: пентапептид одной нити с пентапептидом другой. При соединении между собой двух пентапептидов удалялся конечный остаток D-аланина в одном из пептидов; ставший концевым (четвертым по счету) D-аланин соединялся пептидной связью с остатком мезо-диаминопимелиновой кислоты второго пентапептида. Система была сольватирована 38519 молекулами воды, был добавлен 151 ион Na^+ , 29 ионов K^+ , 1 ион Ca^{2+} и 162 иона Cl^- .

Двуцепочечная ДНК моделировалась в В-форме. Последовательность содержала 25 пар нуклеотидов: 5'-GTACATATGATGGGGTGATGGATA-3'. Система ДНК в растворе содержала 191 ион Na^+ (48 из которых — противоионы для нейтрализации избыточного отрицательного заряда олигонуклеотида), 145 ионов Cl^- (150 мМ), до 480 молекул 4ГР и до 55000 молекул воды.

Связывающий ДНК белок Dps моделировался на основе структуры PDB ID:6QVX [35]. Отсутствующие N-концевые аминокислотные остатки добавляли вручную к каждой из субъединиц гомододекамера отдельно, чтобы воспроизвести неупорядоченную укладку этих частей молекулы белка. В комплексах Dps–ДНК молекула ДНК располагалась у поверхности Dps таким образом, чтобы наблюдать формирование комплексов Dps с ДНК за время расчета и исследовать воздействие 4ГР на этот процесс. Белок Dps несет отрицательный заряд, для нейтрализации которого в систему добавляли 48 ионов Na^+ . Также были добавлены 20 ионов Ca^{2+} , 384 иона Na^+ , 424 иона Cl^- и 143457 молекул воды. Исследовали процесс

формирования димеров Dps–ДНК в растворе без 4ГР и в присутствии 50, 100 и 500 молекул 4ГР.

2.2. Параметры расчетов и анализ результатов

Расчеты систем проводились методом классической МД в программном комплексе Gromacs 2018 [68] с использованием полноатомного силового поля AMBER99-PARMBS1. Силовое поле было дополнено рассчитанными *ab initio* в пакете квантовохимических программ FIREFLY [69] параметрами 4ГР, остатков сахаров и особых пептидогликановых аминокислотных остатков. Расчеты проводились методом Хартри–Фока. Для аппроксимации электростатического потенциала с целью нахождения парциальных атомных зарядов был взят расширенный базисный набор 6-311++G(d,p). Электростатический потенциал строился с помощью алгоритма GEODESIC. Для сольватации систем использовалась модель воды SPC/E.

Потенциальная энергия построенных систем минимизировалась методом наискорейшего спуска. Затем проводилась последовательная релаксация систем при постоянных объеме и давлении. Времена релаксации варьировались в зависимости от системы и составляли, как правило, 100 пс для Dps и ДНК, 250 пс для мембран и 1 нс для пептидогликана.

Постоянная температура (300–313 К) поддерживалась стохастическим (ланжевеновским) термостатом с постоянной времени 2 пс. Расчеты проводили при постоянном давлении, которое поддерживалось термостатом Парринелло–Рамана с постоянной времени, составляющей 2 пс. Для систем ДНК, Dps и пептидогликана давление в 1 атм поддерживалось изотропным способом. При расчетах модельных мембран давление поддерживалось полуизотропным способом. Параметры взаимодействий связанных атомов и ближних взаимодействий рассчитывали для каждого временного шага. Электростатические взаимодействия на больших расстояниях рассчитывали методом суммирования по Эвальду (Particle Mesh Ewald (PME)). Радиусы обрезания для всех типов взаимодействия брались равными 1.5 нм. Список соседей поддерживался с помощью схемы отсечки Верле и обновлялся каждые 10 фс. Быстрые степени свободы ограничивались с помощью алгоритма LINCS. Шаг интегрирования составлял 2 фс (для пептидогликана — 1 фс), длина траекторий — 0.1 мкс. Анализ результатов и визуализацию проводили с помощью оригинальных модулей, а также средствами программ Gromacs 2018 [68] и VMD [70].

Перед нахождением динамических характеристик ДНК и белков проводили анализ главных компонент [71]. Из общей траектории с помощью вспомогательной программы *trjconv* выделялись

траектории движения молекул или их участков. Искомые части молекул центрировались в ячейке во избежание смещения в соседнюю периодическую ячейку. Для уменьшения числа степеней свободы рассматривались α -С-атомы белка и атомы фосфора ДНК. Строилась ковариационная матрица размером $3N \times 3N$, в которой каждый из элементов находился на основании одной из координат (x , y или z) каждого из N рассматриваемых атомов:

$$C_{ij} = \langle M_{ii}^{1/2} (x_i - \langle x_i \rangle) M_{jj}^{1/2} (x_j - \langle x_j \rangle) \rangle. \quad (1)$$

Здесь M_{ii} — единичная матрица: i, j — одна из атомных координат.

Матрица (1) диагонализировалась с помощью матрицы ортонормированного преобразования R с выделением собственных векторов и собственных значений:

$$R^T C R = \text{diag} \{ \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{3N} \}. \quad (2)$$

Здесь столбцы матрицы R являются собственными векторами, $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_{3N}$ — собственные значения, R^T — транспонированная матрица. Собственное значение λ_i представляет собой среднеквадратичное колебание главного компонента $p_i(t)$.

Траектории проецировались на собственные векторы с получением главных компонент:

$$p(t) = R^T M^{1/2} [x(t) - \langle x \rangle]. \quad (3)$$

Для получения данных о свободной энергии миграции 4ГР через бислой использовались подходы управляемой МД и зонтичной выборки. Протокол подробно описан в работе [17]. Для определения термодинамических характеристик связывания ДНК с Dps использовался метод поиска линейной энергии взаимодействия (Linear Interaction Energy (LIE)) [72, 73] с ранее подобранными параметрами [41].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано ранее в экспериментах *in vivo* на примере штаммов бактерии *E. coli* K12 [17] и BL21-Gold(DE3)/pET-Dps (с индукцией и без индукции белка Dps) [41], эти бактерии чувствительны к присутствию 4ГР.

Эффект от внесения 4ГР на предстационарной стадии роста в клеточную культуру *E. coli* штамма K12 являлся дозозависимым и развивался во времени. 4-Гексилрезорцин в концентрациях 10^{-5} и 10^{-6} М повышал стрессоустойчивость клеток и их способность к сохранению жизнеспособности. Внешний вид клеток при фазово-контрастной микроскопии не изменялся по сравнению с контролем. Более высокие концентрации 4ГР

($10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-4}$ М) вызывали переход большей части популяции в анабиотическое покоящееся состояние. Бактериальные клетки постепенно становились более мелкими, округлыми, с резко очерченными клеточными стенками. При этом бактерии оставались жизнеспособными при хранении в течение месяца. После отмывки от 4ГР их титр жизнеспособности восстанавливался до 50% от первоначального. Внесение 4ГР в высокой концентрации 4ГР (10^{-3} М) в течение 30 мин приводило к лизису части бактериальной популяции. Оставшиеся клетки становились похожими на споры: округлялись, уменьшались в размерах в 2 и более раз, приобретали способность сильно преломлять свет, их клеточные оболочки утолщались. Они сохраняли свою форму и содержание (не разрушались в дальнейшем), отмывка от 4ГР не восстанавливала их жизнеспособность. Это состояние клеток описано как мумифицированное [74].

Жизнеспособность и стрессоустойчивость бактериальных клеток *E. coli* штамма BL21-Gold(DE3)/pET-Dps с обычным и избыточным количеством белка Dps, выращенных в присутствии растворов 4ГР, также оказывались подвержены влиянию концентрации этого ауторегулятора. Было исследовано шесть популяций штамма BL21-Gold(DE3)/pET-Dps в разных условиях. Две популяции были выращены в присутствии 10^{-4} М 4ГР, две — в присутствии $5 \cdot 10^{-5}$ М 4ГР и две контрольные — в отсутствие 4ГР. Между собой популяции в каждой паре различались количеством белка Dps, образующегося в процессе перехода клеток в стационарную фазу. В первом случае его содержание было обычным ($\sim 1.8 \cdot 10^5$ молекул на клетку). Во втором случае оно было увеличенным в 8–12 раз путем добавления 10^{-3} М лактозы, что вызывало сверхсинтез белка Dps, кодируемого имеющейся в мутантном штамме плазмидой. Показано, что жизнеспособность и стрессоустойчивость бактерий напрямую зависит от концентрации в клетках как 4ГР, так и белка Dps. Внесение 4ГР при развитии клеток без дополнительного стимулирования синтеза белка Dps приводило к образованию бактериальных популяций, более устойчивых к длительному хранению в условиях стресса голодания и температурного стресса. При температурном стрессе стрессоустойчивость увеличивалась симбатно концентрациям 4ГР и Dps, где большее влияние оказывала концентрация белка, а не 4ГР.

Таким образом, 4ГР обладает комплексным воздействием на бактериальную клетку. Первым препятствием для него является наружная клеточная мембрана. Среди двух возможных путей проникновения в клетку: через пориновые каналы и бислой, 4ГР предпочтительно мигрирует через бислой. Это происходит вследствие того, что

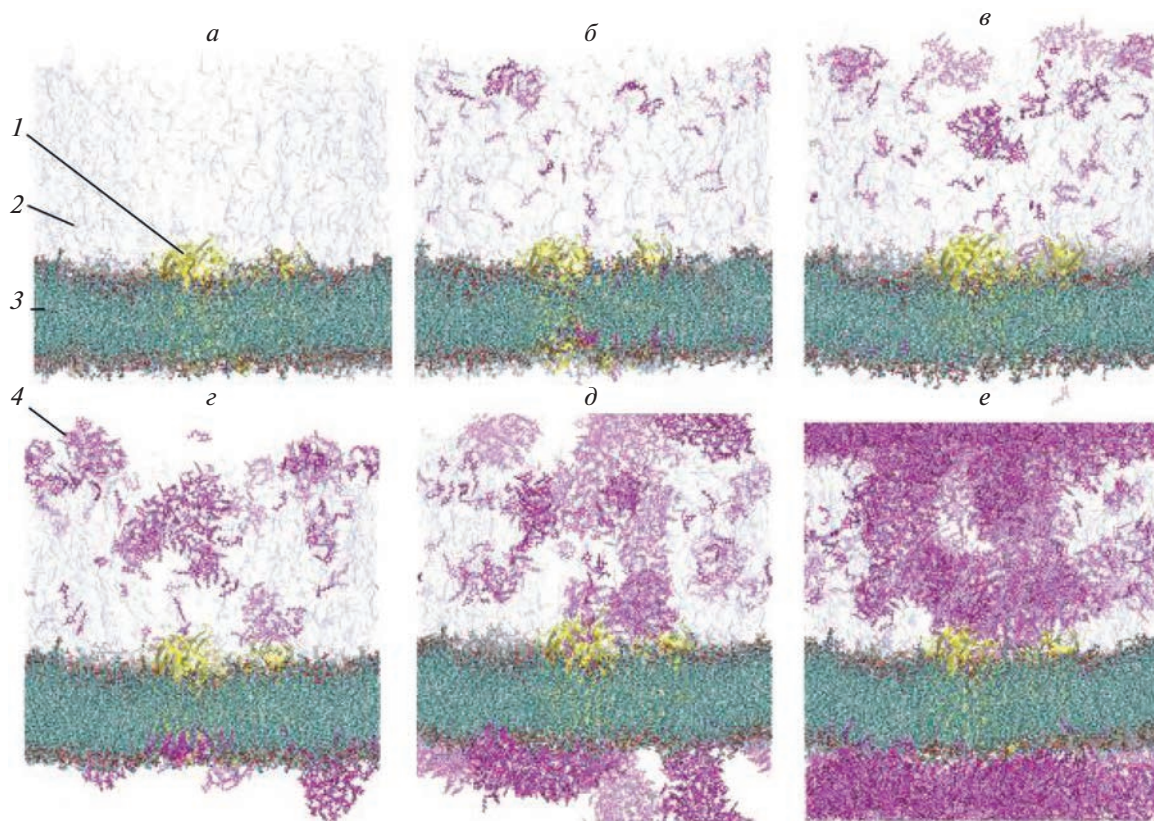


Рис. 1. Структуры систем наружной мембраны на момент времени, соответствующий 100 нс, без 4ГР (а), в присутствии 110 (б), 250 (в), 450 (г), 1000 (д) и 2250 молекул 4ГР (е). Цифрами обозначены: 1 – тример белка порина, 2 – область полисахаридов внешнего слоя наружной мембраны, 3 – липидный бислой, 4 – молекулы 4ГР.

это соединение имеет длинный гидрофобный углеводородный остаток, которым связывается с петлей L6 (P₂₃₉ ITNKFTNTSGF₂₅₀) порина, переводя канал в закрытое состояние. Рассчитанные методом зонтичной выборки с использованием модели внутренней мембраны величины энергетических барьеров на профиле свободной энергии миграции 4ГР составляют для бислоя 19 кДж/моль, для открытого канала порина – 32 кДж/моль. Предпочтительное взаимодействие с теми или иными частями наружной мембраны зависит от концентрации 4ГР. Стоит отметить, что 4ГР плохо растворим в воде. В микробиологических экспериментах его предварительно растворяют в этаноле. При МД-расчетах молекулы помещаются равномерно в области водного окружения. Тем не менее в течение 10–20 нс происходит кластеризация 4ГР. При больших концентрациях молекулы образуют массивные мицеллы, в которых гидрофобные части (гексилы) направлены внутрь, а гидрофильные (резорцины) – наружу. Возможность образования мицелл максимальна в воде и снижается в биосистемах нелинейно при изменении концентрации 4ГР и по-разному в зависимости от состава системы.

На рис. 1 показаны структуры систем наружной мембраны со встроенным тримером белка порина без добавления 4ГР и в присутствии 110, 250, 450, 1000 и 2250 молекул этого соединения. Количество молекул добавленного 4ГР приблизительно отвечает следующим концентрациям в микробиологических экспериментах: 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$ и 10^{-3} М соответственно. Без 4ГР (рис. 1а) толщина мембраны практически постоянна в области как липидного бислоя, так и полисахаридов. Основными центрами связывания 4ГР при его низких концентрациях (рис. 1б, в) оказываются О-антигены. Метастабильные комплексы с остатками сахаров О-антигенов и центрального олигосахарида способствуют продвижению молекул 4ГР к липиду А наружной мембраны бактерии *E. coli*. При низких и средних концентрациях 4ГР (рис. 1б–г) последний выталкивается из воды и взаимодействует с гидрофобными аминокислотными остатками порина. При дальнейшем увеличении концентрации 4ГР (рис. 1д, е) он адсорбируется на липидах и образует плотный слой, практически равный по толщине бислою.

Плотность распределения атомов 4ГР по отношению к порину и бислою в зависимости от кон-

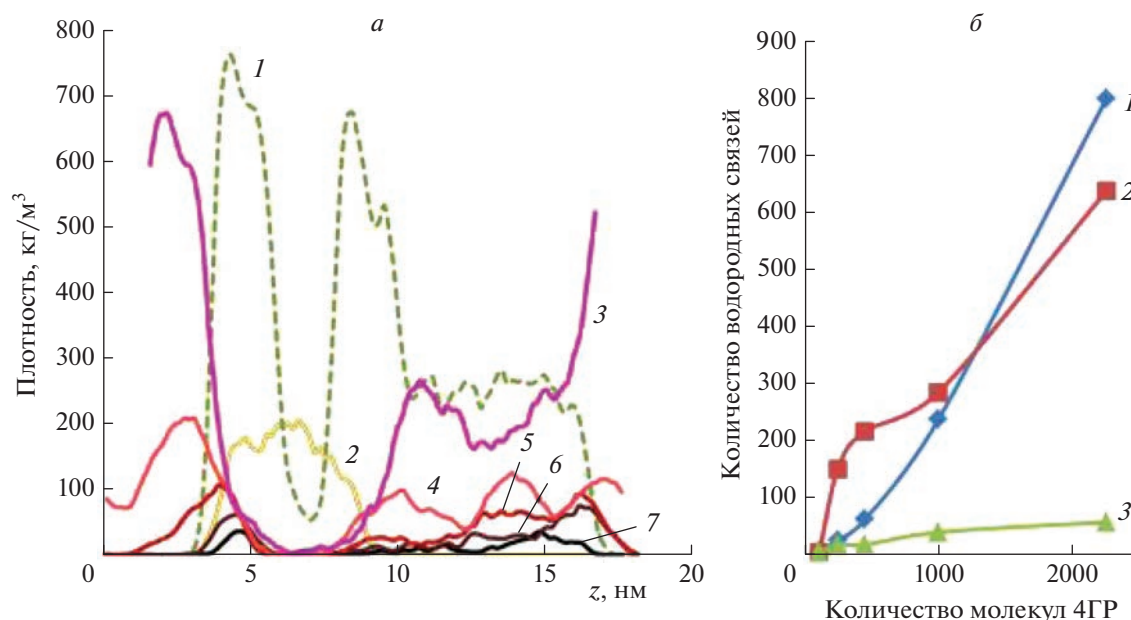


Рис. 2. *а* — Плотность распределения атомов (по массе) различных молекул внутри расчетной ячейки по оси z (нормаль к плоскости мембраны) для модели внешней мембраны *E. coli*: 1 — липиды, 2 — порин, 3–7 — 4ГР при следующем числе молекул на ячейку: 3 — 2250, 4 — 1000, 5 — 450, 6 — 250, 7 — 110; *б* — количество водородных связей молекул 4ГР с другими молекулами 4ГР (1), липидами и липополисахаридами (2) и порином (3).

центрации 4ГР показана на рис. 2*а* (от 0 до 7 нм по оси абсцисс — внутренняя сторона мембраны, далее — внешняя). Толщина слоя 4ГР у мембраны (z) варьирует от 2 нм при низком содержании 4ГР до 8–8.5 нм при содержании 1000 и 2250 молекул на расчетную ячейку. Толщина мембраны (липиды и липополисахариды) остается постоянной вне зависимости от количества добавленного 4ГР. Параметры порядка липидов в обеих мембранах изменяются нелинейно в зависимости от концентрации 4ГР. Площадь, приходящаяся на липид, для наружной мембраны при температуре 310 К составляла $60.7 \text{ \AA}^2$ и увеличивалась до $61.8 \text{ \AA}^2$ при добавлении средних концентраций 4ГР за счет встраивания молекул в области соединения липидных хвостов и головок. Высокие концентрации 4ГР приводили к уменьшению приходящейся на липид площади до $57.6 \text{ \AA}^2$ за счет образования слоя 4ГР на поверхности мембраны и стягивания липидных головок. Радиус гирации белка порина незначительно повышается от $R_g = (3.076 \pm 2.1) \cdot 10^{-5} \text{ нм}$ (110 молекул 4ГР) до $R_g = (3.078 \pm 2.7) \cdot 10^{-5} \text{ нм}$ (250 и 450 молекул 4ГР) и несколько снижается до $R_g = (3.06 \pm 2.1) \cdot 10^{-5} \text{ нм}$ (1000 и 2250 молекул 4ГР). Порин содержит как участки, образованные гидрофильными аминокислотными остатками, экспонированными наружу, так и внутримембранные гидрофобные участки. Гидрофильные участки могут взаимодействовать с 4ГР через водородные связи, в то время как между алкильным радикалом резорци-

на и неполярными остатками белка наблюдаются гидрофобные взаимодействия (структура образующихся комплексов будет рассмотрена ниже). На рис. 2*б* показано количество водородных связей, образуемых молекулами 4ГР с другими молекулами 4ГР (кривая 1), липидами и липополисахаридами (кривая 2), порином (кривая 3). Липиды (липополисахариды) препятствуют образованию массивных комплексов 4ГР путем связывания отдельных молекул 4ГР на всем протяжении мембраны. Только при количестве 4ГР, составляющем 2250 молекул на расчетную ячейку, число водородных связей между молекулами 4ГР становится выше, чем между 4ГР и липидами.

Таким образом, 4ГР взаимодействует как с полисахаридными остатками внешней мембраны, так и с мембранными белками и липидами мембран. Проникая сквозь внешнюю мембрану, 4ГР способен абсорбироваться пептидогликаном, меняя его форму и размеры, растягивая и сужая его в различных направлениях и частично проходя к внутренней мембране, через которую проникает внутрь клетки. Находясь в цитоплазме, молекулы ауторегулятора могут взаимодействовать с находящимися там молекулами и внутриклеточными структурами, среди которых особенно важна молекула ДНК.

Исследование динамики ДНК проводили как в растворе, так и у поверхности Dps. Добавление небольших концентраций 4ГР (2 : 1) к ДНК в растворе приводило к встраиванию одиночных мо-

лекул в малую и большую бороздки без изменения структуры ДНК. Взаимодействие молекул 4ГР с ДНК осуществлялось путем образования связи $O-H\cdots O^--R$ гидроксильной группы резорцина и фосфатной группы ДНК. При встраивании 4ГР в малую бороздку образовывались две связи с обеими цепями ДНК, а время жизни комплекса составляло около 25 нс. Во втором случае 4ГР образовывал одну связь с одной из цепей, и время жизни комплекса было меньшим — около 10 нс. Также было замечено, что в местах разрывов ДНК молекулы 4ГР образуют стэкинг-взаимодействия с остатками нуклеотидов.

Изучение ДНК со стабилизирующим ДНК белком Dps проводили при отсутствии 4ГР и при воздействии 50, 100 и 500 молекул 4ГР. Белок Dps обладает интересными динамическими свойствами. Его шарообразный остов относительно стабилен, в то время как N-концы чрезвычайно подвижны. Тем не менее при образовании комплексов Dps–Dps и ДНК–Dps, помимо N-концевых участков, играют роль и другие экспонированные наружу области молекулы [40]. Как было показано в работе [41], молекулы 4ГР способны изменять молекулярные механизмы связывания ДНК с Dps путем образования мицеллоподобных комплексов 4-гексилрезорцина структур между молекулами ДНК и Dps.

Были построены проекции траекторий движения атомов ДНК (в растворе и в комплексах с Dps) и субъединиц Dps при разном содержании 4ГР на собственные векторы. После чего были выделены среднеквадратичные флуктуации движения атомов относительно главных компонент. Обнаружено, что за наиболее масштабные коллективные колебания отвечают первые четыре главных компоненты, смещения относительно которых рассматривались при анализе результатов и построении отфильтрованных траекторий движения частей систем. Вверху рис. 3а показаны среднеквадратичные флуктуации атомов ДНК (RMSF) относительно первой главной компоненты (вес.1). Обнаружено, что колебания молекулы ДНК, состоящей из 25 пар нуклеотидов, в течение 0.1 мкс не зависят от концентрации 4ГР и практически совпадают с колебаниями свободной ДНК в растворе. Характер колебаний субъединиц додекамера Dps изменяется в зависимости от связывания субъединицы с молекулами ДНК или 4ГР (рис. 3а средние и нижний графики). Для Dps в растворе (в качестве примера приведены типичные графики для трех субъединиц) обращает на себя внимание значительная подвижность N-концевых аминокислотных остатков (порядковые номера с 1 по 10). Присоединение ДНК значительно снижает флуктуации как этих участков, так и атомов всей субъединицы в целом. Адсорбция молекул 4ГР на поверхность Dps может как снижать, так и повышать подвиж-

ность N-концов. На рис. 3а снижение наблюдается в присутствии 50 и 500 молекул 4ГР в ячейке, а повышение — в присутствии 100 молекул. Кроме того, заметен эффект возбуждения колебаний по значительной части внешней поверхности Dps. Особенно ярко он проявляется при средних концентрациях 4ГР (100 молекул на ячейку) и затрагивает экспонированные наружу α -спиральные участки и петли белка (номера аминокислотных остатков от 80 до 105 и от 135 до 145). Такие колебания могут способствовать ускорению связывания ДНК.

Что касается радиуса гирации субъединиц Dps (рис. 3б), усредненного по всем 12 субъединицам, то заметно его уменьшение при добавлении 4ГР в малой концентрации, увеличение до нормального значения при средней концентрации и дальнейшее возрастание при добавлении 4ГР высокой концентрации. При этом изменение радиуса гирации Dps в основном обусловлено подвижными N-концами (с 1-го по 25-й аминокислотный остаток). Без учета этих участков значение $R_g = (1.54 \pm 0.02)$ нм вне зависимости от присутствия 4ГР.

Как и в случае с компонентами клеточной оболочки, 4ГР начинает быстро образовывать водородные связи с ДНК и белком. На рис. 3в показана временная зависимость числа водородных связей молекул 4ГР с ДНК, Dps и другими молекулами 4ГР. Видно, что число связей с ДНК невелико даже при больших концентрациях 4ГР. Что касается Dps, то молекулы 4ГР при его малых и средних концентрациях предпочтительно связываются с белком, а не между собой. Ранее такой же эффект был отмечен для липидов и липополисахаридов. При высоких концентрациях 4ГР его молекулы начинают заметно быстрее связываться между собой, чем с поверхностью Dps. Однако в течение 0.1 мкс количество такого типа взаимодействий выравнивается и достигает примерно 100.

Потенциальная энергия взаимодействия Dps с ДНК в расчете на одну пару оснований ДНК (рис. 3г, кривая 1) остается практически постоянной при отсутствии 4ГР и при его добавлении в разных концентрациях. Наиболее сильное связывание Dps и ДНК наблюдается для системы, в которую добавлены 50 молекул 4ГР. Средняя потенциальная энергия взаимодействия Dps с 4ГР увеличивается (рис. 3г, кривая 2). Это говорит о том, что молекулы 4ГР не распределяются по поверхности белка равномерно. Свободная энергия связывания ДНК с Dps, полученная методом поиска LIE, изменяется от $\Delta G = -49$ кДж/моль при отсутствии 4ГР, несколько увеличивается (оставаясь отрицательной) и затем снижается до $\Delta G = -150$ кДж/моль при введении 500 молекул 4ГР (рис. 3г, кривая 3). Эффект увеличения ΔG при малых и средних концентрациях 4ГР наблюдается

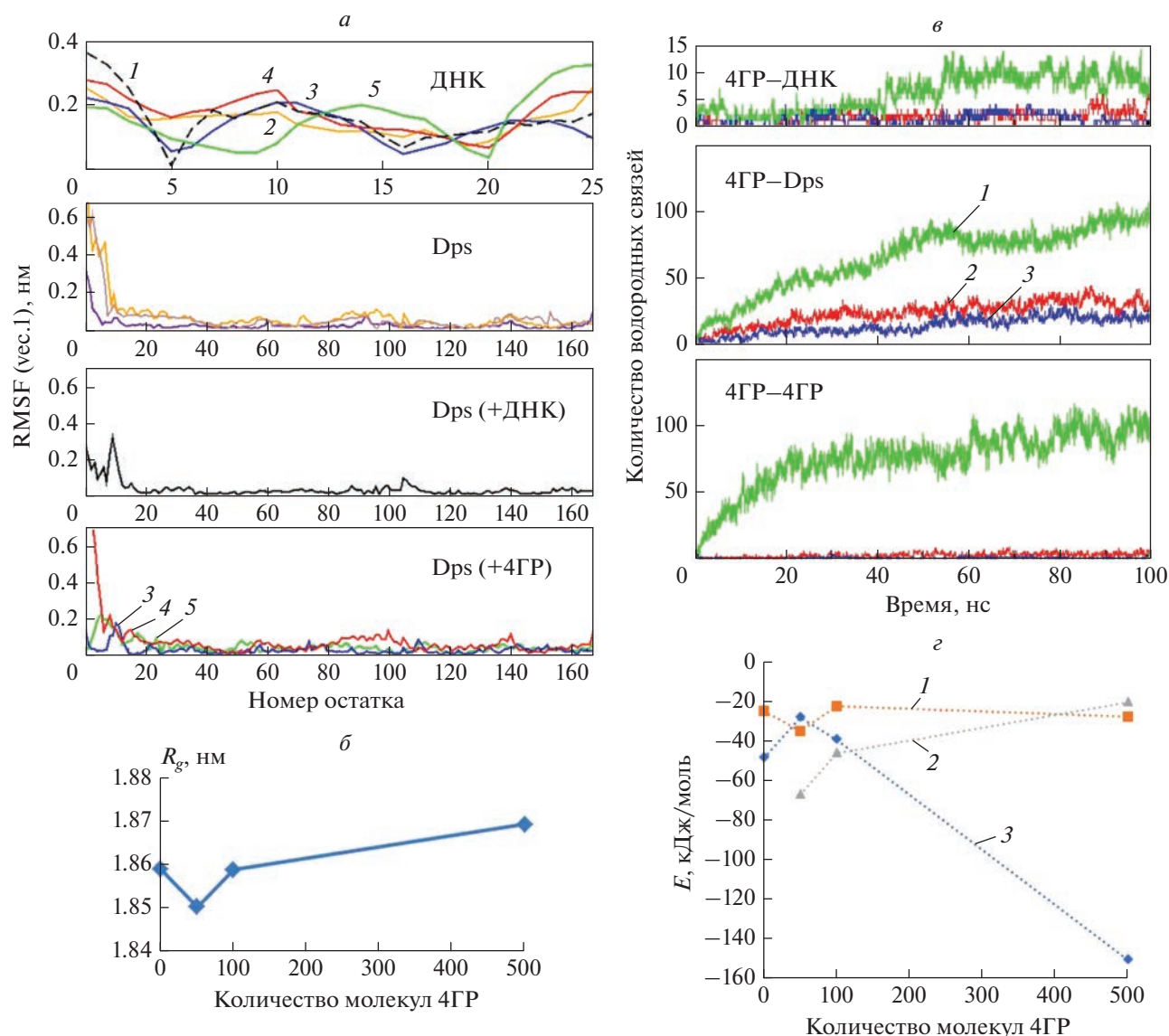


Рис. 3. *а* – Среднеквадратичные флуктуации атомов ДНК, субъединицы Dps при связывании с ДНК, субъединиц Dps в растворе и субъединиц Dps при адсорбции 4ГР. Цифрами обозначены графики для: 1 – ДНК в растворе, 2 – молекул без добавления 4ГР, 3 – в присутствии 50, 4 – 100, 5 – 500 молекул 4ГР; *б* – изменение среднего радиуса гирации субъединицы Dps при увеличении содержания 4ГР; *в* – количество водородных связей, образуемых молекулами 4ГР с ДНК, Dps и другими молекулами 4ГР, в зависимости от времени при расчете системы Dps с ДНК в присутствии 500 (1), 100 (2) и 50 молекул 4ГР (3); *з* – потенциальная энергия взаимодействия Dps с ДНК в расчете на одну пару оснований ДНК (1), потенциальная энергия взаимодействия Dps с 4ГР в расчете на одну молекулу 4ГР (2), свободная энергия связывания ДНК с Dps, полученная методом поиска LIE (3).

вследствие того, что происходит перераспределение вкладов электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий (в методе LIE они учитываются с разными весами). Поэтому качественно можно сказать, что при любой из исследованных концентраций 4ГР образование комплексов ДНК–Dps энергетически выгодно. Высокие концентрации ауторегулятора приводят к образованию сверхстабильных комплексов с ДНК. Это может препятствовать последующему освобождению

ДНК от белка Dps, влекущему за собой нарушение процессов репликации и транскрипции ДНК, что ведет к гибели клетки.

На рис. 4 показаны структуры комплексов Dps, ДНК–Dps, порина и пептидогликана с 4ГР. Как было обнаружено ранее, 4ГР образует водородные связи с поверхностью цитоплазматических белков через молекулы гидратной воды [56–58]. Связывание с Dps происходит как непосредственно, так и главным образом через гидратную

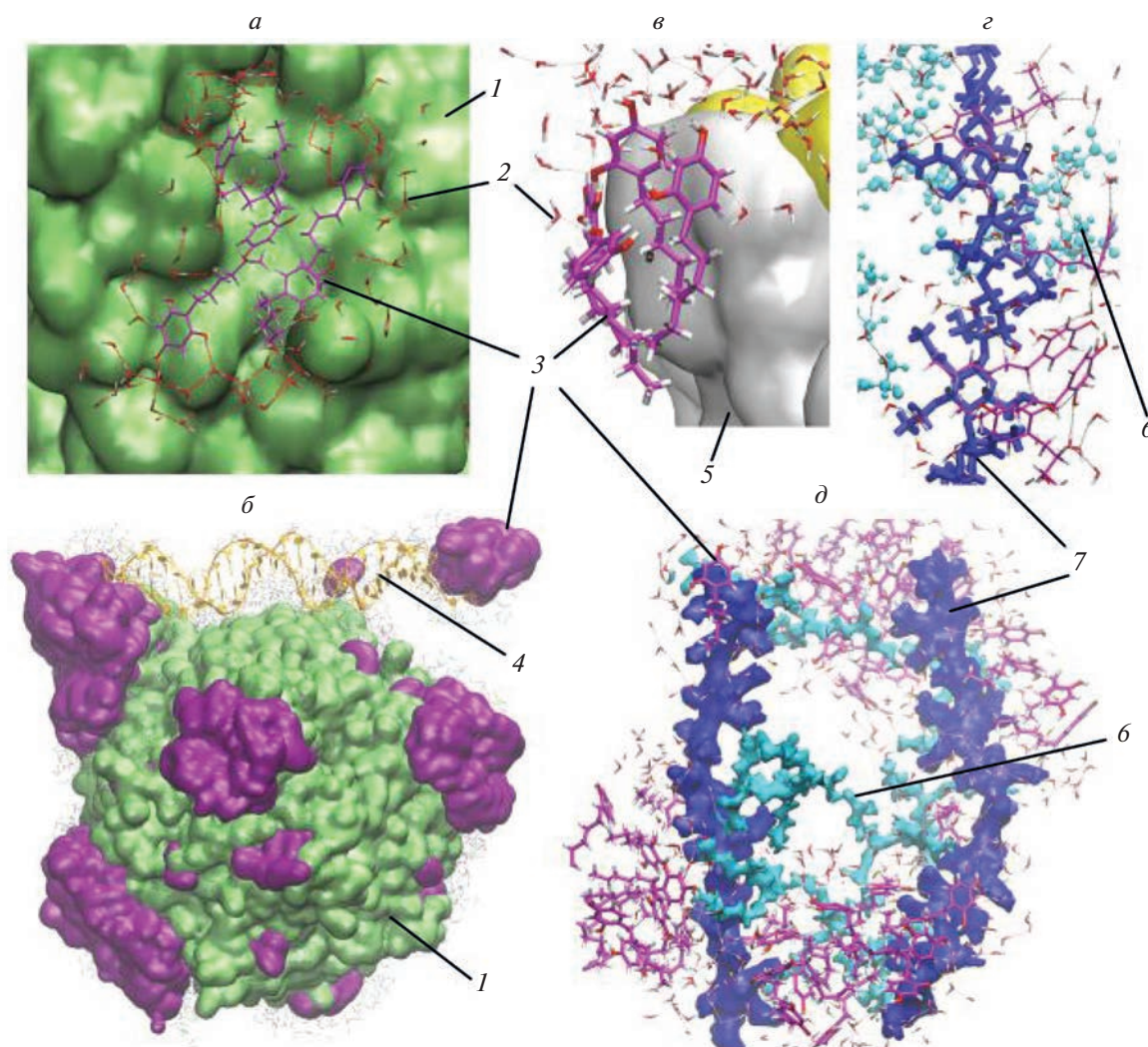


Рис. 4. Структура комплексов 4ГР с цитоплазматическим белком Dps (*а, б*), мембранным белком порином (*в*) и пептидогликаном (*г, д*). Цифрами обозначены: 1 – поверхность белка Dps, 2 – молекулы воды, 3 – молекулы и комплексы 4ГР, 4 – ДНК, 5 – поверхность белка порина, 6 – пептидные фрагменты, 7 – углеводные цепи пептидогликана. Тонкими линиями между молекулами обозначены водородные связи.

