



ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ



www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 2, 2023 г.

ФОТОНИКА

Долгоживущая замедленная флуоресценция тройных комплексов нафталин- β -циклодекстрин–циклогексан при комнатной температуре

Д. С. Ионов, И. В. ИONOва, М. А. Мазалов, М. В. Алфимов 91

Фотопроцессы в комплексах “гость–хозяин” тиопроизводного стирилового красителя с кукурбитурилами

А. Д. Свирида, Д. А. Иванов, И. В. Крюков, Н. Х. Петров, Н. А. Александрова, В. Г. Авакян, С. П. Громов 100

Фотоиндуцированный магнетизм наночастиц Cu–Ni с пониженной температурой юри при комнатной температуре в полимерных композитах с микрокристаллами рубрена

Б. М. Румянцев, С. Б. Бибииков, В. Г. Леонтьев, В. И. Берендяев 108

Вычисление коэффициентов экстинкции наночастиц InP, ZnS и InP/ZnS из комплексных диэлектрических проницаемостей соответствующих объемных полупроводников

С. А. Товстун 114

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ

К вопросу о получении гидрофобных покрытий при поликонденсации фторалкилалкоксисиланов

В. А. Бендерский, И. П. Ким, Н. Н. Дремова 120

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Влияние больших доз гамма-облучения на всхожесть и токсические свойства семян овса

С. Р. Аллаяров, У. Ю. Аллаярова, Е. Н. Климанова, С. В. Демидов, Т. Е. Сашенкова, С. В. Блохина, Д. В. Мищенко 125

Исследование влияния предпосевного гамма-облучения на всхожесть клубней и рост растений картофеля сорта Метеор

А. С. Аллаярова, А. В. Шитикова, С. Р. Аллаяров, С. В. Демидов, У. Ю. Аллаярова 132

Деградация хромофорных функций красителей в облучаемых растворах

Е. М. Холодкова, А. В. Пономарев 139

ПЛАЗМОХИМИЯ

Влияние состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы тетрафторметана и трифторметана с азотом

С. А. Пивоваренок, Д. Б. Мурин, А. Ю. Граждан 144

Моделирование кинетических процессов в газоаналитическом детекторе на основе плазменной электронной спектроскопии

А. И. Сайфутдинов, С. С. Сысоев, Х. Нуриддинов, Д. Р. Валеева, А. М. Сайко 149

Влияние состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы трифторметана с кислородом и аргоном

С. А. Пивоваренок, Д. Б. Мурин, А. Ю. Граждан 156

ЛАЗЕРОХИМИЯ

Ионизация атомов гелия трехкратно ионизированными атомами металлов при лазерной абляции металлов в сверхтекучем гелии

*Р. Е. Болтнев, А. В. Карабулин, И. Н. Крушинская,
А. А. Пельменёв, В. И. Матюшенко*

161

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ ФОТОНИКА

Исследование кинетики гибели фотогенерированных носителей тока в твердых растворах $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$

Е. В. Рабенок, М. В. Гапанович

167

УДК 541.14:544.522.12

ДОЛГОЖИВУЩАЯ ЗАМЕДЛЕННАЯ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЯ ТРОЙНЫХ КОМПЛЕКСОВ НАФТАЛИН- β -ЦИКЛОДЕКСТРИН–ЦИКЛОГЕКСАН ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2023 г. Д. С. Ионов^{а, *}, И. В. Ионова^а, М. А. Мазалов^{а, b}, М. В. Алфимов^{а, b}

^аЦентр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
ул. Новаторов, д. 7А, корп. 1, Москва, 119421 Россия

^bМосковский физико-технический институт (Государственный университет),
Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

*E-mail: dmitriy.ionov@gmail.com

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Исследована долгоживущая замедленная флуоресценция дисперсий микрокристаллов тройных комплексов нафталин- β -циклодекстрин–циклогексан. Установлено, что замедленная флуоресценция обусловлена процессом Т-Т аннигиляции. Кинетика замедленной флуоресценции имеет неэкспоненциальный характер, среднее время жизни составляет 0.68 с. Форма кинетических кривых затухания замедленной флуоресценции не зависит от интенсивности возбуждающего света. Неэкспоненциальный характер замедленной флуоресценции предположительно связан с наличием в кристаллах парных молекул нафталина с различным взаимным расположением и энергией образования пары.

Ключевые слова: фосфоресценция, нафталин, комплексы включения, β -циклодекстрин

DOI: 10.31857/S0023119323010060, **EDN:** PMKFEO

ВВЕДЕНИЕ

Процесс триплет-триплетной аннигиляции (Т-Т аннигиляция) интенсивно исследуется последнее десятилетие в связи с возможностью создания на его основе эффективных ап-конверсионных систем (up-conversion systems), эффективно работающих при низких интенсивностях возбуждающего света [1], а также из-за возможности использования замедленной флуоресценции для создания эффективных органических светоизлучающих диодов (OLED) [2]. Одним из необходимых требований для эффективного процесса Т-Т аннигиляции является наличие значительной концентрации триплетных состояний, что может быть реализовано в системах, обладающих фосфоресценцией при комнатной температуре [3]. Ранее было показано, что комплексы нафталина с β -циклодекстрином и различными третьими компонентами обладают долгоживущей фосфоресценцией при комнатной температуре, близкой по своим временам жизни к значениям для нафталина в замороженных растворах при 77 К [4, 5], кроме этого, в таких системах возможен процесс триплет-триплетного переноса энергии [6]. Данный факт говорит о том, что в таких комплексах значительно подавлены процессы безызлучательного распада триплетных

состояний и возможно создание больших концентраций молекул в триплетном состоянии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были использованы следующие соединения: β -циклодекстрин (β -CD) производства Sigma-Aldrich, нафталин (Naph) (Sigma-Aldrich), циклогексан (CyH) (Sigma-Aldrich). Все соединения использовались без предварительной очистки. К 6 мл раствора β -CD (8 мМ) добавляли 10 мкл раствора Naph в CyH разной концентрации. Мольное соотношение Naph : β -CD в образцах варьировалось в интервале от 1 : 3 до 1 : 100 соответственно. После интенсивного перемешивания на турбулентной мешалке (6000 об/мин) в течение 3 мин образец переносили в кварцевую кювету с длиной оптического пути 1 см. Перед проведением оптических измерений кювету в течение 20 мин продували аргоном. Для приготовления водного раствора β -CD использовали деионизированную воду с удельным сопротивлением 18 Мом см ($t = 25^\circ\text{C}$).

Для оптических измерений спектров люминесценции образцов использовали спектрофлуориметр “Cary Eclipse” (Agilent Technologies, США). Перед входной щелью спектрофлуориметра раз-

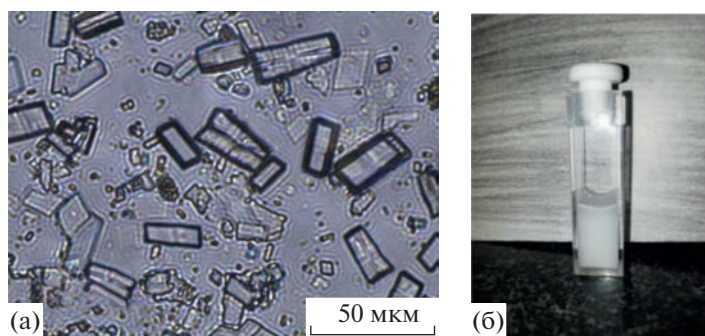


Рис. 1. (а) Микрофотография кристаллов $\text{CuH@}\beta\text{-CD}$, содержащих тройные комплексы $\text{Naph-CuH@}\beta\text{-CD}$; (б) суспензия, содержащая тройные комплексы $\text{Naph-CuH@}\beta\text{-CD}$, в кювете.

мещали светофильтр HOYA UV30. Кювету размещали под углом 45° к возбуждающему лучу. Кинетику люминесценции исследовали с помощью спектрофлуориметра FluoTime 300 (PicoQuant, Германия). При измерении времени жизни флуоресценции в качестве источника возбуждающего света использовался диод PLS-270 ($\lambda_{\text{ex}} = 275$ нм). Для измерения кинетики затухания фосфоресценции и замедленной флуоресценции в качестве источника возбуждающего света использовали ртутно-ксеноновую лампу LC-80 (Hamamatsu, Япония), свет от лампы проходил через монохроматор MC-20 (Solar, Белорусия), который был настроен на 280 нм. Свет от лампы с помощью конденсора монохроматора фокусировался на его входной щели. Изображение выходной щели монохроматора с помощью системы линз проецировалось на поверхность кюветы, расположенной под углом 20° к входной щели монохроматора спектрофлуориметра, перед которой стоял фильтр HOYA UV30. Образец в течение 1 с облучали возбуждающим светом, затем затвор лампы закрывался (время закрытия затвора составляло <10 мс), одновременно с этим подавался синхроимпульс начала измерения. В случае измерения замедленной флуоресценции на время облучения закрывался затвор ФЭУ. Максимальная мощность возбуждающего света в этом случае составляла 1 мВт, интенсивность приблизительно составляла 0.01 Вт/см 2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При добавлении CuH к раствору $\beta\text{-CD}$ в воде происходит образование слаборастворимых комплексов включения. Почти сразу комплексы $\text{CuH@}\beta\text{-CD}$ выпадают в виде белого кристаллического осадка. Если при этом в CuH растворен Naph , то при смешивании с раствором $\beta\text{-CD}$ наряду с двойными комплексами $\text{CuH@}\beta\text{-CD}$ образуются тройные комплексы $\text{Naph-CuH@}\beta\text{-CD}$, которые в виде примеси распределены в матрице из двойных комплексов. Предположительная структура комплекса ранее была рассчитана квантово-

химическим методом MNDO/PM3 [7]. Средний размер кристаллов в таких суспензиях зависит от условий получения. Для исследуемых образцов он составлял 10–20 мкм. Микрофотографии кристаллов представлены на рис. 1.

В рассматриваемой системе наблюдается долгоживущая фосфоресценция при комнатной температуре (ФКТ) и, как было обнаружено, при высоких интенсивностях возбуждающего света наблюдается замедленная флуоресценция. Спектры флуоресценции, фосфоресценции и замедленной флуоресценции представлены на рис. 2а.

Кинетика затухания флуоресценции моноэкспоненциальна, время жизни флуоресценции $\tau^{\text{F}} = 120$ нс (рис. 2б). Кинетика затухания фосфоресценции может быть описана моноэкспоненциальной зависимостью с временем жизни $\tau^{\text{P}} = 1.97$ с (рис. 2в). Для аппроксимации кинетики затухания замедленной флуоресценции необходима двухэкспоненциальная модель с временами $\tau_1^{\text{DF}} = 0.39$ с и $\tau_2^{\text{DF}} = 0.95$ с. Отношение $\tau^{\text{P}}/\tau_2^{\text{DF}} \approx 2$ свидетельствует о том, что наблюдаемая замедленная флуоресценция происходит по механизму Т-Т аннигиляции.

Интенсивность фосфоресценции линейно зависит от интенсивности возбуждающего излучения, в то время как интенсивность замедленной флуоресценции зависит квадратично (см. рис. 3). Этот факт наряду с результатами, приведенными выше, свидетельствует о том, что наблюдаемая замедленная флуоресценция связана с процессом триплет-триплетной аннигиляции.

Система уравнений, описывающих кинетику гибели триплетных состояний, в случае наличия процесса триплет-триплетной аннигиляции, может быть записана в следующей форме:

$$\begin{cases} \frac{dT(t)}{dt} = -k_{\Sigma}^T T(t) - \gamma T(t)^2 + k_{\text{ISC}}^S S(t) \\ \frac{dS(t)}{dt} = -k_{\Sigma}^S S(t) + \gamma T(t)^2 = 0 \end{cases}, \quad (1)$$

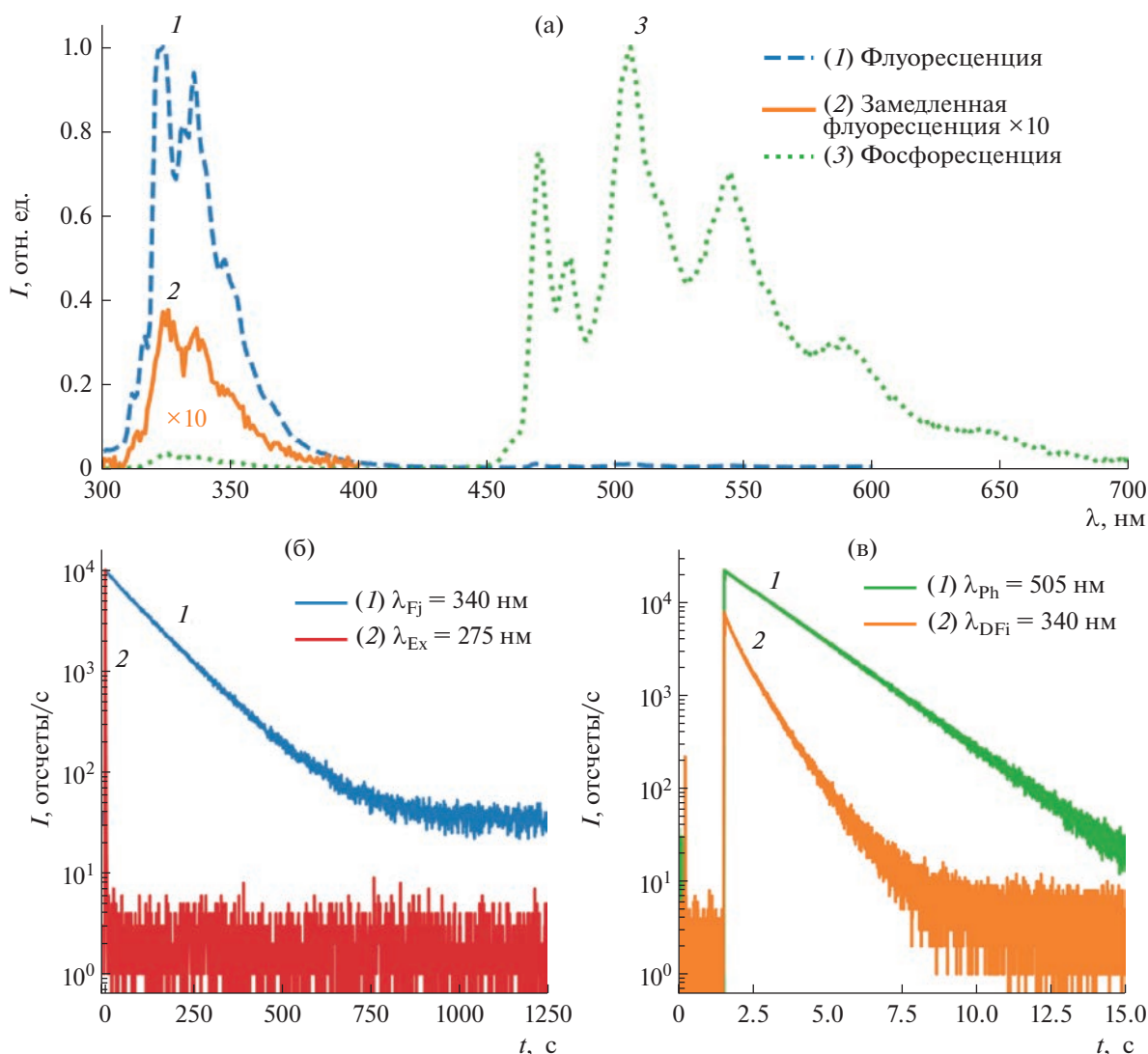


Рис. 2. (а) Спектры флуоресценции (1), замедленной флуоресценции (2) (интенсивность спектра увеличена в 10 раз) и фосфоресценции (3) водной дисперсии, содержащей комплексы Naph-CuH@β-CD; (б) кинетика затухания флуоресценции ($\lambda_{\text{Fl}} = 340$ нм) (1) и форма импульса возбуждающего света ($\lambda_{\text{Ex}} = 275$ нм) (2); (в) кинетики затухания фосфоресценции ($\lambda_{\text{Ph}} = 505$ нм) (1) и замедленной флуоресценции ($\lambda_{\text{DFl}} = 340$ нм) (2) в водной дисперсии Naph-CuH@β-CD ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ нм).

где $T(t)$ – концентрация молекул в триплетном состоянии; $k_{\Sigma}^T = \frac{1}{\tau_{\text{Ph}}}$ – суммарная константа скорости излучательных и безызлучательных процессов триплетного состояния; γ – бимолекулярная константа скорости процесса аннигиляции; $S(t)$ – концентрация молекул в синглетном состоянии; $k_{\Sigma}^S = \frac{1}{\tau_{\text{Fl}}}$ – суммарная константа излучательных и безызлучательных процессов в синглетном состоянии; k_{ISC}^S – константа скорости интеркомбинационной конверсии.

Систему уравнений (1) можно переписать в виде:

$$\begin{cases} \frac{dT(t)}{dt} = -k_{\Sigma}^T T(t) - (1 - \phi_{\text{ISC}}) \gamma T(t)^2 \\ S(t) = \frac{\gamma T(t)^2}{k_{\Sigma}^S} \end{cases} \quad (2)$$

В общем случае описания кинетики гибели возбужденных состояний с учетом процессов диффузии выражения (1) и (2) сохраняют свой вид, если считать, что γ зависит от времени. Например, в случае диффузии возбуждения в изотропной трехмерной среде (с коэффициентом диффузии D), если два возбуждения аннигилируют, находясь на расстоянии a , бимолекулярная

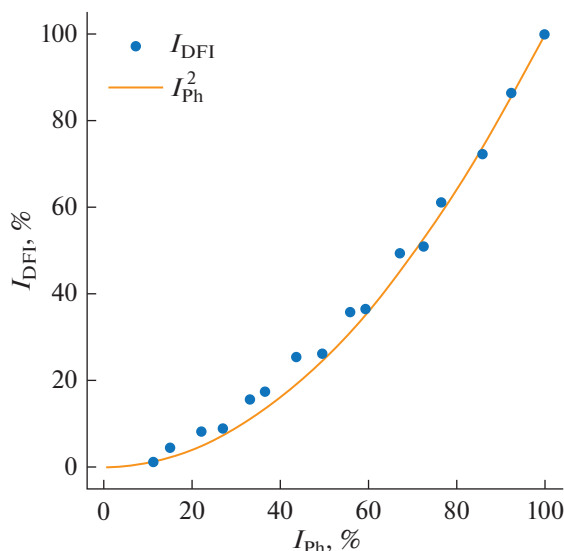


Рис. 3. Зависимость интенсивности замедленной флуоресценции от интенсивности фосфоресценции.

константа скорости может быть записана с помощью уравнения, полученного Смолуховским [8]:

$$\gamma = 8\pi Da \left(1 + \frac{a}{\sqrt{2\pi D t}} \right). \quad (3)$$

В более общем случае γ записывают в виде [9]:

$$\gamma = \gamma_0 t^{-h}, \quad (4)$$

где γ_0 — постоянная, h — параметр, зависящий от размерности пространства, в котором происходит диффузия возбуждения.

Решая систему (2) при начальном условии $T(0) = T_0$, можно получить выражение для кинетики гибели триплетных состояний в виде:

$$T(t) = \frac{T_0 e^{-k_\Sigma^T t}}{1 + T_0 (1 - \phi_{ISC}) \int_0^t \gamma(\tau) e^{-k_\Sigma^T \tau} d\tau}. \quad (5)$$

Кинетика замедленной флуоресценции имеет вид:

$$\begin{aligned} I_{Df} &= k_f^s S(t) = \phi \gamma(t) T(t)^2 = \\ &= \frac{\phi \gamma(t) T_0^2 e^{-2k_\Sigma^T t}}{\left(1 + T_0 (1 - \phi_{ISC}) \int_0^t \gamma(\tau) e^{-k_\Sigma^T \tau} d\tau \right)^2}, \end{aligned} \quad (6)$$

k_f^s — константа скорости излучательного распада синглетного состояния, ϕ — квантовый выход флуоресценции.

Важным свойством систем, описываемых уравнениями (5) и (6), является существенная зависимость формы кинетических кривых от интенсив-

ности возбуждающего света. В рассматриваемом случае кинетики замедленной флуоресценции, полученные на одном и том же образце при различной интенсивности возбуждающего света, могут быть с хорошей точностью аппроксимированы моделью с постоянной $\gamma(t) = \gamma_0$. При этом уравнение (6) будет иметь хорошо известный вид:

$$I_{Df} = \frac{\phi \gamma_0 T_0^2 k_\Sigma^T e^{-k_\Sigma^T t}}{\left(k_\Sigma^T + (1 - \theta_{ISC}) \gamma_0 T_0 (1 - e^{-k_\Sigma^T t}) \right)^2}. \quad (7)$$

Данное уравнение удобно представить в виде:

$$I_{Df} = c \left(\frac{1}{e^{kt} - b} \right)^2, \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} a &= \frac{k_\Sigma^T T_0}{k_\Sigma^T + (1 - \theta_{ISC}) \gamma_0 T_0}, \\ b &= \frac{(1 - \theta_{ISC}) \gamma_0 T_0}{k_\Sigma^T + (1 - \theta_{ISC}) \gamma_0 T_0}, \\ c &= a^2 \frac{\gamma_0}{k_\Sigma^s}, \\ k &= k_\Sigma^T. \end{aligned} \quad (9)$$

Результаты аппроксимации кинетических кривых, полученных при различных интенсивностях возбуждающего света, представлены в табл. 1. Также в таблице представлены расчетные значения параметра b_p , которые получены на основе уравнения (9) и значений параметров, полученных из кинетических кривых, измеренных при интенсивности источника $I = I_{\max}$. Из уравнений (9) следует, что при уменьшении интенсивности, а следовательно, и T_0 в 10 раз, параметр b должен измениться от первоначального значения b (100%) = 0.58 до b_p (10%) = 0.12, однако экспериментальный параметр почти не изменяется.

Кинетика процессов аннигиляции в твердофазных системах может быть описана с использованием статистического подхода [10, 11]. В рамках данного подхода рассматриваемая система представляет собой набор изолированных кластеров (доменов) молекул, в каждом из которых в начальный момент времени находится в среднем T_0 возбуждений. В начальный момент времени число возбуждений в доменах имеет вид распределения Пуассона. Возбуждения из разных кластеров не взаимодействуют. В одном домене возбуждения могут исчезать путем аннигиляции или мономолекулярного распада. Эти процессы приводят к изменению распределения возбуждения по доменам во времени. При этом кинетика дезактивации возбужденных состояний описывает-

ся средним числом возбуждений на домен и имеет вид:

$$T = T_0 \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p A_p e^{-\frac{\gamma}{2}(p+1)(p+r)}, \quad (10)$$

$$A_p = \sum_{k=p}^{\infty} \frac{(-1)^k k! Z^k (r+1+2p)}{p!(k-p)!(r+p+1)\dots(r+p+k+1)}, \quad (11)$$

где Z — среднее число возбужденных молекул в домене в начальный момент времени, $r = \frac{2k}{\gamma}$.