воду на поверхности белка. На рис. 4*а* показан комплекс из пяти молекул 4ГР, взаимодействующих между собой через алкильные концы. Комплекс связывается с поверхностью Dps посредством цепочки водородных связей с молекулами гидратной воды. Гидрофобный центр комплекса взаимодействует с неполярными аминокислотными остатками Dps. При увеличении концентрации массивные “мицеллы” 4ГР неравномерно адсорбируются на поверхности Dps (рис. 4*б*). Молекулы 4ГР образуют стеклинг-взаимодействия с концевыми остатками ДНК, что приводит к появлению “мицелл” 4ГР на концах ДНК.

Поверхность белка порина гидрофобна внутри мембраны и гидрофильна в экспонированных наружу частях белка. Молекулы 4ГР взаимодействуют

с гидрофильными областями посредством гидратной воды и затем смещаются внутрь мембраны между липидами и белком. Здесь основную роль играют гидрофобные взаимодействия. Вверху рис. 4 показан гидрофильный участок белка и воды, ниже видны молекулы 4ГР, непосредственно взаимодействующие с внутримембранной областью белка.

Связывание одиночных молекул 4ГР с поверхностью пептидогликана (рис. 4*г*) происходит через гидратную воду. Оно начинается со связывания остатков углеводов. При росте кластеров 4ГР (рис. 4*д*) они смещаются в область пептидов, где образуют многочисленные водородные связи с поверхностью опосредованно через молекулы воды.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчеты, проведенные методом классической молекулярной динамики, показывают, что ауто-регулятор 4ГР способен связываться и оказывать непосредственное влияние как на биополимеры оболочки бактериальной клетки — липополисахариды, белки, пептидогликан, так и на цитоплазматические — белки и ДНК.

Среди двух возможных путей проникновения в клетку: через пориновые каналы и бислои, 4ГР предпочтительно мигрирует через бислой. Он взаимодействует как с полисахаридными остатками внешней мембраны, так и с мембранными белками и липидами мембран. Толщина слоя 4ГР у наружной мембраны варьирует от 2 нм при низкой концентрации 4ГР до 8–8.5 нм при высокой. Гидрофобные взаимодействия 4ГР с трансмембранными областями белка порина определяют его проникновение в бислой на границе порин-липиды.

Проникая через наружную мембрану, 4ГР способен абсорбироваться пептидогликаном. Начальными сайтами связывания являются остатки углеводов. По мере роста комплексов молекулы 4ГР смещаются в область пептидов, изменяя форму и размер пептидогликана за счет растяжения и сжатия в различных направлениях.

При взаимодействии с ДНК 4ГР способен встраиваться в большую и малую бороздки, образуя связи $O-H\cdots O-P$ между гидроксильной группой резорцина и фосфатной группой ДНК. Время жизни таких комплексов составляет 10–25 нс. С концевыми остатками ДНК образуются стекинг-взаимодействия, в результате чего возникают комплексы 4ГР на концах цепи.

Присоединение ДНК значительно снижает флуктуации атомов Dps. Адсорбция же молекул 4ГР на поверхность Dps может как снижать, так и повышать подвижность N-концов, но сильно (особенно при средних концентрациях 4ГР) возбуждает колебания на значительной части внешней поверхности Dps. Такие колебания могут способствовать ускорению связывания ДНК. Свободная энергия связывания ДНК с Dps, полученная методом поиска линейной энергии взаимодействия изменяется от $\Delta G = -49$ кДж/моль при отсутствии 4ГР, несколько увеличивается (оставаясь отрицательной) при малых концентрациях 4ГР и затем снижается до $\Delta G = -150$ кДж/моль при его больших концентрациях.

Таким образом, ауторегулятор 4ГР способен модулировать динамическое поведение исследованных компонентов бактериальной клетки. Эффект зависит от концентрации этого вещества. Это согласуется с экспериментальными данными о том, что при малых и средних концентрациях 4ГР увеличивается стрессоустойчивость бактерий. В то время как при больших концентрациях

ауторегулятора происходит образование устойчивых, но нежизнеспособных форм.

Расчеты проводили на высокопроизводительной вычислительной системе МВС-10П в Межведомственном суперкомпьютерном центре Российской академии наук (МЦ РАН).

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России по теме FFZE-2022-0011 (регистрационные номера 122040400089-6 и 122040800164-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бухарин О.В., Гинцбург А.Л., Романова Ю.М., Эль-Регистан Г.И. Механизмы выживания бактерий. М.: Медицина, 2005.
2. Ткаченко А.Г. Молекулярные механизмы стрессорных ответов у микроорганизмов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012.
3. Nair S., Finkel S.E. // J. Bacteriol. 2004. V. 186. № 13. P. 4192; <https://doi.org/10.1128/JB.186.13.4192-4198.2004>
4. De Martino M., Ershov D., van den Berg P.J., Tans S.J., Meyer A.S. // Ibid. 2016. V. 198. № 11. P. 1662; <https://doi.org/10.1128/JB.00239-16>
5. Levinson W.E. Review of Medical Microbiology and Immunology. 11th ed. N.Y.: McGraw-Hill Medical, 2010.
6. Raetz C.R.H., Whitfield C. // Annu. Rev. Biochem. 2002. V. 71. 635e700.
7. Ultee E., Ramijan K., Dame R.T., Briegel A., Claessen D. // Adv. Microb. Phys. 2019. V. 97. P. 141; <https://doi.org/10.1016/bs.ampbs.2019.02.001>
8. Delhaye A., Collet J.F., Laloux G. // Front. Cell. Infect. Microbiol. 2019. V. 9. P. 380; <https://doi.org/10.3389/fcimb.2019.00380>
9. Cabeen M.T., Jacobs-Wagner C. // Nat. Rev. Microbiol. 2005. V. 3. № 8. P. 601; <https://doi.org/10.1038/nrmicro1205>
10. Rojas E.R., Billings G., Odermatt P.D. et al. // Nature. 2018. V. 559. P. 617; <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0344-3>
11. Баснакьян И.А. Стресс у бактерий. М.: Медицина, 2003.
12. Revitt-Mills S.A., Wright E.K., Vereker M. et al. // MicrobiologyOpen. 2022. V. 11. № 5. P. e1316; <https://doi.org/10.1002/mbo3.1316>
13. Maier L., Pruteanu M., Kuhn M. et al. // Nature. 2018. V. 555. P. 623; <https://doi.org/10.1038/nature25979>
14. McGlynn P., Savery N.J., Dillingham M.S. // Mol. Microbiol. 2012. V. 85. № 12. P. 20; <https://doi.org/10.1111/j.1365-2958.2012.08102.x>
15. Pennington J.M., Rosenberg S.M. // Nat. Genet. 2007. V. 39. P. 797; <https://doi.org/10.1038/ng2051>
16. Nikolaev Y.A., Tutel'yan A.V., Loiko N.G. et al. // PLOS One. 2020. V. 15. № 9. e0239147; <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0239147>
17. Терешкин Э.В., Лойко Н.Г., Терешкина К.Б., Крупнянский Ю.Ф. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 48.

18. Windels E.M., Van den Bergh B., Michiels J. // PLOS Pathog. 2020. V. 16. № 5. e1008431; <https://doi.org/10.1371/journal.ppat.1008431>
19. Amemiya H.M., Schroeder J., Freddolino P.L. // Transcription. 2021. V. 12. № 4. P. 182; <https://doi.org/10.1080/21541264.2021.1973865>
20. Shen B.A., Landick R. // J. Mol. Biol. 2019. V. 431. № 20. P. 4040; <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2019.05.041>
21. Molan K., Žgur Bertok D. // Intern. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 7. P. 4008; <https://doi.org/10.3390/ijms23074008>
22. Minsky A., Shimon E., Frenkiel-Krispin D. // Nat. Rev. Mol. Cell. Biol. 2002. V. 3. № 1. P. 50; <https://doi.org/10.1038/nrm700>
23. Loiko N., Danilova Y., Moiseenko A. et al. // PLOS One. 2020. V. 15. № 10. e0231562; <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231562>
24. Крупнянский Ю.Ф. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 60; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030079>
25. Крупнянский Ю.Ф., Коваленко В.В., Лойко Н.Г. и др. // Биофизика. 2022. Т. 67. № 4. С. 638; <https://doi.org/10.31857/S0006302922040020>
26. Almiron M., Link A.J., Furlong D., Kolter R. // Genes Dev. 1992. V. 6. P. 2646.
27. Karas V.O., Westerlaken I., Meyer A.S. // J. Bacteriol. 2015. V. 197. № 19. P. 3206.
28. Calhoun L., Kwon Y. // J. Appl. Microbiol. 2011. V. 110. P. 375; <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2010.04890.x>
29. Battesti A., Majdalani N., Gottesman S. // Annu Rev Microbiol. 2011. V. 65. P. 189; <https://doi.org/10.1146/annurev-micro-090110-102946>
30. de la Garza-García J.A., Ouahrani-Bettache S., Lyon-nais S. et al. // Front. Microbiol. 2021. V. 12. P. 794535; <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.794535>
31. Algu K., Choi V.S.C., Dharmi R.S., Duncan D.A.K. // J. Exp. Microbiol. Immunol. 2007. V. 11. P. 60.
32. Grant R.A., Filman D.J., Finkel S.E. et al. // Nat. Struct. Biol. 1998. № 5. P. 294.
33. Frenkiel-Krispin D., Minsky A // Ibid. 2006. V. 156. P. 311.
34. Лойко Н.Г., Сузина Н.Е., Соина В.С. и др. // Микробиология. 2017. Т. 86. № 6. С. 703.
35. Kovalenko V., Popov A., Santoni G. et al. // Acta Cryst. 2020. V. F76. P. 568.
36. Синицын Д.О., Лойко Н.Г., Гуларян С.К. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 59
37. Moiseenko A., Loiko N., Tereshkina K. et al // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2019. V. 517. № 3. P. 463.
38. Tereshkin E.V., Tereshkina K.B., Krupyanskii Y.F. // JPCS. 2021. V. 2056. № 1. P. 012016.
39. Tereshkin E., Tereshkina K., Loiko N. et al. // J. Biomol. Struct. Dyn. 2018. V. 37. P. 2600.
40. Терешкин Э.В., Терешкина К.Б., Коваленко В.В. и др. // Хим. физика. 2019. V. 38. № 40. С. 48.
41. Tereshkin E.V., Loiko N.G., Tereshkina K.B., Kovalenko V.V., Krupyanskii Y.F. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. № 4. P. 726; <https://doi.org/10.1134/S1990793122040285>
42. Терешкина К.Б., Лойко Н.Г., Терешкин Э.В. и др. // Акту. вопр. биологич. физики и химии. 2022. Т. 7. № 2. С. 235.
43. Lacqua A., Wanner O., Colangelo T., Martinotti M.G., Landini P. // Appl. Environ. Microbiol. 2006. V. 72. P. 956.
44. Li H., Wang B.C., Xu W.J., Lin X.M., Peng X.X. // J. Proteome Res. 2007. V. 7. P. 4040.
45. Sueki A., Stein F., Savitski M.M., Selkrig J., Typas A. // mSystems. 2020. V. 5. № 2. P. e00808-19; <https://doi.org/10.1128/mSystems.00808-19>
46. Davis M.M., Brock A.M., DeHart T.G. et al. // PLOS Pathog. 2021. V. 17. № 5. e1009546; <https://doi.org/10.1371/journal.ppat.1009546>
47. Howe C., Ho F., Nenninger A., Raleiras P., Stensjö K. // J. Biol. Chem. 2018. V. 293. Issue 43. P. 16635; <https://doi.org/10.1074/jbc.RA118.002425>
48. Theoret J.R., Cooper K.K., Zekarias B. et al. // Clin Vaccine Immunol. 2012. V. 19. № 9. P. 1426; <https://doi.org/10.1128/CI.00151-12>
49. Эль-Регистан Г.И., Мулюкин А.Л., Николаев Ю.А. и др. // Микробиология. 2006. Т. 75. № 4. С. 446.
50. Kozubek A., Tyman J.H. // Chem Rev. 1999. V. 99. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1021/cr970464o>
51. Лойко Н.Г., Кряжевских Н.А., Сузина Н.Е. и др. // Микробиология. 2011. Т. 80. № 4. С. 465.
52. Терешкин Э.В., Терешкина К.Б., Крупнянский Ю.Ф. // Акту. вопр. биологич. физики и химии. 2020. Т. 5. № 4. С. 619.
53. Лойко Н.Г., Мулюкин А.Л., Козлова А.Н. и др. // Прикл. биохим. и микробиол. 2009. Т. 45. № 2. С. 181.
54. Давыдова О.К., Дерябин Д.Г., Никитин А.И., Эль-Регистан Г.И. // Микробиология. 2005. Т. 74. № 5. С. 616.
55. Мулюкин А.Л., Сорокин В.В., Лойко Н.Г. и др. // Микробиология. 2002. Т. 71. № 1. С. 37.
56. Крупнянский Ю.Ф., Нокс П.П., Лойко Н.Г. и др. // Биофизика. 2011. Т. 56. № 1. С. 13.
57. Крупнянский Ю.Ф., Абдулнасыров Э.Г., Лойко Н.Г. и др. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 3. С. 60.
58. Терешкина К.Б., Степанов А.С., Синицын Д.О., Крупнянский Ю.Ф. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 64; <https://doi.org/10.7868/S0207401X14070139>
59. Ильинская О.Н., Колпаков А.И., Зеленихин П.В. и др. // Микробиология. 2002. Т. 71. № 2. С. 194
60. Давыдова О.К., Дерябин Д.Г., Эль-Регистан Г.И. // Микробиология. 2006. Т. 75. № 5. С. 662.
61. Давыдова О.К., Дерябин Д.Г., Эль-Регистан Г.И. // Там же. 2006. Т. 75. № 5. С. 654
62. Gupta D.S. // J. Bacteriology. 1992. V. 174. № 24. P. 7963.
63. Szatmári D., Sárkány P., Kocsis B. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 12002
64. Sohlenkamp C., Geiger O. // FEMS Microbiol. Rev. 2016. V. 40. № 1. P. 133.
65. Cowan S.W., Garavito R.M., Janssonius J.N. et al. // Structure. 1995. V. 3. № 10. P. 1041.

66. *Labischinski H., Goodell E.W., Goodell A., Hochberg M.L.* // J. Bacteriol. 1991. V. 173. № 2. P. 751; <https://doi.org/10.1128/jb.173.2.751-756.1991>
67. *Gan L., Chen S., Jensen G.J.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2008. V. 105. Issue 48. P. 18953; <https://doi.org/10.1073/pnas.0808035105>
68. *Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., Lindahl E.* // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 435.
69. *Granovsky A.A.* Firefly version 8.2.0; <http://classific.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
70. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // J. Mol. Graph. 1996. V. 14. № 1. P. 33.
71. *Amadei A., Linssen A.B., Berendsen H.J.* // Proteins. 1993. V. 17. № 4. P. 412; <https://doi.org/10.1002/prot.340170408>
72. *Aqvist J., Marelius J.* // Comb. Chem. High Throughput Screening. 2001. V. 4. P. 613.
73. *Hansson T., Marelius J., Aqvist J.* // J. Comput. Aided Mol. Des. 1998. V. 12. P. 27.
74. *Сузина Н.Е., Мулюкин А.Л., Лойко Н.Г. и др.* // Микробиология. 2001. Т. 70. № 5. С. 776.

УДК 535.71

ДОЛЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В ДЕФЕКТНЫХ СТРУКТУРАХ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ И СОРБЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2023 г. Н. М. Ливанова^{1*}, Е. С. Правада¹, Л. А. Ковалева², А. А. Попов^{1, 3}

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
Российского технологического университета МИРЭА, Москва, Россия

³Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 16.03.2022;
после доработки 28.04.2022;
принята в печать 20.05.2022

В работе показано, что количество сорбированных растворителей различной полярности, структуры и удельного мольного объема (н-гептана, метилацетата и толуола) по величине равновесного набухания сшитых бутадиен-нитрильных эластомеров различного сомономерного состава по аналогии с вращательной подвижностью нитроксильного радикала ТЕМПО зависит от доли свободного объема в дефектных структурах сополимеров и их общего свободного объема.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, микроструктура, сорбция, набухание, параметр растворимости.

DOI: 10.31857/S0207401X23050072, **EDN:** GERQQQ

ВВЕДЕНИЕ

Исследование абсорбционных свойств полимеров имеет большое практическое значение и представляет теоретический интерес, поскольку дает информацию о природе центров сорбции, их структуре, величине свободного объема в них, надмолекулярной структуре сорбента [1–10]. Эти проблемы особенно важны для такого класса полимеров, как эластомеры, в процессе изготовления которых используют компоненты сшивающих систем, пластификаторы, стабилизаторы, наполнители и эксплуатация которых происходит в условиях контакта с различными растворителями, бензинами и маслами. Полярные каучуки (бутадиен-нитрильные, хлоропреновые и фторкаучуки), относящиеся к классу маслостойких, должны обладать повышенной стойкостью к действию растворителей. Находясь в среде растворителей, сшитый эластомер, поглощая их, набухает и происходит вымывание части ингредиентов из резиновой смеси. Совмещение эластомеров с пластификаторами и другими низкомолекулярными добавками рассмотрено в ряде работ [11–18].

Характер распределения (статистический или микроблочный) полярных звеньев в бутадиен-нитрильных каучуках (БНК) и микроструктура бутадиеновых звеньев влияют на структуру де-

фектных областей, свободный объем в них и абсорбцию низкомолекулярных соединений. В работах [1–6] установлена природа дефектных областей, сорбирующих низкомолекулярные соединения, и их структура. Получены корреляционные зависимости вращательной подвижности радикалов-зондов и равновесной степени набухания Q_p в н-гептане, толуоле и метилацетате от содержания полярных акрилонитрильных (АН) звеньев и *цис*-1,4- и 1,2-изомеров бутадиена и характера распределения полярных звеньев по цепи. Показана идентичность центров сорбции в несшитых и сшитых эластомерах.

На основании анализа экспериментальных данных по содержанию акрилонитрильных и изомеров бутадиеновых звеньев и ЯМР-спектроскопии [19–22] установлен состав дефектных структур. В работах [2–5] проведена оценка доли свободного объема, f_c , в дефектных структурах в сополимерах различного состава по индивидуальному вкладу каждой структурной единицы с использованием правила Бойера–Симхи [23–25], по величине температурного коэффициента объемного расширения $\alpha_{ж}$ в высокоэластическом состоянии и температуре стеклования T_g .

В работе [2] методом ЭПР-спектроскопии установлены корреляция величины быстрой ком-

Таблица 1. Изомерный состав звеньев бутадиена в сополимерах бутадиена с АН различных марок [2]

Сополимер	Содержание звеньев бутадиена, %		
	<i>транс</i> -1,4-	<i>цис</i> -1,4-	1,2-
СКН-18	83.2	6.7	10.1
СКН-26	86.8	6.0	7.2
СКН-40	78.8	16.2	5.0
БНКС-18	82.0	9.8	8.2
БНКС-28	76.4	9.2	14.4
БНКС-40	93.0	2.6	4.4

Примечание: коэффициенты поглощения (л/см · моль) для полос при 910 см⁻¹ – 195.5 (1,2-звенья), при 967 см⁻¹ – 77.7 (*транс*-1,4-звенья), при 730 см⁻¹ – 32.2 (*цис*-1,4-звенья) [12].

поненты вращательной подвижности нитрок- сильных радикалов 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО) и 4-бензоат-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (БЗОНО) с долей свободного объема в дефектах структуры бутадиен-нитрильных каучуков и резин и ее изменение при повышении температуры.

В настоящей работе исследована зависимость величины $1/Q_p$ растворителей различной полярности, структуры и удельного мольного объема (н-гептан, толуол и метилацетат) от доли свободного объема в дефектах структуры статистических (марки СКН) и микроблочных (марки БНКС) сополимеров бутадиена с акрилонитрилом с различным содержанием АН-звеньев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – промышленные БНК марок СКН-18, СКН-26, СКН-40 и БНКС-18 АМН, БНКС-28 АМН, БНКС-40 АМН с содержанием АН-звеньев 18, 26, 28 и 40 мас.% соответственно, полученные методом высокотемпературной (30–50 °С) или низкотемпературной (5 °С) эмульсионной сополимеризации бутадиена и акрилонитрила с использованием некалевых (СКН) и экологически чистых парафинатных (БНКС) эмульгаторов. Показатели каучуков соответствовали ТУ. Каучуки марок СКН имели $M_n = (1 \div 3) \cdot 10^5$, жесткость по Дефо – около 20 Н, вязкость по Муни – выше 70. Вязкость по Муни

марок БНКС при 100 °С составляла 40–50, 45–65, 45–70 усл. ед. В пленках БНК, полученных из раствора в ССl₄ или хлороформе, методом ИК-спектроскопии определено содержание бутадиеновых звеньев в *транс*-1,4, *цис*-1,4- и 1,2-конфигурации (табл. 1) по полосам при 967, 730 и 911 см⁻¹, соответственно [26–29], с использованием коэффициентов экстинкции, приведенных в работе [27] (табл. 1).

Состав вулканизирующей системы для БНК в мас. ч.: стеариновая кислота – 2.0, сульфенамид Ц – 1.5, оксид цинка – 5.0, сера – 1.5. Смешение каучуков с вулканизирующей системой проводили на вальцах при 313–333 К в течение 15 мин. Вулканизацию смесей БНК осуществляли при 423 К в течение 30 мин.

Для определения количества абсорбированного растворителя определяли равновесную степень набухания, предварительно измерив кинетику процесса. Сравнение абсорбционных характеристик систем проводили по величине, обратной равновесной степени набухания Q_p ($1/Q_p$), которую рассчитывали следующим образом [30]:

$$Q_p = [(W_n - W_c) \rho_{\text{к-ка}} / P W_c \rho_{\text{р-ля}}] \cdot 100\%,$$

где W_n и W_c – масса набухшего и высохшего образца, P – массовая доля каучука в вулканизате, $\rho_{\text{к-ка}}$ и $\rho_{\text{р-ля}}$ – плотности каучука и растворителя.

Величина $1/Q_p$ зависит от параметра термодинамического взаимодействия сополимера с растворителем [31], структуры сополимера и растворителя, количества дефектных структур в полимере и величины свободного объема в них, количества химических сшивок и физических узлов. Величины равновесной степени набухания резин в н-гептане, метилацетате и толуоле приведены в табл. 2.

Каучуки марок СКН и БНКС с одинаковым содержанием АН-звеньев различаются характером распределения последних по цепи, конфигурацией бутадиенового сомономера (табл. 1) и степенью его упорядоченности [24, 25, 32–34]. Каучуки марки СКН являются статистическими сополимерами, а эластомеры марки БНКС характеризуются микроблочным распределением акрилонитрильных звеньев. Следствием этого является склонность нитрильных групп к образованию линейных и циклических сопряженных структур,

Таблица 2. Величины степени равновесного набухания резин разных марок (Q_p) на основе БНК в н-гептане, метилацетате и толуоле

Растворитель	Q_p					
	СКН-18	СКН-26	СКН-40	БНКС-18	БНКС-28	БНКС-40
н-Гептан	18.1	5.67	1.74	25.2	6.22	2.69
Метилацетат	177.4	182.5	197.4	173.9	211.2	202.9
Толуол	364.4	218.8	157.6	352	236	150

стабилизированных примесями солей жирных кислот из-за повышенного содержания в них остатков эмульгатора [35, 36]. Кроме того, эластомеры марок БНКС имеют повышенную разветвленность полимерных цепей. Переход от марки СКН к марке БНКС сопровождался снижением морозо- и термостойкости, устойчивости к воздействию агрессивных сред, ухудшением совместности с другими эластомерами [17, 35, 36].

Помимо микроблоков АН в БНК формируются упорядоченные образования *транс*-1,4-звеньев бутадиена (табл. 1) [18, 24, 25]. Методом ЭПР-спектроскопии в БНК определены λ -релаксационные переходы, обусловленные размораживанием подвижности цепей в упорядоченных *транс*-1,4-структурах [24, 32–34]. Их размер зависит от характера распределения АН-звеньев по цепи и стереоизомерии бутадиенового компонента. В СКН распределение упорядоченных структур по размерам шире и максимальный размер их больше, чем в БНКС, в которых упорядочивание неполярных звеньев затруднено формированием АН-блоков, распадающихся при температурах более 90 °С [24, 31].

Поскольку сорбция низкомолекулярных веществ в упорядоченных структурах затруднена, низкомолекулярные соединения сорбируются дефектами, образованными АН-звеньями и *цис*-1,4- и 1,2-звеньями бутадиена с необходимым для сорбции свободным объемом [1–6].

Структура дефектных областей в сополимерах бутадиена и акрилонитрила установлена путем анализа данных по соотношению количества АН-звеньев и *цис*-1,4- и 1,2-конформеров бутадиена и данных ЯМР-спектроскопии по длине последовательностей чередующихся АН- (А) и *транс*-1,4-звеньев бутадиена (В) [20]. В блочных сополимерах с содержанием АН 40% альтернативные блоки АВ увеличиваются до 7–8 единиц (количество блоков ВВВ снижается до нуля) [20]. В статистических сополимерах имеются триады ВВВ, ВВА, АВА. Показано наличие также последовательностей АВ, АСВ, СВ, АС, АСС, СС, где А – АН, С – *цис*-1,4- и V – винильные звенья бутадиена [20–22]. Находясь по соседству друг с другом, они определяют локальный свободный объем и кинетическую гибкость полимерных цепей. Единичные боковые нитрильные группы и тем более их микроблоки способствуют раздвижению цепей [37] и снижают молекулярную подвижность наиболее интенсивно при возникновении сильного диполь-дипольного взаимодействия между ними [35–37].

Данные рентгенодифракционных исследований показывают, что введение уже 18% АН в СКН приводит к существенному увеличению расстояния между молекулами по всему объему полимера [37]. С помощью рентгено-структурного анализа

в больших и малых углах показано, что среднестатистические межмолекулярные расстояния в БНКС больше, чем в СКН, при одном и том же содержании звеньев АН [38]. В СКН-40 и СКН-53 выявлено усиление взаимодействия между группами CN, затрудняющее возможность взаимной упаковки молекул. При этом гибкость цепей снижается [36, 37].

Влияние на гибкость полимерных цепей различных изомеров бутадиеновых звеньев рассмотрено в ряде работ [39–42]. Соседство с АН *цис*-1,4-звеньев бутадиена при температурах, близких к 300 К, приводит к разрыхлению структуры сополимера. С ростом содержания 1,2-звеньев локальная кинетическая гибкость цепей БНК снижается [40]. Наличие объемной боковой группы приводит к раздвижению цепей при снижении доли свободного объема. Значительное снижение локальной гибкости не предотвращает сорбцию низкомолекулярных веществ дефектами указанной структуры [1–6]. По данным ЯМР-спектроскопии [19–22] структура дефектных областей представлена следующим образом: $(\text{TA})_n\text{V}$, $(\text{TA})_nC$, $(\text{TA})_n\text{VC}$ [1–5].

С использованием правила Бойера–Симхи $(\alpha_{\text{ж}} - \alpha_{\text{с}})T_{\text{с}} \sim 0.113$, $\alpha_{\text{ж}} - \alpha_{\text{с}} \sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ж}}T_{\text{с}} \sim 0.16$, где $\Delta\alpha = \alpha_{\text{ж}} - \alpha_{\text{с}}$ имеет смысл температурного коэффициента расширения свободного объема (упрощенная модель теплового расширения), по величине температурного коэффициента объемного расширения $\alpha_{\text{ж}}$ (K^{-1}) в высокоэластическом состоянии и температуре стеклования $T_{\text{с}}$ рассчитана доля свободного объема $f_{\text{с}}$ при комнатной температуре по упрощенному уравнению [23–25]:

$$f_{\text{с}} = 0.025 + \alpha_{\text{ж}} (294 - T_{\text{с}});$$

здесь 0.025 ± 0.003 – величина свободного объема при $T_{\text{с}}$ (при этой температуре свободный объем оказывается слишком малым для движения молекул или сегментов). Проведена оценка доли свободного объема при комнатной температуре в полибутадиенах (ПБ): в *транс*-1,4-, *цис*-1,4-, 1,2-ПБ – это соответственно 0.04732, 0.1447, 0.03975. Из полученных данных следует, что доля свободного объема в 1,2-ПБ меньше, чем в *цис*-ПБ, в 3.6 раза, несмотря на значительное раздвижение цепей вследствие наличия громоздкой боковой группы. Максимальный свободный объем в *цис*-ПБ подтверждает разрыхляющее влияние этих звеньев. Доля свободного объема АН-звеньев в значительной степени зависит от их содержания: в СКН-18 – 0.1240, в СКН-26 – 0.0583, в СКН-40 – 0.02179, в БНКС-18 – 0.0990, в БНКС-28 – 0.0174, в БНКС-40 – 0.0167. Из приведенного расчета следует, что в СКН-40 наблюдается сильное диполь-дипольное взаимодействие между нитрильными группами, приводящее к значительному уменьшению свободного объема.

Аналогично оценена доля свободного объема f_c при комнатной температуре в бутадиен-нитрильных эластомерах: в СКН-18 — 0.0754, в СКН-26 — 0.0678, в СКН-40 — 0.0540, в БНКС-18 — 0.07406, в БНКС-28 — 0.0601, в БНКС-40 — 0.0562. В работах [2–6] приведен расчет доли свободного объема в дефектах структуры (согласно данным ЯМР):

в СКН-18 структура I(ATAVC) $\cdot 0.067 = 0.0321$; структура II(AV) $\cdot 0.034 = 0.0056$; $\Sigma = 0.0377$;

в СКН-26 I(AT)₃AVC) $\cdot 0.06 = 0.0336$; II(ATAV) $\cdot 0.011 = 0.0022$; $\Sigma = 0.0358$;

в СКН-40 I(AVC) $\cdot 0.05 = 0.0081$; II((AT)₂AC) $\cdot 0.112 = 0.0195$; $\Sigma = 0.0276$;

в БНКС-18 I(ATAVC) $\cdot 0.082 = 0.0352$; II(ATAACC) $\cdot 0.008 = 0.0043$; $\Sigma = 0.0395$;

в БНКС-28 I(ATAVC) $\cdot 0.092 = 0.0245$; II(AT-AVTATAV) $\cdot 0.026 = 0.007567$; $\Sigma = 0.0321$;

в БНКС-40 I((AT)₈AVC) $\cdot 0.026 = 0.0185$; II((AT)₈AV) $\cdot 0.018 = 0.01024$; $\Sigma = 0.0288$.

Состав дефектных структур сильно различается из-за характера распределения АН-звеньев и изомерии бутадиеновых звеньев (табл. 1). Суммарная доля свободного объема в дефектах структуры составляет примерно половину от доли всего свободного объема в сополимере. Свободный объем в дефектах БНКС больше, чем в дефектах СКН той же полярности, за исключением сополимеров с содержанием АН 26 и 28 мас.%. От структуры дефектных областей, величины свободного объема в них и их относительного количества зависят распределение низкомолекулярных соединений и величина измеренной с помощью ЭПР быстрой компоненты вращательной подвижности радикалов-зондов [2].

Далее рассмотрены сорбционные свойства сополимеров по отношению к растворителям с различной структурой и полярностью. Приведены результаты и проведено их обсуждение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав БНК влияет на параметр растворимости $\delta = \text{ПЭК}^{1/2}$, где ПЭК — плотность энергии когезии [31]. Для сополимеров бутадиена с акрилонитрилом величина $\delta \cdot 10^{-3} = 8.7$ (кал/м³)^{1/2} для состава 82 : 18, 9.38 (кал/м³)^{1/2} для состава 75:25, 9.64 (кал/м³)^{1/2} для состава 70 : 30 и 70 : 30 (кал/м³)^{1/2} для состава 61:39. Параметр растворимости δ для н-гептана равен 7.4.

Влияние различий в свободном объеме полимера и растворителя было введено в теорию растворов Брюссельской группой [43, 44]. Теория Пригожина в модификации Паттерсона [43, 44] учитывает не только различие в силовых полях и размерах сегментов молекул полимера и растворителя, но и “структурный вклад” в параметр термодинамического взаимодействия χ_1 в уравнении

Флори–Хаггинса, обусловленный разностью свободных объемов полимера и растворителя.

Свободный объем цепи молекулы жидкости зависит от того, каким образом сегменты связаны в цепи, т.е. от ее длины и гибкости цепи [43–45]. На изменение свободного объема должно влиять относительное число различных вращательных конформаций молекулярных цепей.

В работе [2] показано увеличение вращательной подвижности нитроксильных радикалов ТЕМПО (снижение времени корреляции τ_c) в каучуках марок СКН и БНКС пропорционально росту суммарной доли свободного объема Σf_c в дефектных структурах БНК. Аналогичные зависимости были получены и в резинах марок СКН. В резинах марок БНКС в абсорбции радикала ТЕМПО и каучуках марок БНКС в абсорбции радикала БЗОНО участвуют дефекты, содержащие *цис*-1,4-звенья бутадиена (AVC и ACC в БНКС-18, AVC в БНКС-28 и БНКС-40), с добавлением в БНКС-28 к f_c дефектов свободного объема разупорядоченных областей в *транс*-1,4-конфигурации в междефектных зонах матрицы БНК. В работе [5] установлено наличие локализации неупорядоченных сегментов *транс*-1,4-цепей в междефектных областях в непосредственной близости от дефектов структуры. Исходя из этого, объем неупорядоченных областей оценен по количеству дефектов в каждой марке БНК [5]. Согласно приведенному выше расчету количество дефектов в сополимерах следующее: в СКН-18 — 0.101, в СКН-26 — 0.071, в СКН-40 — 0.162, в БНКС-18 — 0.090, в БНКС-28 — 0.118, в БНКС-40 — 0.044. В БНКС-40 размеры дефектов значительно больше, чем в остальных марках, чем объясняются особенности его свойств. Из приведенных данных о количестве дефектов следует, что в БНКС-28 содержание разупорядоченных структур в междефектных областях в ~1.7 раза больше, чем в СКН-26.

В работе [1] на рис. 3 приведены зависимости $1/Q_p$ в н-гептане от содержания АН и конфигурации бутадиеновых звеньев в тех же координатах, что и для τ_c зонда ТЕМПО в каучуках и резинах БНК (рис. 1 и 2 из [1]). Из полученных данных следует, что для резин на основе СКН наблюдается рост величины $1/Q_p$ в н-гептане с увеличением содержания полярных звеньев и *цис*-1,4- и 1,2-изомеров бутадиена пропорционально уменьшению вращательной подвижности зонда в резинах марок СКН (рис. 4 из [1]).