Кинетика замедленной флуоресценции может быть найдена по формуле:

$$I_{\text{Df}} = \phi \gamma T(t)^2. \quad (12)$$

Результаты фитинга, полученные с использованием рассматриваемой модели, представлены в табл. 2. Из таблицы можно видеть, что при изменении интенсивности возбуждающего света в 10 раз среднее число фотонов на домен Z и другие параметры, изменяются незначительно, в пределах ошибки.

Таким образом, независимость формы кинетики затухания замедленной флуоресценции от интенсивности возбуждающего света свидетельствует, что скорость бимолекулярного процесса мала по сравнению с мономолекулярными процессами. Это предположение также хорошо согласуется с моноэкспоненциальным характером фосфоресценции. Неэкспоненциальный характер кинетики замедленной флуоресценции обусловлен, по-видимому, наличием центров с разной вероятностью Т-Т аннигиляции. Предположим, что кристаллы комплексов $\text{CuH}@\beta\text{-CD}$ имеют структуру подобную комплексам трет-бутилтолуол@ $\beta\text{-CD}$ [12, 13] или адамантан@ $\beta\text{-CD}$ [14], в которой $\beta\text{-CD}$ образует каналы. При таком строении молекула нафталина может взаимодействовать в процессе Т-Т аннигиляции с молекулами, расположенными как в одном с ней канале, так и в соседнем (см. рис. 4). Константа скорости Т-Т аннигиляции экспоненциально зависит от расстояния между молекулами [15]:

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\beta R}, \quad (13)$$

Поэтому можно предположить, что константы скорости Т-Т аннигиляции для молекул нафталина внутри канала будут больше из-за меньшего расстояния между ними.

Выражение для кинетики Т-Т аннигиляции для двух типов пар молекул нафталина, находящихся в соседних ячейках, можно получить из следующей системы уравнений:

Таблица 1. Результаты аппроксимации кинетики затухания замедленной флуоресценции уравнением (8), полученные при различной интенсивности возбуждающего света

$I/I_{\text{max}}, \%$	$k_{\Sigma}^T, \text{с}^{-1}$	с, отсч.	b	b_p^*
100	0.37	1236	0.58	0.58
90	0.37	1032	0.58	0.55
80	0.37	899	0.57	0.52
70	0.37	763	0.56	0.49
60	0.37	631	0.56	0.45
50	0.37	511	0.55	0.40
40	0.37	385	0.55	0.35
30	0.37	253	0.54	0.29
20	0.37	166	0.53	0.21
10	0.37	71	0.49	0.12

* Значения параметра b_p рассчитаны на основе уравнения (9) и значений параметров, полученных при аппроксимации кинетической кривой, измеренной при интенсивности источника $I = I_{\text{max}}$.

Таблица 2. Результаты аппроксимации кинетики затухания замедленной флуоресценции уравнениями (10)–(12), полученные при различной интенсивности возбуждающего света

$I/I_{\text{max}}, \%$	$k_{\Sigma}^T, \text{с}^{-1}$	$\gamma, \text{с}^{-1}$	Z
100	0.52	0.77	1.06
90	0.52	0.97	0.87
80	0.52	1.01	0.83
70	0.52	0.93	0.87
60	0.50	0.65	1.17
50	0.50	0.87	0.89
40	0.49	0.82	0.97
30	0.48	0.84	1.00
20	0.47	0.97	0.88
10	0.44	0.87	0.90

$$\begin{cases} \frac{dT_1(t)}{dt} = -k_{\Sigma}^T T_1(t) + 2 \sum_{i=1}^2 k_{\Sigma}^T T_2^i(t) + k_{\text{ISC}}^S S(t) \\ \frac{dT_2^i(t)}{dt} = -2k_{\Sigma}^T T_2^i(t) - \gamma_i T_2^i(t), i = 1, 2 \\ \frac{dS(t)}{dt} = -k_{\Sigma}^S S(t) + \sum_{i=1}^2 \gamma_i T_2^i(t) = 0, \end{cases} \quad (14)$$

где $T_1(t)$ — концентрация пар, в которых только одна молекула возбуждена, $T_2^i(t)$ — концентрации пар, в которых обе молекулы находятся в возбужденном состоянии. Индексом i обозначим тип

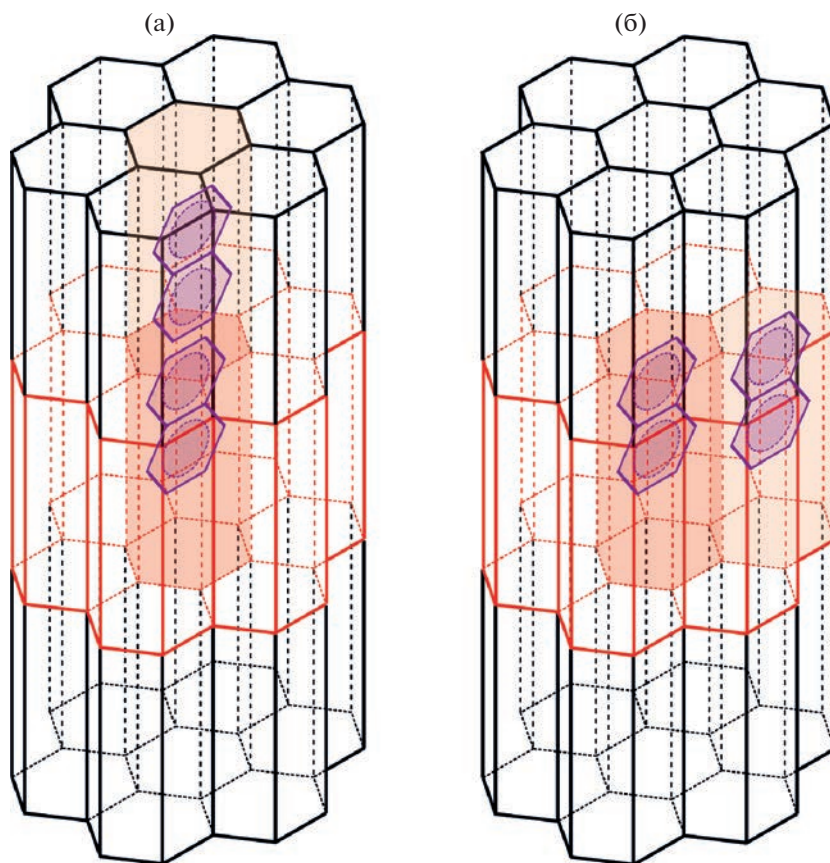


Рис. 4. Схематическое изображение канальной структуры комплекса Naph-CyH@β-CD с возможными вариантами расположения Naph. Молекулы CyH, находящиеся в пустых ячейках, не показаны.

пары, γ_i — константа скорости Т-Т аннигиляции в паре. При этом кинетика замедленной флуоресценции будет иметь следующий вид:

$$I_{\text{Df}} = k_f^s S(t) = \varphi \sum_{i=1}^2 \gamma_i T_2^i(t) = \sum_{i=1}^2 T_2^i(0) e^{-(2k_s^T + \gamma_i)t}, \quad (15)$$

Если предположить, что химический потенциал молекулы нафталина в кристалле CyH@β-CD не зависит от наличия в соседних ячейках других молекул нафталина, то в этом случае кристалл, содержащий Naph-CyH@β-CD, можно считать набором из N эквивалентных ячеек, в которых размещены M молекул нафталина. В случае если у каждой молекулы нафталина может быть n соседних молекул, которые могут участвовать в процессе Т-Т аннигиляции. При этом n_s из них могут иметь константу скорости γ_1 , а $n - n_s$ — константу скорости γ_2 можно получить следующие выражения для концентрации пар возбужденных молекул различного типа в начальный момент времени (см. Приложение 1).

$$T_2^1(0) = T_0^2 \frac{n_s}{n} (1 - (1 - \alpha)^n), \quad (16)$$

$$T_2^2(0) = T_0^2 \frac{n - n_s}{n} (1 - (1 - \alpha)^n), \quad (17)$$

где $\frac{M}{N} = \alpha$ — соотношение нафталина к β-CD, T_0^2 — общая концентрация пар молекул в начальный момент времени, в которых обе молекулы возбуждены.

Из выражений (16) и (17) следует, что соотношение возбужденных пар двух типов не должно зависеть от количества нафталина в кристалле. В табл. 3 приведены результаты двухэкспоненциального фитинга кинетических кривых замедленной флуоресценции, полученных при различных концентрациях нафталина. Среднее время жизни замедленной флуоресценции растет по мере увеличения концентрации нафталина.

Как следует из таблицы, значение амплитуды

$$A_1 = \frac{T_2^1(0)}{T_2^1(0) + T_2^2(0)} = \frac{n_s}{n} \quad \text{возрастает,} \quad \text{а} \quad A_2 =$$

$\frac{T_2^2(0)}{T_2^1(0) + T_2^2(0)} = \frac{n - n_s}{n}$ падает по мере увеличения количества нафталина в образце. Наблюдаемые

Таблица 3. Результаты аппроксимации кинетики затухания замедленной флуоресценции двухэкспоненциальной моделью и средние времена жизни флуоресценции при различном соотношении Naph : β -CD

α , Naph : β -CD	$2k_{\Sigma}^T + \gamma_1$, с^{-1}	$2k_{\Sigma}^T + \gamma_2$, с^{-1}	A_1 , %	A_2 , %	$\tau_{\text{Av.Amp}}$, с^*
1 : 3	1.15	3.30	67	33	0.68
1 : 10	1.15	3.23	65	35	0.67
1 : 20	1.14	3.34	63	37	0.66
1 : 40	1.12	3.52	57	43	0.63
1 : 100	1.11	3.39	53	47	0.61

* Среднее время жизни флуоресценции, рассчитанное по формуле: $\tau_{\text{Av.Amp}} = \frac{\sum_{i=1}^2 A_i \tau_i}{\sum_{i=1}^2 A_i}$.

изменения происходят, по-видимому, вследствие нарушения предположения о независимости химического потенциала молекул нафталина внутри кристалла $\text{CuH@}\beta\text{-CD}$ от наличия соседних молекул нафталина. Если предположить, что в кристалле все ячейки полностью заполнены нафталином и у каждого нафталина есть 8 соседних молекул, две из которых находятся в том же канале, то получим следующие значения амплитуд: $A_1 = 75\%$, $A_2 = 25\%$. По-видимому, расположение пары молекул нафталина в одном канале (рис. 4а) является более энергетически выгодным по сравнению с расположением пары молекул нафталина в соседних каналах (рис. 4б). Вследствие этого, при малых концентрациях Naph доля пар с более быстрой константой скорости Т-Т аннигиляции, находящихся в одном канале, больше. По мере роста концентрации число таких пар быстрее достигает своего максимально возможного значения, а число пар, расположенных в соседних каналах, растет медленнее, что предположительно и объясняет наблюдаемую зависимость A_1 и A_2 от концентрации.

ВЫВОДЫ

Обнаружено, что, наряду с долгоживущей фосфоресценцией, в микрокристаллах тройных комплексов нафталин-циклогексан- β -циклодекстрина при комнатной температуре наблюдается замедленная флуоресценция. Показано, что причиной наблюдаемой замедленной флуоресценции является процесс Т-Т аннигиляции. Проанализированы зависимости кинетики замедленной флуоресценции от интенсивности возбуждающего света и мольного соотношения нафталина и β -циклодекстрина. Независимость формы кинетических кривых от интенсивности возбуждающего света указывает на то, что наблюдаемый неэкспоненциальный характер замедленной флуоресценции связан с наличием в образце центров с различной эффективностью Т-Т аннигиляции. Влияние концентрации нафталина на форму кинетических кривых связано, предположительно, с различиями в

энергиях образования пар молекул нафталина различной геометрии.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДВУХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ПАР ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

Пусть имеется N молекул циклодекстрина, по которым распределены M молекул нафталина. У каждой молекулы нафталина может быть n соседних молекул, которые могут участвовать в процессе Т-Т аннигиляции. При этом n_s из них могут иметь константу скорости γ_1 , а $n - n_s$ — константу скорости γ_2 . Выберем молекулу, расположенную в одной из полостей. Пусть эта молекула перешла в триплетное состояние. Пусть у молекулы есть $k = 0 \dots n_s$ соседей первого типа и $j = 0 \dots n - n_s$ соседей второго типа. Для выбранных k и j возможно $\binom{n_s}{k} \binom{n - n_s}{j}$ размещений в окружении рассматриваемой молекулы. Кроме этого, для выбранной конфигурации возможно $\binom{N - n - 1}{M - 1 - k - j}$ конфигураций остальных молекул. Если одна из молекул соседей находится в триплетном состоянии, то вероятность, что это одна из молекул первого типа, равна $\frac{k}{k + j}$, для молекул второго типа эта вероятность — $\frac{j}{k + j}$. Общее число возможных конфигураций остальных молекул равно $\binom{N - 1}{M - 1}$.

Пусть T_0^2 — общая концентрация пар молекул в начальный момент времени, в которых обе молекулы возбуждены. Используя все вышесказанное, можно записать следующие выражения для концентрации пар первого типа в возбужденном состоянии:

$$\begin{aligned}
T_2^1(0) &= T_0^2 \sum_{k=1}^{n_s} \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n_s}{k} \binom{n-n_s}{j} \frac{k}{k+j} \binom{N-n-1}{M-1-k-j} / \binom{N-1}{M-1} = \\
&= T_0^2 \sum_{k=1}^{n_s} \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n_s}{k} \binom{n-n_s}{j} \frac{k}{k+j}, \\
&\frac{(M-1) \dots (M-k-j)(N-M) \dots (N-M-n+j+k+1)}{(N-1) \dots (N-n)} \approx \\
&\approx T_0^2 \sum_{k=1}^{n_s} \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n_s}{k} \binom{n-n_s}{j} \frac{k}{k+j} \left(\frac{M}{N}\right)^{j+k} \left(1 - \frac{M}{N}\right)^{n-j-k} =
\end{aligned}$$

Обозначив $\frac{M}{N} = \alpha$,

$$= T_0^2 (1 - \alpha)^n \sum_{k=1}^{n_s} \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n_s}{k} \binom{n-n_s}{j} \frac{k}{k+j} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^{j+k} =$$

Введем замену $x = \frac{\alpha}{1-\alpha}$,

$$\begin{aligned}
&= T_0^2 (1+x)^{-n} \left(\int \left\{ \sum_{k=1}^{n_s} \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n_s}{k} \binom{n-n_s}{j} k x^{j+k-1} \right\} dx + C \right) = \\
&= T_0^2 (1+x)^{-n} \left(\int \left\{ \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n-n_s}{j} x^j \left[\sum_{k=1}^{n_s} \binom{n_s}{k} k x^{k-1} \right] \right\} dx + C \right) = \\
&= T_0^2 (1+x)^{-n} \left(\int \left\{ \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n-n_s}{j} x^j \frac{d}{dx} \left[\sum_{k=0}^{n_s} \binom{n_s}{k} x^k \right] \right\} dx + C \right) = \\
&= T_0^2 (1+x)^{-n} \left(\int \left\{ n_s (1+x)^{n_s-1} \sum_{j=0}^{n-n_s} \binom{n-n_s}{j} x^j \right\} dx + C \right) = \\
&= T_0^2 (1+x)^{-n} \left(\int (n_s (1+x)^{n-1}) dx + C \right) = \\
&= T_0^2 (1-\alpha)^n \left(\frac{n_s}{n} \left(\frac{1}{1-\alpha} \right)^n + C \right) = T_0^2 \frac{n_s}{n} (1 - (1-\alpha)^n),
\end{aligned}$$

учитывая, что $T_2^1(0) = 0$ при $\alpha = 0$

Для концентрации пар второго типа аналогично можно получить:

$$T_2^2(0) = T_0^2 \sum_{k=0}^{n_s} \sum_{j=1}^{n-n_s} \binom{n_s}{k} \binom{n-n_s}{j} \frac{j}{k+j} \binom{N-n-1}{M-1-k-j} / \binom{N-1}{M-1} \approx T_0^2 \frac{n-n_s}{n} (1 - (1-\alpha)^n).$$

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Измерение времен жизни флуоресценции

выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao J., Ji S., Guo H. // RSC Adv. 2011. V. 1. № 6. P. 937.
2. Kondakov D.Y. // Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 2015. V. 373. № 2044. P. 20140321.
3. Hirata S. // Adv. Opt. Mater. 2017. V. 5. № 17. P. 1.
4. Nazarov V.B., Vershinnikova T.G., Alfimov M.V. // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. № 10. P. 1998.
5. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Багрий Е.И. и др. // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2005. № 12. С. 2661.
6. Nazarov V.B., Avakyan V.G., Alfimov M.V. // J. Lumin. 2020. V. 219. P. 116909.
7. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Алфимов М.В. и др. // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2003. С. 1.
8. Chandrasekhar S. // Rev. Mod. Phys. 1943. V. 15. № 1. P. 1.
9. Gulbinas V., Chachisvilis M., Valkunas L., et al. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 6. P. 2213.
10. Paillotin G., Swenberg C.E., Breton J., et al. // Biophys. J. 1979. V. 25. № 3. P. 513.
11. Bodunov E.N., Berberan-Santos M.N., Martinho J.M.G. // Chem. Phys. 2005. V. 316. № 1–3. P. 217.
12. Mavridis I.M., Hadjoudis E. // Carbohydr. Res. 1992. V. 229. № 1. P. 1.
13. Herbstein F.H., Marsh R.E. // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 1998. V. 54. № 5. P. 677.
14. Enright G.D., Udachin K.A., Ripmeester J.A. // Cryst-EngComm. 2010. V. 12. № 5. P. 1450.
15. Curutchet C., Voityuk A.A. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 42. P. 22179.

УДК 543.42

ФОТОПРОЦЕССЫ В КОМПЛЕКСАХ “ГОСТЬ–ХОЗЯИН” ТИОПРОИЗВОДНОГО СТИРИЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ С КУКУРБИТУРИЛАМИ

© 2023 г. А. Д. Свирида^а, Д. А. Иванов^{а, *}, И. В. Крюков^а, Н. Х. Петров^а,
Н. А. Александрова^а, В. Г. Авакян^{а, б}, С. П. Громов^{а, б}

^аЦентр фотохимии РАН Федерального научно-исследовательского центра
“Кристаллография и фотоника” РАН, ул. Новаторов, 7А-1, Москва, 119421 Россия

^бХимический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, стр. 3, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

*E-mail: ivanovd@photonics.ru

Поступила в редакцию 26.09.2022 г.

После доработки 07.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Методами стационарной и времяразрешенной оптической спектроскопии были исследованы фотопрцессы в водных растворах стирилового красителя перхлорат 1-этил-4-[(*E*)-2-[4(метилтио)фенил]винил]пиридиния (**1**) и его комплексов с кукурбит[*n*]урилами (CB[*n*], *n* = 6–8). В 1 : 1 комплексах **1** и CB[6] интенсивность флуоресценции увеличивается приблизительно в 3 раза; CB[7] практически не влияет на интенсивность флуоресценции. В 2 : 1 комплексах с CB[8] реакция фотоциклоприсоединения не идет, при этом сильное тушение флуоресценции ассоциируется с образованием нереакционноспособных димеров. Кинетика затухания флуоресценции **1** имеет два характерных времени 1.4 пс и ~130 пс и мало меняется в комплексах. При внутримолекулярном фотопереносе заряда в **1** его величина на порядок меньше, чем в хорошо известном красителе DASPI.

Ключевые слова: комплексы гость-хозяин, стирильные красители, кукурбитурилы, пикосекундная флуоресцентная спектроскопия, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0023119323020146, EDN: NHPEJK

ВВЕДЕНИЕ

Кукурбит[*n*]урилы (CB[*n*]) являются полыми макроциклическими кавитандами, состоящими из *n* гликольурильных звеньев (обычно *n* = 5–8), связанных парами метиленовых групп [1]. Благодаря своей форме, тривиальное название эти молекулы получили от латинского слова “cucurbitus”, что в переводе означает “тыква” (см. рис. 1). В торцах молекул кукурбитурильного ряда, обрамляя входы (порталы) в полость, находятся атомы кислорода карбонильных групп, несущие частичный отрицательный заряд. Это способствует связыванию кукурбитурилов с относительно небольшими органическими катионами, в результате которого образуются комплексы включения типа “гость–хозяин”. Таким образом кукурбитурилы являются привлекательными соединениями для построения новых супрамолекулярных систем [2].

Инкапсулирование молекулы “гостя” в полость кукурбитурила приводит, как правило, к значительным изменениям фотофизических свойств “гостя” [3], в частности, к увеличению интенсивности флуоресценции. Так результаты, полученные Ли

с сотрудниками в работе [4] показывают, что добавление CB[6] в водные растворы типичного стирилового красителя иодида 4-[(*E*)-2-[4-(диметиламино)фенил]винил]-1-метилпиридиния (DASPI), структура которого показана на рис. 1, приводит к увеличению интенсивности флуоресценции в 270 раз. Квантово-химические расчеты, результаты которых согласуются с данными ЯМР, показывают, что при образовании комплексов минимальная энергия комплекса включения достигается, когда в полости кукурбитурила находится только остаток пиридиния. Константа связывания комплексов состава 1 : 1, определенная методом флуоресцентного титрования, равна 10⁵ л/моль. Увеличение интенсивности флуоресценции приписывается затруднению внутримолекулярных вращений катиона красителя при образовании комплекса и отчасти его ион-дипольным взаимодействиям с карбонильными группами CB[6].