Для эластомера БНКС $1/Q_p$ в н-гептане увеличивается пропорционально росту полярности сополимеров, т.е. содержанию АН (рис. 3 из [1]). При этом величина $1/Q_p$ для каучуков марок БНКС-28 и БНКС-40 ниже, чем для соответствующих марок СКН. Чем выше содержание полярных звеньев в БНКС, тем выше сорбционная спо-

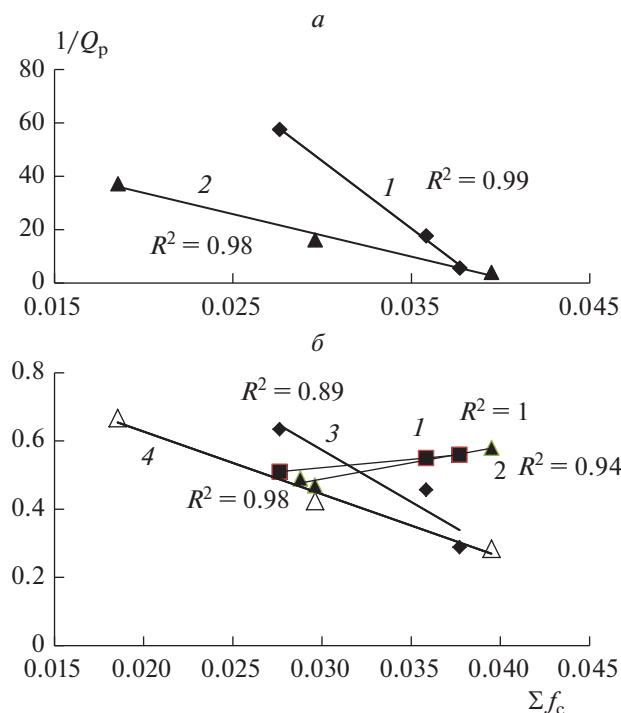


Рис. 1. а – Зависимость $1/Q_p$ при равновесном набухании эластомеров в н-гептане от суммарной величины доли свободного объема Σf_c в дефектах структуры СКН (1); в блочных сополимерах БНКС-18 и БНКС-40 (2) от доли свободного объема в дефектах структуры, содержащих АВС, а в БНКС-28 также в разупорядоченных междефектных областях. б – Зависимость $1/Q_p$ при равновесном набухании вулканизатов СКН (1, 3) и БНКС (2, 4) в метилацетате (1, 2) и толуоле (3, 4).

способность Q_p по отношению к неполярному растворителю н-гептану по сравнению с СКН. Более высокую величину равновесной степени набухания Q_p полярного сополимера БНКС-28 в неполярном растворителе н-гептане можно объяснить сорбцией низкомолекулярных соединений в разупорядоченных междефектных областях матрицы этого БНК. По данным ЭПР-спектроскопии БНКС-28 характеризуется низкой температурой релаксационного перехода, связанного с распадом упорядоченных структур *транс*-1,4-участков цепей [32–34]. При этом τ_c радикала ТЕМПО в нем ниже, чем в СКН-26, что также объясняется повышенной разупорядоченностью междефектных областей [2].

Аналогично объясняется еще более высокая абсорбционная способность БНКС-40 с дефектными структурами очень большого размера с длинными последовательностями АТ, которые способствуют усилению взаимодействия между группами CN, затрудняющему возможность взаимной упаковки молекул. Кроме того, среднестатистические межмолекулярные расстояния в

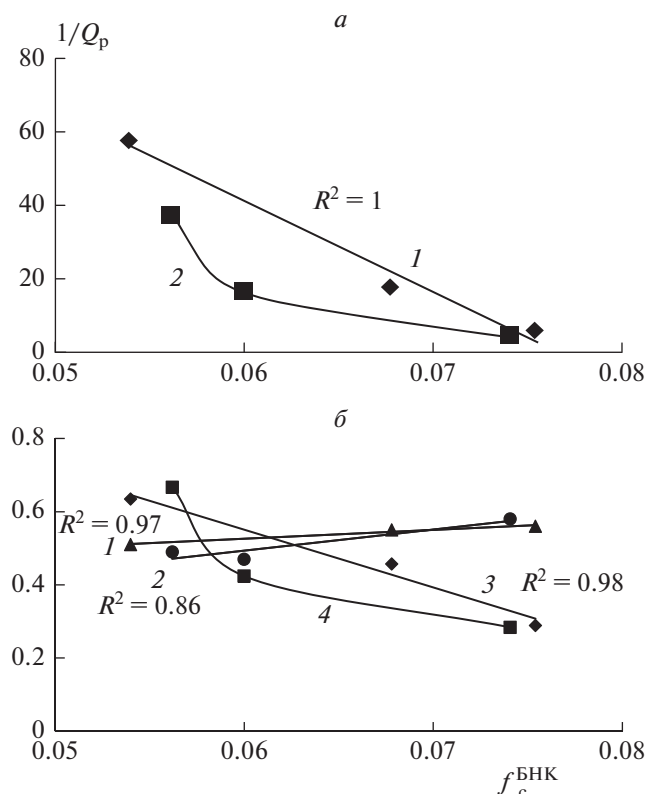


Рис. 2. а – Зависимость $1/Q_p$ при равновесном набухании эластомеров в н-гептане от суммарного свободного объема БНК f_c^{BNC} в СКН (1) и БНКС (2). б – Зависимость $1/Q_p$ при равновесном набухании СКН (1, 3) и БНКС (2, 4) в метилацетате (1, 2) и толуоле (3, 4) от суммарного свободного объема вулканизата f_c^{BNC} .

БНКС больше, чем в СКН, при одном и том же содержании звеньев АН [37, 38]. В совокупности эти факторы способствуют увеличению сорбционных свойств междефектных разупорядоченных структур. Этим можно объяснить более низкое время корреляции нитроксильного радикала ТЕМПО в каучуках БНКС-40 (вращательная подвижность зондов больше), чем в СКН-40 [2].

На рис. 1а приведены зависимости величины $1/Q_p$ в н-гептане от суммарной доли свободного объема Σf_c во всех дефектах СКН. Для БНКС пропорциональная зависимость $1/Q_p$ получена только от суммарного свободного объема в БНКС-18 и доли свободного объема в дефектах структуры, содержащих *цис*-1,4-изомеры бутадиеновых звеньев в БНКС-40, а в БНКС-28 – с добавлением еще величины свободного объема в разупорядоченных *транс*-1,4-звеньях бутадиена в междефектных областях матрицы: $f_c = 0.051$ [2], в подтверждение ранее сказанного.

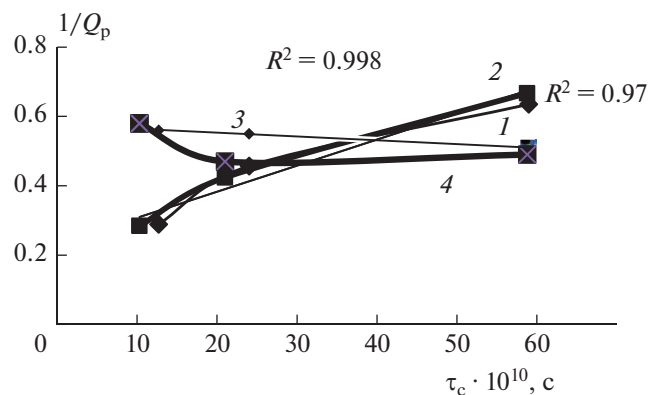


Рис. 3. Зависимость $1/Q_p$ при равновесном набухании резин марок СКН (1, 3) и БНКС (2, 4) в метилацетате (1, 2) и толуоле (3, 4) от времени корреляции τ_c нитроксильного радикала ТЕМПО в них.

Увеличение $1/Q_p$ в н-гептане (снижение равновесного набухания) пропорционально росту времени корреляции τ_c нитроксильного радикала ТЕМПО (снижению его вращательной подвижности) при незначительной разнице в молекулярном объеме (молекулярный объем радикала ТЕМПО составляет 169, а н-гептана — 146.5 см³/моль) свидетельствует о том, что сорбция этих низкомолекулярных соединений происходит в одних и тех же центрах сорбции сшитых эластомеров СКН и БНКС (рис. 4 из [1]).

Для метилацетата параметр растворимости $\delta \cdot 10^{-3}$ (кал/м³)^{1/2} в приближении Хансена состоит из трех компонент: $\delta_d = 7.56$ (кал/м³)^{1/2}, $\delta_p = 2.9$ (кал/м³)^{1/2}, $\delta_h = 4.9$ (кал/м³)^{1/2}, характеризующихся дисперсионными, полярными взаимодействиями и образованием водородных связей [31]. Вследствие этого метилацетат является хорошим растворителем для БНК (табл. 2). Взаимодействия той же природы происходят и между молекулами растворителя. Вследствие этого наблюдается пропорциональная зависимость величины $1/Q_p$ метилацетата от суммарного свободного объема сополимеров $f_c^{\text{БНК}}$ (рис. 2б). Аналогичная зависимость $1/Q_p$ в н-гептане имеет место только для статистических сополимеров СКН в отличие от БНКС с микроблочным распределением полярных АН-звеньев (рис. 2а).

При малом удельном мольном объеме (78.9 см³/моль), меньшем, чем у н-гептана в 1.86 раза, метилацетат растворяется во всех дефектах СКН: чем больше величина суммарного свободного объема в дефектных структурах, тем больше $1/Q_p$, т.е. меньше равновесное набухание (рис. 1б). Вследствие содержащихся в метилацетате полярных групп происходят не только дисперсионные, но и полярные взаимодействия и образо-

вание водородных связей с нитрильными группами каучука. В результате наблюдается увеличение равновесной степени набухания Q_p резин с ростом содержания полярных АН-звеньев при уменьшении доли свободного объема в дефектах структуры (рис. 1б). Поскольку удельный молярный объем метилацетата невелик, уменьшение свободного объема в дефектах не влияет на сорбционную способность БНК по отношению к этому растворителю.

При набухании в метилацетате наблюдается незначительное снижение величины $1/Q_p$ пропорционально росту τ_c радикала ТЕМПО в сшитых эластомерах СКН (рис. 3), что объясняется снижением доли свободного объема в дефектах структуры с увеличением содержания в БНК АН-звеньев в отличие от н-гептана (рис. 4 из работы [1]). Аналогичной зависимости для резин марок БНКС не получено. Сорбция радикала и растворителей в СКН определяется величиной свободного объема во всех дефектных структурах, а в БНКС вследствие особенностей его структуры сорбция низкомолекулярных соединений происходит в БНКС-28 и БНКС-40 с участием структур АВС, а в БНКС-28 — с участием еще и разупорядоченных последовательностей *транс*-1,4-звеньев бутадиена в междефектных областях матрицы БНК. В сорбции радикала ТЕМПО каучуками участвуют все дефектные структуры БНКС [1].

При набухании в толуоле резин марок СКН и БНКС величины $1/Q_p$ возрастают с ростом содержания полярных звеньев примерно с одинаковой интенсивностью (в БНКС больше, чем в СКН, в 1.1 раза) (табл. 2). В эластомерах СКН также снижается равновесное набухание с увеличением содержания звеньев АН и 1,2-звеньев суммарно по аналогии со снижением вращательной подвижности радикала БЗОНО в каучуках СКН (рис. 6 из [1]) и радикала ТЕМПО в резинах (рис. 2 из [1]). В резинах марок БНКС толуол с меньшим молекулярным объемом, чем у радикала БЗОНО, сорбируется дефектами, содержащими *цис*-1,4-звенья, оказывающие разрыхляющее действие, чем отличаются от СКН и сходны с радикалом ТЕМПО, сорбированным сшитым БНКС.

На рис. 1б приведена зависимость $1/Q_p$ в толуоле от доли свободного объема в дефектах структур СКН и БНКС в тех же координатах, что и при набухании в н-гептане и метилацетате: в СКН — от Σf_c , а в БНКС-28 — от f_c в дефектах с *цис*-1,4-звеньями бутадиена (АВС) и разупорядоченными последовательностями *транс*-1,4-звеньев бутадиена в междефектных областях матрицы БНК. Корреляция величины $1/Q_p$ в толуоле и τ_c радикала ТЕМПО наблюдается в сшитых эластомерах СКН и не наблюдается в БНКС по аналогии с набуханием в н-гептане (рис. 2а и рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, количество сорбированных растворителей различной полярности, структуры и удельного мольного объема (н-гептана, метилацетата и толуола), охарактеризованное величиной равновесной степени набухания в них сшитых бутадиен-нитрильных эластомеров различного сомономерного состава, зависит не только от параметра растворимости δ , но и от величины свободного объема f_c в дефектных структурах и общего свободного объема сополимеров $f_c^{\text{БНК}}$. Полученные данные по равновесному набуханию эластомеров коррелируют с зависимостями вращательной подвижности нитроксильных радикалов от доли свободного объема f_c в дефектных структурах [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Ковалева Л.А., Овсянников Н.Я., Попов А.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2016. Т. 58. № 2. С. 121; <https://doi.org/10.7868/S2308112016020127>
2. Ливанова Н.М., Попов А.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2016. Т. 58. № 4. С. 345; <https://doi.org/10.7868/S2308112016040088>
3. Ливанова Н.М., Попов А.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 4. С. 67; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17040136>
4. Ливанова Н.М., Попов А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 64; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020109>
5. Ливанова Н.М., Попов А.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2017. Т. 59. № 6. С. 542–547; <https://doi.org/10.7868/S2308112017060074>
6. Ливанова Н.М., Попов А.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 81; <https://doi.org/10.1134/S1990793120030215>
7. Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Ковалева Н.Ю., Сахарова Н.А., Шиянова К.А., Рошин А.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 45; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010088>
8. Набит Г.М., Дубихин В.В., Далингер И.Л., Казаков А.И., Набатова А.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 30; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010118>
9. Варьян И.А., Колесникова Н.Н., Попов А.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 1; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21120153>
10. Тертышная Ю.В., Хватов А.В., Попов А.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 86; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020133>
11. Ямпольский Ю.П. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 1. С. 66; <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n01ABEH003629>
12. Сорокин Г.А., Куценко А.И., Абрамова Р.А., Максименко Е.Г. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 402.
13. Сорокин Г.А., Варфоломеева Э.А., Куценко А.И., Мерзликина В.П. // Каучук и резина. 1979. № 7. С. 17.
14. Чалых А.Е., Авгонов А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1291; <http://polymsci.ru/index.php>
15. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974; <https://doi.org/10.1063/1.1700585>
16. Гришин Б.С., Тютюрский И.А., Юровская И.С. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 1967.
17. Чеснокова О.А. Автореф. ... дис. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1985.
18. Бухина М.Ф. Техническая физика эластомеров. М.: Химия, 1984; <https://urss.ru/cgi-bin/db.pl?page=Search>
19. Markovitz I.H. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 5. P. 868; <https://doi.org/10.1063/1.1700585>
20. Katritzky A.R., Weiss D.E. // Chem. Brit. 1976. № 2. P. 45.
21. Kuzay P., Hoffman W., Sauer W., Rimmer W. // Faserforschung und Textiltechnik. Zeitschrift für Polymerforschung. 1975. B. 26. № 5. S. 219.
22. Fang T. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2145.
23. Simha R., Boyer R.F. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. 1008; <https://doi.org/10.1063/1.1733247>
24. Бартенева Г.М., Бартенева Ф.Г. Структура и релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992; <https://www.studmed.ru/search?g=DOI>
25. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007; http://elibrary.ru/query_results.asp
26. Dechant J., Danz R., Kimmer W. et al. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972; <<http://hdl.handle.net/2027.42/38788>>
27. Козлова Н.В., Сухов Ф.Ф., Базов В.П. // Завод. лаб. 1965. Т. 31. № 8. С. 968.
28. Киссин Ю.В., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Высокомолек. соединения. А. 1968. Т. 10. № 2. 1092.
29. Киссин Ю.В., Попов И.Т., Лисицин Д.М. и др. // Производство шин, резино-техн. и асбесто-техн. изд. 1966. № 7. С. 22.
30. Юловская В.Д., Шершнев В.А. Сетчатые эластомеры. Учебно-метод. пос. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1998.
31. Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984; https://litgu.ru/knigi/estesstv_nauki/377523-spravochnik-po-fizicheskoy-himii-polimerov-v-treh-tomah-tom-1-svoystva-rastvorov-i-smesey-polimerov.html
32. Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2009. Т. 51. № 9. P. 1602; <https://doi.org/10.1201/b18859>
33. Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 238; <http://pascalfrancis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=14673820>
34. Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2011. Т. 53. № 12. С. 2043.
35. Моисеев В.В., Есина Т.И. Старение и стабилизация бутадиен-нитрильных каучуков. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1978.

36. *Девирц Э.Я.* Бутадиен-нитрильные каучуки. Свойства и применение. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1972.
37. *Бохян Э.Б., Овчинников Ю.К., Маркова Г.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 376; http://polymsci.ru/static/Archive/1978/VMS_1978_T20_1/VMS_1978_T20_1_106-113.pdf
38. *Соколова Л.В., Матухина Е.В.* // Структура и динамика молекулярных систем. Уфа: Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, 2008. Вып. XV. Т. 1. С. 105.
39. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959; <https://e-catalog.nlb.by/Record/BY-NLB-rr389>
40. *Бирштейн Т.М., Птицын О.Б.* Конформации макромолекул / Под ред. М.В. Волькенштейна. М.: Наука, 1964; <https://in.aulib.org/g/Бирштейн%20Т.М>
41. *Mark J.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 26. P. 6829; <https://doi.org/10.1021/ja01001a067>
42. *Коршак В.В.* Разнозвенность полимеров. М.: Наука, 1977.
43. *Prigogine I., Trappeniers N., Mathot V.* // Discus. Faraday Soc. 1953. V. 15. P. 93; <https://doi.org/10.1039/DF9531500093>
44. *Patterson D.* // Macromolecules. 1969. V. 2. № 6. P. 672.
45. *Ferry J.D.* Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980; <https://doi.org/10.4236/ojapps.2013.31B1017>

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕСТРОЕК МАКРОМОЛЕКУЛЫ, АДсорБИРОВАННОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ, ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2023 г. М. Г. Кучеренко¹, П. П. Неясов^{1*}, Н. Ю. Кручинин¹

¹Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

*E-mail: nejapetr@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.03.2022;

после доработки 14.10.2022;

принята в печать 20.10.2022

Исследованы свойства специально созданной аналитической модели конформационных перестроек гауссовой макромолекулярной цепи, адсорбированной на поверхности металлической наночастицы во внешнем электрическом поле. Представлены результаты расчетов на основе этой модели структуры цепей полиэлектролитов, а также молекулярно-динамического моделирования конформаций полипептидов вблизи золотой наночастицы. Установлено, что увеличение напряженности внешнего электрического поля приводит к смещению звеньев макромолекулярной опушки на один из полюсов поляризованной наночастицы.

Ключевые слова: поляризованная наночастица, полиэлектролит, конформационные изменения, гауссова модель, макромолекулярная цепь, молекулярная динамика.

DOI: 10.31857/S0207401X23050059, EDN: GDFCWH

ВВЕДЕНИЕ

Исследования конформационной структуры макромолекулярных цепей полиэлектролитов, адсорбированных на поверхностях металлических наночастиц, вызывают большой интерес в связи с использованием плазмонных свойств таких частиц при создании и оптимизации характеристик разнообразных химических сенсоров, наноразмерных зондов и высоколокальных концентраторов электромагнитных полей [1–9]. В ряде случаев для управления параметрами таких систем используются индуцированные изменения конформационной структуры адсорбированных полимерных цепей, возникающие в результате действия внешнего электрического поля [10, 11]. Это обусловлено наличием у макромолекул заряженных звеньев, которые взаимодействуют с результирующим полем, включающим в себя вклад поля поляризованной наночастицы.

В работах [12–14] исследовались электрически индуцированные конформационные изменения в целом нейтральных полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на однородно заряженной поверхности золотой наночастицы и поверхности плоской подложки. При этом наблюдались значительные изменения конформационной структуры адсорбированного полиамфолита. Кроме того, бы-

ли рассмотрены изменения конформационной структуры полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхности нейтральной поляризованной золотой наночастицы [14, 15], в том числе поляризованной в электрическом поле сверхвысокой частоты [16].

В то же время интерес вызывает исследование изменений в конформационной структуре однородно заряженного полиэлектролита, адсорбированного на поверхности металлической наночастицы, поляризованной в статическом или низкочастотном электрическом поле. В случае адсорбции на поверхности поляризованной наночастицы макромолекулы полиэлектролита, которая содержит заряженные звенья одного знака, однородно распределенные по макроцепи, изменения ее конформационной структуры будут значительно отличаться от случая адсорбции на поверхности электронейтральной полиамфолитной макромолекулы.

Гибридные наноразмерные системы из однородно заряженных макроцепей, адсорбированных на поверхности поляризованной металлической наночастицы могут быть использованы в сенсорных элементах люминесцентно-оптического измерителя концентрации молекулярного кислорода, включая и его активированную, син-

глетную форму [17, 18]. В этой связи целью данной работы является исследование на основе модели гауссовой цепи индуцированных электрическим полем изменений конформационной структуры однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности проводящей поляризованной наночастицы. Результаты расчетов сравниваются с данными молекулярно-динамического (МД) моделирования (NAMD 2.13 [19]), проведенного для однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности поляризованной золотой наночастицы радиусом 1.5 нм.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Модель адсорбированной на поляризованной наночастице гауссовой макроцепи

Ранее в работах [20–22] было показано, что ван-дер-ваальсов адсорбционный потенциал поверхности наночастиц может быть эффективно представлен комбинацией модельных потенциалов “твердая стенка – дельта-функциональная яма”: $V_1(r) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0)$, где R – радиус наночастицы. В низкочастотном поле $E(r)$ наночастица поляризуется, и тогда к адсорбционному потенциалу $V_1(r) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0)$ добавляются потенциал внешнего поля и потенциал поляризованной глобулы: $V_2(r, \theta) = -eE_0r \cos \theta + V_p(r, \theta)$. В итоге получаем

$$\begin{aligned} V(r) &= V_1(r) + V_2(r, \theta) = \\ &= V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0) - eE_0r \cos \theta + V_p(r, \theta), \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} V_p(r, \theta) &= eE_0 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} R^3 \frac{\cos \theta}{r^2} = \\ &= eE_0 r \alpha'(\omega) \left(\frac{R}{r}\right)^3 P_1(\cos \theta), \end{aligned} \quad (2)$$

$\alpha'(\omega)$ – удельная дипольная поляризуемость шара, $P_1(\cos \theta)$ – полином Лежандра первой степени. Диэлектрические проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$ и ε_2 в поляризационном потенциале (2) характеризуют металл частицы и окружающую среду соответственно.

Радиальная часть потенциала (1) может быть представлена двумя слагаемыми: $V(r) = V_1(r) + V_2(r)$, одно из которых – $V_2(r)$, включено в поле

$$\begin{aligned} V_2(r, \theta) &= V_2(r)P_1(\cos \theta) = \\ &= -\left[1 - \alpha'(\omega) \left(\frac{R}{r}\right)^3\right] eE_0 r P_1(\cos \theta). \end{aligned} \quad (3)$$

Равновесные конфигурации адсорбированной макроцепи в модели идеальных гауссовых цепей, не учитывающей объемные взаимодействия звеньев, задаются конформационной функцией $\psi(\mathbf{r})$, опре-

деляющей плотность мономеров $n(\mathbf{r}) = \psi^2(\mathbf{r})$ и являющейся решением дифференциального уравнения, изоморфного уравнению Шредингера типа [23]:

$$\frac{a^2 kT}{6} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = [V(\mathbf{r}) - \varepsilon] \psi(\mathbf{r}), \quad (4)$$

где a – размер звена цепи, kT – тепловая энергия. При построении решения уравнения (4) в случае слабого поля E учет потенциала (2) может быть проведен в рамках теории возмущений [13]. Решение (4) может быть представлено в виде $\psi_l(r) = F_l(r)P_l(\cos \theta)$, где $P_l(\cos \theta)$ – полином Лежандра порядка l .

В случае сферически-симметричного потенциала $V(r) = V_1(r)$ без поляризующего поля (3) радиальные функции $F_l(r)$ определены в [13]:

$$\begin{aligned} F_l^I(r) &= A_l \left[\frac{I_{l+1/2}(q_l r)}{r^{1/2}} - \frac{I_{l+1/2}(q_l R)}{K_{l+1/2}(q_l R)} \frac{K_{l+1/2}(q_l r)}{r^{1/2}} \right], \\ &\quad R < r < r_0, \\ F_l^{II}(r) &= A_l \left[\frac{I_{l+1/2}(q_l r_0)}{K_{l+1/2}(q_l r_0)} - \frac{I_{l+1/2}(q_l R)}{K_{l+1/2}(q_l R)} \right] \frac{K_{l+1/2}(q_l r)}{r^{1/2}}, \\ &\quad r_0 < r < \infty, \end{aligned} \quad (5)$$

где $I_{l+1/2}(q_l r)$ и $K_{l+1/2}(q_l r)$ – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода с полуцелым индексом и собственными значениями $q_l^2 = -6\varepsilon_l / a^2 kT$. Общее трансцендентное уравнение для собственных значений q_l ,

$$\begin{aligned} \frac{a^2 kT}{6\alpha r_0} &= I_{l+1/2}(q_l r_0) K_{l+1/2}(q_l r_0) - \\ &- K_{l+1/2}^2(q_l r_0) \frac{I_{l+1/2}(q_l R)}{K_{l+1/2}(q_l R)}, \end{aligned} \quad (6)$$

позволяет определить q_l для каждого l , а вместе с ним и единственный дискретный уровень спектра ε_l .

При $l = 0$ приходим к сферически-симметричным решениям с функциями Бесселя $I_{1/2}(q_0 r)$ и $K_{1/2}(q_0 r)$. Поправки первого порядка к собственному значению ε_0 при учете возмущения $V_2(r, \theta) = -eE_0r \cos \theta + V_p(r, \theta)$ равны нулю для состояний $\psi_I^{(l=0)}(r)$, $\psi_{II}^{(l=0)}(r)$. Уточнение базисных состояний $\psi_I^{(l=0)}(r)$, $\psi_{II}^{(l=0)}(r)$ проведено на основе теории возмущений Релея–Шредингера. Поскольку угловая зависимость оператора возмущения сводится к полиному Лежандра $P_1(\cos \theta)$: $V_2(r, \theta) \sim \cos \theta$, вклад в поправки базисного состояния $\psi_{I,II}^{(l=0)}(r)$ бу-

дуг вносить только функции $\psi_1^{(l=1)}(r, \theta)$ и $\psi_{11}^{(l=1)}(r, \theta)$ с $l = 1$.

Выражения для радиально-углового распределения плотности звеньев адсорбированной макроцепи могут быть записаны в виде

$$n_l(r, \theta) = n_l^{(l=0)}(r) + n_l^{(1)}(r) \cos \theta + n_l^{(2)}(r) \cos^2 \theta, \quad (7)$$

$$R < r < r_0,$$

$$n_{11}(r, \theta) = n_{11}^{(l=0)}(r) + n_{11}^{(1)}(r) \cos \theta + n_{11}^{(2)}(r) \cos^2 \theta, \quad (8)$$

$$r_0 < r < \infty,$$

где

$$n_{l,11}^{(1)}(r) = 2 \frac{\langle \psi_{1,11}^{(l=0)} | V_2 | \psi_{1,11}^{(l=1)} \rangle}{\epsilon_1^{(0)} - \epsilon_0^{(0)}} F_0^{1,11}(r) F_1^{1,11}(r), \quad (9)$$

$$n_{l,11}^{(2)}(r) = \frac{|\langle \psi_{1,11}^{(l=0)} | V_2 | \psi_{1,11}^{(l=1)} \rangle|^2}{|\epsilon_1^{(0)} - \epsilon_0^{(0)}|^2} |F_1^{1,11}(r)|^2.$$

Собственные значения ϵ_l находим из уравнения $\epsilon_l = -q_l^2 a^2 k T / 6$, а коэффициенты $\langle \psi_{1,11}^{(l=0)} | V_2 | \psi_{1,11}^{(l=1)} \rangle$ представляют собой следующие интегралы:

$$\langle \psi_{1,11}^{(l=0)} | V_2 | \psi_{1,11}^{(l=1)} \rangle =$$

$$= \begin{cases} \int_R^{r_0} F_0^I(r) V_2(r) F_1^I(r) r^2 dr, & \text{I: } R < r < r_0, \\ \int_{r_0}^{\infty} F_0^{II}(r) V_2(r) F_1^{II}(r) r^2 dr, & \text{II: } r_0 < r < \infty, \end{cases} \quad (10)$$

где радиальные функции $F_{l=0,1}^{1,11}(r)$ определены выражениями (5).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты на основе конформационной модели адсорбированной гауссовой цепи

Результатами расчетов, основанных на зависимости $n(\mathbf{r}) = \psi^2(\mathbf{r})$ и формулах (1)–(10), стали графики радиально-углового распределения плотности звеньев $n(r, \theta)$ макроцепи, адсорбированной на поверхности металлической наночастицы во внешнем электрическом поле E_0 . Для всех приведенных расчетов значение диэлектрической проницаемости ϵ_2 раствора полипептида принималось равным четырем. Зависимости конформационной структуры макромолекулы от диэлектрической проницаемости металла, ϵ_1 , и растворителя ϵ_2 , в результатах расчетов не проявились. Коэффициенты $A_0 = A_1$ в формулах (5) принимались равными друг другу и нормировались на единицу. Все кривые и графики распределения плотности $n(r, \theta)$ звеньев представлены нор-

мированными на величину локального максимума плотности, n_{max} , значениями: $n_{max}(r, \theta)/n_{max}$.

Согласно теоретической модели увеличение эффективного отрицательного заряда звена e полипептида приводит к смещению молекулярной опушки на положительно заряженный полюс наночастицы (по направлению вектора напряженности внешнего поля E_0), что хорошо заметно на рис. 1. При достаточно слабом внешнем поле $E_0 < 10^4$ В/см смещение плотности звеньев незначительно и опушка покрывает всю поверхность наночастицы (рис. 1а), угловая зависимость в распределении концентрации звеньев $n(r, \theta)$ при этом не отчетливо выражена (рис. 1з).

Интересные особенности распределения плотности звеньев наблюдались при изменении размера наночастицы. Так, уменьшение радиуса R наночастицы до $R = 1.45$ и 1.4 нм приводило к такому распределению плотности звеньев опушки, что она оказывалась смещенной на оба полюса наночастицы. Данный факт можно объяснить уменьшением влияния возмущающего электрического поля поляризованной наночастицы (определяющего потенциальную энергию (2)), что приводит к смещению опушки также и по направлению вектора напряженности внешнего электрического поля E_0 к положительно заряженному полюсу. Уменьшение $R < 1.4$ нм приводит к симметричному распределению опушки на полюсах. Особенно отчетливо это заметно на радиально-угловых зависимостях плотности. Плоскостью симметрии при этом выступает экваториальное кольцо ($\theta = \pm 90^\circ$).

Были исследованы вариации конформационного отклика макроцепной опушки при изменении радиуса r_0 адсорбционной ямы. При $r_0 = 1.8$ нм опушка незначительно смещается к одному из полюсов, но уже при небольшом увеличении “сорбционного” радиуса — до $5 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-2} нм смещение опушки оказывается более значительным. В отличие от расчетов, выполненных с изменением радиуса наночастицы R , в данном случае не проявляет себя уменьшившийся фактор индуцированного электрического поля поляризации. Объяснение же наблюдаемого увеличения смещения опушки к полюсу может быть дано с позиции перераспределения плотности звеньев между областями, отделяемыми друг от друга потенциальной ямой: изменения r_0 , даже в небольших пределах, приводит к заметному увеличению степени конформационных изменений макромолекулы. При больших значениях r_0 поведение системы становится похожим на случай с изменением радиуса наночастицы в сторону его увеличения.

На рис. 2 показаны трехмерные распределения плотности звеньев макроцепи, $n(x, y, z)$, при изменении параметра глубины потенциальной ямы, α . Увеличение параметра α приводит к пере-

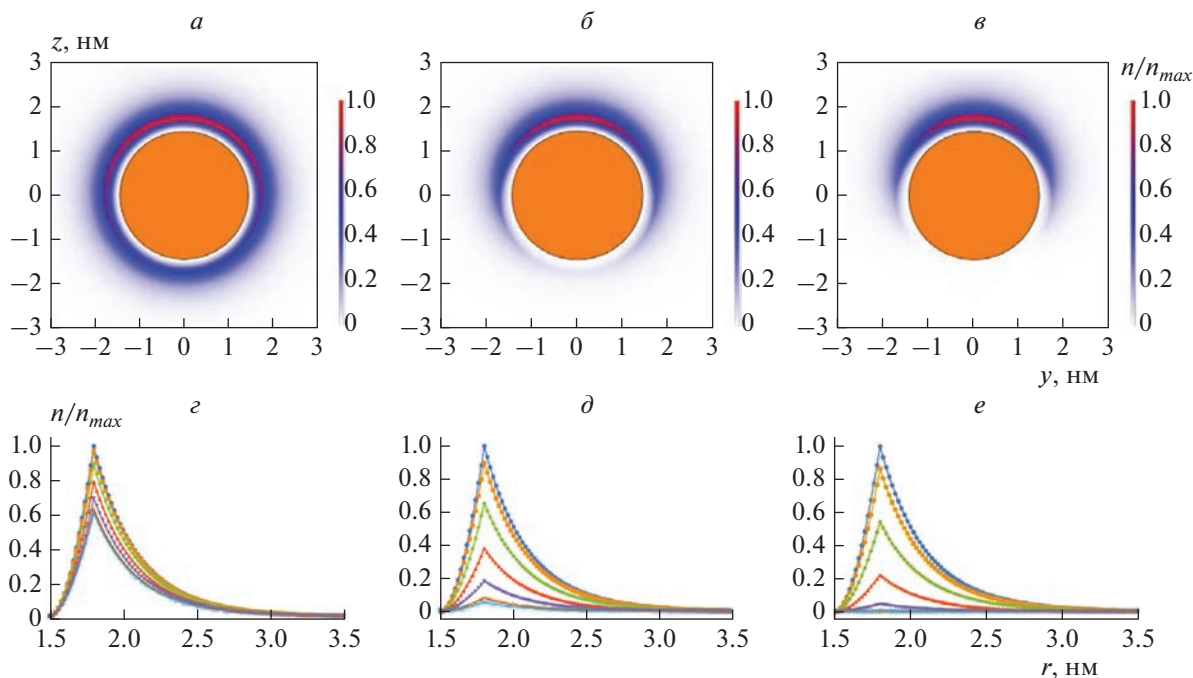


Рис. 1. Диаметральные сечения пространственных распределений плотности $n(y, z)$ звеньев полиэлектролита при различном эффективном заряде звена e : $-0.1 |e|$ (*a*), $-0.5 |e|$ (*б*), $-0.9 |e|$ (*в*); *z–e* — соответствующие им радиально-угловые распределения $n(r, \theta)$ для углов θ от 0° до 180° с шагом в 30° (кривые сверху вниз). Значения других параметров: $R = 1.5$ нм, $r_0 = 1.8$ нм, $\alpha = 5 \cdot 10^{-3}$ эВ · нм, $T = 300$ К, $E_0 = 10^5$ В/см, $a = 0.5$ нм.

распределению плотности звеньев в окрестности полюса наночастицы как в области слоя между поверхностью наночастицы и сферой минимума потенциальной ямы (рис. 2*a–в*), так и во внешней области за потенциальной ямой (рис. 2*z–e*).

Увеличение температуры T от 270 до 320 К приводит от осевого к сферически-симметричному распределению молекулярной опушки (рис. 3). При достаточно низкой температуре, равной 270 К, из рис. 3*a, z* можно видеть, что звенья концентрируются около обоих полюсов наночастицы, что может быть объяснено низкой ($\sim kT$) кинетической энергией макроцепи, недостаточной для преодоления потенциального барьера, разделяющего созданные полем минимумы энергии на полюсах. При $T = 300$ К опушечный слой смещается в основном к отрицательно заряженному полюсу (рис. 3*б, д*), что может быть проявлением линейной связи между звеньями. При $T = 320$ К наблюдается однородное по поверхности наночастицы распределение плотности звеньев $n(r, \theta)$; см. рис. 3*в, e*. Однородное распределение достигается в случае, когда кинетическая энергия kT макроцепи превышает потенциальный барьер в области экватора и происходит относительно свободное перемещение звеньев с образованием конформаций макроцепи, отвечающих сферически-симметричному распределению плотности.