Влияние размера полости кукурбитурила на фотофизические и фотохимические свойства супрамолекулярных комплексов изучалось в работе [5] для перхлората 4-[(*E*)-2-(3,4-диметокси-

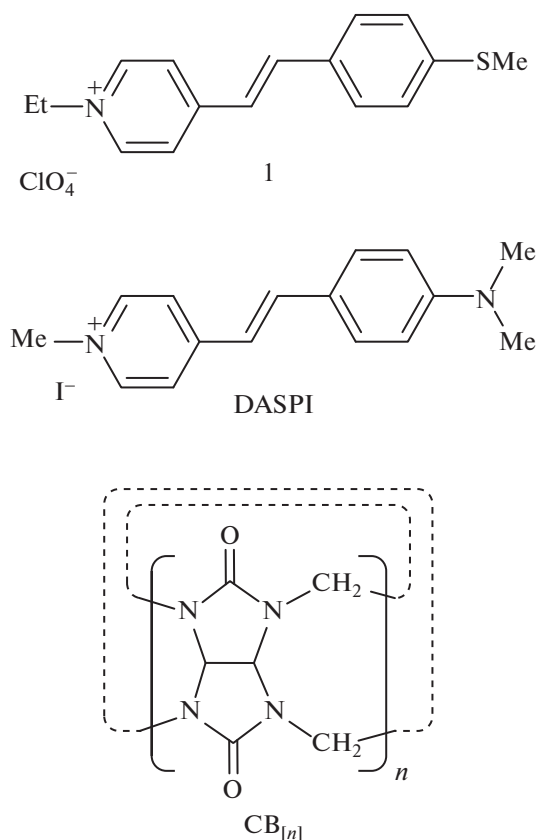


Рис. 1. Структурные формулы стироловых красителей **1**, DASPI и кукурбит[n]урилы.

фенил)винил]-1-этилпиридиния. Было показано, что чем меньше полость кавитанда $\text{CB}[n]$, тем выше интенсивность флуоресценции комплекса. Эта закономерность согласуется с результатами изучения сверхбыстрой динамики затухания флуоресценции стироловых красителей [6], которые показали, что, чем больше полость кавитанда, тем короче время жизни флуоресценции комплекса.

Ранее синтезированный нами краситель перхлорат 1-этил-4-[(*E*)-2-[4-(метилтио)фенил]винил]пиридиния (**1**) [7] является аналогом DASPI, отличие состоит в том, что вместо атома азота, входящего в стироловый фрагмент DASPI, **1** содержит атом серы (рис. 1). Он также является молекулярным катионом и по аналогии должен образовывать комплексы включения с кукурбитурилами, физикохимические свойства которых не были изучены. Цель этой работы детальное изучение фотопроцессов с участием комплексов **1** с $\text{CB}[n]$ ($n = 6-8$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТОВ

Для приготовления растворов использовалась вода Millipore Simplicity. Кукурбитурилы, $\text{CB}[6]$, $\text{CB}[7]$ и $\text{CB}[8]$ (Sigma-Aldrich) использовались без

дальнейшей очистки. Стириловый краситель перхлорат 1-этил-4-[(*E*)-2-[4(метилтио)фенил]винил]пиридиния (**1**) был синтезирован по методике, описанной ранее [7]. Структурные формулы используемых в работе веществ показаны на рис. 1.

Для определения параметров комплексообразования красителя **1** с $\text{CB}[n]$, проводилось титрование красителя кукурбитурилами. При титровании с $\text{CB}[7]$ и $\text{CB}[8]$ концентрация красителя составляла 10^{-5} моль/л, с $\text{CB}[6]$ — 5×10^{-6} моль/л. Концентрации $\text{CB}[n]$ варьировались в пределах от 0 до 10^{-5} моль/л для $\text{CB}[7]$ и $\text{CB}[8]$ и до 2×10^{-5} моль/л для $\text{CB}[6]$, в силу низкой растворимости последнего. Обозначим символом n отношение концентраций кукурбитурила и красителя в растворе, т.е. титрования проводились до значения n равного 4, 10 и 10 для комплексов с $\text{CB}[6]$, $\text{CB}[7]$ и $\text{CB}[8]$ соответственно.

Приготовление растворов стиролового красителя **1** проводилось в затемненном помещении для того, чтобы избежать влияния на результаты измерений *транс*–*цис*-фотоизомеризации и процессов фотодегradации красителя. Стационарные оптические измерения проводились в пластиковых одноразовых кюветах с длиной оптического пути 1 см, производства Sigma-Aldrich. На каждую точку титрования готовился новый образец.

Спектры поглощения снимались на спектрофотометре “Shimadzu UVmini 1240”. Спектры флуоресценции измерялись на спектрофлуорометре “Fluorolog 3 Tau”. Флуоресценция возбуждалась на длине волны 410 нм в образцах с $\text{CB}[6]$, на 400 нм с $\text{CB}[7]$ и на 424 нм с $\text{CB}[8]$. Выбор длин волн возбуждения флуоресценции обусловлен изобестическими точками в спектрах поглощения 1 : 1 комплексов **1** с $\text{CB}[6]$ и **1** с $\text{CB}[7]$, а также некой равновесной точкой с общей для всех комплексов **1** с $\text{CB}[8]$ оптической плотностью.

Для исследования сверхбыстрой кинетики флуоресценции использовался метод апконверсии на основе фемтосекундного лазера на кристалле хром-форстерита (длительность импульса — 90 фс, частота следования импульсов — 95 МГц, энергия в импульсе ~7.4 нДж, центральная длина волны 1250 нм) [8]. Возбуждение флуоресценции образцов проводилось на длине волны третьей гармоники — 417 нм в двухмиллиметровой проточной кювете. Экспериментальные данные описывались набором экспоненциальных функций при помощи программного обеспечения FluoFit (Picoquant) и Origin.

Равновесная геометрия **1** в основном S_0 и возбужденном S_1 состояниях рассчитана с помощью программного пакета ORCA 5.0.3 [9] методами DFT/B3LYP+D3 и TD DFT/B3LYP+D3, соответственно, в базе def2-SVP/C [10, 11]. Для сравнения тем же методом рассчитан DASPI в S_0 и S_1 со-

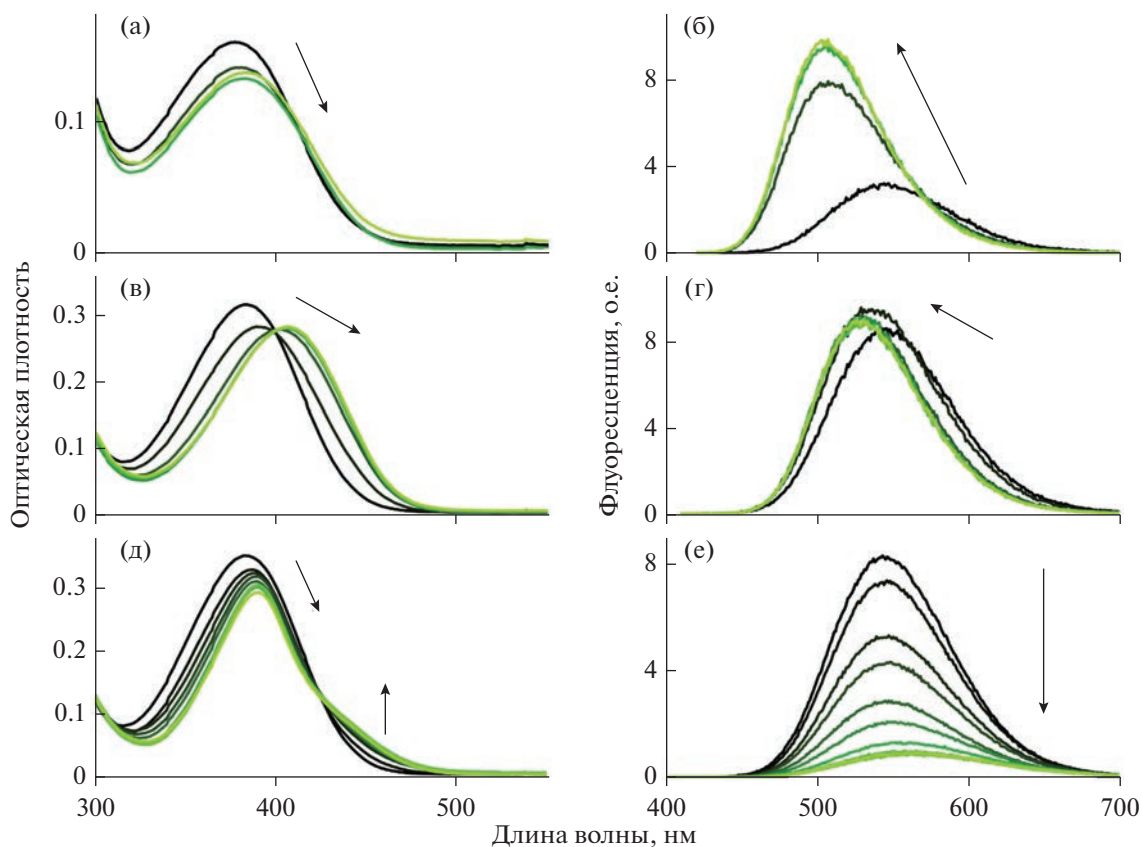


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции комплексов стирилового красителя **1** с кукурбит[*n*]урилами. а, б — 5×10^{-6} моль/л кр. **1**, $0-2 \times 10^{-5}$ моль/л СВ [6]; в, г — 10^{-5} моль/л кр. **1**, $0-10^{-4}$ моль/л СВ [7]; д, е — 10^{-5} моль/л кр. **1**, $0-10^{-4}$ моль/л СВ [8] (стрелки указывают увеличение концентрации кукурбитурилов).

стояниях. Для равновесных геометрий **1** в основном S_0 и возбужденном S_1 состояниях проведено вычисление частот колебаний в гармоническом приближении, среди которых мнимых частот не обнаружено. Это свидетельствует о том, что все структуры находятся в минимуме энергии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптического поглощения и флуоресценции стирилового красителя **1** в присутствии кукурбит[6]урила представлены на рис. 2 (а, б) соответственно. Пик поглощения свободного **1** находится на длине волны 377 нм, а пик флуоресценции — на 545 нм. При добавлении СВ[6] к раствору **1** максимум поглощения сдвигается на 5 нм в длинноволновую область, и наблюдается изобестическая точка на 410 нм. Полоса флуоресценции испытывает гипсохромный сдвиг на 40 нм и увеличение интенсивности в 3 раза. При этом изменение спектров перестает наблюдаться уже при $n = 1$, т.е. при эквимольных концентрациях красителя **1** и СВ[6].

Рис. 2 (в, г) — спектры поглощения и флуоресценции **1** в присутствии СВ[7] соответственно. В

спектре поглощения наблюдается bathochromный сдвиг на 20 нм при добавлении СВ[7] к **1**. Также наблюдается изобестическая точка на длине волны 400 нм. Интенсивность флуоресценции сначала незначительно растет, затем незначительно падает. Все изменения интенсивности находятся в пределах 10%. Максимум интенсивности флуоресценции сдвигается на 10 нм в коротковолновую область. После $n = 4$ изменения спектров не наблюдаются.