Полученные на основе расчетов пространственные распределения плотности $n(x, y, z)$ звеньев полиэлектролита при различной напряженности внешнего электрического поля E_0 : от 10^4 до 10^5 В/см, и соответствующие им радиально-угловые распределения $n(r, \theta)$ в диапазоне углов от 0° до 180° продемонстрировали изменения формы, соответствующие сечениям и аналогичные распределениям рис. 1. Это находит простое объяснение, поскольку эффективный заряд звена цепи и амплитуда напряженности внешнего поля входят в выражения для потенциала $V_2(r, \theta)$ в виде произведения (см. (2)), поэтому варьированию при исследовании следует подвергать величину силы eE_0 . Опушечный слой распределен почти однородно вокруг наночастицы, что объясняется достаточно слабым внешним полем $E_0 = 10^4$ В/см для $e = 0.5e$. При увеличении напряженности внешнего поля смещение плотности звеньев к полюсу становится все более значительным.

На рис. 4 показаны сечения $n(y, z)$ пространственной плотности и радиально-угловые распределения плотности звеньев полиэлектролита при различной длине a звена. При $a < 0.52$ нм молекулярная опушка смещена к полюсу наночастицы (рис. 4*a, б*). Распределение по поверхности частицы, близкое к однородному, наблюдается при значении длины звена, равном 0.54 нм. Так как исследуемая теоретическая модель не учиты-

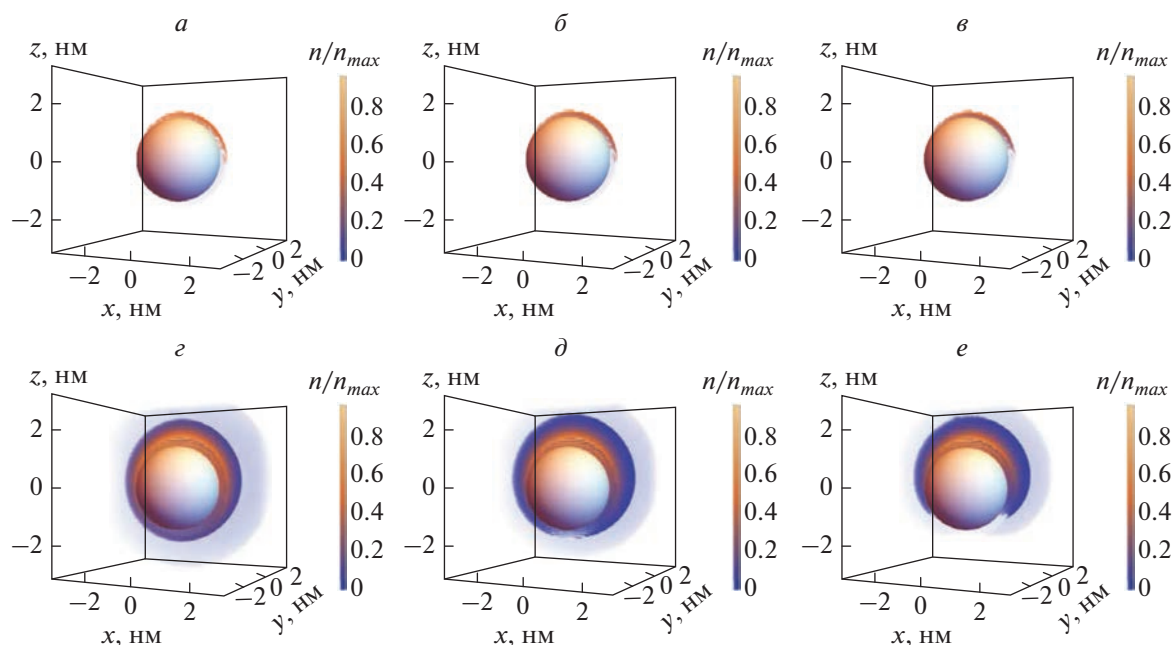


Рис. 2. Пространственные распределения плотности $n(x, y, z)$ звеньев полиэлектролита в слое между поверхностью наночастицы и минимумом адсорбционной ямы (а–в) при различных значениях параметра глубины ямы α : $4.9 \cdot 10^{-3}$ (а), $5 \cdot 10^{-3}$ (б), $5.1 \cdot 10^{-3}$ эВ $\cdot$ нм (в); д–е — распределения $n(x, y, z)$ во внешней, сопряженной области пространства при $r > r_0$. Значения других параметров: $e = -0.5 |e|$, $R = 1.5$ нм, $r_0 = 1.8$ нм, $T = 300$ К, $E_0 = 10^5$ В/см, $a = 0.5$ нм.

вает геометрических особенностей пространственного строения звеньев макромолекулы, мы получаем монотонное уменьшение степени анизотропии плотности опушки с увеличением длины звеньев.

Выбор для аналитической модели базовый, т.е. без учета возмущения, сферически-симметричный потенциал является комбинацией потенциала твердой стенки с предельно короткодействующим (точечным) потенциалом на основе дельта-функции Дирака. Если проводить аналогию с уравнением Шредингера, в потенциальной яме дельта-функционального типа существует только один дискретный энергетический уровень, и именно его наличие в спектре приводит к адсорбции звеньев цепи вблизи твердой поверхности отталкивающей стенки адсорбента. Лишь отдельные звенья идеальной (т.е. без объемных взаимодействий) макроцепи притягиваются к поверхности полем с таким потенциалом. Число таких “прилипших” звеньев относительно невелико. Но именно их локализация на поверхности адсорбента вместе с линейной памятью первичной структуры макроцепи обуславливает формирование конформаций приповерхностного слоя цепи, называемого опушкой. При этом выбор типа короткодействующего потенциала непринципиален, и использование в этом качестве дельта-функции Дирака обусловлено соображениями математического удобства.

Это обстоятельство имеет статус блестящего открытия, которое было сделано Гроссбергом и Хохловым и изложено ими в монографии [23]. Для подтверждения этого вывода о нечувствительности решения уравнения Гроссберга–Хохлова к выбору вида потенциала с коротким радиусом действия мы, в свою очередь, в нашей работе [20] показали, что использование хорошо известного потенциала Морзе вместо модифицированного потенциала на основе дельта-функции Дирака практически не изменяет вида радиального распределения звеньев макроцепи, адсорбированной на поверхностях сферических или цилиндрических наночастиц. К такому же результату мы приходим и при использовании ван-дер-ваальсова потенциала 6–12 Леннарда–Джонса. Таким образом, простой модельный потенциал на основе комбинации потенциалов твердой стенки и дельта-функции Дирака, предложенный Гроссбергом и Хохловым [23], позволяет качественно верно, не обращаясь к трудоемким расчетам, провести оценку конформаций идеальной гауссовой макроцепи на поверхности со слабой, ван-дер-ваальсовой адсорбцией.

Учет поляризации наночастицы во внешнем электрическом поле, выполненный в нашей работе, позволяет проследить за трансформацией макроцепной опушки в поле достаточно малой величины напряженности, когда его действие на полимерную цепь, напрямую, а также опосредо-

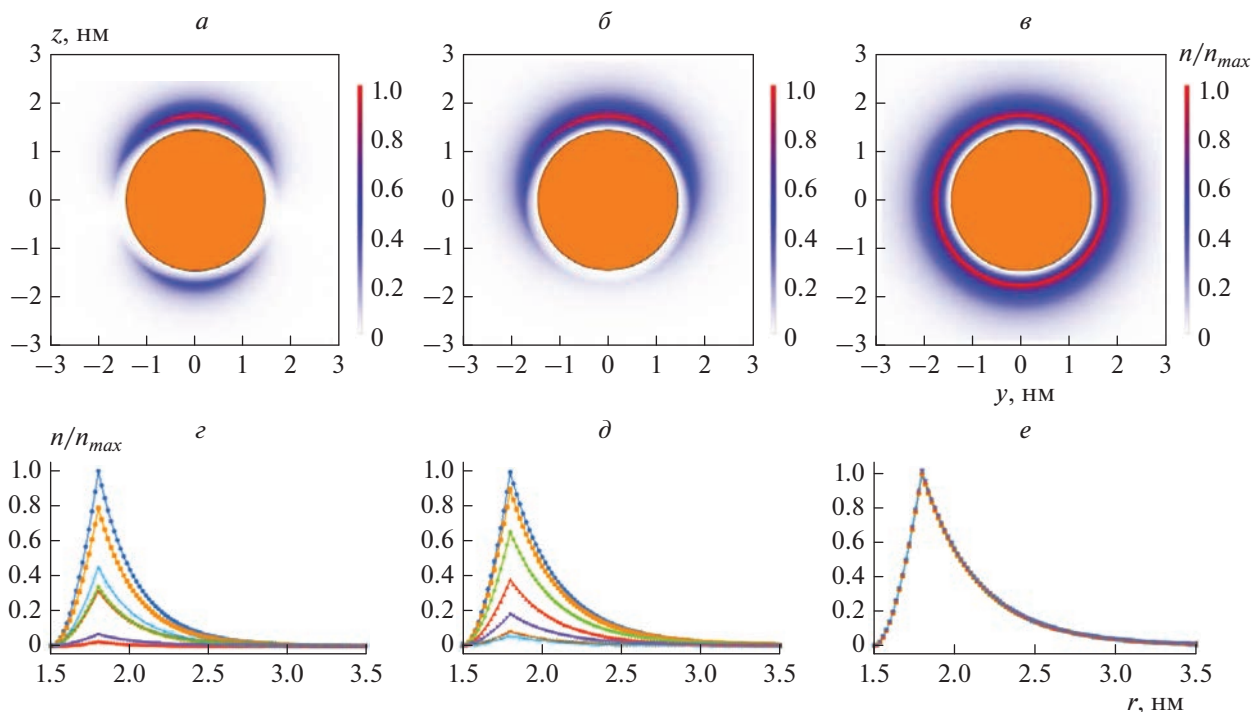


Рис. 3. Сечения пространственных распределений плотности $n(y, z)$ звеньев полиэлектролита при различной температуре T : 270 K (а), 300 K (б), 320 K (в); г–е – соответствующие им радиально-угловые распределения $n(r, \theta)$ для углов от 0° до 180° с шагом в 30° (кривые сверху вниз). Значения других параметров: $e = -0.5|e|$, $R = 1.5$ нм, $\alpha = 5 \cdot 10^{-3}$ эВ · нм, $r_0 = 1.8$ нм, $E_0 = 10^5$ В/см, $a = 0.5$ нм.

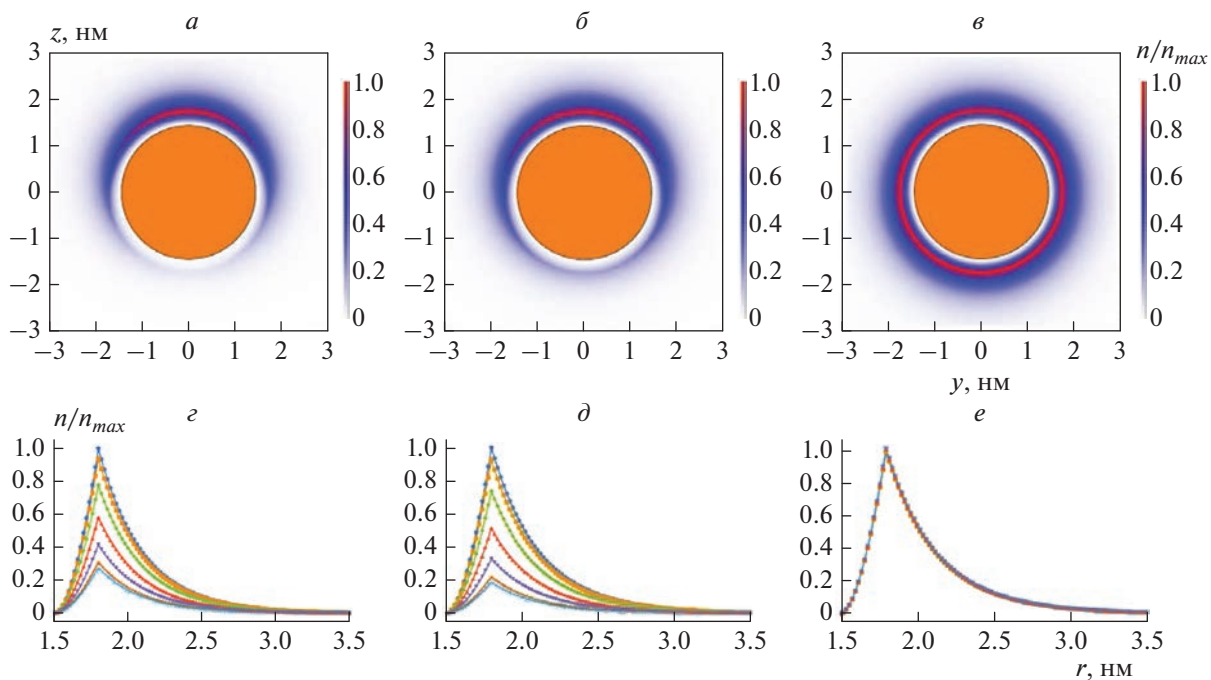


Рис. 4. Сечения пространственной плотности $n(y, z)$ звеньев полиэлектролита при различной длине a звена цепи: 0.5 (а), 0.52 (б), 0.54 нм (в); г–е – соответствующие им радиально-угловые распределения $n(r, \theta)$ в диапазоне углов от 0° до 180° с шагом в 30° (кривые сверху вниз). Другие значения параметров: $e = 0.5|e|$, $R = 1.5$ нм, $\alpha = 5 \cdot 10^{-3}$ эВ · нм, $r_0 = 1.8$ нм, $T = 300$ K, $E_0 = 10^5$ В/см.

ванно, через поле поляризованной наночастицы, можно рассматривать как возмущение. Ценность такой модели заключается в возможности правильно описать трансформации структуры опущенного слоя на качественном уровне, не апеллируя к реалистичным молекулярным потенциалам гладкой формы ввиду абсолютной непринципиальности их гладкого и далекодействующего характера. Ограничением предложенной модели, скорее, будет не упрощенный вид используемого потенциала, а модельные представления об идеальности полимерной макроцепи без объемных взаимодействий.

Строгое применение данной модели, построенной с использованием теории возмущений, возможно в рамках условий достаточной малости возмущающего потенциала в матричном элементе таком, что

$$\left| \frac{\langle \Psi_{1,\Pi}^{(l=0)} | V_2 | \Psi_{1,\Pi}^{(l=1)} \rangle}{\epsilon_1^{(0)} - \epsilon_0^{(0)}} \right| < 1.$$

Разность энергий $\epsilon_{0,1}^{(0)}$ в знаменателе составляет порядка 10^{-3} эВ для $T = 300$ К, тогда как потенциальная энергия взаимодействия полимерной цепи с полем напряженностью 10^6 В/см составляет порядка 10^{-4} эВ. Как видно, использование модели при данных параметрах вполне обоснованно. Следует отметить, что изменение таких параметров, как длина звена, глубина потенциальной ямы и температура, в общем, приводит к изменению энергетического параметра $\epsilon_{0,1}^{(0)}$. Для выполнения условия применимости теории возмущений энергию $\epsilon_{0,1}^{(0)}$ измеряли вместе с изменением V_2 .

Молекулярно-динамическое моделирование конформационных перестроек адсорбированной на металлической наночастице макромолекул однородно заряженных полипептидов во внешнем электрическом поле

Кроме моделирования конформационных перестроек макроцепей, выполненного на основе аналитической модели, было проведено МД-моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности поляризованной золотой наночастицы радиусом 1.5 нм с использованием программного комплекса NAMD 2.13 [19]. Были рассмотрены полипептиды, состоящие из 400 аминокислотных остатков с разной долей заряженных аминокислотных остатков Asp (D, заряд $-1e$), остальными звеньями макроцепи были Ala (A): $(A_{10}DA_9)_{20}$, $(A_5DA_4)_{40}$, $(A_2DA_2)_{80}$.

Было использовано силовое поле CHARMM22 [24]. Нековалентные взаимодействия с золотой наночастицей описывались потенциалом Леннард–Джонса, параметризованным в работе [25]:

глубина потенциальной ямы для атома золота задавалась равной -5.29 ккал/моль, а минимум потенциала находился на расстоянии 2.951 Å. Потенциал Ван-дер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 нм от центра атома с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами длиной 20 нм, заполненный молекулами воды модели TIP3P [26]. Электростатические взаимодействия рассчитывались непосредственно на расстоянии 1.2 нм, а на большем расстоянии использовался метод “частица–сетка” Эвальда (PME) [27] с шагом сетки 0.11 нм.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось при постоянной $T = 600$ К (термостат Берендсена) с последующим ее снижением до 300 К. Длина временной траектории достигала 15 нс. Для контроля получения равновесных конформаций осуществлялось наблюдение за изменением среднеквадратичного расстояния между атомами полипептида в различных конформациях (RMSD).

Предварительно полученные стартовые конформационные структуры рассмотренных заряженных полипептидов полностью обволакивали золотую наночастицу. Для этого в целом отрицательно заряженный полипептид располагался рядом с положительно заряженной поверхностью золотой наночастицы, которая имела заряд, сравнимый по величине с зарядом звена макроцепи (в этом случае парциальные заряды атомов на поверхности наночастицы были равны $+0.15e$, а полный заряд наночастицы был равен около $+85e$). Такие значения поверхностной плотности заряда являются типичными при МД-моделировании молекул на заряженных поверхностях адсорбентов [28]. Было рассмотрено по три разных стартовых клубка для каждого полипептида. По результатам МД-моделирования для каждого рассмотренного полипептида были получены по три конформационные структуры, полностью обволакивающие наночастицу.

Затем полученные структуры использовались при МД-моделировании конформаций на поверхности поляризованной наночастицы. Для этого локальное электрическое поле задавалось через изменение зарядов атомов на поверхности сферической наночастицы по закону косинуса, что отвечало ее однородной поляризации. Были получены следующие значения индуцированного дипольного момента наночастицы: 1.4 , 2.7 , 5.5 и 10.9 кД. При этих значениях дипольного момента атомы на положительно заряженном полюсе наночастицы имели парциальные заряды, равные $+0.125e$, $+0.25e$, $+0.5e$ и $+1e$ соответственно. Это достаточно большие значения дипольного момента наночастицы, для получения которых нужны значительные по величине электрические поля, что

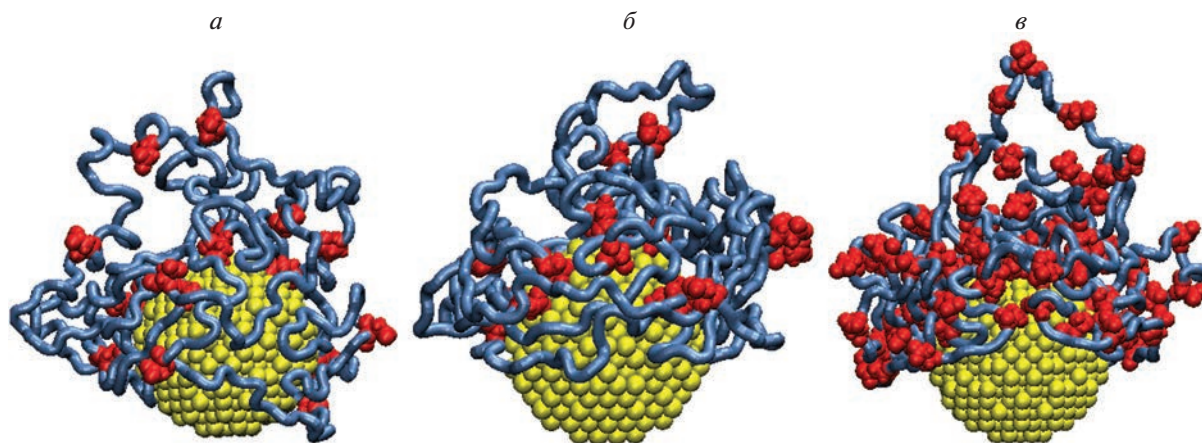


Рис. 5. Полипептид $(A_{10}DA_9)_{20}$ (а, б) и $(A_2DA_2)_{80}$ (в) на поверхности поляризованной в вертикальном направлении с дипольным моментом 2.7 (а) и 5.5 (б, в) кД золотой наночастицы радиусом 1.5 нм (синяя трубка — звенья Ala, красным цветом изображены звенья Asp).

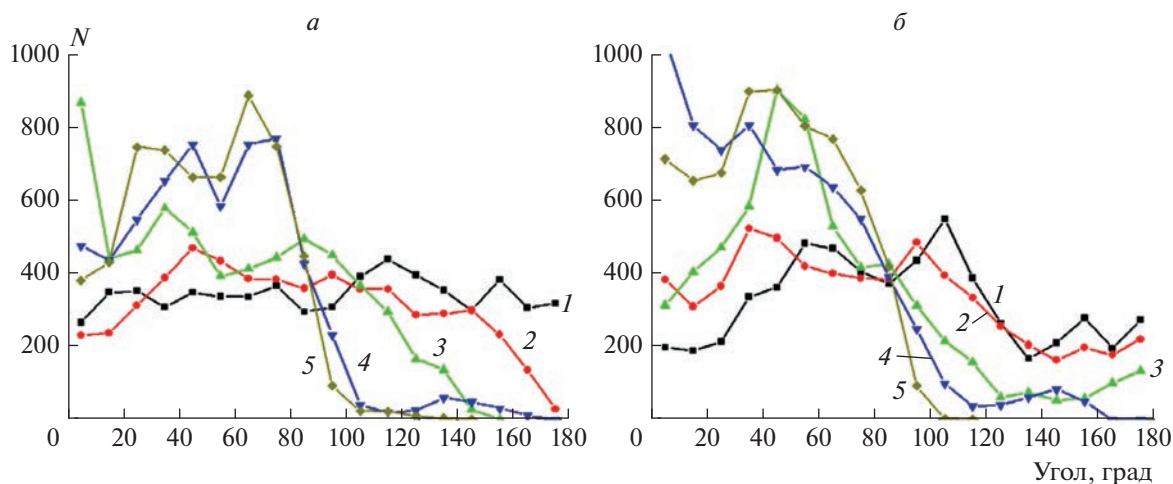


Рис. 6. Средние угловые зависимости распределения атомов $(A_{10}DA_9)_{20}$ (а) и $(A_2DA_2)_{80}$ (б) на поверхности поляризованной наночастицы, нормированные на экваториальную область. Цифрами обозначены значения дипольного момента наночастицы: 0 (1), 1.4 (2), 2.7 (3), 5.5 (4), 10.9 кД (5).

связано с небольшими размерами наночастицы по сравнению с размером рассмотренных сильно заряженных макроцепей. В случае использования наночастиц большего размера наблюдаемые эффекты были бы возможны при значительно меньших поверхностных плотностях заряда на поляризованной металлической наночастице и, соответственно, намного меньших значениях напряженности внешнего электрического поля: $\sigma = 3E \cos \theta / (4\pi)$.

По результатам МД-моделирования на конечном стационарном участке траектории по всем полученным конформациям на поверхности наночастицы рассчитывались средние угловые распределения атомов полипептида с шагом в 10° (отрицательно заряженному полюсу соответству-

ет угол 180° , экваториальной области — угол 90° , а положительно заряженному полюсу — угол 0°). Эти распределения были нормированы на амплитудные значения атомной плотности в экваториальной области с учетом различий площади поверхности сферических поясов, ограниченных окружностями различного радиуса.

По мере увеличения дипольного момента наночастицы происходила перестройка конформационной структуры отрицательно заряженного полипептида, при которой адсорбированная макромолекула смещалась в положительно заряженное полушарие поляризованной наночастицы (рис. 5; на этих рисунках вектор дипольного момента наночастицы направлен вверх, нижнее по-

лушарие заряжено отрицательно, а верхнее — положительно).

На рис. 6 изображены средние угловые распределения атомов полипептидов $(A_{10}DA_9)_{20}$ и $(A_2DA_2)_{80}$. На поверхности неполяризованной наночастицы наблюдается равномерное угловое распределение атомов с незначительными флуктуациями. Из данных графиков видно, что при увеличении дипольного момента наночастицы все большее количество аминокислотных остатков полипептида смещалось в положительно заряженное полушарие наночастицы. При значениях дипольного момента наночастицы, равных 5.5 и 10.9 кД для полипептида $(A_{10}DA_9)_{20}$, а для полипептида $(A_2DA_2)_{80}$ — уже при 2.7 кД практически все аминокислотные остатки находятся в положительно заряженном полушарии поляризованной наночастицы, за исключением небольшого их количества в ее экваториальной области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате расчетов плотности звеньев адсорбированной гауссовой макроцепи на основе выражений (7)–(10) аналитической модели была получена картина полимерной опушки, деформированной внешним полем и полем поляризованной наночастицы. Полученная картина качественно согласуется со структурами пептидных полиэлектролитов, адсорбированными на золотой наночастице, которые возникают в процессе МД-моделирования. Представленные в ходе реализации аналитической модели изменения радиально-углового распределения плотности звеньев однородно заряженной макроцепи полиэлектролита соответствуют МД-профилям плотности рассмотренных заряженных полипептидов. В результатах расчетов и одного и другого типа моделирования отчетливо проявляется асимметричное вытягивание опушки в направлении вектора дипольного момента наночастицы. Как и в случае МД-моделирования, “южный” полюс наночастицы оказался практически оголенным за счет смещения звеньев в полусферу с противоположным знаком заряда. С увеличением напряженности поля имеет место увеличение толщины опушки и плотности числа звеньев на полюсе с зарядом, противоположным знаку заряда звеньев, и их уменьшение — на другом полюсе.

В случае низкочастотных электрических полей амплитуда локального поля на полюсах частицы практически совпадает с напряженностью E_0 внешнего поля (фактор Лоренца для поля вблизи наночастицы близок к единице). Однако в области экваториальных углов $\theta \sim \pi/2$ поле диполя заметно изменяется, что находит отражение на кривых радиальных зависимостей плотности звеньев цепи, рассчитанных для различных углов на по-

верхности наночастицы в поляризующем внешнем поле. При изменении угла θ от полюса с зарядом, противоположным знаку заряда звеньев, к другому полюсу максимумы радиальных распределений концентраций звеньев полиэлектролита на поверхности поляризованной частицы значительно уменьшаются.

Таким образом, под воздействием электрического поля поляризованной золотой наночастицы конформационная структура однородно заряженного адсорбированного полиэлектролита заметно изменяется. Она существенно отличается как от случая полиэлектролита, адсорбированного на неполяризованной наночастице, так и от случая адсорбции в целом нейтральных полиамфолитных полипептидов на поверхности поляризованной наночастицы [13, 14].

По мере увеличения степени поляризации наночастицы происходит постепенное смещение аминокислотных остатков однородно заряженного полипептида в заряженное с противоположным знаком по отношению к полипептиду полушарие поляризованной наночастицы. При этом в притягивающем полушарии наночастицы происходит постепенное набухание макромолекулярной опушки, которое сильнее выражено для полиэлектролитов с меньшей концентрацией именно заряженных звеньев в макроцепи.

Такие электрически индуцированные изменения конформационной структуры однородно заряженных полиэлектролитов на поверхности поляризованной золотой наночастицы будут оказывать существенное влияние на фотохимические процессы, протекающие в слое макромолекулярной опушки. В прикладном аспекте это может быть использовано в базовых наноразмерных элементах устройств электроники, наноразмерных зондах и сенсорах с управляемыми параметрами — с помощью как статического электрического поля, так и переменного поля различной частоты. Вместе с тем необходимо указать и на некоторые отличия результатов по индуцированному изменению плотности звеньев полиэлектролита в притягивающей области, полученных на основе аналитической модели, от результатов по изменению плотности атомов полипептида, полученных методом молекулярной динамики. Очевидно, это связано с тем, что в модели идеальной гауссовой цепи не учитываются объемные взаимодействия между звеньями полиэлектролита, тогда как формат использованных МД-расчетов позволял принимать их во внимание.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang P., Chiu Y., Tostanoski L.H. et al. // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 6465; <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b02153>
2. Zhang H., Nayak S., Wang W. et al. // Langmuir. 2017. V. 33. P. 12227; <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02359>
3. Fuller M.A., Köper I. // Nano Convergence. 2019. V. 6. P. 11; <https://doi.org/10.1186/s40580-019-0183-4>
4. Qiu T.A., Torelli M.D., Vartanian A.M. et al. // Anal. Chem. 2017. V. 89. P. 1823; <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04161>
5. Angelatos A.S., Radt B., Caruso F. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 3071; <https://doi.org/10.1021/jp045070x>
6. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 9; <https://doi.org/10.1134/S1990793120050036>
7. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 10; <https://doi.org/10.1134/S1990793121020196>
8. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 67; <https://doi.org/10.1134/S1990793121040023>
9. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S199079312232001X>
10. Chen Y., Cruz-Chu E.R., Woodard J. et al. // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 8847. <https://doi.org/10.1021/nn3027408>
11. Cantini E., Wang X., Koelsch P. et al. // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. P. 1223. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00132>
12. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 175; <https://doi.org/10.1134/S1061933X19020078>
13. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // ЖФХ. 2020. Т. 94. С. 1066; <https://doi.org/10.1134/S0036024420070171>
14. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // Биофизика. 2020. Т. 65. С. 219; <https://doi.org/10.1134/S0006350920020104>
15. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 177; <https://doi.org/10.1134/S1061933X20020088>
16. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 440; <https://doi.org/10.1134/S1061933X20040067>
17. Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Чмерева Т.М. и др. // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 107. С. 510; <https://doi.org/10.1134/S0030400X0909029X>
18. Kucherenco M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Yu. et al. // High Energy Chem. 2009. V. 43. P. 592; <https://doi.org/10.1134/S0018143909070169>
19. Phillips J.C., Braun R., Wang W. et al. // J. Comput. Chem. 2005. № 26. P. 1781; <https://doi.org/10.1002/jcc.20289>
20. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. // Вестн. ОГУ. 2008. № 9. С. 177.
21. Кучеренко М.Г., Кручинин Н.Ю., Чмерева Т.М. // Вестн. ОГУ. 2010. № 5. С. 124.
22. Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Чмерева Т.М. и др. // Вестн. ОГУ. 2013. № 9. С. 100.
23. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
24. MacKerell Jr. A.D., Bashford D., Bellott M. et al. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3586; <https://doi.org/10.1021/jp973084f>
25. Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17281; <https://doi.org/10.1021/jp801931d>
26. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926; <https://doi.org/10.1063/1.445869>
27. Darden T., York D., Pedersen L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089; <https://doi.org/10.1063/1.464397>
28. Shankla M., Aksimentiev A. // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 5171; <https://doi.org/10.1038/ncomms6171>

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИДЕЦЕНА

© 2023 г. Т. И. Мединцева^{1*}, А. И. Сергеев¹, Н. Г. Шилкина¹, Э. В. Прут¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: tatmedintseva@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2022;
после доработки 29.06.2022;
принята в печать 20.09.2022

Получены смеси изотактического полипропилена и синтезированных сверхвысокомолекулярных полидецен с различной молекулярной массой. Исследована их структура, теплофизические, деформационные и реологические свойства. Показано, что различия в молекулярной структуре полидеценов являются основным фактором, определяющим фазовую структуру исследованных смесей. Добавление полидецена изменяет теплофизические и деформационные свойства полипропилена. ЯМР-исследования показали, что с увеличением содержания полидецена полимерные материалы становятся более легоплавкими, изменяется структура аморфных областей. Молекулярные характеристики, вязкость и количественное содержание полидецена определяют реологическое поведение исследованных смесей.

Ключевые слова: полипропилен, полидецен, структура, теплофизические свойства, механические свойства, реологические свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X23050096, **EDN:** GIPJU

ВВЕДЕНИЕ

Изотактический полипропилен (ПП) является одним из наиболее востребованных полимеров благодаря своим свойствам, низкой стоимости, разнообразным способам получения и обработки [1]. Он широко применяется в машиностроении, приборостроении, автомобилестроении, строительстве, медицине и других областях.

Однако ПП, обладая ценными физико-механическими, эксплуатационными и технологическими характеристиками, имеет ряд недостатков, ограничивающих его область применения, таких как низкая стойкость к действию УФ-излучения, ударной нагрузки и образованию трещин, высокая хрупкость при низких температурах и др. [2]. Основные недостатки ПП можно устранить путем подходящей его модификации, что расширяет возможности создания полимерных материалов с широким спектром свойств, удовлетворяющих требованиям применения в разных сферах промышленности [3].

Целенаправленный выбор модифицирующих соединений позволяет в широком диапазоне изменять эксплуатационные свойства конечного материала [4]. Так, например, использование небольшого количества полимерных добавок (5–20 мас.%), оказывающих пластифицирующее действие на

ПП, в частности полиэтилена, эластомеров, блок-сополимеров, высших α -олефинов и других, позволяет повысить ударную прочность, работу разрушения и вязкость расплава, снизить хрупкость и модуль упругости ПП [5, 6].

Полимеры линейных высших α -олефинов широко используются в качестве основы синтетических масел, применяемых в различных отраслях промышленности, а также в качестве теплоносителей, компонентов смазочно-охлаждающих и гидравлических жидкостей. Сверхвысокомолекулярные полимеры гексена-1, октена-1 и децена-1 используют также в качестве компонентов анти-турбулентных присадок [7].

Методика синтеза полимеров высших линейных α -олефинов на модифицированном катализаторе Циглера с диизобутилхлоридом алюминия $Al(iso-Bu)_2Cl$ в качестве сокатализатора была разработана в ФИЦ ХФ РАН [8]. Получаемые сверхвысокомолекулярные аморфные полимеры являются преимущественно изотактическими, регио-регулярными и не содержат двойных связей. Было показано, что сверхвысокомолекулярный полидецен (ПД) по своим механическим свойствам близок к эластомерным материалам, поэтому он может быть эффективным модификатором жестких полимеров [9].

Цель данной работы – получение смесей ПП и синтезированных ПД, а также исследование их структуры, теплофизических, деформационных и реологических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие полимеры:

1) изотактический ПП марки 21030-16 (Россия) с $M_n = 7.7 \cdot 10^4$, $M_w = 3.4 \cdot 10^5$, плотностью 0.907 г/см^3 , степенью кристалличности 55%, температурой плавления $T_{пл} = 165^\circ\text{C}$, показателем текучести расплава 2.3 г/10 мин, определенного при температуре 190°C и нагрузке 2.16 кг;

2) ПД-1 со средневязкостной молекулярной массой $M_n = 6.4 \cdot 10^6$, характеристической вязкостью $[\eta] = 9 \text{ дл/г}$, модулем упругости $E = 0.45 \text{ МПа}$;

3) ПД-2 с $M_n = 18.0 \cdot 10^6$, $[\eta] = 20 \text{ дл/г}$, $E = 0.27 \text{ МПа}$.

Полидецены были синтезированы на модифицированном катализаторе Циглера с диизобутилхлоридом алюминия $\text{Al}(\text{iso-Bu})_2\text{Cl}$ в качестве сокатализатора при температуре 2°C [9, 10]. Введение в полимеризационную среду небольших добавок дибутила магния MgBu_2 приводило к увеличению активности каталитической системы. Изменяя соотношение Mg/Al , можно с высокой эффективностью получать полиолефины в широком диапазоне молекулярных масс, в том числе и сверхвысокомолекулярные.

Смеси полимеров получали в пластографе Brabender® (Germany) в течение 10 мин при температуре 190°C и скорости вращения роторов 100 об/мин. Содержание ПД составляло 20 и 50 мас.%. Для проведения исследования структуры и свойств ПП и смесей ПП/ПД образцы полимерных материалов прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при 190°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин. Затем пластины охлаждали со скоростью 20°C/мин .