На рис. 2д приведены спектры поглощения 10^{-5} моль/л раствора красителя **1** в присутствии СВ[8] от 0 до 2.3×10^{-5} моль/л, т.е. до $n = 2.3$. При добавлении СВ[8] максимум поглощения сдвигается в длинноволновую область до 390 нм. Его интенсивность при этом уменьшается на 17%. Следует отметить, что на длине волны 424 нм все спектры поглощения имеют практически равную интенсивность. Данная длина волны не является истинной изобестической точкой, т.к. в растворе присутствуют комплексы состава 1 : 1 и 2 : 1, что следует из наблюдения спектров флуоресценции. Однако, длина волны 424 нм является наиболее подходящей для возбуждения флуоресценции в

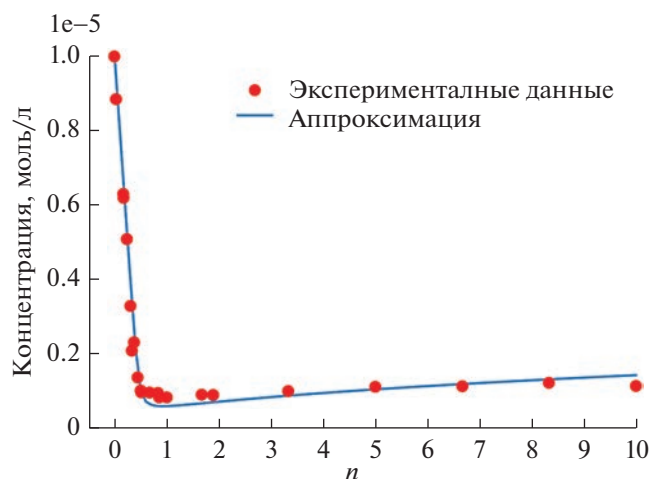


Рис. 3. Максимумы интенсивности флуоресценции комплексов красителя **1** с СВ[8] от мольного отношения n кукурбитурила к красителю (красные точки). Интенсивность флуоресценции приведена к размерности концентрации. Концентрация красителя 10^{-5} моль/л. Синяя кривая — аппроксимация экспериментальных данных при помощи выбранной модели образования комплексов состава 2 : 1 (см. в тексте).

образце, в силу одинаковой оптической плотности при любой концентрации СВ[8].

Присутствие СВ[8] в растворе **1** уменьшает интенсивность флуоресценции (рис. 2е). При добавлении СВ[8] происходит гипсохромный сдвиг до 561 нм, и вместе с тем интенсивность флуоресценции резко падает. При дальнейшем добавлении кукурбитурила интенсивность флуоресценции остается практически на одном уровне.

Для комплексообразования **1** с СВ[8] было проведено флуоресцентное титрование в широком диапазоне концентраций кукурбитурила. Спектры флуоресценции снимались при концентрации красителя 10^{-5} моль/л и концентрации СВ [8] от 0 до 10^{-4} моль/л (т. е. наибольшее мольное отношение СВ[8] к красителю было $n = 10$). На рис. 3 представлена кривая такого титрования, т. е. максимумы интенсивности флуоресценции образца в зависимости от отношения n концентраций СВ[8] и красителя **1**. Красными точками на рис. 3 отмечены экспериментальные максимумы флуоресценции. Данные приведены в относительных единицах, размерность которых соответствует концентрации. Для этого экспериментальные данные были нормированы на наибольшую интенсивность во всей серии титрования, т. е. на интенсивность свободного красителя. После чего нормированные безразмерные данные были умножены на коэффициент, равный концентрации свободного красителя, т. е. 10^{-5} моль/л.

На рис. 3 видно, что достаточно добавить только 0.5 эквив. СВ[8] к раствору красителя **1**, чтобы флуоресценция снизилась почти в 10 раз. Такое поведение флуоресценции в комплексах с СВ[8] является типичным для сходных по строению красителей стирилового ряда [12, 13] и связано с включением двух молекул красителя в полость кукурбит[8]урила (комплекс состава 2 : 1). Тесное расположение молекул красителя в полости кавитанда значительно увеличивает эффективность безызлучательной релаксации возбужденного состояния, что и способствует снижению интенсивности флуоресценции.

Характерной особенностью комплексообразования **1** с СВ[8] является то, что после резкого падения интенсивности при $n = 0.5$ дальнейшее увеличение концентрации кукурбитурила в образце приводит к очень незначительному росту флуоресценции. Ранее мы наблюдали [13], что после достижения локального минимума в районе $n = 0.5$, интенсивность флуоресценции начинает расти, а к $n = 10$ достигает уровня сигнала свободного красителя или даже превосходит ее.

Принято считать, что флуоресценция комплексов 2 : 1 сильно потушена в результате так называемого концентрационного тушения. Таким образом, рост флуоресценции с ростом концентрации СВ[8] должен свидетельствовать об образовании комплексов состава 1 : 1 в растворе, и, соответственно, об уменьшении числа комплексов 2 : 1. Равновесные концентрации комплексов различной стехиометрии определяются константами связывания. Проблема определения констант в данном случае состоит в том, что при добавлении СВ[8] к раствору **1** спектры поглощения и флуоресценции мало изменяются. Тем не менее, при помощи метода, описанного далее, удастся сделать оценку констант равновесия.

Будем считать, что в основном состоянии образуются только комплексы включения 1 : 1 и 2 : 1, и равновесие описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} K_1 = \frac{AB}{A \times B} \\ K_2 = \frac{A_2B}{A \times AB} \\ B_0 = B + AB + A_2B \\ A_0 = A + AB + 2A_2B. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь A — концентрация свободного красителя **1**, B — концентрация свободного СВ[8], AB — концентрация комплекса 1 : 1, A_2B — концентрация комплекса 2 : 1, K_1 — константа связывания для комплекса 1 : 1, K_2 — константа связывания для комплекса 2 : 1.

Третье и четвертое уравнение в системе (1) — это уравнения материального баланса, где A_0 и B_0 —

начальные концентрации **1** и СВ[8], соответственно, которые определяются условиями эксперимента, причем $B_0 = nA_0$. Система уравнений (1) – система из четырех уравнений с четырьмя неизвестными и двумя параметрами K_1 и K_2 , т.е. система имеет решение и можно найти величины A , AB и A_2B как функции n и параметров K_1 и K_2 . Для поиска численных решений системы (1) была написана программа на языке программирования Python.

В разбавленном растворе в предположении, что флуоресценция комплексов 2 : 1 стироловых красителей с СВ[8] потушена полностью, а флуоресцируют только комплексы 1 : 1 и свободный краситель, интенсивность флуоресценции F определяется следующим уравнением:

$$F = 2.3\phi\epsilon l(A + AB). \quad (2)$$

Здесь I – интенсивность возбуждающего света; ϕ – квантовый выход, (который предполагается приблизительно одинаковым для свободного красителя и комплекса 1 : 1); ϵ – коэффициент экстинкции (флуоресценция возбуждалась в точку 424 нм, где коэффициенты экстинкции всех компонентов совпадают), l – длина оптического пути; A и AB – концентрации свободного красителя и его комплекса состава 1 : 1 соответственно.

Абсолютное значение коэффициента пропорциональности в формуле (2) не играет роли и его можно положить равным единице. С учетом этого, подставляя решение системы (1) в формулу (2), найдем функцию, которая описывает экспериментальную кривую флуоресцентного титрования:

$$F = A(n, K_1, K_2) + AB(n, K_1, K_2). \quad (3)$$

В результате аппроксимации экспериментальных данных функцией (3) по методу наименьших квадратов, были определены значения констант связывания $K_1 = 2 \times 10^5$ и $K_2 = 5 \times 10^7$ л/моль. Ошибка определения составила около 30% для каждой константы, но поскольку значения K_1 и K_2 отличаются на два порядка, такую оценку можно считать удовлетворительной. Итак, можно видеть, что комплексы состава 1 : 1 в растворе красителя **1** с СВ[8] почти не образуются, т.е. практически все молекулы **1** связаны попарно в комплексы включения 2 : 1.

Причиной тушения флуоресценции в комплексах включения состава 2 : 1 некоторых стироловых красителей с СВ[8] может быть реакция [2 + 2] фотоциклоприсоединения, например, для производного стиролового красителя с двумя метоксигруппами в стироловом фрагменте [14, 15]. В комплексах 2 : 1 красителя **1** с СВ[8] не наблюдается признаков реакции [2 + 2] фотоциклоприсоединения. При этом в твердой фазе такая реакция протекает достаточно эффективно [7].

Таблица 1. Относительные величины предэкспоненциальных множителей A_i и характерные времена затухания флуоресценции τ_i на длине волны 545 нм водных растворов красителя **1** и растворов красителя **1** в присутствии СВ[6], СВ[7] и СВ[8]

	τ_1 , пс	A_1 , %	τ_2 , пс	A_2 , %
1	1.4	39	127	61
1 + СВ[6]	1.4	25	157	75
1 + СВ[7]	1.6	32	154	68
1 + СВ[8]	1.4	48	121	52

Таким образом, более вероятной причиной концентрационного тушения является образование молекулами **1** димеров, о чем косвенно свидетельствует появление плеча в спектрах поглощения в области 450 нм при добавлении СВ[8]. Димеры красителей при определенных условиях возникают в водных растворах красителей различных классов и могут быть эффективным каналом безызлучательной релаксации [16, 17].

Кинетика затухания флуоресценции в пикосекундном диапазоне, измеренная методом апконверсии, удовлетворительно описывается суммой двух экспонент

$$F = \sum_{i=1}^2 A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (4)$$

где τ_i – время затухания флуоресценции, A_i – амплитуда i -й компоненты. Результаты подгонки с помощью этой функции представлены в табл. 1.

Для свободного красителя **1** и всех его комплексов с кукурбитурилами наблюдается характерное время τ_1 порядка 1.4 пс (см. табл. 1), связанное с перестройкой сольватной (гидратной) оболочки в возбужденном состоянии. Перестройка, фактически поворот диполей молекулы воды из ближайшего окружения катиона красителя, вызвана перераспределением электронной плотности красителя при фотовозбуждении и происходит в таком временном диапазоне для всех стироловых красителей и их комплексов с СВ[n], исследованных ранее [18].

Второе время определяется процессами безызлучательной релаксации возбужденного состояния. Для свободного красителя время τ_2 составляет 127 пс, и оно заметно меньше аналогичных времен (157 и 154 пс) для 1 : 1 комплексов **1** и СВ[6] и 1 : 1 комплексов **1** и СВ[7] соответственно. Как упоминалось ранее, внутримолекулярное вращение красителя в полости кукурбитурила затруднено, что снижает эффективность одного из каналов безызлучательной потери энергии возбуждения. В растворах свободного красителя и красителя в присутствии СВ[8], напротив, времена τ_2 практически совпадают. Учитывая концентрации **1** и

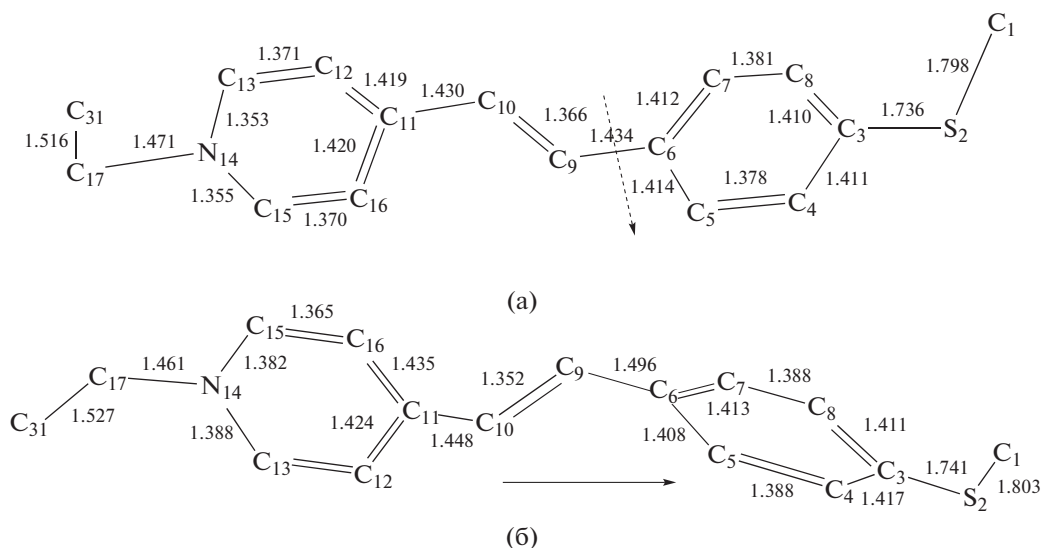


Рис. 4. Длины связей и диэдральные углы χ ($C_7-C_6-C_9-C_{10}$) **1** в основном S_0 (а) и возбужденном S_1 (б) состояниях. (а) $\chi = 0^\circ$. (б) $\chi = 90.3^\circ$. Пунктирная стрелка показывает связь, вокруг которой осуществляется внутренне вращение, а обычная стрелка показывает направление внутримолекулярного переноса положительного заряда.