Морфологию смесей изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа Phenom® Pro X производства компании Thermo Scientific (USA). Исследовали поверхность образцов, полученную сколом в жидком азоте, с последующей экстракцией из смеси фазы ПД толуолом при комнатной температуре в течение 1 сут.

Теплофизические исследования проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 204 F1 Phoenix® производства компании Netzsch (Germany) с программным обеспечением Proteus® Software (Great Britain) в динамических условиях в среде аргона в закрытой ячейке с отверстием в крышке [11]. Скорость нагревания составляла 10°C/мин .

Изучение спада намагниченности проводили с использованием импульсного релаксометра PC120 компании Bruker® (Germany) с рабочей частотой 20 МГц. Изменение времен спин-решеточной, T_1 , и спин-спиновой, T_2 , релаксации образцов ПП/ПД в зависимости от температуры изучали с помощью температурной установки, разработанной в ФИЦ ХФ РАН. Точность определения температуры составляла 1°C . Перед измерением образец предварительно термостатировали при заданной температуре в течение 20 мин. Масса образца составляла 0.5–0.6 г.

Времена релаксации T_1 измерялись двухимпульсным методом $180^\circ\text{--}\tau\text{--}90^\circ$. Длительность 90° -ного импульса – 2.3 мкс, количество точек на кривой спада – 20, задержка между парой импульсов – 3 с. Полученные данные обрабатывали с использованием математической программы MULTI T2 (Bruker®).

Времена релаксации T_2 измерялись двумя импульсными методами: спадом индуцированного сигнала (СИС) и импульсной последовательностью Карра–Парселла–Мебиума–Гилла (КПМГ). Длительность 90° -ного импульса – 2.3 мкс, временная задержка между 90° -ным и 180° -ным импульсами – 20 мкс, накопление – 16 сканов, количество спин-эхо-сигналов в методе КПМГ – 1500. Спад индуцированного сигнала, характеризующий начальный участок кривой спада намагниченности, получали оцифровыванием аналогового сигнала с интервалом 1 мкс. При СИС заметное влияние неоднородности магнитного поля начинает проявляться с момента времени спада 200–250 мкс.

Так как каждый метод применим в определенном временном промежутке спада намагниченности, получение достоверной кривой спада намагниченности представляло собой совмещение двух кривых спада во временной области 100–200 мкс (это 4–5 точек кривой КПМГ при временной задержке 25–30 мкс между 90° -ным и 180° -ным импульсами). Полученные данные обрабатывали с использованием математической программы Origin 9, которая позволяет представить кривую спада намагниченности суммой экспонент, определяя времена спин-спиновой релаксации T_2 и вклад каждой компоненты в суммарную кривую. Точность подбора каждой компоненты определяли коэффициентом корреляции, диапазон изменений которого лежал в пределах 0.999–0.930 [12].

Деформационное поведение ПП и его смесей при одноосном растяжении исследовали с помощью разрывной машины Instron® 3365 (Great Britain) при комнатной температуре и постоянной скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин [13]. Образцы представляли собой двусторонние лопатки с длиной рабочей части 35 и шириной 5 мм.

Из диаграмм напряжение (σ) — удлинение (ϵ) определяли следующие механические параметры:

- 1) модуль упругости E по начальному участку кривой;
- 2) предел текучести σ_t и удлинение ϵ_t , соответствующие максимуму пика текучести;
- 3) минимальное напряжение после образования шейки — σ_m (нижний предел текучести) и соответствующее этому напряжению удлинение — ϵ_m ;
- 4) предел прочности, σ_p ;
- 5) удлинение при разрыве, ϵ_p .

Результаты усредняли по 10–14 образцам. Погрешность измерения E и σ_p не превышала 10%, а ϵ_p — 20%.

Сравнительное исследование реологических свойств расплавов ПП и смесей ПП/ПД проводили при помощи модифицированного капиллярного вискозиметра на базе ИИРТ-5 (Россия) при температуре 190 °С в режиме постоянной нагрузки [14, 15]. Использовали капилляр с отношением его длины к диаметру, равным 16. Были получены кривые течения, из которых рассчитывали зависимости эффективной сдвиговой вязкости η от напряжения сдвига τ . Результаты усредняли по трем измерениям. Погрешность не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология смесей ПП/ПД

Изображения СЭМ сколов поверхностей образцов ПП/ПД показаны на рис. 1. Темные области на снимках соответствуют фазе ПД, экстрагированной в толуоле в течение 1 сут, более светлые — ПП.

Видно, что смеси, содержащие 20 мас.% ПД, имеют мелкодисперсную структуру (рис. 1а, б). Мелкие сферические частицы наполнителя распределены однородно по всему объему образца, однако максимальный размер их несколько различен: частицы ПД-1 не превышают 2 мкм (рис. 1а), а ПД-2 — почти в 2 раза больше (рис. 1б).

Увеличение количества наполнителя до 50 мас.% приводит к значительному возрастанию размеров частиц ПД-1 и их коалесценции в матрице ПП (рис. 1в). Для смеси ПП/ПД-2 наблюдается переход к морфологии взаимопроникающих фаз (рис. 1г) в отличие от аналогичной смеси ПП/ПД-1, в которой по-прежнему сохраняется матричная структура.

Теплофизические свойства смесей ПП/ПД

Теплофизические свойства ПП и смесей его с ПД были исследованы методом ДСК. На рис. 2 для примера приведены термограммы кристаллизации и плавления смесей ПП/ПД-1 разного состава, которые характеризуются наличием одного

Таблица 1. Теплофизические свойства ПП и смесей ПП/ПД

Образец	$T_{пл},$ °С	$\Delta H_{пл},$ Дж/г	$T_{кр},$ °С	$\Delta H_{кр},$ Дж/г	$K, \%$
ПП	166.5	87.0	113.0	90.0	55.0
ПП/ПД-1 80/20	165.4	87.9	111.3	85.7	52.6
ПП/ПД-2 80/20	166.0	86.3	110.5	83.8	51.6
ПП/ПД-1 50/50	160.7	53.5	110.7	55.5	51.2
ПП/ПД-2 50/50	160.4	54.9	111.6	55.7	51.2

эндотермического пика на кривой плавления и одного экзотермического пика на кривой кристаллизации. Положение пиков сдвигается в область более низких температур с увеличением количества ПД в смеси. Для смесей, содержащих ПД-2, наблюдается аналогичная картина.

В табл. 1 представлены значения теплофизических характеристик и степень кристалличности, рассчитанная из термограмм, для ПП и его смесей с ПД. Видно, что увеличение содержания ПД снижает температуру плавления смесей. Так, например, $T_{пл}$ полипропилена составляет 166.5 °С, смеси ПП/ПД-1 состава 80/20 — 165.4 °С, а смеси ПП/ПД-1 состава 50/50 — 160.7 °С, т.е. на 6 °С ниже температуры плавления ПП. Температура кристаллизации $T_{кр}$ смесей ПП/ПД ниже $T_{кр}$ полипропилена примерно на 2 °С и практически не зависит от содержания ПД в смеси. Такая же тенденция наблюдается и для зависимости степени кристалличности K от содержания ПД для всех исследованных материалов.

Введение 20 мас.% ПД немного понижает энтальпию кристаллизации, $\Delta H_{кр}$, изотактического ПП, при этом энтальпия плавления, $\Delta H_{пл}$, практически не изменяется. Увеличение содержания ПД до 50 мас.% значительно понижает $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{кр}$ полипропилена. Следует отметить, что молекулярно-массовые характеристики ПД практически не влияют на теплофизические свойства смесей, содержащих 20 и 50 мас.%.

Исследования структуры смесей ПП/ПД методом ЯМР-релаксации

В течение многих лет для исследования морфологии и молекулярной подвижности полиолефинов использовались различные методы спиновой релаксации ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Протонная широколинейная ЯМР-спектроскопия и эксперименты по релаксации часто применялись для изучения влияния химической структуры, молекулярной массы и температуры на фазовый состав и молекулярную подвижность полимерных материалов [16].

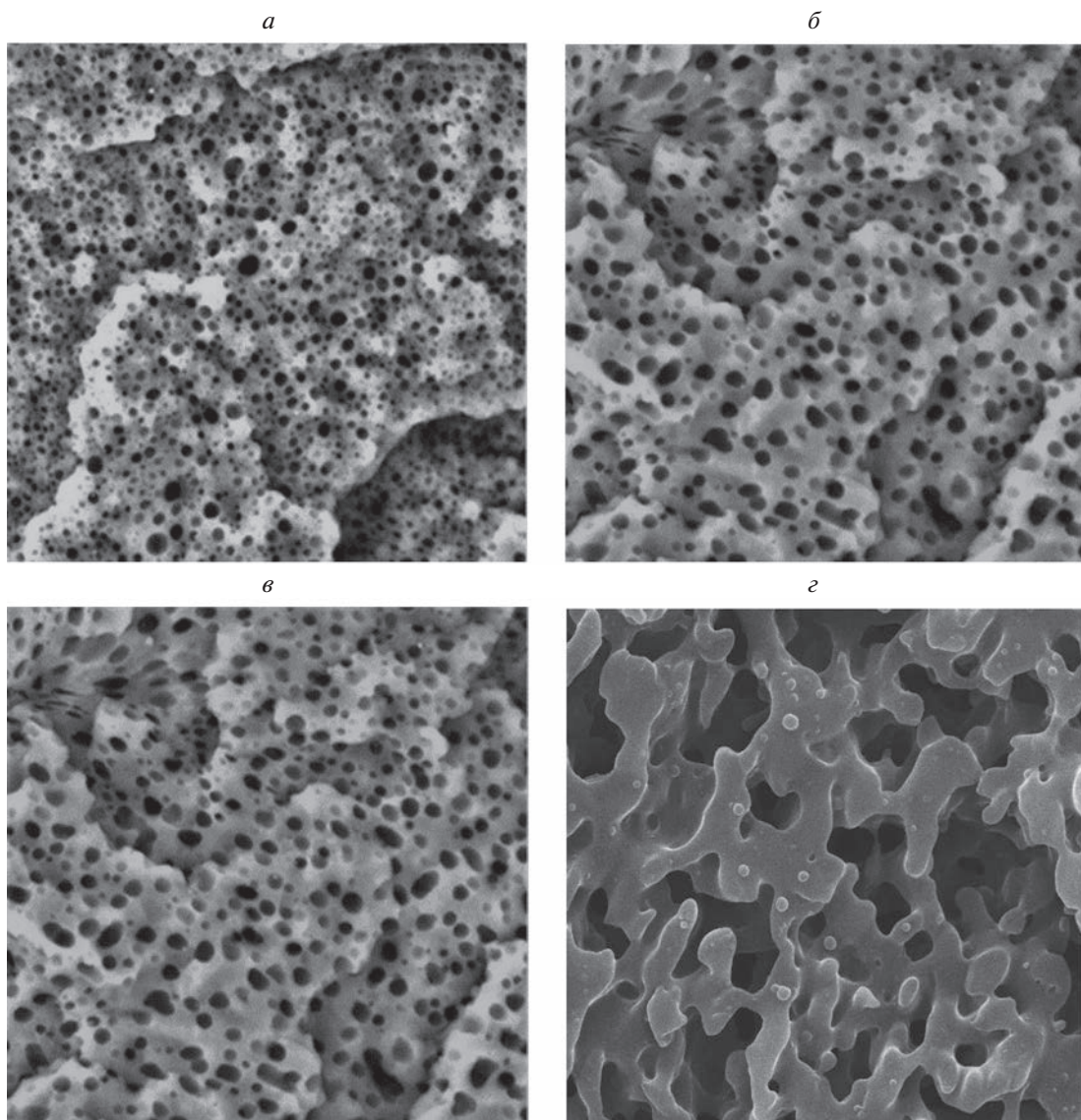


Рис. 1. Изображения СЭМ смесей ПП/ПД-1 (а, в) и ПП/ПД-2 (б, г). Содержание ПД-1 равно 20 (а) и 50 мас.% (в), а ПД-2 – 20 (б) и 50 мас.% (г). Размер изображений – 65×65 мкм.

Время спин-спиновой релаксации T_2 характеризует спад намагниченности (векторная сумма магнитных моментов протонов) после воздействия электромагнитного импульса резонансной частоты определенной длительности (90°-ный импульс). Взаимодействие вектора намагниченности протона с флуктуирующими магнитными полями окружающих молекул приводит к релаксации магнитного момента протона. Флуктуация магнитных полей происходит при движении молекул (трансляционном, вращательном) и таким образом, магнитная релаксация характеризует подвижность молекул протонной системы. Подвижность определяется временем корреляции, т.е. временем перемещения молекулы на расстояние, сравнимое с размером молекулы или време-

нем поворота молекулы на 1 рад. Данная величина изменяется в широких пределах для разных веществ и материалов, что позволяет детально различать области протонной системы с различной подвижностью в полимерных материалах. Времена релаксации T_2 при этом изменяются в пределах 10^{-5} – 10^{-2} с.

В табл. 2 представлены результаты измерений времен спин-спиновой релаксации, T_2 , в образцах ПП/ПД состава 80/20. На кривой спада намагниченности данных образцов можно выделить по меньшей мере две области с различной подвижностью – с короткой компонентой T_2' (8–10 мкс), вклад которой уменьшается с ростом температуры (но величина T_2 практически не ме-

няется), и длинной компонентой T_2'' , вклад и величина которой увеличиваются с ростом температуры. Условно можно назвать эти компоненты, характеризующие состав полимера, кристаллической и аморфной. Как следует из литературных данных [12, 17], время спада намагниченности кристаллической фазы полимеров составляет примерно 10^{-5} с, что позволяет в нашем случае отнести компоненту с $T_2' = 8-10$ мкс к кристаллической.

Величины T_2'' для компоненты, характеризующей аморфную фазу смеси на основе ПД-1, значительно выше, чем у смеси, содержащей ПД-2, что говорит о большей подвижности протонов аморфной фазы в смеси ПП/ПД-1. В табл. 3 представлены результаты измерений времен T_1 и T_2 спин-решеточной и спин-спиновой релаксации в образцах ПП/ПД состава 50/50. Исчезновение кристаллической компоненты у образца ПП/ПД-1 состава 50/50 происходит при более низкой температуре, равной 64°C , по сравнению со 103°C для образца ПП/ПД-2 состава 50/50. Следовательно, можно заключить, что последний образец более легкоплавкий.

Изменение вклада промежуточной компоненты T_2'' для смесей, содержащих 50 мас.% ПД, носит экстремальный характер с максимумом (56%) в момент исчезновения кристаллической компоненты. Такой характер может отражать плавление кристаллической фазы и, как следствие, изменение промежуточной фазы, зависящей от кристаллической поверхности. Время релаксации T_2'' существенно увеличивается с ростом температуры в отличие от кристаллической компоненты (T_2'), для которой изменения незначительны. Это постоянство может служить дополнительным подтверждением заключения о соответствии этой компоненты кристаллической области исследованного материала.

С увеличением содержания ПД до 50 мас.% появляется третья компонента, которая характеризуется постоянным увеличением как вклада, так и времени релаксации T_2''' с ростом температуры. Эта компонента, по-видимому, характеризует промежуточные области, в которых полимерные цепи образуют физическую сетку за счет зацеплений [12]. Величины времен релаксации аморфной и промежуточной фаз для образца ПП/ПД-1 состава 50/50 больше, чем у образца ПП/ПД-2 того же состава, что может говорить о большей подвижности соответствующих протонных фракций. Эти фракции могут принадлежать к определенным аморфным структурам с большей пластичностью в образце ПП/ПД-1 состава 50/50.

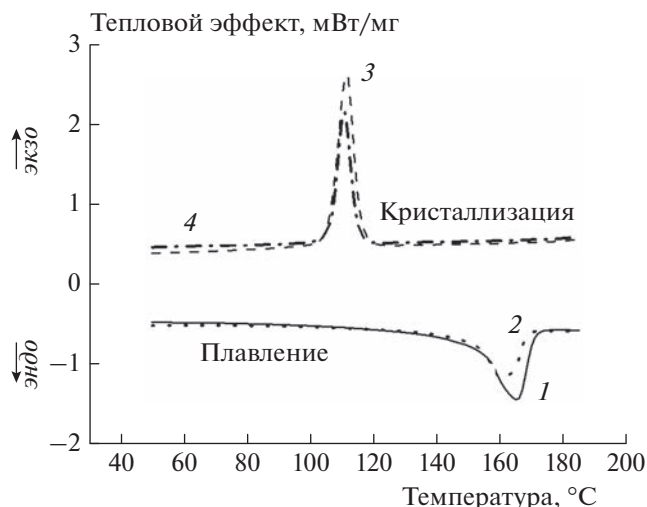


Рис. 2. Термограммы кристаллизации и плавления смесей ПП/ПД-1, полученные методом ДСК. Содержание ПД-1 в мас.%. 1, 3 – 20; 2, 4 – 50.

Процентный вклад аморфной компоненты увеличивается с ростом температуры, причем для образца, содержащего 50 мас.% ПД-1, это происходит в большей степени (табл. 3), что говорит о большем процентном содержании подвижной фракции протонов. Все эти данные свидетель-

Таблица 2. Температурная зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 смесей ПП/ПД состава 80/20

Температура, °C	Кристаллическая фаза		Аморфная фаза	
	T_2' , мкс	Вклад, %	T_2'' , мкс	Вклад, %
ПП/ПД-1				
28	8.9	92	118	8
51	12.0	80	399	20
69	9.7	88	619	12
88	10.6	83	709	17
109	10.9	82	907	18
131	10.4	83	1035	17
152	9.5	81	1010	19
171	7.8	73	1728	27
193	7.9	70	1711	30
ПП/ПД-2				
25	8.3	98	74	2
48	8.4	92	71	8
67	8.3	92	69	8
85	8.5	91	77	9
106	8.4	87	95	13
128	8.8	86	110	14
135	9.0	83	161	17
144	7.7	85	208	15
159	7.7	68	580	32
181	8.5	57	607	43

Таблица 3. Температурная зависимость времен ЯМР-релаксации смесей ПП/ПД состава 50/50

Температура, °C	Кристаллическая фаза		Промежуточная фаза		Аморфная фаза		T_1 , мс
	T_2' , мкс	вклад, %	T_2''' , мкс	вклад, %	T_2'' , мкс	вклад, %	
ПП/ПД-1							
29	12.8	72	198	17	2872	11	51.2
45	16.3	61	792	23	8333	16	59.4
64	—	—	1363	56	14324	44	75.2
76	—	—	2117	49	19015	51	79.0
98	—	—	2494	43	21905	57	91.8
109	—	—	2797	40	24059	60	98.8
122	—	—	3442	34	27402	66	125.5
139	—	—	3572	29	28874	71	134.6
148	—	—	8905	29	66209	71	152.9
ПП/ПД-2							
29	14.3	68	402	15	3410	17	60
45	27.6	44	494	25	5308	31	72
60	21.3	36	584	42	5498	22	80
75	26.4	21	1344	49	12270	30	92
92	21.9	20	1828	26	16607	54	98
103	—	—	2406	38	19393	62	104
123	—	—	3365	36	24792	64	91
144	—	—	3676	38	25349	62	84

ствуют о более пластичной структуре образца ПП/ПД-1 состава 50/50 по сравнению с образцом ПП/ПД-2 того же состава.

Из сравнения экспериментальных результатов можно заключить, что смеси, содержащие 50 мас.% ПД, более легкоплавкие, поскольку их кристаллическая фаза исчезает при более низких температурах. У смесей, содержащих 20 мас.% ПД, времена релаксации кристаллической фазы фиксируются во всем исследованном температурном диапазоне, что свидетельствует о наличии у этих материалов кристалличности и при повышенных температурах. К такому же выводу приходят авторы работ [12, 17], исследовавшие термическое поведение смесей ПП с полиэтиленом. Они обнаружили наличие в расплаве ПП около 25% “упорядоченной” (псевдокристаллической) структуры, которая при кристаллизации является источником центров образования кристаллов. Отмечается также пластификация ПП небольшими добавками полиэтилена. Это может приводить к вероятному снижению зон сегментарной плотности псевдокристаллической структуры и снижению вероятности возникновения центров кристаллизации в ПП. Возможно, такую же роль играет ПД в исследованных нами смесях ПП/ПД.

Отмечая небольшое различие в результатах оценки кристалличности методами ДСК и ЯМР,

те же авторы указывают на то, что методом ДСК оценивается энтальпия плавления кристаллической области, а метод ЯМР-релаксация характеризует области с относительно высокой сегментарной плотностью, которые могут не быть полностью кристаллическими. Кристаллические сегменты могут быть вставлены в твердые зацепления и при температурном воздействии на полимер даже при плавлении сохранять структуру высокой сегментарной плотности, которая может меняться в зависимости от термической истории образца.

Исследование деформационного поведения смесей ПП/ПД

Диаграммы одноосного растяжения образцов ПД представлены на рис. 3. Видно, что кривые деформации имеют S-образную форму. На начальном участке наблюдается резкий рост напряжения, но по мере возрастания растяжения кривая деформации выходит на плато, после чего наблюдается значительное упрочнение образцов на конечной предразрывной стадии. В табл. 4 представлены деформационные характеристики ПД. Получено, что модуль упругости образца на основе ПД-2 почти вдвое выше, чем этот же показатель у ПД-1, а его удлинение при разрыве суще-

ственно ниже. Следовательно, можно заключить, что ПД-2 — более жесткий полимер.

На рис. 4 приведены деформационные кривые в координатах σ – ϵ ПП и смесей ПП/ПД. Одноосное растяжение ПП (рис. 4, кривая 1) характеризуется пластическим течением. На кривой деформации наблюдается пик текучести, максимум которого соответствует пределу σ_T . После достижения предела текучести напряжение падает до минимального значения, σ_M , и затем образуется плато высокоэластичности, характеризующее распространение шейки вдоль всей рабочей длины образца. В процессе дальнейшего растяжения σ монотонно возрастает вплоть до разрушения образца, т.е. после распространения шейки начинается однородное деформационное упрочнение полимера.

Параметры, характеризующие пик текучести на диаграммах растяжения приведены в табл. 4. Добавление 20 мас.% ПД приводит к значительному снижению прочности ПП во всей области деформирования и разрывного удлинения (рис. 4, кривые 2 и 3). Для смесей еще наблюдается четко выраженный пик текучести σ_T , но его значение примерно в 1.5 раза меньше, чем у исходного ПП. После достижения предела текучести напряжение падает, а затем происходит однородное деформационное упрочнение полимера, как и в случае ПП.

Форма пика текучести претерпевает заметные изменения — он существенно уменьшается по высоте и увеличивается по ширине. Тип ПД практически не влияет на прочностные параметры пика текучести смесей (табл. 4). Значения σ_T , σ_M и ϵ_T для смесей уменьшаются, а ϵ_M возрастает по сравнению с ПП.

Исследование деформационного поведения ПП и его смесей показало, что добавление 20 мас.% ПД-1 существенно понижает модуль упругости ПП, его предельную прочность и удлинение при разрыве (табл. 4). Использование же в качестве добавки ПД-2 позволяет еще на 10% уменьшить модуль упругости материала при сохранении значений предела прочности и удлин-

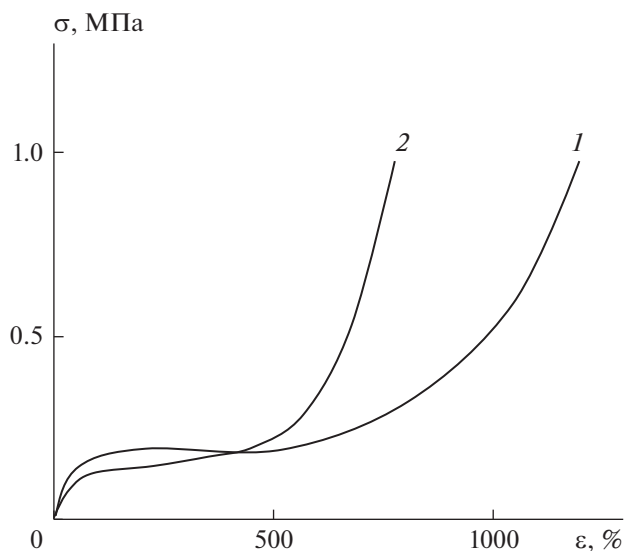


Рис. 3. Диаграммы растяжения ПД-1 (1) и ПД-2 (2).

ния при разрыве на уровне, соответствующем смеси ПП/ПД-1.

Увеличение содержания ПД до 50 мас.% еще больше понижает величину модуля упругости смесей ПП/ПД, их предельную прочность и удлинение при разрыве. Значения механических характеристик этих материалов совпадают в пределах погрешности эксперимента. Таким образом, деформационные характеристики смесей, содержащих 50 мас.% ПД, практически не зависят от типа используемого ПД.

Реологическое поведение смесей ПП/ПД

На рис. 5 представлены логарифмические зависимости эффективной сдвиговой вязкости η от напряжения сдвига τ для ПП и смесей ПП/ПД. Видно, что кривые смесей, содержащих 20 мас.% ПД (рис. 5, кривые 2 и 3), лежат немного ниже кривой изотактического ПП (рис. 5, кривая 1), за исключением начального участка кривой образца ПП/ПД-1, на котором вязкость смеси превышает вязкость ПП (рис. 3, кривая 2). При возрастании

Таблица 4. Деформационные характеристики ПП и смесей ПП/ПД

Образец	E , МПа	σ_T , МПа	ϵ_T , %	σ_M , МПа	ϵ_M , %	σ_p , МПа	ϵ_p , %
ПП	1400.00	35.6	9.3	22.8	14.1	43.80	730
ПД-1	0.14	—	—	—	—	0.98	1200
ПД-2	0.27	—	—	—	—	0.97	740
ПП/ПД-1 80/20	640.00	21.0	7.2	19.4	89.0	23.00	400
ПП/ПД-2 80/20	570.00	19.6	8.3	17.5	33.5	25.30	410
ПП/ПД-1 50/50	190.00	—	—	—	—	11.30	290
ПП/ПД-2 50/50	190.00	—	—	—	—	12.20	280

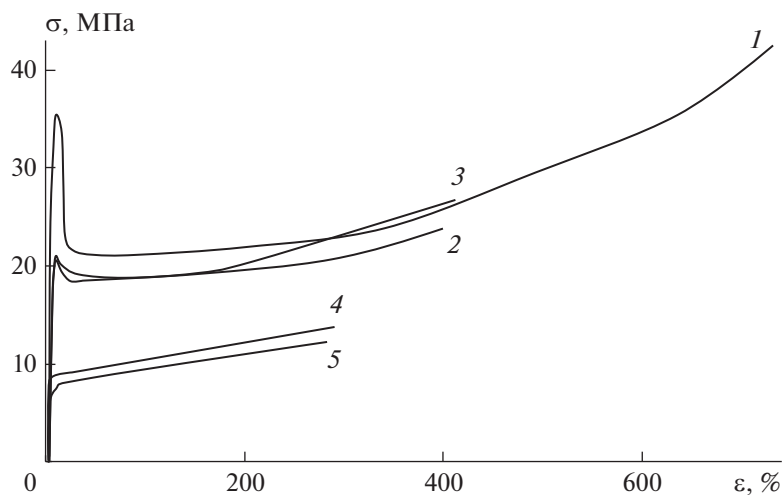


Рис. 4. Диаграммы растяжения ПП (1), ПП/ПД-1 состава 80/20 (2), ПП/ПД-2 состава 80/20 (3), ПП/ПД-1 состава 50/0 (4) и ПП/ПД-2 состава 50/50 (5).

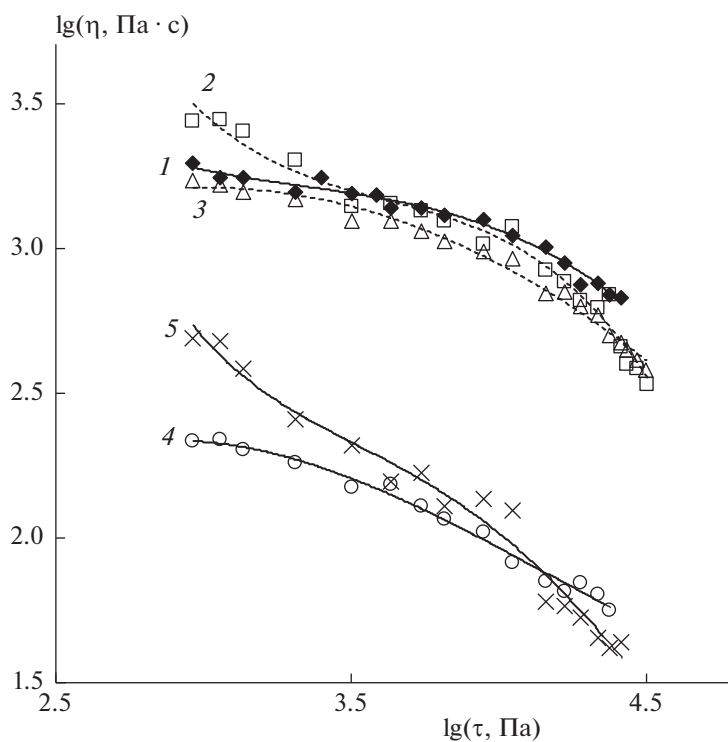


Рис. 5. Логарифмические зависимости сдвиговой вязкости η от напряжения сдвига τ : 1 – ПП, 2 – ПП/ПД-1 состава 80/20, 3 – ПП/ПД-2 состава 80/20, 4 – ПП/ПД-1 состава 50/0 и 5 – ПП/ПД-2 состава 50/50.

сдвигового напряжения вязкость смесей ПП/ПД уменьшается по сравнению с ПП. Следует отметить, что в области напряжений сдвига $\lg \tau \geq 4.2$ [Па] вязкостные кривые практически сливаются, т.е. в области больших сдвиговых напряжений характеристики ПД не влияют на вязкость исследованных смесей.

Вязкость смесей, содержащих 50 мас.% ПД (рис. 5, кривые 4 и 5), на порядок ниже вязкости ПП и смесей ПП/ПД состава 80/20 во всем исследованном диапазоне напряжений сдвига. Вязкость смеси ПП/ПД-2 состава 50/50 намного превышает вязкость аналогичной смеси на основе ПД-1 на начальном и среднем участке кривой те-

чения. Вероятно, полученный результат объясняется различиями в морфологической структуре исследованных смесей.

Известно, что образование фазовой структуры полимерных гетерогенных материалов зависит от температуры расплава, молекулярных масс и вязкостей отдельных компонентов, а также от их концентрации [18]. С реологической точки зрения расплавы полимерных смесей представляют собой полимерные эмульсии или дисперсии, при течении которых происходит необратимое деформирование обеих фаз при постоянно возрастающем сдвиговом воздействии [19].

Как было рассмотрено выше, фазовые структуры смесей, содержащих 50 мас.% ПД, различны: смесь ПП/ПД-1 имеет матричную структуру в отличие от смеси ПП/ПД-2, для которой наблюдается переход к морфологии взаимопроникающих фаз (рис. 1*в* и *г*). Помимо этого, молекулярная масса и модуль упругости ПД-2 выше, чем у ПД-1. Таким образом, ПД-2 формирует в смеси более жесткую и объемную фазу, переплетенную с фазой ПП. Вероятно, при низких напряжениях сдвига дисперсная фаза ПД-1 легче деформируется в потоке расплава ПП, чем более крупная и менее вязкая фаза ПД-2, затрудняющая деформируемость ПП в потоке. Поэтому вязкость смеси, содержащей 50 мас.% ПД-1, в целом ниже, чем вязкость аналогичной смеси на основе ПД-2.

При дальнейшем возрастании сдвиговых напряжений ($\lg t \geq 4.2$ [Па]) вязкость смеси ПП/ПД-2 становится меньше, чем аналогичной смеси на основе ПД-1. Очевидно, что такое реологическое поведение расплавов исследованных смесей ПП/ПД обусловлено их необратимыми структурными изменениями, происходящими при их течении через капилляр. Известно, что с возрастанием сдвиговых нагрузок происходит необратимая коалесценция дисперсной фазы в смесях с матричной структурой, а также укрупнение и, в некоторых случаях, расслоение фаз гетерогенных полимерных материалов [19]. Вероятно, при больших напряжениях сдвига необратимые структурные трансформации в смеси ПП/ПД-2 более значительные, чем в случае ПП/ПД-1; возможно также расслоение смеси с выходом менее вязкой фазы на поверхность материала, что и облегчает его течение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, различия в молекулярной структуре используемых ПД являются основным фактором, определяющим фазовую структуру смесей ПП/ПД. Добавление ПД изменяет теплофизические свойства ПП. Увеличение содержания ПД до 50 мас.% значительно понижает температуру плавления, энтальпии плавления и кри-

сталлизации ПП, но практически не влияет на температуру кристаллизации и степень кристалличности смесей ПП/ПД.

Исследования методом ЯМР показали, что с увеличением содержания ПД изменяется структура аморфных областей исследованных полимерных материалов, которые становятся более легкоплавкими. Молекулярные характеристики ПД влияют на структуру смесей, содержащих 50 мас.% ПД. Получено, что процентный вклад аморфной фазы увеличивается с ростом температуры. Содержание подвижной фракции протонов выше для образца на основе ПД-1. Таким образом, смесь ПП/ПД-1 состава 50/50 характеризуется более пластичной структурой по сравнению с аналогичным образцом на основе ПД-2.

Новые гетерофазные композиции на основе изотактического ПП и сверхвысокомолекулярного ПД обладают меньшим модулем упругости и пределом прочности, чем исходный ПП. При увеличении содержания ПД деформационные характеристики смесей ПП/ПД уменьшаются. Тип ПД не оказывает существенного влияния на механические показатели материалов.

Показано, что молекулярные характеристики, вязкость и количественное содержание ПД определяют реологическое поведение смесей ПП/ПД. Исследованные композиции ПП/ПД — это новые материалы, которые позволяют расширить марочный ассортимент полимерных композиций.

Авторы благодарны Л.А. Ришиной за любезно предоставленные образцы полидеценнов.

Работа выполнена в рамках госзадания № FFZE-2022-0010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polypropylene / Ed. Karger-Kocsis J. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999.
2. Polypropylene handbook: morphology, blends and composites / Eds. Karger-Kocsis J., Bárány T. Cham: Springer Intern. Publ., 2019.
3. Полимерные смеси. Т. II: Функциональные свойства / Под ред. Пола Д.Р., Бакнелла К.Б. Пер с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2009.
4. Композиты на основе полиолефинов / Под ред. Нвабунмы Д., Кью Т. Пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2014.
5. Shirvanimoghaddam K., Balaji K.V., Yadav R. et al. // Composites. Part B. 2021. V. 223. 109121; <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109121>
6. Chow W.S. // Polypropylene handbook: morphology, blends and composites / Ed. Karger-Kocsis J., Bárány T. Cham: Springer Intern. Publ., 2019. Ch. 8. P. 419.
7. Krentsel B.A., Kissin Y.V., Kleiner V.I. et al. Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins. New York: Hanser Publ., 1997.
8. Ришина Л.А., Галашина Н.М., Лалаян С.С. Способ получения катализатора для полимеризации выс-

- ших α -олефинов и способ получения сверхвысокомолекулярных поли- α -полиолефинов. Патент РФ2368624 // Б.И. 2009. № 27.
9. Ришина Л.А., Лалаян С.С., Галашина Н.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 2014. Т. 56. № 1. С. 27; <https://doi.org/10.7868/S2308113914010094>
10. Rishina L.A., Lalayan S.S., Krashennnikov V.G. et al. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2017. V. 55. № 11. P. 1844; <https://doi.org/10.1002/pola.28549>
11. Ломакин С.М., Хватов А.В., Сахаров П.А. др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 58; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20110102>
12. Blum H.P., The J.W., Bremner T., Rudin A. // Polymer. 1998. V. 39. № 17. P. 4011.
13. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Волик В.Г. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 72; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20050106>
14. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Мединцева Т.И. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 56; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020121>
15. Прут Э.В., Мединцева Т.И., Кузнецова О.П. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 47; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19090073>
16. Bremner T., Rudin A.J. // Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. P. 1247.
17. McBrierty V.J. // Polymer. 1974. V. 15. P. 503.
18. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007.
19. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.