СВ[8] в образце, а также найденные выше константы комплексообразования K_1 и K_2 , можно утверждать, что около 95% всех молекул красителя находятся в комплексах состава 2 : 1. При этом флуоресценция в комплексах 2 : 1 тушится весьма эффективно так, что она, по-видимому, пренебрежимо мала на фоне флуоресценции свободного красителя и комплексов состава 1 : 1. Комплексы состава 1 : 1 с СВ[8] мало отличаются от свободного красителя в отношении флуоресценции, так как полость СВ[8] слишком велика для того, чтобы существенно препятствовать внутримолекулярным движениям красителя **1**. Таким образом, данные полученные методами пикосекундной флуоресцентной спектроскопии подтверждают описанную выше модель фотопроцессов с участием красителя **1**.

Квантово-химические расчеты показывают, что в основном состоянии скелет катиона плоский за исключением Me-S и N-Et группировок (рис. 4).

При фотовозбуждении **1** как и большинство подобных красителей (включая DASPI), в соответствии с принципом Франка–Кондона, переходят в состояние локального возбуждения LE, в котором геометрия молекулы сохраняет плоскую конформацию (рис. 4а). Затем следует конформационный переход с поворотом вокруг диэдрического угла χ ($C_7-C_6-C_9-C_{10}$) на 90° , сопровождаемый внутримолекулярным переносом заряда и образованием, так называемого TICT состояния, которое, согласно расчету, по энергии расположено на 0.3 эВ ниже LE состояния (рис. 4б). На рис. 2 это проявляется в наличии большого сток-

сового сдвига между полосами поглощения и флуоресценции.

Расчет показывает, что электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$ осуществляется за счет переноса электрона с верхней занятой МО (HOMO) на нижнюю вакантную орбиталь (LUMO), структура которых показана на рис. 5.

Из рис. 5 следует, что электронная плотность на HOMO в основном сосредоточена на метилтиофенильном (МТФ)-остатке, тогда как электронная плотность на LUMO – на винилэтилпиридиниевом (ВЭП)-остатке, т.е. в качестве электронодонорной группы выступает тиофенильный остаток с неподеленными парами электронами на атоме серы. В этом отношении **1** и DASPI являются аналогами.

Краситель **1** является однозарядным катионом с суммарным зарядом +1, при этом в состоянии S_0 МТФ-остаток имеет заряд $q = 0.361\bar{e}$, а ВЭП-остаток – $q = 0.639\bar{e}$. В состоянии S_1 $q_{\text{МТФ}} = 0.306\bar{e}$, а $q_{\text{ВЭП}} = 0.694\bar{e}$ (здесь и далее $\bar{e}$ – заряд электрона). Сравнивая заряды на указанных остатках в **1**, видим, что внутримолекулярный перенос заряда при переходе из основного состояния S_0 в возбужденное S_1 составляет $\Delta q = 0.055\bar{e}$. При этом МТФ-остаток в TICT состоянии становится более электроотрицательным (снижается положительный заряд), тогда как ВЭП-остаток – более электроположительным. Направление переноса (от ВЭП – к МТФ-остатку) показано стрелкой на рис. 4б.

Аналогичный расчет для DASPI дает совершенно иную картину по направлению и величине переноса заряда при переходе красителя в TICT состояние. DASPI также является однозарядным

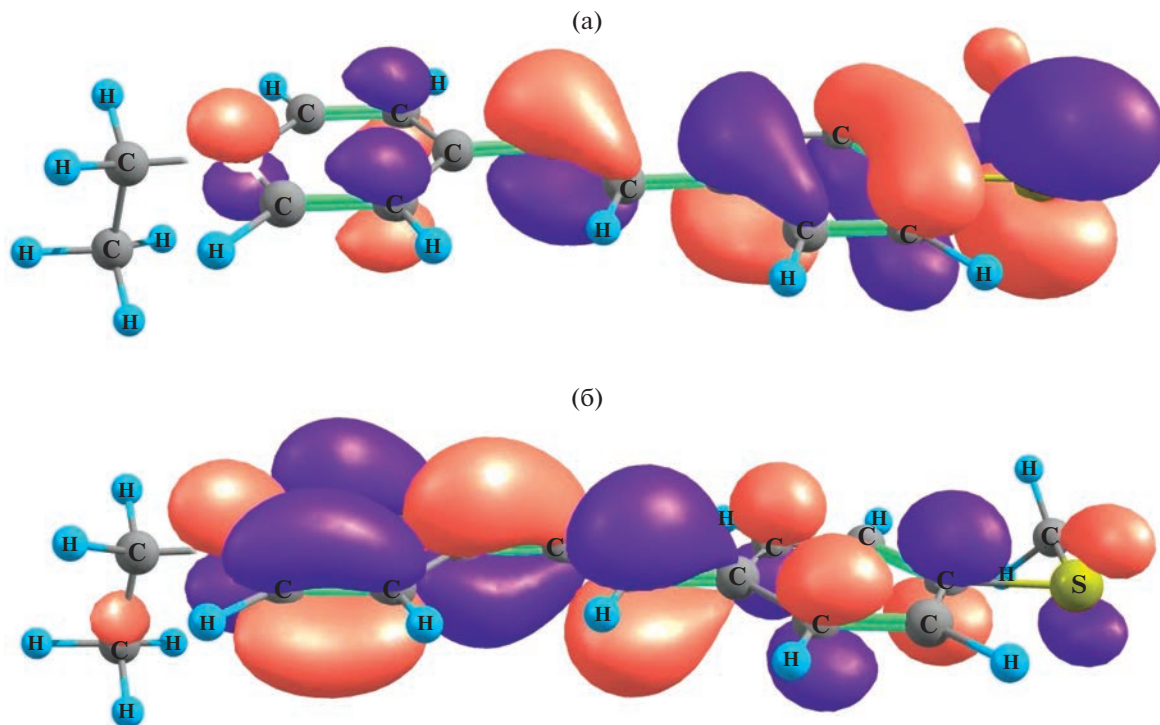


Рис. 5. Структура верхней занятой (а, НОМО) и нижней вакантной (б, LUMO) МО.

катионом и его можно разделить на два остатка, диметиланилиновый (ДМА) и винилметилпиридиниевый (ВМП). В основном состоянии первый имеет заряд $q_{\text{ДМА}} = 0.38\bar{e}$, второй – $q_{\text{ВМП}} = 0.62\bar{e}$. В ТІСТ состоянии $q_{\text{ДМА}} = 0.837\bar{e}$, а $q_{\text{ВМП}} = 0.163\bar{e}$.

Таким образом, величина переноса составляет $\Delta q = 0.457\bar{e}$, что почти на порядок больше, чем в **1**, и направление переноса ДМА → ВМП – обратное по сравнению с **1**. Предположительно это объясняется разными электронными донорно-акцепторными свойствами диметиламиногруппы по сравнению с метилтиогруппой, причем первая является более сильным донором электронов по сравнению со второй.

Мы рассчитываем, что пролить дополнительный свет на механизмы фотопроцессов с участием тиопроизводного стирилового красителя позволят данные по структуре, энергетике, и распределению заряда в комплексах **1** с кукурбитурилами, расчеты которых планируется представить в последующих публикациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование комплексов тиопроизводного стирилового красителя **1** типа “гость–хозяин” с кукурбитурилом СВ[6] состава 1 : 1 приводит к трехкратному возрастанию интенсивности флуоресценции тиопроизводного стирилового красителя **1**, тогда как присутствие СВ[7], имеющего

большой объем полости, практически не влияет на флуоресценцию. В случае СВ[8] в комплексах состава 2 : 1 наблюдается сильное тушение флуоресценции, при этом не обнаружено признаков реакции [2 + 2] фотоциклоприсоединения красителя **1**, обуславливающей тушение флуоресценции у других подобных красителей. Другими словами, эти комплексы являются нереакционноспособными димерами. Методом флуоресцентного титрования определены последовательные константы связывания комплексов состава 2 : 1 $K_1 = 2 \times 10^5$ и $K_2 = 5 \times 10^7$ л/моль.

Затухание флуоресценции во всех случаях удовлетворительно описывается суммой двух экспонент: в водном растворе свободного **1** характерное время τ_1 составляет 1.4 пс, тогда как в присутствии СВ[6] и СВ[7] $\tau_2 \sim 130$ пс. Первое время ассоциируется с формированием сольватной оболочки и практически не изменяется, а второе – незначительно увеличивается.

При фотовозбуждении **1** внутримолекулярный фотоперенос заряда составляет $\Delta q = 0.055\bar{e}$, что почти на порядок величины меньше, чем в хорошо известном красителе DASPI.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.И. Ведерникова и С.К. Сазонова за помощь в наработке красителя **1**.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Оптические (в том числе времяразрешенные флуоресцентные) измерения выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00234, синтез перхлората 1-этил-4-((E)-2-[4-(метилтио)фенил]винил}пиридиния **1** был выполнен при поддержке гранта РНФ № 22-13-00064, расчетная часть – при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания Федерального государственного исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee J.W., Samal S., Selvapalam N., Kim H.-J., Kim K. // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 621.
2. Masson E., Ling X., Joseph R., Kyeremeh-Mensah L., Lu X. // RSC Advances. 2012. V. 2. P. 1213.
3. Dsouza R.N., Pischel U., Nau W.M. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 7941.
4. Li Z., Sun S., Liu F., Pang Y., Fan J., Song F., Peng X. // Dyes and Pigments. 2012. V. 93. № 1–3. P. 1401.
5. Свирида А.Д., Иванов Д.А., Петров Н.Х., Ведерников А.В., Громов С.П., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 1. С. 23.
6. Petrov N.Kh., Ivanov D.A., Alifimov M.V. // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 11500.
7. Ведерников А.И., Кузьмина Л.Г., Сазонов С.К., Лобова Н.А., Логинов П.С., Чураков А.В., Стреленко Ю.А., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В., Громов С.П. // Изв. АН, Сер. хим. 2007. № 9. С. 1797.
8. Шандаров Ю.А., Крюков И.В., Иванов Д.А., Иванов А.А., Петров Н.Х., Алфимов М.В. // Приборы и техника эксперимента. 2018. Т. 4. С. 90.
9. Neese F. // WIREs Computational Molecular Science, 2022, n/a, e1606.
10. Becke A.D. // The Journal of Chemical Physics. 1993. V. 98. P. 5648.
11. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // Journal of Computational Chemistry. 2011. V. 32. P. 1456.
12. Иванов Д.А., Петров Н.Х., Алфимов М.В., Ведерников А.И., Громов С.П. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 4. С. 295.
13. Свирида А.Д., Иванов Д.А., Крюков И.В., Шандаров Ю.А., Петров Н.Х., Алфимов М.В., Александрова Н.А., Сазонов С.К., Ведерников А.И., Громов С.П. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 3. С. 199.
14. Иванов Д.А., Свирида А.Д., Петров Н.Х. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 3. С. 171.
15. Ушаков Е.Н., Громов С.П. // Усп. хим. 2015. Т. 84. № 8. С. 787.
16. Enoki M., Katoh R. // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. 17. P. 793.
17. Чибисов А.К., Алфимов М.В., Захарова Г.В., Авакян В.Г., Федотова Т.В., Гутров В.Н. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 2. С. 199.
18. Petrov N.K., Ivanov D.A., Kryukov I.V., Svirida A.D., Shandarov Y.A., Alifimov M.V. // J. Fluoresc. 2018. № 28. P. 883.