УДК 543.27

ВЛИЯНИЕ ТИПА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ In_2O_3 НА ЕГО ПРОВОДИМОСТЬ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПРИ ДЕТЕКТИРОВАНИИ ВОДОРОДА

© 2023 г. М. И. Иким^{1*}, Е. Ю. Спиридонова¹, В. Ф. Громов¹,
Г. Н. Герасимов¹, Л. И. Трахтенберг^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: ikimmary1104@gmail.com

Поступила в редакцию 09.12.2022;

после доработки 14.12.2022;

принята в печать 20.12.2022

Оксид индия синтезирован гидротермальным способом из водного или спиртового раствора нитрата индия. Исследованы фазовый состав, структура синтезированных образцов, а также их проводимость и сенсорный отклик при детектировании водорода. Изменение условий проведения гидротермального синтеза приводит к тому, что наряду с основной кубической фазой оксида индия происходит образование метастабильной ромбоэдрической фазы. Показано, что увеличение концентрации ромбоэдрической фазы в оксиде индия приводит к увеличению его проводимости и максимальной сенсорной чувствительности к водороду.

Ключевые слова: оксид индия, гидротермальный метод, кубическая и ромбоэдрическая фазы, наночастица, проводимость, сенсорный отклик, водород.

DOI: 10.31857/S0207401X23050035, EDN: GCDPDI

1. ВВЕДЕНИЕ

Для детектирования в атмосфере различных взрывоопасных и токсичных газов в настоящее время наиболее распространены кондуктометрические сенсоры, в которых в качестве чувствительного слоя используют полупроводниковые оксиды металлов, такие как SnO_2 , ZnO , WO_3 , In_2O_3 и др. [1–3]. Для улучшения эксплуатационных свойств таких сенсоров в настоящее время используют такие способы, как изменение морфологии и размера частиц, входящих в состав чувствительного слоя, создание гетеропереходов и легирование ионами металлов [2]. Одним из эффективных способов оптимизации сенсорных свойств может быть регулирование фазового состава.

Наиболее подходящим оксидом для сенсоров кондуктометрического типа является оксид индия из-за наличия большого количества свободных электронов в зоне проводимости, а также кислородных вакансий и активных форм хемосорбированного кислорода [4]. Кроме того, In_2O_3 имеет две кристаллические фазы — кубический биксбиит (c- In_2O_3) и ромбоэдрический корунд (rh- In_2O_3), физико-химические свойства которых

различаются, что может повлиять на сенсорные характеристики.

Однако до настоящего времени связь между характеристиками кристаллических фаз чувствительных материалов и их проводящими и сенсорными свойствами остается малоисследованной. В данной работе методом гидротермального синтеза [5, 6] были получены оксиды индия, содержащие либо только кубическую фазу, либо смесь фаз. Проведено сравнение структуры, проводимости и сенсорных свойств при детектировании водорода таких систем, которое позволило определить влияние вида кристаллической фазы оксида индия на соответствующие свойства.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид индия получали методом гидротермального синтеза и в качестве прекурсора использовали нитрат индия $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В процессе синтеза нитрат индия и мочевины растворяли в дистиллированной воде или этиловом спирте. Далее раствор переносили в автоклав объемом 25 мл и выдерживали при температуре 160 °С в течение 5 или 10 ч для проведения гидротермальной реакции. Степень заполнения автоклава составляла

50% или 80%. После естественного охлаждения автоклава до комнатной температуры образовавшийся осадок собирали путем центрифугирования, несколько раз промывали водой и затем сушили при 100 °С. Затем полученный продукт отжигали при 500 °С в течение 2 ч.

Структурные характеристики оксидов индия определяли методами рентгеновской дифракции (XRD), просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Спектры XRD записывали с помощью рентгеновского дифрактометра Smartlab SE производства компании Rigaku (Japan) с использованием $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучения с длиной волны 1.5406 Å. Средний размер наночастиц рассчитывали из данных XRD по формуле Дебая–Шеррера: $D = 0.9\lambda/(\beta \cos \theta)$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, β – полуширина пика, θ – дифракционный угол, соответствующий данному пику. Морфологию частиц и распределение ионов металлов определяли методами ТЕМ и EDX с использованием просвечивающего электронного микроскопа Tescan Osiris производства компании FEI (USA), снабженном системой энергодисперсионного анализа.

Для определения проводимости и сенсорных свойств синтезированные оксиды индия смешивали с дистиллированной водой. Полученную пасту наносили на поликорковые пластины, снабженные платиновым нагревателем и контактами для снятия сопротивления. Далее постепенно поднимали температуру до 550 °С до достижения постоянного сопротивления полученной пленки. Проводимость и сенсорный отклик синтезированных образцов при детектировании 0.9% H_2 измеряли на специальной установке в диапазоне температур от 300 до 550 °С. Сенсорный отклик определяли как отношение R_0/R_g , где R_0 – начальное сопротивление сенсорной пленки (до введения анализируемой смеси), R_g – минимальное значение сопротивления пленки, достигаемое после введения анализируемого газа.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На спектрах XRD оксида индия, синтезированного из растворенного в воде нитрата индия, регистрируются пики только от кубической фазы In_2O_3 . В то же время в спектре оксида индия, синтезированного из растворенного в спирте прекурсора, наблюдаются как пики от основной кубической фазы $\text{c-In}_2\text{O}_3$, так и от метастабильной ромбоэдрической фазы $\text{rh-In}_2\text{O}_3$. Оксид индия, полученный из спиртового раствора $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ без проведения гидротермальной обработки, не содержит фазы $\text{rh-In}_2\text{O}_3$. Степень заполнения автоклава для гидротермального синтеза также влияет на содержание в образцах метастабильной фазы оксида индия.

Так, при 50%-ном заполнении реактора преобладает кубическая фаза (60 вес.%), а при 80%-ном заполнении – ромбоэдрическая (65 вес.%).

Кроме того, был исследован фазовый состав высушенных осадков, полученных в результате гидротермальной реакции без последующего отжига, который и приводил к окончательному формированию оксида индия. Оказалось, что в спектрах XRD промежуточных продуктов, получаемых в процессе синтеза оксида индия из растворенного в воде нитрата индия, регистрируются пики от кубической фазы $\text{In}(\text{OH})_3$, а в предшественниках из спиртового раствора наряду с пиками от гидроксида индия присутствуют пики от окиси гидроксида индия InOOH . Последняя получается путем дегидратации $\text{In}(\text{OH})_3$ и образуется при гидролизе ионов In^{3+} на ранней стадии гидротермального процесса. Согласно изложенному в работе [7], именно разложение $\text{In}(\text{OH})_3$ приводит к формированию $\text{c-In}_2\text{O}_3$, в то время как $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ образуется при разложении InOOH .

Сообщалось, что время, необходимое для превращения $\text{In}(\text{OH})_3$ в InOOH , превышает 8 ч [8]. Однако в данной работе более длительное гидротермальное воздействие в течение 10 ч не приводило к увеличению концентрации фазы $\text{rh-In}_2\text{O}_3$. То есть образованию оксигидроксида индия в результате гидротермальной реакции и формированию ромбоэдрической In_2O_3 -фазы способствует более высокое давление, создаваемое в автоклаве. Размер частиц кубического оксида индия, синтезированного из растворенного в воде нитрата индия, составляет 17 нм. А размер частиц смешанной фазы оксида индия составляет 22 нм для $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ и 44 нм для $\text{c-In}_2\text{O}_3$. При этом изменении давления и длительности гидротермального синтеза размер частиц не меняется.

Согласно ТЕМ-измерениям оксид индия, синтезированный из водного раствора нитрата индия, представляет собой агломераты наночастиц практически сферической формы размером около 20 нм с регулярными мезопорами. В свою очередь, оксид индия, представляющий собой смесь фаз, состоит из крупных и мелких наночастиц с некоторой агломерацией. При этом высоко разрешающий ТЕМ-метод показал, что межплоскостные расстояния крупных и мелких частиц составляют соответственно 0.29 и 0.28 нм, что отвечает плоскости (222) кубического и плоскости (104) ромбоэдрического In_2O_3 . Эти результаты по размерам частиц находятся в согласии с рентгеновскими данными.

Измерения проводимости сенсорных пленок на воздухе проводили в интервале температур от 300 до 520 °С. На рис. 1а представлена температурная зависимость сопротивления пленок оксида индия, содержащих разные количества ромбо-

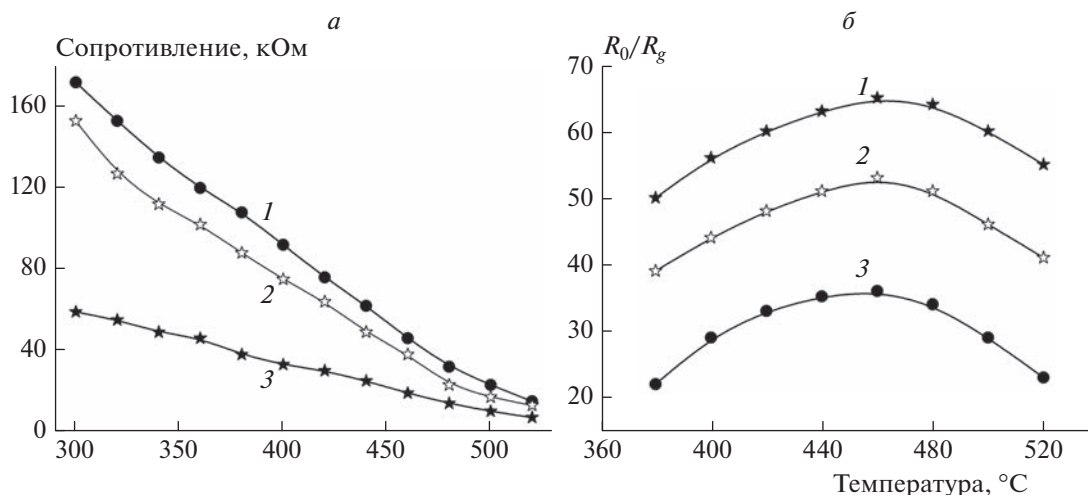


Рис. 1. *a* – Температурная зависимость сопротивления пленок на воздухе: 1 – $\text{c-In}_2\text{O}_3$, 2 – 40% rh- In_2O_3 + 60% c- In_2O_3 , 3 – 65% rh- In_2O_3 + 35% c- In_2O_3 ; *б* – температурная зависимость сенсорного отклика пленок (R_0/R_g) при детектировании 0.9% H_2 : 1 – 65% rh- In_2O_3 + 35% c- In_2O_3 , 2 – 40% rh- In_2O_3 + 60% c- In_2O_3 , 3 – c- In_2O_3 .

эдрической фазы, на воздухе. Характер изменения проводимости от температуры одинаков для всех образцов. В указанном температурном интервале проводимость всех синтезированных систем растет с повышением температуры, что характерно для n -типа полупроводников. Повышение температуры приводит к увеличению проводимости в 8–12 раз.

Следует отметить, что проводимость образцов, содержащих смесь фаз, выше, чем у образца, содержащего только кубическую фазу. При этом, чем больше содержание ромбоэдрической фазы, тем выше проводимость системы. Скорее всего, это связано с несколькими факторами. Согласно данным методов XRD и TEM размер частиц оксида индия, содержащих только кубическую фазу, меньше, чем у образцов, содержащих смесь фаз rh- In_2O_3 и c- In_2O_3 . Структурные характеристики систем, а именно размер частиц, влияют как на проводимость, так и на сенсорные свойства [2, 9]. Кроме того, образование наряду с кубической фазой оксида индия ромбоэдрической фазы с другими электрофизическими характеристиками также влияет на проводимость.

Характер проводимости в оксидных пленках определяет особенности сенсорных эффектов при детектировании восстановительных газов. Температурные зависимости сенсорного отклика при детектировании 0.9% H_2 имеют максимум (см. рис. 1б). Рабочая температура оказывает заметное влияние на кинетику химических реакций и концентрацию молекул кислорода на поверхности. Наличие максимума обусловлено конкуренцией двух процессов – реакции анализируемого газа с кислородными центрами на поверхности

сенсора и десорбции газа с поверхности. Изменение фазового состава оксида индия не влияет на оптимальную рабочую температуру, которая составляет 460 °C. При этом максимальная сенсорная чувствительность к водороду кубической фазы оксида индия меньше в 1.5–2 раза, чем у оксидов, содержащих смесь фаз (см. рис. 1б). Увеличение содержания в образце ромбоэдрической фазы приводит к увеличению чувствительности к водороду.

Согласно принятой в настоящее время модели сенсорного процесса при детектировании водорода, сенсорный эффект определяется двумя процессами: адсорбцией водорода и кислорода на поверхности частиц металлоксидного сенсора и реакцией адсорбированных соединений с активными кислородными центрами на этой поверхности. В связи с этим есть несколько причин увеличения отклика оксида индия, содержащего две фазы. Во-первых, реализуется n – n -гетеропереход между кубической и ромбоэдрической фазами, причем здесь ромбоэдрическая фаза выступает в роли каталитически активного компонента. Согласно расчетам поверхность (104), являющаяся одной из основной для фазы rh- In_2O_3 , считается благоприятной для адсорбции газа, что способствует увеличению сенсорного эффекта [10]. В то же время данные, полученные по структуре рассматриваемых систем, показали, что размер частиц кубической фазы оксида индия в несколько раз больше, чем ромбоэдрической. Уменьшение размера частиц каталитически активного компонента приводит к увеличению чувствительности сенсоров на основе оксида индия при детектировании водорода [11]. Во-вторых, росту сенсорной чувствительности к водороду также способствует мень-

шее сопротивление систем, содержащих ромбоэдрическую фазу.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы структура, проводимость и сенсорные свойства оксида индия, синтезированного гидротермальным методом из водного и спиртового раствора нитрата индия с последующей термической обработкой. Показано, что используя спиртовой раствор прекурсора для образования оксида индия, можно получить смесь кристаллических фаз — кубический биксбиит ($c\text{-In}_2\text{O}_3$) и ромбоэдрический корунд ($rh\text{-In}_2\text{O}_3$). При этом, изменяя давление гидротермального процесса, можно варьировать содержание $rh\text{-In}_2\text{O}_3$. С помощью методов XRD и ТЕМ установлено, что размер частиц кубической фазы в 2 раза больше, чем ромбоэдрической, а у образца, содержащего только фазу $c\text{-In}_2\text{O}_3$ размер частиц был самым маленьким. Увеличение в образце содержания $Rh\text{-In}_2\text{O}_3$ приводит к росту проводимости и сенсорной чувствительности к водороду. Таким образом, регулирование содержания кристаллических фаз может быть одним из способов повышения эффективности сенсорных систем.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00010; <https://rscf.ru/project/22-79-00010/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krishna K.G., Parne S., Pothukanuri N. et al. // Sens. Actuators A. 2022. V. 341. P. 113578.
2. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 65.
3. Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. // Sens. Actuators, B. 2017. V. 240. P. 613.
4. Курмангалеев К.С., Кожушнер М.А., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 89.
5. Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 79.
6. Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № . С.
7. Sui N., Cao S., Zhang P., Zhou T., Zhang T. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 418. P. 126290.
8. Song P.-Y., Zhang W.-D. // Mater. Res. Bulletin. 2014. V. 53. P. 177.
9. Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 76.
10. Song L., Dou K., Wang R. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 1270.
11. Gerasimov G.N., Ikim M.I., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. // J. Alloys Compd. 2021. V. 883. P. 160817.

УДК 544.473:548.73; 539.172.3

ЖЕЛЕЗОРУТЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА АММИАКА: ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИИ

© 2023 г. Ю. В. Максимов¹, В. К. Имшенник^{1*}, С. В. Новичихин¹, В. Е. Прусаков¹,
В. И. Беглов², И. Г. Бродская², А. В. Голубьев², Б. Ф. Мамин², В. В. Родин²

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

²Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия

*E-mail: vladim_imshennik@mail.ru

Поступила в редакцию 18.03.2022;

после доработки 11.10.2022;

принята в печать 20.10.2022

Методами рентгеновской дифракции, конверсионной и абсорбционной мессбауэровской спектроскопии изучена взаимосвязь структуры и каталитических свойств восстановленных водородом железорутениевых систем в реакции синтеза аммиака. Найдено, что образец с содержанием металлов 50Fe/50Ru (мас.%) проявляет максимальную каталитическую активность в синтезе аммиака. Показано, что в бинарной системе формируются наноразмерные кластеры интерметаллида Fe–Ru с размером ОКР ~ 11 нм.

Ключевые слова: железорутениевые системы, каталитический синтез аммиака, конверсионная и абсорбционная мессбауэровская спектроскопия, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.31857/S0207401X23050084, **EDN:** GIKCKO

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование металлических и оксидных катализаторов добавками второго и третьего элемента является эффективным способом изменения их активности и селективности. При этом восстановление оксидной системы может приводить как к образованию твердых растворов, так и к выделению отдельных наноразмерных структур, в том числе интерметаллических соединений. Как известно, более высокие температуры восстановления могут приводить к снижению суммарной производительности и удельной активности катализатора из-за эффекта спекания и отжига дефектов [1, 2]. Напротив, формирование катализаторов при низких температурах восстановления может способствовать образованию неравновесных, более активных в катализе структур, поскольку в этом случае удается избежать нежелательного спекания и рекристаллизации.

Высокую активность в синтезе аммиака проявляют железорутениевые системы [3]. Восстановление оксидной системы Fe–Ru представляет собой сложный процесс, приводящий к образованию кристаллитов различного состава и размеров. Обнаружено также неоднородное распределение железа и рутения внутри восстановленных частиц [4].

Эффективными методами исследования каталитически активных систем являются рентгеновская дифракция (РД) и мессбауэровская спектроскопия (МС), позволяющие получать информацию об электронном состоянии, фазовом составе и структурных особенностях кристаллической решетки [4, 5].

В настоящей работе методами абсорбционной и конверсионной МС, РД и путем измерения каталитической активности в реакции синтеза аммиака исследована взаимосвязь структуры и функции восстановленных водородом железорутениевых систем в диапазоне [Ru] = 8–80 мас.%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные оксиды получали смешиванием водных растворов RuOHCl_3 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ определенной массовой концентрации с последующим осаждением водным раствором аммиака при $\text{pH} = 8$. Полученный осадок просушивали при температуре 140 °С. Прокаливание на воздухе проводили при ступенчатом подъеме температуры с периодической выдержкой до 700 °С. В зависимости от соотношения компонентов $\text{RuO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ были приготовлены образцы с содержанием оксида рутения в железорутениевой системе от 8 до 80 мас.%. Оксидную систему восстанавливали водородом

при давлении $P = 0.1\text{--}5.0$ МПа и ступенчатом (через 25°C) подъеме температуры от 300 до 425°C . Каталитическую активность систем Fe–Ru изучали по стандартной методике на установке проточного типа при $P = 30$ МПа, $T = 400^\circ\text{C}$ и объемной скорости подачи сырья 30000 ч^{-1} . После реакции образцы охлаждали до $T = 50^\circ\text{C}$ и пассивировали в токе смеси $3\text{H}_2 + \text{N}_2$, содержащей $\sim 2\%$ кислорода. Образование аммиака было зарегистрировано при температуре опыта $300\text{--}360^\circ\text{C}$. Подробное описание методики приготовления и тестирования промотированных Fe–Ru-катализаторов синтеза аммиака приведено в работах [3, 6].

Электронное состояние и структуру катализатора изучали методами МС и РД. Абсорбционные и конверсионные мессбауэровские спектры получали при $T = 293$ и 80 К на установках электродинамического типа [4, 7], работающих в режиме с постоянным ускорением. В качестве источника использовали изотоп ^{57}Co в матрице хрома. Электроны внутренней конверсии регистрировали с помощью пропорционального счетчика со смесью $95\%\text{He} + 5\%\text{CO}_2$. Изомерные сдвиги отсчитывали от центра спектра сверхтонкой структуры (СТС) $\alpha\text{-Fe}$. Параметры спектров получали путем их обработки по стандартным программам в рамках метода наименьших квадратов в предположении лоренцевой формы линии.

Съемки рентгенограмм проводили на дифрактометре Empyrean производства компании PANalytical (Netherlands) в фильтрованном $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучении с регистрацией дифракционной картины двухкоординатным детектором Pixcel 3D в режиме сканирующего линейного детектора [4, 5]. Оптическая схема включала в себя щели Соллера и программируемую щель расходимости. При обработке рентгенограмм, включающих определение размера области когерентного рассеяния (ОКР), использовалась программа Highscore Plus, сопряженная с базой данных PDF-2 Международного центра дифракционных данных (ICDD). Ошибки в определении параметров постоянной решетки a и размера ОКР не превышали 0.00005 и 0.5 нм соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Абсорбционные мессбауэровские спектры при $T = 293$ и 80 К восстановленных Fe–Ru-систем приведены на рис. 1. Как видно, по мере увеличения содержания рутения в системе происходят существенные структурные перестройки. Так, в спектре образца $8\text{Ru}/92\text{Fe}$, содержащего $8\text{ мас.}\%$ Ru, помимо линии доминирующего $\alpha\text{-Fe}$ (внутреннее магнитное поле на ядре ^{57}Fe $H_{in} = 33.0\text{ Тл}$) с относительным содержанием железа $\sim 61\%$, присутствуют слабые линии магнитной СТС от магнитоупорядоченного оксида железа с

величиной $H_{in} = 45.8\text{ Тл}$ (M) и “парамагнитного” оксида железа (дублет d) с величинами изомерного сдвига $\delta = 0.35\text{ мм/с}$ и квадрупольного расщепления $\Delta = 0.70\text{ мм/с}$. Кроме того, в спектрах уже заметен малоинтенсивный “парамагнитный” дублет с величинами изомерного сдвига $\delta = -0.05\text{ мм/с}$ и квадрупольного расщепления $\Delta = 0.24\text{ мм/с}$ от кластеров интерметаллида $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ с гексагональной плотно упакованной решеткой [4], а также линии СТС от твердого раствора $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ ($x = 0\text{--}0.05$) с объемно центрированной кубической (ОЦК) решеткой. Относительное содержание интерметаллида $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ составляет $\sim 4\%$.

По мере увеличения содержания рутения доля $\alpha\text{-Fe}$ и магнитоупорядоченного твердого раствора $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ становится меньше, а интенсивность дублета от “парамагнитных” кластеров $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ увеличивается. При этом часть железа по-прежнему индицируется в виде дублета от дефектных оксидных частиц недовосстановленной фазы и наночастиц, образованных на поверхности в результате пассивации (образец $20\text{Ru}/80\text{Fe}$). Мессбауэровские параметры железосодержащих структур аналогичны тем, что были изучены нами ранее в работе [4].

Дальнейшее увеличение концентрации рутения в образцах с его содержанием 35, 40, 50, 60, 70 и 80% приводит к практически полному восстановлению системы до металлического состояния. При этом, если восстановленный образец $35\text{Ru}/65\text{Fe}$, помимо доминирующего присутствия интерметаллида $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$, содержит еще небольшое количество магнитоупорядоченного твердого раствора $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$, то в образцах составов $50\text{Ru}/50\text{Fe}$ – $80\text{Ru}/20\text{Fe}$ интерметаллид $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ остается единственным металлическим компонентом.

Образцы $30\text{Ru}/70\text{Fe}$ и $60\text{Ru}/40\text{Fe}$ дополнительно исследованы методом конверсионной спектроскопии. В этом варианте мессбауэровской спектроскопии изучается приповерхностная зона образца на глубине $\sim 50\text{--}100\text{ нм}$. Конверсионные спектры центральной части двух образцов (доплеровская скорость движения источника находится в диапазоне значений $\pm 2.0\text{ мм/с}$) представлены на рис. 2. Как видно, в приповерхностных слоях катализаторов доминирует “парамагнитный” дублет от интерметаллида $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ с величинами изомерного сдвига $\delta = -0.05\text{ мм/с}$ и квадрупольного расщепления $\Delta = 0.24\text{ мм/с}$. В конверсионных спектрах наблюдается также “парамагнитный” дублет от кластеров оксида железа (дублет d).

На рис. 3 приведены участки рентгенограмм для наиболее интенсивных рефлексов от металлических и оксидных структур исследуемой системы. В рентгенограмме образца $8\text{Ru}/92\text{Fe}$ при-

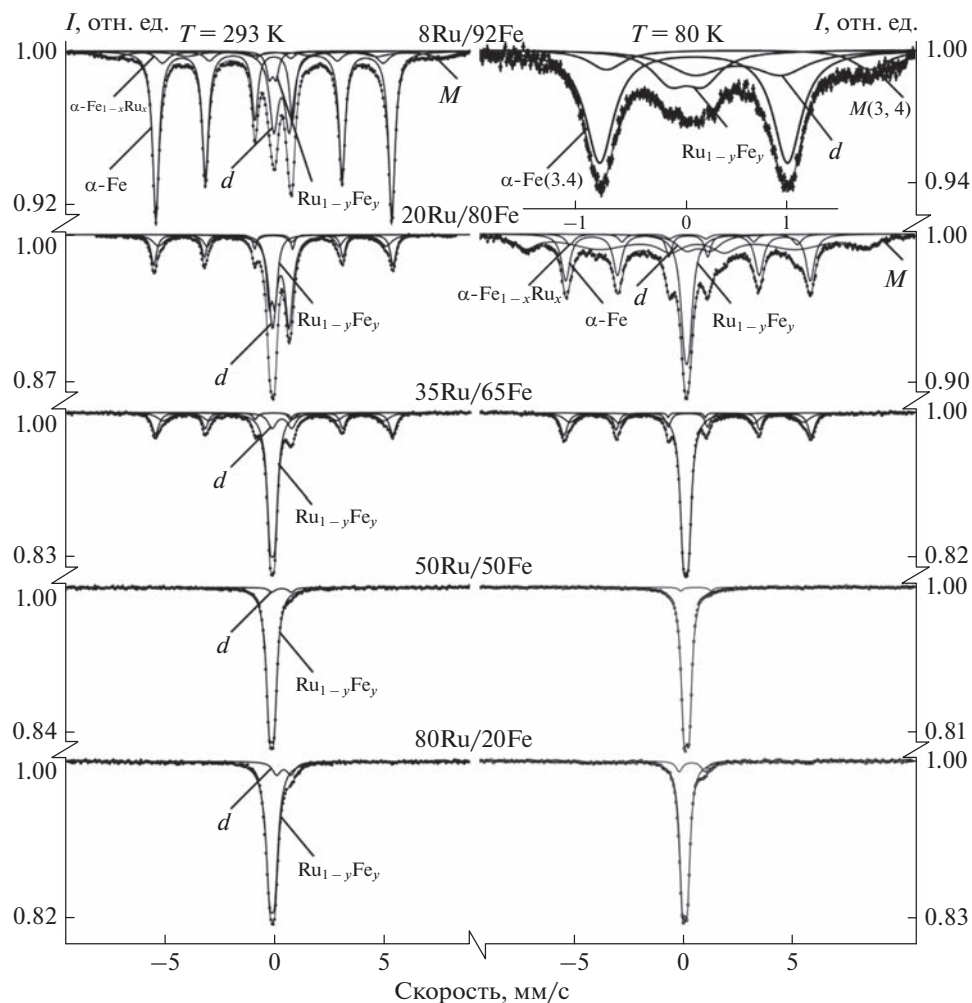


Рис. 1. Абсорбционные мессбауэровские спектры Fe–Ru-катализаторов.

существует асимметричная дифракционная линия от ОЦК-решеток α -Fe и α -Fe $_{1-x}$ Ru $_x$ с параметрами ячейки $a = 0.2861$ и 0.2871 нм соответственно. Помимо этого наблюдается слабый рефлекс от кристаллической шпинели дефектного магнетита. В восстановленном образце 20Ru/80Fe, помимо указанных выше дифракционных линий, появляются три наиболее характерных уширенных дифракционных максимума, характеризующих интерметаллид Ru $_{1-y}$ Fe $_y$ с гексагональной структурой и размером ОКР ~ 11 нм. Действительно, интенсивности линий с индексами hkl (100), (002), (101) гексагональной структуры возрастают, а интенсивность линии с индексом hkl (110) металлического α -Fe и α -Fe $_{1-x}$ Ru $_x$ падает. Следует отметить, что в этом диапазоне концентраций рутения на рентгенограммах образцов линии оксида железа отсутствуют.

По мере увеличения содержания рутения интенсивность сигналов от интерметаллида Ru $_{1-y}$ Fe $_y$ увеличивается до тех пор, пока для образца 50Ru/50Fe этот сплав не становится единствен-

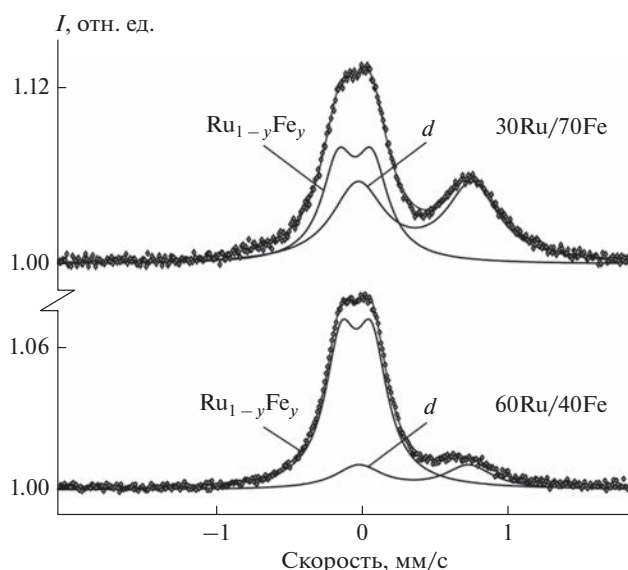


Рис. 2. Конверсионные мессбауэровские спектры Fe–Ru-катализаторов.

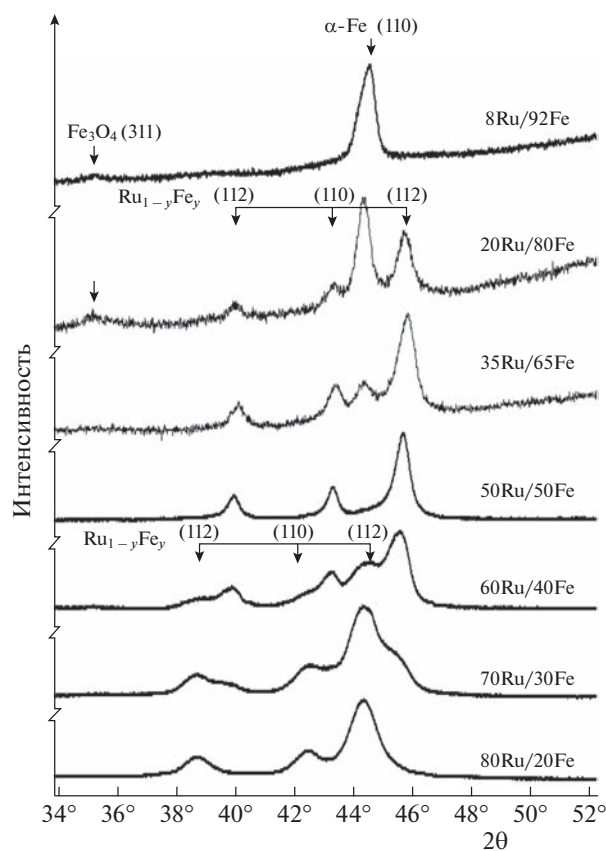


Рис. 3. Участки рентгенограмм катализаторов синтеза аммиака.

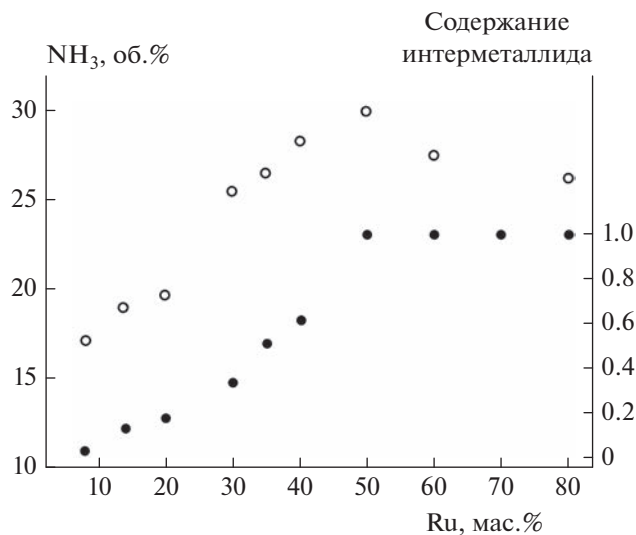


Рис. 4. Каталитическая активность (○) и содержание гексагональной фазы $Ru_{1-y}Fe_y$ (●).

ным компонентом. При дальнейшем увеличении содержания рутения структура соединения несколько изменяется, по-видимому, вследствие

микрорасслаивания. Этот факт находит свое отражение в смещении линий с индексами hkl (100), (002), (101) гексагональной структуры и некотором падении каталитической активности (см. ниже). Таким образом, результаты рентгеновской дифракции полностью коррелируют с мессбауэровскими данными.

На рис. 4 сопоставлены данные по каталитической активности и содержанию гексагональной структуры $Ru_{1-y}Fe_y$ в зависимости от содержания рутения. Как видно, наблюдается корреляция между ростом каталитической активности и увеличением содержания гексагональной фазы $Ru_{1-y}Fe_y$. Максимум активности и содержания интерметаллида гексагональной структуры при каталитическом синтезе аммиака наблюдается в образце состава 50Ru/50Fe. Некоторое уменьшение активности в образцах, содержащих более 50 мас.% рутения, связано, по-видимому, с явлениями микрорасслаивания и изменением состава гексагональной фазы $Ru_{1-y}Fe_y$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифракции, конверсионной и абсорбционной мессбауэровской спектроскопии изучена взаимосвязь структуры и каталитических свойств восстановленных водородом железорутениевых систем в реакции синтеза аммиака. Найдено, что образец с содержанием металлов 50Fe/50Ru (мас.%) проявляет максимальную каталитическую активность в реакции синтеза аммиака. Показано, что в бинарной системе формируются наноразмерные кластеры интерметаллида Fe–Ru с размером ОКР ~ 11 нм. В заключение можно оценить величину “у” для активного интерметаллида $Ru_{1-y}Fe_y$, принимая вероятности эффекта Мессбауэра для всех составляющих компонентов системы равными друг другу. По проведенным оценкам состав интерметаллида гексагональной структуры равен $Ru_{36}Fe_{64}$.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием 45.12 (регистрационный номер ГЗ 122040500058-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nielsen A. // Catal. Rev. 1981. V. 23. № 1–2. P. 17.
2. Boudart M. // Ibid. P. 1.
3. Kuznetsov B.N., Perov V.M., Alekseev A.M. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. V. 41. P. 696.
4. Голубьев А.В., Нищев К.Н., Беглов В.И. и др. // ЖТФ. 2020. Т. 90. Вып. 5. С. 841.
5. Нищев К.Н., Голубьев М.А., Максимов Ю.В. и др. // ЖТФ. 2015. Т. 60. Вып. 5. С. 66.
6. Бродская И.Г., Дмитренко Л.М., Чеснокова Р.В. и др. // Катализ в промышленности. 2001. № 3. С. 16.
7. Прусаков В.Е., Максимов Ю.В., Нищев К.Н. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 83.

УДК 519.876.5; 541.64539.2

ВИРТУАЛЬНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПОЗИТРОНОВ НА ОСНОВЕ СИМУЛЯТОРА

© 2023 г. В. П. Шантарович^{1*}, Ю. А. Новиков²

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: nya@kapella.gpi.ru; shant@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 18.10.2022;

после доработки 15.11.2022;

принята в печать 21.11.2022

В работе рассмотрены основные принципы создания виртуального спектрометра времени жизни позитронов. Обсуждается возможность использования такого виртуального прибора для верификации данных о распределении микропор по размерам, полученных на основании реально измеренных аннигиляционных характеристик в системах с развитым свободным объемом.

Ключевые слова: позитрон, аннигиляция, виртуальный прибор, микропоры, обратная задача, корректность решения.

DOI: 10.31857/S0207401X23050114, **EDN:** PCBUZT

ВВЕДЕНИЕ

Ядерно-химический позитронный метод исследования, импульс в развитии которого в России в 60-х годах прошлого века дал известный ученый академик В.И. Гольданский [1], и в наше время остается весьма уникальным. Тем не менее позитронные измерения дают полезную и недоступную иным методам информацию о микроструктуре конденсированных систем, об особенностях, определяющих многие физико-химические свойства материалов. Настоящую публикацию, связанную с особенностями позитронных измерений, мы посвящаем 100-летию со дня рождения В.И. Гольданского.

Измерения являются основой науки, техники и технологии. Поэтому все новейшие достижения науки и техники применяются для создания измерительных приборов. Особенно тех, у которых визуальные представления выходной информации затруднены. Одним из таких приборов является спектрометр времени жизни позитронов (ВЖП) [1–6].

Спектрометр времени жизни позитронов с использованием метода аннигиляции позитронов позволяет исследовать свободные объемы (микропоры) в различных веществах в диапазоне размеров от нескольких ангстрем до нескольких нанометров. Необходимо отметить, что этот диапазон размеров пор с некоторыми допущениями перекрывается в настоящее время лишь при ис-

пользовании метода низкотемпературной сорбции газов, и в этом смысле комбинация двух методов оказывается уникальной и взаимодополняющей [6–8].

Трудность визуального представления информации в методе аннигиляции позитронов заключается в том, что в результате измерения получают не характеристику объекта, а измерительную информацию, в которой содержатся измеряемые характеристики. Для их получения используется решение обратной задачи, которая в большинстве случаев является некорректной. Некорректность решения обратной задачи не позволяет убедительно доказать, что полученный при ее решении результат правильно воспроизводит характеристики исследуемого объекта. Как же в этих условиях подойти к верификации получаемых решений? Интересно было бы применять различные методики решения к разным задачам, правильный ответ для которых заранее известен. Помочь здесь могут компьютерные технологии.

Практически все современные измерительные приборы работают под управлением компьютеров. Однако компьютеры можно использовать и в другом качестве — как материальные носители виртуальных измерительных приборов [9–11]. Настоящая работа посвящена описанию конструкции виртуального спектрометра времени жизни позитронов, позволяющего верифицировать информацию, получаемую на реальном спектрометре време-



Рис. 1. Общая схема измерений характеристик измеряемого объекта с помощью реальных измерительных приборов.

ни жизни позитронов, и описанию применения виртуального спектрометра в разных работах.

РЕАЛЬНЫЕ И ВИРТУАЛЬНЫЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

Виртуальный измерительный прибор (ВИП) [9–11] — это компьютерная программа, которая с использованием входных данных, воспроизводящих характеристики объекта, исследуемого на реальном измерительном приборе, генерирует выходные данные, аналогичные выходным данным реального измерительного прибора (РИП).

Виртуальный ИП отличается от обычных компьютерных программ, моделирующих физические процессы, происходящие в реальных измерительных приборах, в основном своей целью. Цель обычного моделирования — установление физических явлений, процессов и механизмов, осуществляемых в процессе исследования объекта измерения. У виртуального измерительного прибора другая цель. Она заключается в верификации решения некорректной обратной задачи, состоящей в определении характеристик измеряемого объекта. Поэтому в качестве ВИП можно использовать программы, реализующие обычное моделирование, если они для своей работы занимают малое время.

Реальные измерительные приборы

Для того чтобы понять работу виртуальных измерительных приборов, сначала рассмотрим общую схему работы реальных измерительных приборов [9, 10]. Она представлена на рис. 1. Измеряемый объект помещается в реальный измерительный прибор. В результате измерения получают не характеристики объекта, а измерительную информацию, в которой содержатся измеряемые характеристики. Для их получения используется решение обратной задачи — по измерительной информации определяются измеряемые характеристики, и строится модель измеряемого объекта с измеренными характеристиками. Однако решение обратной задачи имеет одну трудность [9, 10]. Она заключается в том, что обратная задача в большинстве случаев является некорректной.

Все задачи (прямые и обратные) делятся на два класса — корректные и некорректные [9, 10, 12–16].

Корректной задачей называется такая задача, в которой увеличение точности входной информации приводит к гарантированному увеличению точности выходной информации. У некорректной задачи увеличение точности входной информации не гарантирует увеличение точности выходной информации — последняя может улучшиться, ухудшиться или не измениться. Причем не удастся установить, что на самом деле произошло. Некорректность решаемой обратной задачи не позволяет убедительно доказать, что полученный при решении этой задачи результат правильно воспроизводит характеристики исследуемого объекта.

В настоящее время для решения некорректных обратных задач используются три метода:

- 1) поиск диапазона корректности;
- 2) коррекция решения задачи в процессе само- решения;
- 3) использование виртуальных измерительных приборов.

Подробное рассмотрение этих методов приведено, например, в работах [9, 10]. В настоящей работе рассмотрим только третий метод.

Виртуальные измерительные приборы

Схема работы виртуального и реального измерительных приборов в процессе измерения показана на рис. 2 [9, 10]. Она состоит из двух ветвей — реальной и виртуальной.

Реальная ветвь совпадает с общей схемой измерений (см. рис. 1). Виртуальная ветвь подобна реальной, но в ней все реальные составляющие заменены на виртуальные. Связь реальной и виртуальной ветвей осуществляется в трех местах (см. рис. 2). Во-первых, выходные данные реальной ветви являются входными данными виртуальной. Во-вторых, метод решения обратной задачи и параметры этого метода являются общими для реальной и виртуальной ветвей схемы измерений. В-третьих, решение о правильности выполнения измерительной задачи осуществляется путем сравнения моделей измеряемого и виртуального объектов. Работает новая общая схема измерений следующим образом.

Реальный измерительный прибор проводит измерения некоторых характеристик объекта из-

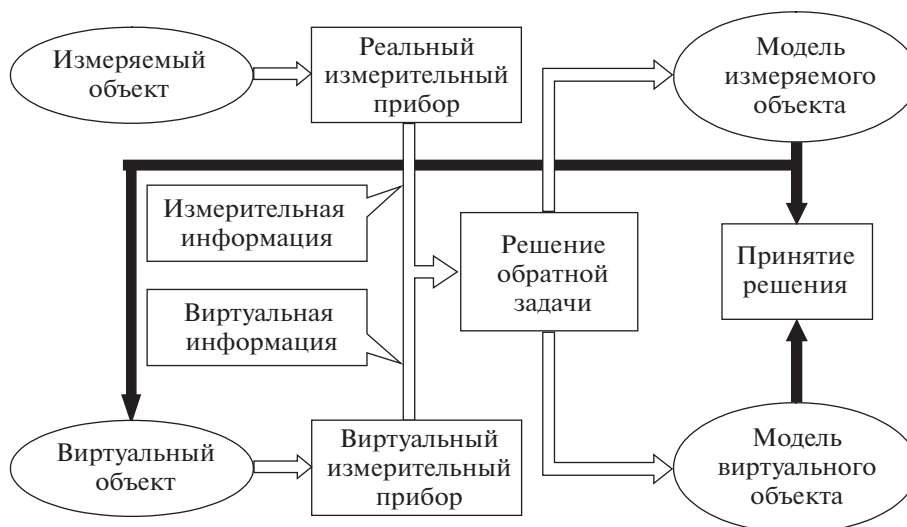


Рис. 2. Общая схема работы реального и виртуального измерительных приборов в процессе измерений.

мерений. В результате работы РИП получается измерительная информация об измеряемых характеристиках объекта. Параметры этих характеристик определяют из решения обратной задачи. В результате этого процесса получается модель объекта измерений с его измеренными характеристиками. Так как модель была получена в результате решения в общем случае некорректной задачи, то требуется доказательство правильности модели (правильности решения некорректной задачи). Это доказательство предоставляет работа виртуального измерительного прибора.

На основе полученной модели объекта измерений создается виртуальный объект (см. рис. 2), который используется виртуальным измерительным прибором для получения виртуальной информации, аналогичной реальной, получаемой на реальном измерительном приборе. Далее эта виртуальная информация используется для решения обратной задачи тем же методом и при тех же параметрах метода, что и при обработке измерительной информации. В результате этого получается модель виртуального объекта. Сравнивая между собой модели измеряемого и виртуального объектов, можно принять решение о достоверности решения задачи измерения характеристик измеряемого объекта, если эти модели совпадают.

В противном случае проводится новое решение обратной задачи для измерительной информации другим методом или при других параметрах метода решения обратной задачи и строятся новая модель измеряемого объекта и новый виртуальный объект. Далее получается новая виртуальная информация, решается обратная задача при новом методе решения обратной задачи и строится новая модель виртуального объекта. И

так проводится до тех пор, пока модели измеряемого и виртуального объектов не совпадут.

Если же совпадений не будет достигнуто, то необходимо менять реальный измерительный прибор и его виртуальный аналог. Далее вновь проводятся измерения на новом измерительном приборе и новом виртуальном измерительном приборе так, как это было описано выше.

Отметим, что отличие виртуальной информации от измерительной заключается в том, что в случае виртуальной информации мы знаем, какой объект имеется на входе виртуального измерительного прибора и каковы характеристики этого объекта. А в случае измерительной информации мы не знаем, какой объект был на входе реального измерительного прибора. Поэтому применение ВИП является гарантией правильности решения обратной некорректной задачи и, следовательно, всего измерительного процесса в целом.

ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРА ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПОЗИТРОНОВ

Рассмотрим физические процессы, с помощью которых проводятся измерения времени жизни позитронов в твердых телах, а также конструкцию и работу реального измерительного прибора, на котором реализованы эти процессы.

Физические процессы, используемые для измерения времени жизни позитронов

Для измерения времени жизни позитронов в веществе обычно используется β -распад радиоактивного источника ^{22}Na (период полураспада – 2.6 года, энергия β -распада – 0.54 МэВ) [1–3]. Схема β -распада имеет два ветви – распад на ос-

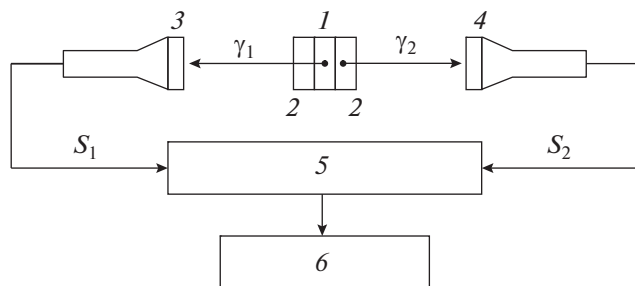


Рис. 3. Схема установки для измерения времени жизни позитронов (подробности см. в тексте).

новное (β_1) состояние конечного ядра ^{22}Ne и на возбужденное состояние (β_2) [3, 17]. Для измерения времени жизни позитронов используется распад на возбужденное состояние $^{22}\text{Ne}^*$ с последующим испусканием ядерного γ -кванта (γ_1) с энергией 1.28 МэВ.

Суть метода определения времени жизни позитронов заключается в измерении скорости счета запаздывающих совпадений между ядерным γ -квантом 1.28 МэВ, который дает начало отсчета времени (старт-сигнал), и одним из аннигиляционных γ -квантов с энергией 0.511 МэВ (γ_2), испущенных при аннигиляции позитрона в исследуемом веществе (стоп-сигнал). Позитрон и ядерный γ -квант испускаются практически одновременно. Далее позитроны замедляются до тепловых энергий [1–3] и диффундируют [13–16] до аннигиляции. Время термализации позитронов составляет ~ 10 пс [1–3, 16]. Таким образом, регистрация ядерного γ -кванта служит сигналом попадания позитрона в среду, а аннигиляционный γ -квант свидетельствует об аннигиляции позитрона.

Установка измерения времени жизни позитронов

Схема установки измерения времени жизни позитронов приведена на рис. 3. Радиоактивный источник 1 с интенсивностью излучения 0.5–1 МБк испускает позитроны, которые попадают в исследуемое вещество 2 и аннигилируют в нем. При помощи двух сцинтилляционных детекторов 3 и 4 регистрируются стартовый, γ_1 , и стоповый, γ_2 , кванты. Детекторы генерируют сигналы S_1 и S_2 , которые привязаны во времени к испусканию соответствующих γ -квантов. Интервал времени между этими событиями измеряется с помощью системы блоков наносекундной электроники, включающей детекторы нуля во временных каналах, блоки амплитудного анализа и конвертор 5 (рис. 3), преобразующий интервал времени в амплитуду сигнала. Спектр временного распределения аннигиляционных фотонов регистрируется многоканальным анализатором импульсов 6.

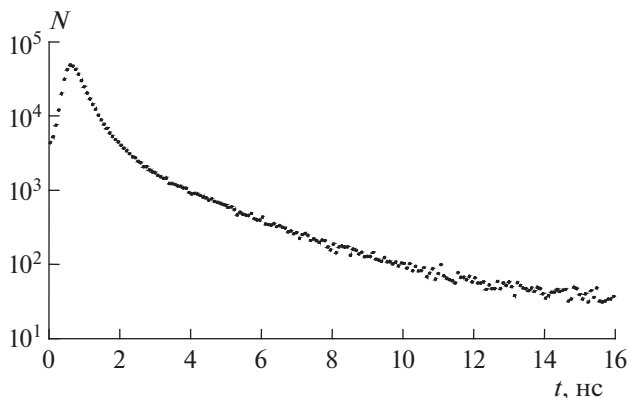


Рис. 4. Спектр задержанных совпадений в ПММА.

Пример спектра задержанных совпадений в полиметилметакрилате (ПММА) показан на рис. 4. Он демонстрирует, что в полимерных материалах позитроны живут очень долго (до 16 нс и более), в то время как время жизни позитронов в кремнии лежит в диапазоне 0.2–0.3 нс. Наблюдаемый спектр обычно является суперпозицией нескольких спектров с различными временами жизни и может быть представлен в виде [13–15]

$$N(t) = A \int R(t, r) \sum_{j=1}^n (I_j / \tau_j) \exp\{-(t - r) / \tau_j\} dr, \quad (1)$$

где n — число компонент в спектре, τ_j — время жизни позитронов в веществе, I_j — доля позитронов с этим временем жизни, A — нормировочная константа, $R(t, r)$ — приборная функция установки измерения ВЖП. Полуширина (ширина на половине высоты) приборной функции для большинства современных установок лежит в диапазоне 0.2–0.5 нс. Обработка спектров — определение числа компонент n в спектре, времен жизни τ_j и вкладов I_j этих времен, осуществляется на компьютерах (как правило, используются программы RATFIT [18], CONTIN [19] или MELT [12]), что позволяет определять времена жизни позитронов в веществе, лежащие в диапазоне от 0.1 до нескольких десятков наносекунд.

Связь времени жизни позитронов с размерами пор

Время жизни позитронов в веществе определяется пространственной плотностью электронов в районе аннигиляции позитронов, а также тем обстоятельством, что часть позитронов может образовывать связанную систему позитрон–электрон, называемую позитроний (Ps). Из-за ван-дер-ваальсового взаимодействия электрона позитрония со средней атом Ps стремится локализоваться в поре. В районе поры электронная плотность уменьшается, а время жизни позитрония увеличивается, так как определяется размером поры [20, 21]. С исполь-

зованием сферического приближения формы поры связь между временем жизни позитрония в наносекундах и размером поры описывается полуэмпирической формулой Тао—Элдрупа [21]:

$$\tau = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где R — радиус поры, $\Delta R = 0.166$ нм — толщина электронного слоя. Как видно из выражения (2), метод временного распределения аннигиляционных фотонов позволяет получать информацию о размерах дефектов вещества.

Вообще, измерение параметров временных аннигиляционных спектров (средние времена жизни τ_j и интенсивности I_j) дает возможность судить о природе позитронных состояний и механизме аннигиляции позитронов в среде, а тем самым — и о свойствах самой среды.

ВИРТУАЛЬНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПОЗИТРОНОВ

В настоящее время существует два типа компьютерных программ, с помощью которых можно создать виртуальные измерительные приборы. Они основаны на имитации или симуляции работы реального измерительного прибора [9–11].

Имитация — от латинского слова “*imitatio*” — подражание. Это моделирование некоторых (основных) действий, происходящих в реальном измерительном приборе в процессе измерения, — моделирование процесса работы измерительного прибора.

Симуляция [9, 11] — от латинского слова “*simulatio*” — видимость, притворство. Симуляция — это моделирование основных свойств реального процесса без имитации его действия.

Симуляция возможна только тогда, когда известна функциональная связь входной и выходной информации решаемой задачи. Обычно это выражается в виде соответствующих уравнений, связывающих входную и выходную информацию. При симуляции моделирование процесса работы реального прибора не происходит. Компьютерная программа создает только информацию, аналогичную информации, получаемой на реальном измерительном приборе, за время, сравнимое со временем получения информации на реальном приборе.

Для создания виртуального спектрометра ВЖП можно использовать как имитатор, так и симулятор.

Виртуальный спектрометр времени жизни позитронов на основе имитатора

Имитатор строится на основе метода статистического моделирования, более известного как ме-

тод Монте-Карло [22, 23]. Этот метод моделирует движение позитрона в веществе до аннигиляции и саму аннигиляцию. Поэтому при его использовании необходимо знать, как взаимодействуют позитроны с веществом. Эти взаимодействия можно разделить на четыре вида:

- 1) торможение позитронов в веществе [1–3];
- 2) диффузия позитронов в веществе [24, 25];
- 3) взаимодействие медленных позитронов с веществом [1–3, 24];
- 4) аннигиляция позитронов в веществе [1–3].

Все эти виды взаимодействия позитронов с веществом достаточно хорошо изучены. Однако при исследовании пористых веществ возникают большие трудности при моделировании методом Монте-Карло [22, 23]. Не вполне ясно, как расположить поры в веществе. А для метода Монте-Карло это очень важно. Кроме того, возникают сложности с наличием необходимого количества случайных чисел и большим временем моделирования [9, 11] даже на современных персональных компьютерах.

Все эти трудности удастся обойти, если для создания виртуального спектрометра времени жизни позитронов использовать симулятор.

Виртуальный спектрометр времени жизни позитронов на основе симулятора

При создании виртуального спектрометра ВЖП методом симуляции необходимо знать функциональную связь входных параметров прибора (время жизни позитронов) и его выходных параметров (кривая задержанных совпадений). Эта связь хорошо известна. Она описывается выражением (1). Поэтому виртуальный спектрометр ВЖП был создан на основе симулятора.

Генерируемый виртуальным спектрометром времени жизни позитронов спектр задержанных совпадений описывается выражением

$$N(t) = A \int R(t, r) [(1 - B) N_I(t, r) + B N_S(t, r)] dr + F. \quad (3)$$

Здесь A — нормировочная константа, $R(t, r)$ — приборная функция реального спектрометра ВЖП, $N_I(t, r)$ — величина аннигиляции позитронов в исследуемом образце, $N_S(t, r)$ — величина аннигиляции позитронов в источнике, B — величина вклада аннигиляции позитронов в источнике, а F задает среднее значение величины фона реального спектра.

Аннигиляция позитронов в источнике описывается выражением

$$N_S(t, r) = \sum_{i=1}^m (J_i / \tau_i) \exp \{-(t - r) / \tau_i\}, \quad (4)$$

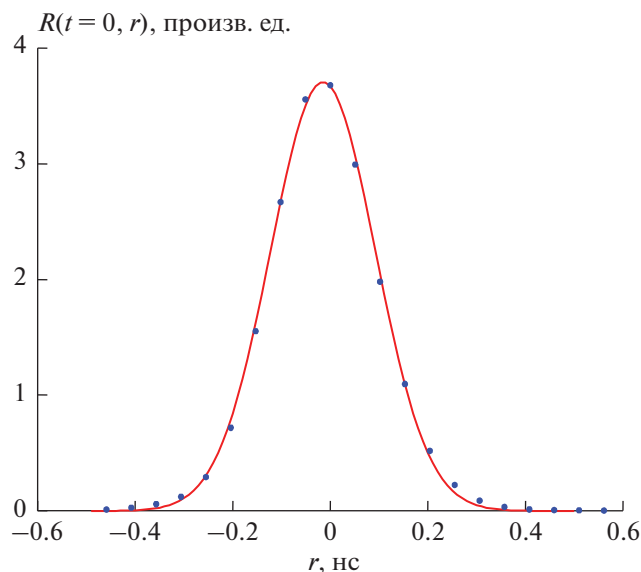


Рис. 5. Приборная функция $R(t=0, r)$ установки, использовавшейся для измерения времени жизни позитронов. Точки соответствуют форме, экспериментально измеренной с использованием радиоактивного источника ^{60}Co , а кривая является наилучшим приближением при однокомпонентном описании (8).

где m — количество компонент, τ_i — времена жизни, а J_i — величины вкладов этих времен. Параметры аннигиляции позитронов в источнике (количество компонент, времена жизни, величины вкладов этих времен и вклад аннигиляции позитронов в источнике) определяются конкретным реальным спектрометром ВЖП, на котором проводятся реальные измерения. Они являются постоянными величинами при генерации всех спектров на данном виртуальном спектрометре. В нашем конкретном случае $\tau_1 = 0.1529$ нс, $J_1 = 85.8815\%$, $\tau_2 = 0.4302$ нс, $J_2 = 14.1185\%$. Доля аннигиляции в материале источника $B = 18\%$.

Для монохроматических линий аннигиляция в исследуемом образце определяется выражением

$$N_I(t, r) = \sum_{j=1}^n (I_j / \tau_j) \exp\{-(t-r)/\tau_j\}, \quad (5)$$

где n — количество компонент, τ_j — времена жизни, а I_j — величины вкладов этих времен.

В случае непрерывного распределения времен жизни позитронов это распределение описывается линиями с гауссовой формой:

$$g_j(r, s_j, \sigma_j) = \frac{1}{\sigma_j \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(r-s_j)^2}{2\sigma_j^2}\right\}, \quad (6)$$

где s_j — положение, а σ_j — ширина гауссиана. Тогда аннигиляция в исследуемом образце определяется выражением

$$N_I(t, r) = \sum_{j=1}^n \int (I_j / \tau_j) g_j(r, s_j, \sigma_j) \exp\{-(t-r+s_j)/\tau_j\} ds_j. \quad (7)$$

Приборная функция $R(t, r)$ виртуального спектрометра ВЖП определяется приборной функцией реальной установки. В описываемом виртуальном спектрометре она может быть задана тремя способами:

- экспериментально измеренной приборной функцией, заданной в виде таблицы;
- параметрами непрерывной функции, лучше всего описывающей экспериментально измеренную приборную функцию;
- задаваемыми пользователем параметрами непрерывной функции, описываемой несколькими гауссовыми кривыми, сдвинутыми друг относительно друга.

В нашем случае приборную функцию реального спектрометра аналитически описывали суммой гауссовых кривых, сдвинутых друг относительно друга:

$$R(t, r) = \sum_{i=1}^k \frac{C_i}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(t-r+t_i)^2}{2\sigma_i^2}\right\}, \quad (8)$$

где k — число гауссовых компонент, t_i — положение гауссиана, σ_i — ширина гауссиана, C_i — вклад гауссиана. Оказалось, что приборную функцию установки Института химической физики РАН (спектрометр ВЖП) можно описать однокомпонентной кривой с $r = -0.015$ нс, $\sigma = 0.1075$ нс (рис. 5). Форма приборной функции нормирована в соответствии с выражением

$$\int R(t=0, r) dr = 1. \quad (9)$$

Нормировочная константа A в выражении (3) выбирается из условия

$$\int N(t) dt = N_0, \quad (10)$$

где N_0 — сумма отсчетов по всем каналам реального спектра. Кроме того, в спектр вводится случайный разброс данных ΔN , описываемый формулой

$$\Delta N(t) = \eta [N(t)]^{1/2}. \quad (11)$$

Здесь η — псевдослучайные [9, 10] (далее — случайные) числа с нормальным распределением. В качестве генератора случайных чисел в настоящей работе используется генератор, входящий в математическую библиотеку языка программирования FORTRAN и имеющий периодичность [9, 10] в 30 миллионов случайных чисел. На рис. 6 приведена гистограмма распределения 10 миллионов случайных чисел с нормальным распределением. На это распределение наложена гауссова функция со средним значением $M = 0$, стандарт-

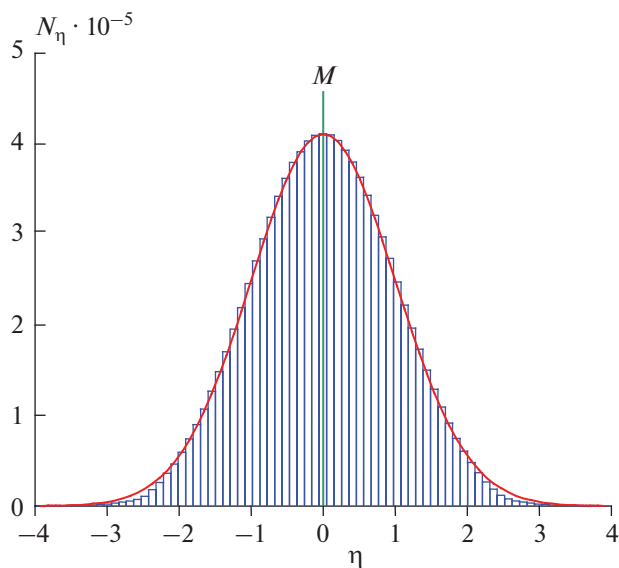


Рис. 6. Гистограмма распределения 10^7 псевдослучайных чисел с нормальным распределением, полученных генератором, входящим в математическую библиотеку языка программирования FORTRAN, и наложенное на гистограмму нормальное распределение.

ным отклонением $\sigma = 1$ и интегралом, равным 10 миллионам. Видно, что гистограмма хорошо описывается нормальным распределением. Это указывает на достаточно хорошие свойства используемого генератора случайных чисел.

После ввода случайного разброса данных опять проводится нормировка спектра с использованием выражения (10). Оканчивается генерация спектра округлением значений до целых чисел.

В качестве задаваемых пользователем исходных данных виртуального спектрометра ВЖП (см. выражение (5) для монохроматических линий) используются: число n компонент времени жизни позитронов, времена жизни τ_i и интенсивности I_i компонент спектра. Для линий с гауссовыми распределениями (7) во входные данные добавляются ширины гауссианов σ_i . Это позволяет проверить правильность определения времен жизни позитронов как с помощью программы RATFIT [18] (дает информацию о монохроматических временах жизни), так и с помощью программы CONTIN [19] (дает информацию о непрерывных распределениях времен жизни позитронов). Такую же информацию, но при меньшей необходимой статистике, может дать и MELT [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Примеры работы виртуального спектрометра времени жизни позитронов, реализованного на основе симулятора, показаны на рис. 7. На рис. 7а показаны сгенерированные спектры задержан-

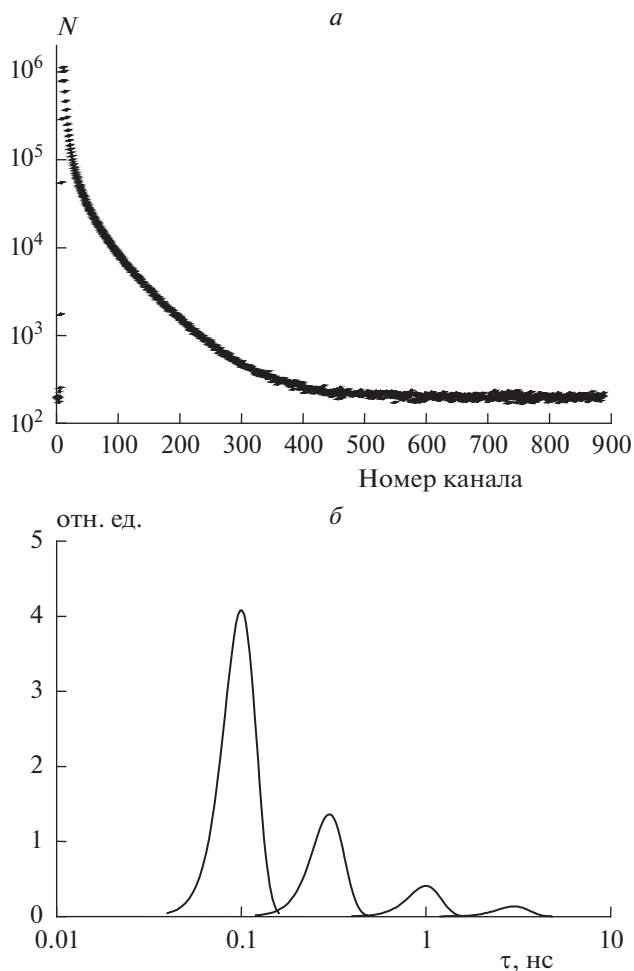


Рис. 7. а – Спектр задержанных совпадений, полученный при четырех распределенных по Гауссу временах жизни; б – распределения времен жизни позитрония, цена одного канала анализатора – 0.051 нс. Параметры распределений приведены в тексте.

ных совпадений, задаваемые распределенными по Гауссу временами жизни, а рис. 7б демонстрирует сами распределения времен жизни позитронов. Параметры спектров выбирались следующими: $\tau_1 = 0.1$, $\tau_2 = 0.3$, $\tau_3 = 1.0$, $\tau_4 = 3.0$ нс; $\sigma_1 = 0.02$, $\sigma_2 = 0.06$, $\sigma_3 = 0.2$, $\sigma_4 = 0.6$ нс; $I_1 = I_2 = I_3 = I_4 = 25\%$.

Средняя величина фона в спектрах, показанных на рис. 7, равна 200. Время генерации спектра составляет порядка 1 с на персональном компьютере с тактовой частотой процессора 3.2 ГГц и тактовой частотой шины материнской платы 800 МГц.

В дальнейшем степень совпадения результатов машинной обработки генерированных спектров с заложенными при генерации данными может быть использована для оценки адекватности примененных математических программ и моделей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданный на основе симулятора виртуальный спектрометр времени жизни позитронов позволяет за короткое время на персональных компьютерах генерировать спектры задержанных совпадений в широком диапазоне времен жизни позитронов. При этом спектры могут задаваться монохроматическими или распределенными по гауссу компонентами. В дальнейших работах планируется рассмотреть применение виртуального спектрометра времени жизни позитронов для анализа корректности результатов работы программ PATFIT, CONTIN и MELT при обработке спектров задержанных совпадений для получения распределений размеров свободных объемов в веществе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольданский В.И. Физическая химия позитрона и позитрония. М.: Наука, 1968.
2. Green J., Lee J. Positronium Chemistry. New York—London: Academic Press, 1964.
3. Positrons in Solids / Ed. Hautojarvi P. Topics in Current Physics. V. 12. Berlin: Springer-Verlag, 1979.
4. Шантарович В.П., Ямпольский Ю.П., Кевдина И.Б. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 1. С. 53.
5. Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry / Eds. Jean Y.C., Mallon, P.E., Schrader D.M. New Jersey, London, Singapore, Hong Kong: World Scientific, 2003.
6. Shantarovich V.P. // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2008. V. 46. P. 2485.
7. Zaleski R., Kierys A., Dzijadosz M., Goworek J., Halasz I. // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 3729.
8. Шантарович В.П., Бекешев В.Г., Бермешев М.В. и др. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 53. № 4. С. 276.
9. Новиков Ю.А. // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 11. С. 29—36.
10. Новиков Ю.А. // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 1. С. 34.
11. Новиков Ю.А. // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 4. С. 262.
12. Shukla S., Peter M., Hoffman L. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 1993. V. 335. P. 310.
13. Dlubek G., Eichler S. // Phys. Status Solidi A. 1998. V. 168. P. 333.
14. Dlubek G., Eichler S., Hubner Ch., Nagel Ch. // Phys. Status Solidi A. 1999. V. 174. P. 313.
15. Rudel M., Krause J., Ratzke K. et al. // Macromol. 2008. V. 41. P. 788.
16. Stepanov S., Zvezhinskii D., Duplatre G., Byakov V., Sabrahmanyam V. // Math. Sci. Forum 2009. V. 607. P. 260.
17. Wong S.M. Introductory Nuclear Physics. Second ed. Wiley-VCH, 2012. P. 207—233.
18. Kierkegaard P., Pedersen N.J., Eldrup M. PATFIT-88. Riso National Laboratory. Roskilde, Denmark, 1989.
19. Provencher S.W. // Comput. Phys. Commun. 1982. V. 27. P. 213.
20. Tao S.J. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 5499.
21. Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N. // Chem. Phys. V. 63. № 1—2. P. 51.
22. Ермаков С.М., Михайлов Г.А. Курс статистического моделирования. М.: Наука, 1976.
23. Applications of Monte Carlo Method in Science and Engineering / Ed. Mordechai S. Croatia: InTech, 2011.
24. Новиков Ю.А., Раков А.В., Хорев А.Б., Шантарович В.П. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1992. № 8. С. 62.
25. Goldanskii V.I., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Shantarovich V.P. // Struct. Chem. 1991. V. 2. P. (135)343.

УДК 538.9

СЕНСОРНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ И ИХ ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА

© 2023 г. Л. И. Трахтенберг^{1, 2*}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: litrakh@gmail.com

Поступила в редакцию 18.10.2022;

после доработки 08.11.2022;

принята в печать 21.11.2022

Анализируются работы по моделированию распределения заряда в полупроводниковых наночастицах. Распределение заряда во многом зависит от вида наночастиц и концентрации электронов проводимости. В случае наночастиц с высоким содержанием электронов в зоне проводимости большую роль играет отрицательно заряженный слой, от которого зависят проводимость и сенсорный эффект. Показано, что как распределение электронов, так и сенсорный эффект существенно различаются в одно- и двухкомпонентных системах. Обсуждаются причины этого различия.

Ключевые слова: моделирование, доноры электронов, наночастицы, кондуктометрический сенсор, распределение заряда, отрицательно заряженный поверхностный слой, одно- и двухкомпонентные системы, ловушки электронов.

DOI: 10.31857/S0207401X2305014X, EDN: PCONYX

ВВЕДЕНИЕ

Механизм сенсорного эффекта для полупроводниковых датчиков хорошо известен [1–4]. Донорные примеси в оксидной наночастице – кислородные вакансии обеспечивают заметную плотность электронов в зоне проводимости. Атомы кислорода, появившиеся в результате адсорбции и последующей диссоциации молекул кислорода на поверхности металлоксидных наночастиц ($O_2^{ad} \rightarrow 2O^{ad}$), являются более глубокими ловушками электронов, чем кислородные вакансии. Адсорбированные атомы кислорода захватывают электроны ($O^{ad} + e^- = O^{(-)ad}$), и проводимость системы резко уменьшается. Далее происходит адсорбция на поверхность наночастицы молекул газов-восстановителей (H_2 , CO, ...), с которыми реагируют ионы кислорода ($H_2^{ad} + O^{(-)ad} \rightarrow H_2O^{des} + e^-$); при этом электроны освобождаются и переходят в зону проводимости. Проводимость системы увеличивается, и наблюдается сенсорный эффект.

Попыткам моделирования сенсорных процессов посвящено довольно много работ. Их обсуждение представлено в обзоре [3], где указывается на сделанные в этих исследованиях многочисленные ошибочные предположения. Среди них отметим следующие:

а) использование идеализированной плоской границы между наночастицами;

б) отсутствие зависимости количества электронов на поверхности от их концентрации в объеме;

в) использование постоянной, не зависящей от положения в наночастице плотности положительно заряженных ионизованных доноров. Это предположение справедливо, только если доноры полностью ионизованы.

Кроме того, распределение электронов в сферической полупроводниковой наночастице было получено в предположении неподвижных положительных зарядов, равномерно распределенных по объему наночастиц, и произвольно выбранной концентрации поверхностных электронов. Некоторые из неточностей связаны с переоцененным вкладом поверхностного отрицательно заряженного слоя.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Кондуктометрические сенсоры можно разбить на два класса в зависимости от плотности проводящих электронов в чувствительном слое. Первый класс – датчики с низкой плотностью электронов в зоне проводимости. Будем исходить из данных по чувствительному слою на основе SnO_2 , для которого плотность электронов проводимости $n_c < 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а на одну наночастицу диаметром $d = 100 \text{ нм}$ при-

ходится не более одного электрона. Ясно, что в этом случае отрицательно заряженный слой отсутствует и нет помех для переноса электронов за счет экранировки.

Второй класс — это сенсоры, у которых плотность электронов проводимости в чувствительном слое при рабочих температурах высока (например, в наночастицах In_2O_3 величина n_c достигает $10^{19}–10^{20} \text{ см}^{-3}$) [5, 6]. В одной наночастице с $d = 100 \text{ нм}$ в данном случае находится уже около 10^4 электронов, и достаточно много из них захватывается адсорбированными атомами кислорода на поверхности наночастиц. То есть отрицательно заряженный слой в наночастицах In_2O_3 существует, но следует учесть, что вследствие большого числа ионов O^- на поверхности последние заряжаются равномерно. Согласно известной теореме Гаусса, электрическое поле внутри наночастицы от равномерно распределенного на ее поверхности заряда равно нулю. Вне наночастицы, вследствие ее электронейтральности, поле также равно нулю.

Следовательно, поверхностный отрицательно заряженный слой не создает поле, которое непосредственно влияет на перенос заряда между частицами. Электрическое поле и ток в системе определяются изменением плотности электронов проводимости в приповерхностном слое наночастицы, и для нахождения этой величины необходимо рассчитать распределение зарядов по радиусу наночастицы. Также рассмотрим возможности сопоставления экспериментальных и теоретических результатов по проводимости и сенсорному эффекту для полупроводниковых систем на основе одинарных и смешанных оксидов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦАХ

Для сенсоров первого класса на основе наночастиц с низким содержанием электронов проводимости никаких проблем с распределением заряда быть не может, так как вследствие отсутствия отрицательно заряженного слоя положительный и отрицательный заряды равномерно распределены по объему.

Для сенсоров второго класса ситуация гораздо более сложная. Электронов в наночастице, как уже отмечалось, довольно много, и для нахождения их распределения по радиусу следует записать выражение для свободной энергии системы. Последняя включает в себя как свободные энергии электронов проводимости, так и энергию, связанную с положительно заряженными ионизованными донорами. Кроме того, в нее входят потенциальная энергия взаимодействия всех положительных и отрицательных зарядов наночастицы, а также свободная энергия электронов, за-

хваченных адсорбированными атомами кислорода [7]. После минимизации полной свободной энергии по химическому потенциалу полученные уравнения дополняются системой балансных уравнений для концентраций молекул и атомов кислорода на поверхности наночастиц, которые захватывают электроны из их объема.

Решение этих уравнений по методике, изложенной в работах [7, 8], дает распределение электронов проводимости вдоль радиуса наночастицы в зависимости от температуры окружающей среды для наночастиц различных радиусов. На рис. 1а (сплошные кривые) представлены зависимости плотности электронов проводимости от расстояния до центра наночастицы In_2O_3 при различных температурах. Нетрудно видеть, что распределение неоднородно и с возрастанием температуры эта неоднородность увеличивается. Такое поведение легко понять, если учесть быстрый рост с повышением температуры количества электронов, захваченных адсорбированными атомами кислорода на поверхности наночастиц (рис. 1б, кривая 1) [9].

Кроме того, кривая 1 на рис. 1б имеет максимум в области температуры $T = 800 \text{ К}$. Его происхождение связано с активационным характером процессов диссоциативной адсорбции и десорбции. Вследствие конкуренции этих двух процессов величина N_{O^-} вначале растет с повышением температуры, а затем роль десорбции возрастает, и N_{O^-} начинает уменьшаться.

Захват адсорбированными атомами кислорода электронов проводимости, в результате которого распределение заряда в наночастицах становится неоднородным, приводит к возникновению сильного электрического поля в приповерхностном слое. На рис. 2 представлены радиальные зависимости величины электрического поля для разных размеров наночастицы и температур [11]. Величина поля довольно сильно зависит от радиуса наночастицы (R_0) и гораздо слабее — от температуры. Оказалось, что возникшее электрическое поле становится заметным достаточно далеко от центра наночастицы (при $R/R_0 \approx 0.9$) и его максимальное значение всего на три порядка меньше, чем у внутриатомного.

ПРОВОДИМОСТЬ И СЕНСОРНЫЙ ЭФФЕКТ ДЛЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМ

Проводимость и сенсорные свойства чувствительного слоя определяются плотностью носителей заряда в области контактов между наночастицами, суммарная площадь которых существенно меньше площади сечения пленки [12]. Для сенсоров первого класса электроны проводимости равномерно распределены по объему [12, 13], а в слу-

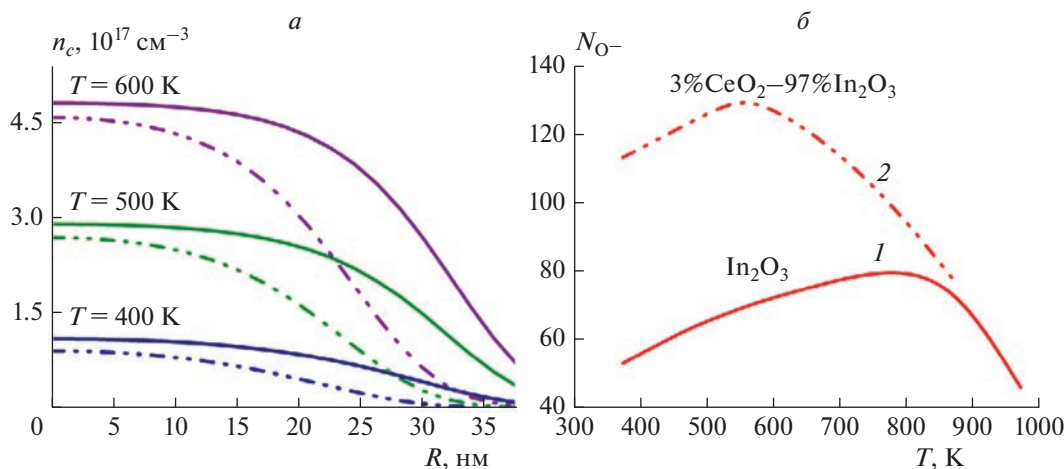


Рис. 1. *а* — Зависимость плотности электронов проводимости от расстояния R до центра наночастицы: сплошные кривые соответствуют изолированной наночастице, а штрих-пунктирные — наночастице, взаимодействующей с кластером CeO_2 в системе 3% CeO_2 — 97% In_2O_3 . *б* — Зависимость числа захваченных электронов N_{O^-} на поверхности наночастицы от температуры. Кривые 1 и 2 соответствуют изолированной наночастице и наночастице, взаимодействующей с кластером CeO_2 . Радиус наночастицы $R_0 = 35$ нм, а радиус кластера — 3 нм, что соответствует экспериментальным данным [9, 10].

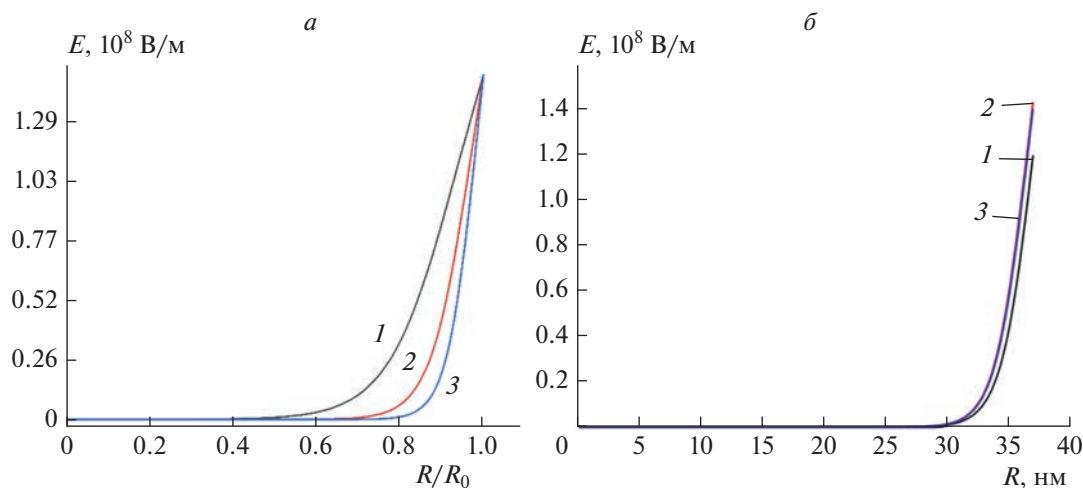


Рис. 2. Зависимость величины напряженности электрического поля от расстояния R до центра наночастицы; *а* — $R_0 = 17$ нм (1), 27 нм (2), 35 нм (3), $T = 600$ К; *б* — $R_0 = 35$ нм, $T = 550$ К (1), 600 К (2), 630 К (3) [11].

чае заметных плотностей носителей заряда их концентрация в приповерхностном слое определяется из распределений типа представленных на рис. 1а, полученных по методике, описанной в работах [7, 8].

Проводимость структурированных на наноровне пленок SnO_2 , ZnO и In_2O_3 в интервале температур 130–550 °С подробно изучалась в работах [13–16] (см. также обзор [3]). Что касается пленки SnO_2 , то в исследованном интервале температур проводимость растет по закону Аррениуса с энергией активации в 10,8 ккал/моль. В пленке ZnO проводимость также растет, но ее поведение не-

сколько отклоняется от закона Аррениуса, что связано с уменьшением при повышении температуры числа кислородных центров хемосорбированных на поверхности наночастиц.

Температурная зависимость проводимости пленок In_2O_3 имеет более сложный вид [14, 17]. Проводимость сначала слабо растет при повышении температуры от 130 °С, затем, после достижения $T = 250$ °С, резко падает, а при $T > 400$ °С снова увеличивается. Предполагалось, что такой характер проводимости связан с изменением вида хемосорбированных кислородных центров на поверхности нанокристаллов In_2O_3 . Нельзя исклю-

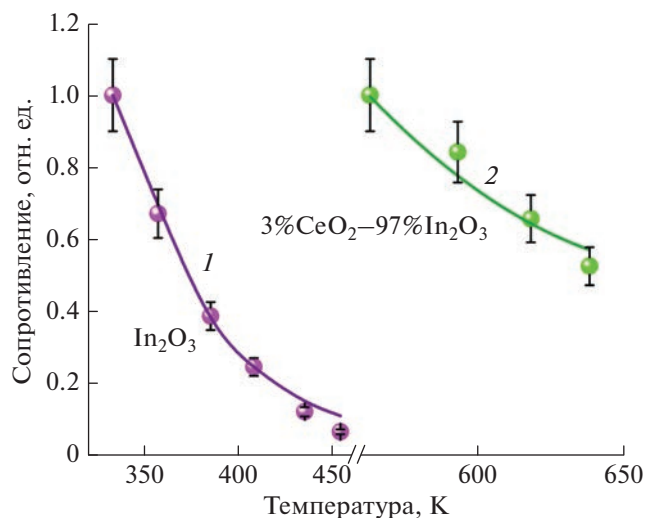


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и теоретические (фиолетовая (1) и зеленая (2) кривые) зависимости от температуры сопротивления полупроводниковых пленок In_2O_3 и $\text{CeO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ [9]. Измерения проводили в сухой атмосфере. В расчетах использовались значения радиусов наночастиц In_2O_3 и CeO_2 , равные 35 и 4 нм соответственно. Значения сопротивления для крайних левых точек на кривых, соответствующих In_2O_3 и $\text{CeO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$, равны 135 и 200 кОм соответственно. Теоретические зависимости построены с учетом распределения электронов по радиусу наночастицы.

чать также структурные изменения, вызванные фазовыми переходами, которые, как показали исследования сопротивления в вакууме, происходят в нанокристаллах In_2O_3 в области $T = 180\text{--}200^\circ\text{C}$.

Теоретическая температурная зависимость проводимости структурированной на наноуровне

пленки In_2O_3 в интервале $T = 340\text{--}450\text{ K}$ (т.е. при температурах, когда еще нет изменений ни в структуре, ни в адсорбционном слое) [9] хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью [17] (рис. 3, кривая 1).

Проводилось также сопоставление теоретических и экспериментальных результатов по сенсорным свойствам однокомпонентных систем. Для этого система балансных уравнений для концентраций молекул и атомов кислорода на поверхности наночастиц была дополнена уравнениями, описывающими процессы с участием детектируемого газа [8, 12, 13, 18]. В результате решения этих уравнений удалось определить концентрацию электронов проводимости в двух случаях: в присутствии и отсутствие детектируемого газа. Отношение этих концентраций, $n_c(R_0; T, P_{\text{H}_2})/n_c(R_0; T, 0)$, дает зависимость чувствительности сенсора $\Theta(R_0, T, P_{\text{H}_2})$ от среднего радиуса наночастиц (R_0), температуры (T) и давления детектируемого газа (P_{H_2}).

Полученные теоретические зависимости были сопоставлены с имеющимися экспериментальными результатами. В качестве примера на рис. 4 представлены данные по экспериментальной (а) [19] и теоретической (б) [13] температурным зависимостям чувствительности сенсора с довольно большим средним размером наночастиц SnO_2 при различных концентрациях анализируемого газа H_2 .

Результаты сопоставления эксперимента и теории для сенсора с существенно меньшим размером наночастиц ($R_0 = 60\text{ nm}$) представлены на рис. 5 [13]. Все теоретические кривые на каждом из рис. 4 и 5 получены для одинаковых наборов параметров модели. Видно, что хорошее количественное согласие теоретических и эксперимен-

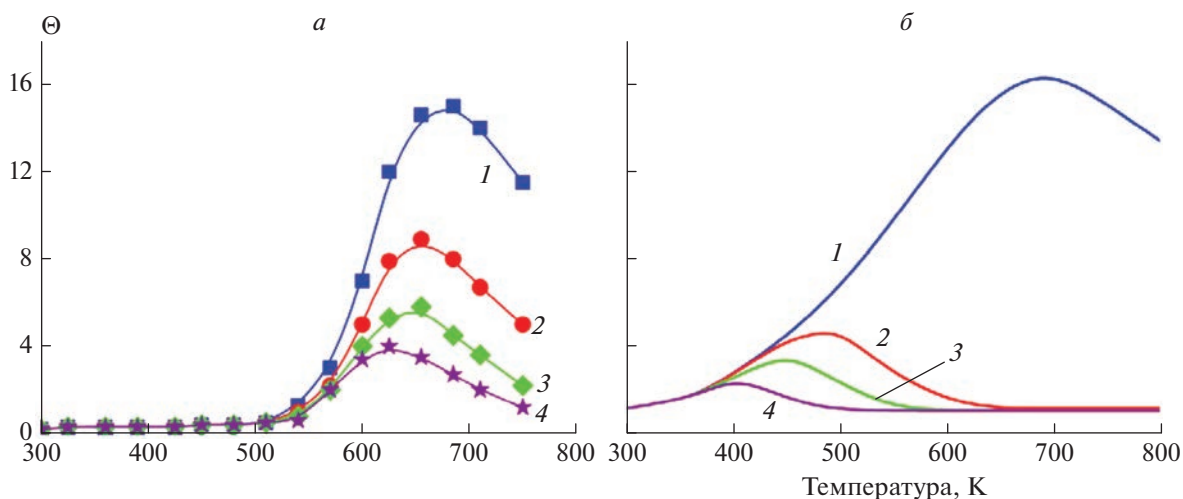


Рис. 4. Экспериментальная [19] (а) и теоретическая [13] (б) зависимости чувствительности Θ сенсора SnO_2 от температуры для различных концентраций водорода в окружающей среде: 1 — 10000 ppm, 2 — 2500 ppm, 3 — 500 ppm, 4 — 100 ppm. Средний радиус наночастиц равен 250 нм.

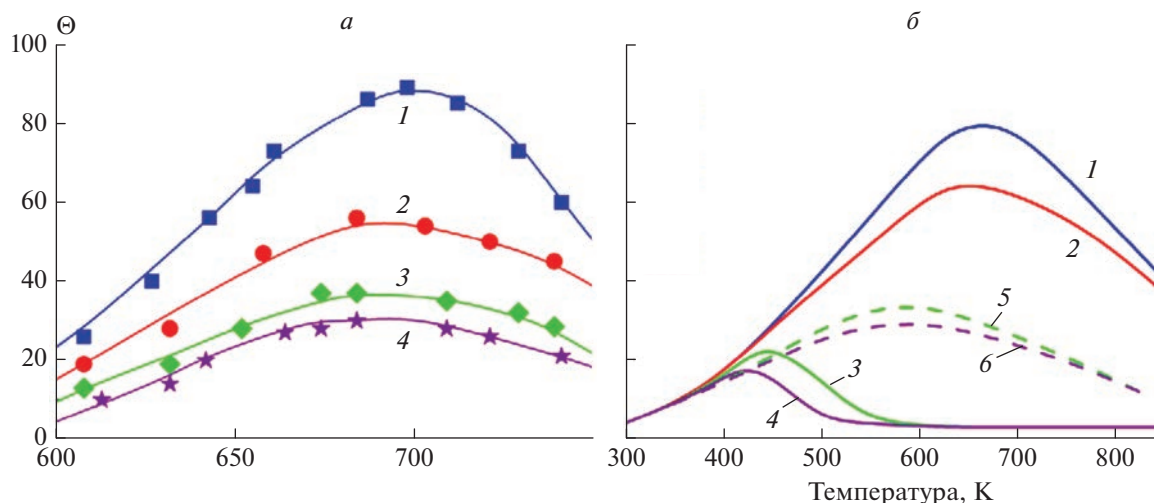


Рис. 5. Экспериментальные (а) и теоретические (б) зависимости чувствительности Θ сенсора SnO_2 от температуры для различных концентраций водорода в окружающей среде [13]: 1 – 1100 ppm, 2 – 550 ppm, 3 – 212 ppm, 4 – 106 ppm. Средний радиус наночастиц равен 60 нм. Штриховые кривые на рисунке 5б соответствуют учету зависимости предельной плотности кислорода на поверхности наночастиц $N_{\text{O}_2}^{\text{lim}} = 1.1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ от концентрации водорода: 5 – 212 ppm, 6 – 106 ppm. Сплошные кривые на рис. 5б соответствуют $N_{\text{O}_2}^{\text{lim}} = 4.0 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

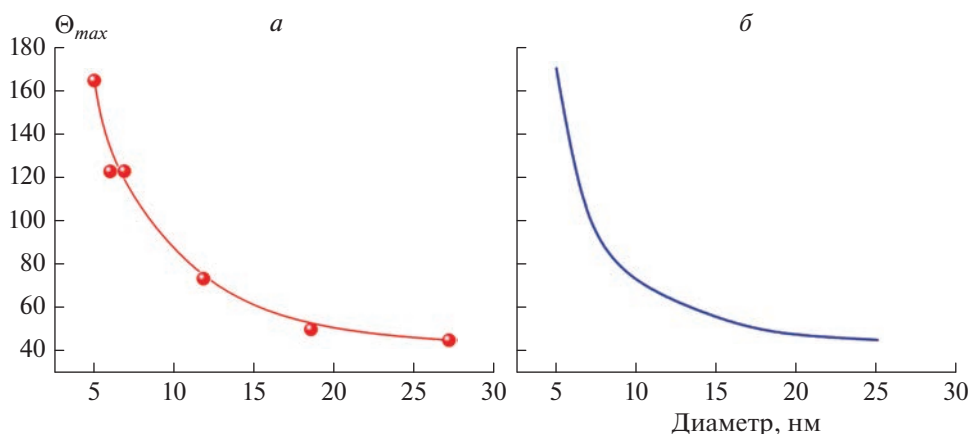


Рис. 6. Экспериментальная [20] (а) и теоретическая [12, 13] (б) зависимости максимальной чувствительности Θ_{max} сенсора In_2O_3 к водороду от среднего размера наночастиц SnO_2 .

тальных результатов достигается при высоких концентрациях водорода. Как показано на рис. 5б, лучшего согласия теории и эксперимента в области низких концентраций H_2 можно достичь, если учесть, что предельная плотность молекул кислорода на поверхности наночастиц ($N_{\text{O}_2}^{\text{lim}}$) может зависеть от концентрации водорода [13].

Имеются также экспериментальные данные [20], описывающие зависимость чувствительности сенсора SnO_2 от размера наночастиц (рис. 6а). Как показано в работе [12], максимальная теоретическая чувствительность сенсора растет с уменьшением среднего размера наночастиц. Прямые рас-

четы зависимости чувствительности сенсора SnO_2 от размера наночастиц демонстрируют неплохое совпадение теоретических и экспериментальных результатов (см. рис. 6а и 6б) [13].

Наряду с сенсорами SnO_2 , которые характеризуются низкой концентрацией электронов проводимости в чувствительном слое, были экспериментально и теоретически изучены также сенсоры на основе In_2O_3 [8, 18]. Чувствительный слой этих сенсоров содержит большую концентрацию электронов проводимости. На рис. 7 представлены данные по зависимости чувствительности этих сенсоров от температуры для различных концентраций водорода в воздухе. Значения параметров подбери-

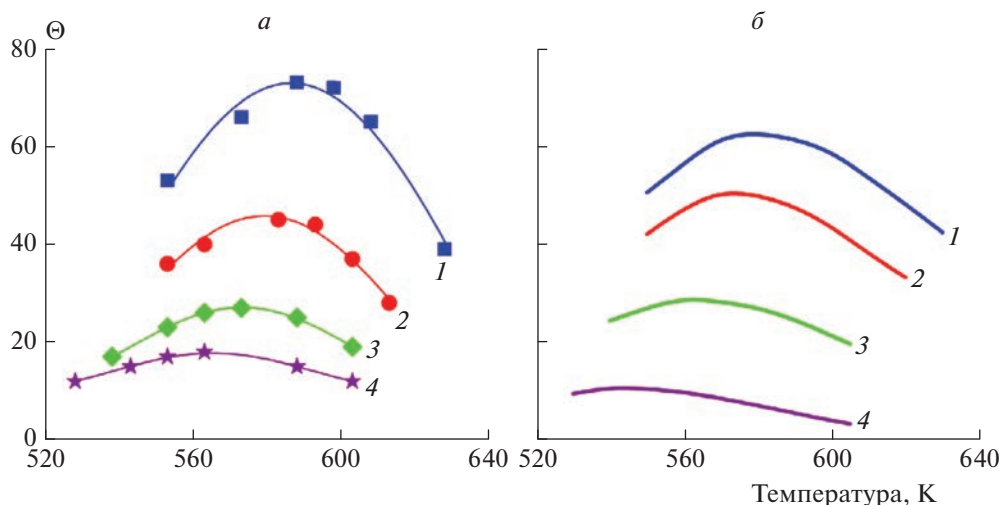


Рис. 7. Экспериментальная (а) и теоретическая (б) зависимости чувствительности сенсора In_2O_3 от температуры для различных концентраций водорода [8]: 1 – 1100 ppm, 2 – 570 ppm, 3 – 260 ppm, 4 – 120 ppm.

лись для теоретической кривой, соответствующей наибольшей концентрации водорода (1100 ppm), а остальные кривые строились при тех же параметрах системы.

Результаты, представленные на рис. 3–7, демонстрируют разумность предложенной модели для описания экспериментальных данных. Действительно, абсолютные величины максимальной чувствительности однокомпонентных сенсоров и температуры, при которых она достигается, близки к экспериментальным значениям для различных концентраций водорода. Очень важно, что для всех рассмотренных систем максимумы на теоретических кривых с понижением концентрации водорода не только уменьшаются, но и сдвигаются в область низких температур, т.е. демонстрируется та же закономерность, что и для экспериментальных кривых.

Вместе с тем следует отметить и некоторое несоответствие эксперимента и теории. Причины этого расхождения, на наш взгляд, следующие: в расчетах использовано среднее значение радиуса наночастиц вместо дисперсии размеров, а кроме того, вычисления проводились для сферических наночастиц, в то время как реальная форма частиц отнюдь не идеальная [8].

РОЛЬ ВТОРОГО КОМПОНЕНТА В СМЕШАННЫХ СИСТЕМАХ

Существуют различные возможности взаимодействия наночастиц, которые возникают в двухкомпонентных полупроводниковых сенсорных системах [10, 21]. Если коротко, то механизмы их взаимодействия заключаются в следующем: переход ионов металла и электронов между наноразмерными компонентами композита, а также пе-

ренос хемосорбированных молекул и продуктов их реакций с металлоксидом с поверхности одного компонента на поверхность другого [1, 22, 23]. Допирование наночастиц легко сводится к росту их дефектности и увеличению мест адсорбции кислорода, а взаимозаряджение наночастиц на сенсорный процесс не влияет. Поэтому в этой работе будет обсуждаться только последний механизм.

Структурированным на наноуровне системам на основе смешанных оксидов посвящено очень много экспериментальных работ (см., например, обзоры [3, 24, 25]), где обсуждались их проводящие и сенсорные свойства. Эти свойства во многом определяются взаимным влиянием одного компонента на электронную структуру другого. Так, в работе [9] впервые теоретически рассматриваются распределение электронов и проводящие свойства в смешанной системе. На примере системы $\text{CeO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$, проведен учет влияния наноразмерных кластеров CeO_2 на распределение электронов в наночастице In_2O_3 . Отметим, что данная сенсорная система также подробно исследовалась экспериментально [3, 10, 25–28].

Экспериментальное изучение кинетики электронных и химических процессов в этой смешанной системе показало, что молекулярный кислород эффективно диссоциирует на поверхности наноразмерных кластеров CeO_2 [29], атомы кислорода переходят на поверхность наночастиц In_2O_3 и захватывают электроны из их объема [10]. В результате распределение электронов в объеме наночастицы становится более неоднородным (см. сплошные и штрих-пунктирные кривые на рис. 1а). Плотность электронов проводимости в приповерхностном слое уменьшается, что приводит к росту сопро-

тивления в смешанном оксиде по сравнению с однокомпонентным (ср. кривые 1 и 2 на рис. 2). Нетрудно видеть, что теоретические кривые на рис. 2 хорошо описывают экспериментальные точки [9].

Важно подчеркнуть, что в смешанной системе число захваченных электронов на поверхности наночастицы заметно возрастает по сравнению с однокомпонентной системой (кривая 2 на рис. 1б заметно выше кривой 1). Вследствие этого сенсорный эффект в смешанной системе в полном соответствии с экспериментальными данными [10, 25] также существенно повышается. Объяснить увеличение в несколько раз сенсорного эффекта в смешанной системе $\text{CeO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$, приготовленной импрегнированием, по отношению к одинарной системе In_2O_3 можно следующим образом.

Необходимо учесть, что, как указано выше, в смешанных композитах на поверхности наночастиц In_2O_3 образуется множество каталитически активных малых кластеров CeO_2 с очень большой суммарной площадью поверхности [10]. Происходит дополнительное, по сравнению с одинарной системой, осаждение молекул кислорода из воздуха на поверхность кластеров CeO_2 с их последующей эффективной диссоциацией [29].

Далее атомы кислорода перетекают на поверхность наночастиц оксида индия, захватывают из этих наночастиц электроны проводимости, и число отрицательно заряженных ионов кислорода на поверхности наночастиц In_2O_3 существенно возрастает. Если в данную систему напустить восстановительный газ, например водород, то при его взаимодействии с O^- на поверхности наночастиц In_2O_3 образуются молекулы воды, которые испаряются, а электроны уходят в объем наночастиц [11].

Данный механизм участия наноразмерных кластеров CeO_2 в сенсорном процессе был заложен в систему кинетических уравнений. В ней в явном виде принимались во внимание реакции диссоциации, протекающие на поверхности кластеров CeO_2 , и перенос с них атомов кислорода на наночастицы In_2O_3 . Тем самым система уравнений была дополнена по сравнению с работами [8, 9], число уравнений в системе увеличилось, а также, по сравнению с работой [9], был добавлен член, описывающий сенсорную реакцию водорода с O^- . В результате учета указанных процессов была найдена зависимость величины чувствительности сенсоров от температуры [11], неплохо описывающая эксперимент [10] (см. рис. 8).

Нетрудно видеть, что чувствительность в двухкомпонентной системе приблизительно в три раза выше по сравнению с однокомпонентной (рис. 8), что объясняется дополнительным количеством O^- на поверхности богатых электронами наноча-

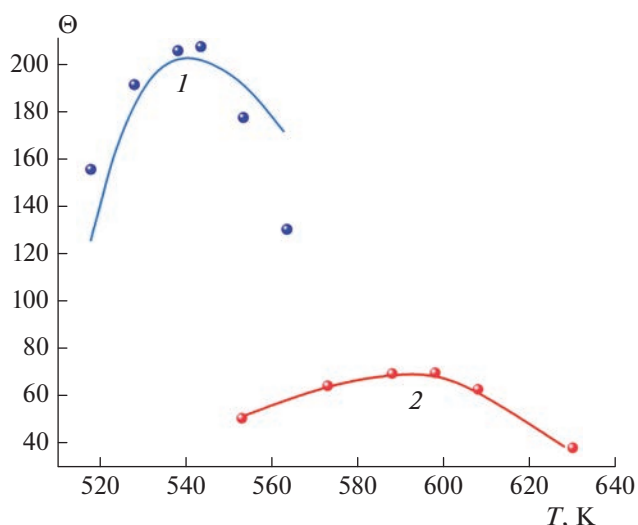


Рис. 8. Экспериментальные (точки) и теоретические (кривые) зависимости чувствительности Θ сенсоров от температуры для концентрации водорода 1000 ppm [10, 11]: 1 — сенсоры на основе In_2O_3 , 2 — смешанная система 3% CeO_2 — 97% In_2O_3 . Средний радиус наночастиц In_2O_3 равен 35 нм, а нанокластеров CeO_2 — 3.5 нм.

стиц In_2O_3 (см. кривые 1 и 2 на рис. 1б). Это дополнительное количество обязано перетеканию (спилловеру) атомарного кислорода, образовавшегося в результате диссоциативной хемосорбции молекулярного кислорода на поверхности каталитически активных наноразмерных кластеров CeO_2 .

Кроме того, кривая температурной зависимости чувствительности в двухкомпонентной системе смещена на 50 K влево относительно однокомпонентной системы (рис. 8). Такое поведение объясняется протеканием диссоциации кислорода на кластерах CeO_2 при более низких температурах по сравнению с диссоциацией на наночастицах In_2O_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ экспериментальных и теоретических работ, посвященных проводящим и сенсорным свойствам однокомпонентных и смешанных оксидов. Смешанные оксиды, благодаря использованию каталитически активных и богатых электронами наночастиц, демонстрируют существенно более высокие сенсорные свойства по сравнению с однокомпонентными.

Рассмотрение проводится на основе моделирования электронной подсистемы полупроводниковых наночастиц. Показано, что с учетом взаимодействия наночастиц однокомпонентные и смешанные системы значительно различаются по

распределению электронов в объеме наночастицы и количеству электронов на ее поверхности.

Все вышесказанное проявляется и в различиях проводимости и сенсорных свойств таких систем. В смешанных системах на поверхности каталитически активных частиц протекают реакции диссоциации молекул. Образовавшиеся при этом атомы перетекают на богатые электронами наночастицы, захватывают электроны и образуют на их поверхности отрицательно заряженный слой. В смешанных системах этот слой — гораздо более насыщенный, чем в однокомпонентных. При появлении в атмосфере анализируемого газа он вступает в реакцию с O^- , продукты реакции испаряются, а электроны возвращаются в зону проводимости наночастицы. Так как в смешанных системах в отрицательно заряженном слое гораздо больше электронов, то и сенсорный эффект для них заметно выше.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsan N., Weimar U. // J. Electroceram. 2001. V. 7. P. 143.
2. Yamazoe N., Shimano K. // Sens. Actuators, B. 2008. V. 128. P. 566.
3. Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. // Sens. Actuators, B. 2017. V. 240. P. 613.
4. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. С. 65.
5. Prathap P., Gowri Devi G., Subbaiah Y.P.V., Ramakrishna Reddy K.T., Ganesan V. // Curr. Appl. Phys. 2008. V. 8. P. 120.
6. Jimenez L.C., Mendez H.A., Paez B.A., Ramirez M.E., Rodriguez H. // Brazilian J. Phys. 2006. V. 36. P. 1017.
7. Kozhushner M.A., Lidskii B.V., Oleynik I.I., Posvyanskii V.S., Trakhtenberg L.I. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. 16286.
8. Bodneva V.L., Ilegbusi O.J., Kozhushner M.A. et al. // Sens. Actuators, B. 2019. V. 287. P. 218.
9. Kurmangaleev K.S., Ikim M.I., Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 546. 149011.
10. Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ikim M.I., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. // Sens. Actuators, B. 2019. V. 279. P. 22.
11. Курмангалеев К.С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 2022.
12. Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Landerville A.C., Oleynik I.I. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. 11562.
13. Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Bodneva V.L. et al. // Ibid. 2014. V. 118. P. 11444.
14. Бельшева Т.В., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф. и др. // ЖФХ. 2010. Т. 84. С. 1706.
15. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J. // Sens. Actuators, B: Chemical. 2012. V. 169. P. 32.
16. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J. // Ibid. 2013. V. 187. P. 514.
17. Trakhtenberg L.I., Astapenko V.A., Sakhno S.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. 23851.
18. Kozhushner M.A., Bodneva V.L., Oleynik I.I., Belysheva T.V., Ikim M.I., Trakhtenberg L.I. // Ibid. 2017. V. 121. P. 6940.
19. Ahlers S., Miller G., Doll T. // Sens. Actuators, B. 2005. V. 107. P. 587.
20. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. // Ibid. 1991. V. 3. P. 147.
21. Gerasimov G.N., Ikim M.I., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. // J. Alloys Compd. 2021. V. 883. 160817.
22. Нагаев Э.Л. // Успехи физических наук. 1992. Т. 162. С. 49.
23. Dey A. // Mat. Sci. Eng. B. 2018. V. 229. P. 206.
24. Yamazoe N., Kurorawa Y., Seiyama T. // Sens. Actuators, B. 1983. V. 4. P. 283.
25. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J. // Sens. Actuators, B. 2015. V. 209. P. 562.
26. Xu L., Song H., Dong B. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. 10590.
27. Jiang F., Zhao H., Chen H., Xu C., Chen J. // RSC Advances. 2016. V. 6. 72015.
28. Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 76.
29. Yang F., Graciani J., Evans J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 3444.