УДК 721.534.13:678:746.522

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ МАГНЕТИЗМ НАНОЧАСТИЦ Cu–Ni С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ КЮРИ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ С МИКРОКРИСТАЛЛАМИ РУБРЕНА

© 2023 г. Б. М. Румянцев^а, С. Б. Бибиков^{а, *}, В. Г. Леонтьев^б, В. И. Берендяев^а

^аФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

^бИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

*E-mail: sbb.12@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.09.2022 г.

После доработки 09.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Установлена связь декремента слабопольного магнитного спинового эффекта (измеряемого по люминесценции полимерных пленок композитов с микрокристаллами рубрена), обусловленного добавкой магнитных наночастиц Cu–Ni с пониженной температурой Кюри ($T_c = 40–60^\circ\text{C}$), с фотоиндуцированным магнитным моментом частицы, превышающем ее темновой момент. На основании исследований температурной зависимости декремента и сравнения ее с термической демагнетизацией темнового магнитного момента сделан вывод о возможном механизме фототермонамагничивания наночастиц.

Ключевые слова: магнитоспиновый эффект, фотолюминесценция, магнитные наночастицы, рубрен, носители зарядов, экситон

DOI: 10.31857/S0023119323020110, **EDN:** NHDBYD

ВВЕДЕНИЕ

Постоянная потребность в увеличении быстродействия записи информации на магнитных носителях стимулирует интенсивный поиск методов управления намагниченностью в наноструктурах, отличных от приложения внешних магнитных полей. Такими являются методы контроля, основанные на влиянии различных физических факторов: фотовозбуждения, потока поляризованных электронов, облучения электронами высоких энергий, образования различных дефектов в кристалле (магнетизация, индуцированная дефектами), импульсного нагрева. В работе [1] впервые показана возможность изменения магнитного момента ферромагнитных МНЧ магнетита Fe_3O_4 путем использования тока спин-поляризованных электронов. Эксперимент был выполнен на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) в условиях высокого вакуума. Авторами обнаружено изменение магнитного момента наночастиц оксида железа электрическим током между ферромагнитным острием СТМ и ферромагнитной наночастицей на неферромагнитной графитовой подложке. Определено пороговое значение туннельного тока перемагничивания. Изменение направления намагниченности МНЧ происходит

при изменении направления тока в СТМ. В работе [2] факт изменения знака магнитного момента устанавливался по изменению проводимости при слабых токах согласно теории гигантского магнетосопротивления.

В работах [3–5] рассмотрены механизмы изменения образования ферромагнитного состояния в изначально немагнитных структурах под воздействием внешних факторов, таких, как образование некоторых типов дефектов, в частности, типа напряженных вакансий, и облучение электронами поверхности кристаллитов.

Кроме воздействия различного рода дефектов и облучения высокоэнергетическими частицами на магнитное упорядочение кристаллов, возможно также прямое действие света на магнитную подсистему. Так, в работе [6] показано, что циркулярно поляризованный свет действует подобно магнитному полю и может намагнитить тела, создав преимущественную ориентацию спинов электронов путем передачи угловых моментов поглощаемых фотонов. При этом спецификой магнетиков является то, что свет может влиять также косвенным образом — через вызванные им изменения обменного взаимодействия или анизотропии. При этом следует отметить, что легче

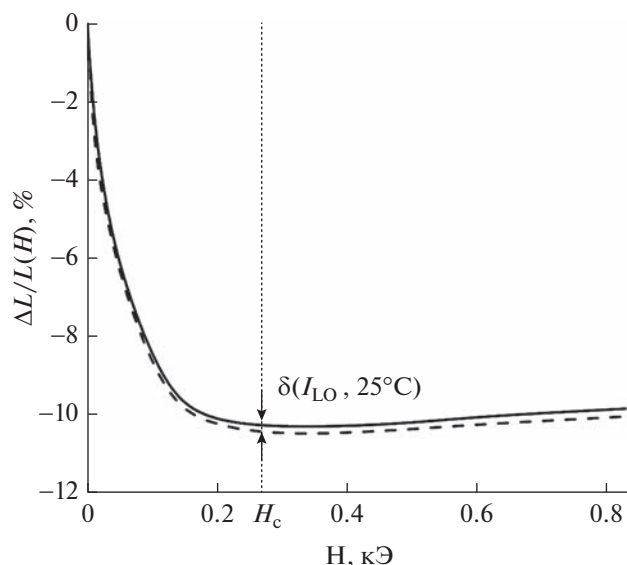


Рис. 1. Зависимость относительного изменения интенсивности люминесценции $\Delta L/L(H)$ от напряженности магнитного поля H для пленок композитов ПАЭИ с МК рубрена (2) и пленок ПАЭИ + МК рубрена + МНЧ (8 мас. %) (1). Возбуждение 400–550 нм (с тепловым фильтром) при минимальной интенсивности $I = I_{LO} = 0.1 I_{HI}$, регистрация при $\lambda > 600$ нм. Форвакуум, $T = 25^\circ\text{C}$.

реализовать другой механизм фотомagnetизма, в котором влияние света обусловлено фотоэлектронами, захваченными на локальные уровни дефектов, которые меняют обмен и анизотропию в окрестности дефекта [6].

Действие когерентного лазерного облучения высокой интенсивности на магнитные свойства массивных магнетиков связано с возбуждением в его кристалле различных коллективных состояний (экситонов, магнонов, ферронов), влияющих на обменное взаимодействие и магнитное упорядочение [7]. Интенсивное лазерное возбуждение, кроме квазичастиц, способствующих образованию магнитной фазы, производит дополнительный нагрев, снижающий эффективность фотонамагничивания. Для борьбы с нагревом принимаются специальные меры, например, модуляция потока излучения [8]. Однако недавно был разработан новый способ использования эффекта нагревания для записи на магнитные носители [9]. Обнаружено и исследовано влияние лазерного облучения ($\lambda = 266$ нм) на суперпарамагнитные свойства наночастиц гематита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, стабилизированных в матрице дендримера [10]. Влияние объясняется фотогенерацией электронов в зоне проводимости магнитного полупроводника.

В настоящей работе обнаружено и исследовано фотонамагничивание магнитных наночастиц Cu–Ni с пониженной температурой Кюри ($T_C = 40\text{--}60^\circ\text{C}$), стабилизированных в полимерных плен-

ках полиалканэфиримида с микрокристаллами рубрена, обусловленное взаимодействием МНЧ и его магнитного момента с парамагнитными состояниями (частицами) фотовозбужденных микрокристаллов (МК) рубрена при комнатной температуре и слабом нагреве (до $T < T_C$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе для измерения собственного и фотоиндуцированного магнитного поля, создаваемого МНЧ, применяется оригинальный метод, основанный на исследовании обнаруженного ранее авторами слабополюного (масштаба сверхтонкого взаимодействия (СТВ), напряженность магнитного поля H от 1 до 100 Э) магнитного спинового эффекта (МСЭ) по выходу люминесценции L и фотопроводимости микрокристаллов (МК) рубрена в пленках полимерных композитов ПАЭИ. Метод позволяет определить величину усредненной амплитуды магнитного поля H_0 , в объеме композита и воздействующего на микрокристаллы рубрена.

Ранее нами в работе [11] было обнаружено снижение МСЭ при добавке МНЧ Cu–Ni с пониженной температурой Кюри (6–8 мас. %) (декремент МСЭ) при комнатной температуре. Путем рассмотрения различных возможных причин снижения МСЭ (двухтриплетный распад синглетных экситонов, замедленная флуоресценция МК) показано, что декремент МСЭ связан с появлением фотоиндуцированного магнитного момента и связанного с ним поля H_0 , создаваемого МНЧ, близкого по масштабу с действующим полем МСЭ СТВ диапазона ($H \approx 1\text{--}100$ Э). Показано также, что, используя функцию зависимости величины МСЭ от напряженности магнитного поля $F(H) = \Delta L/L(H)$, можно путем сравнения соответствующих зависимостей для контрольного образца без МНЧ — $F_0(H)$ и образца, содержащего МНЧ — $F_1(H)$, можно определить усредненную амплитуду поля МНЧ H_0 , которая обеспечивает наблюдаемую величину декремента $\delta = F_1(H_C) - F_0(H_C)$, где $H_C \gg H_0$ — величина поля, для которой δ не зависит от H , рис. 1, кривая 3. Таким образом в [11] получено:

$$\delta = \frac{L(H_C)}{L(H_0)} F_0(H_0) = \frac{L(0) - \Delta L(H_C)}{L(0) - \Delta L(H_0)} F_0(H_0), \quad (1)$$

где $L(0)$ — выход люминесценции в нулевом поле, $\Delta L(H_C)$ и $\Delta L(H_0)$ — изменения выхода люминесценции в полях H_C и H_0 соответственно. Так как эти величины много меньше значения $L(0)$, множитель $[L(H_C)/L(H_0)] \approx 1$. Поэтому, измеряя экспериментальную величину декремента $\delta(H_C)$ и зависимость $F_0(H)$ для контрольного образца, можно оценить поле H_0 из уравнения $F_0(H) = \delta$. В работе

принимается, что получаемая таким образом величина H_0 является средним эффективным полем МНЧ, действующим на ближайший МК рубрена, испытывающий его влияние. Несмотря на хаотичную направленность векторов магнитного поля наночастиц, вклады в МСЭ от различных наночастиц суммируются, так как его величина квадратична по полю H , что определяется квантово-механической природой эффекта.

Экспериментальная установка для измерения выхода люминесценции и фотопроводимости пленок композитов в магнитном поле напряженностью до 1 кЭ при различных температурах в атмосфере различных газов и вакууме подробно описана в [11]. Люминесценцию возбуждали в полосе поглощения рубрена (400–550 нм), регистрировали в полосе 600–830 нм (830 нм — длинноволновая граница чувствительности ФЭУ). Пленки композитов получены путем полива совместных растворов полимера (ПАЭИ) и компонентов (рубрен, МНЧ) в хлорированных растворителях на стеклянные подложки 2×2 см с нанесенными электродами с последующей сушкой в темноте в обычных условиях. Смесь растворителей подобрана с целью улучшения микрокристаллизации рубрена и получения МК с размерами в диапазоне 0.1–10 мкм. Взвесь МНЧ в ПАЭИ с нужным содержанием подвергалась ультразвуковой обработке для гомогенизации.

Использовали рубрен марки “ЧДА” (фирма Aldrich) с температурой плавления 607 К, хорошо возгоняющийся в вакууме.

Синтез и характеристики полиалканэфиримида (ПАЭИ) описаны в [14].

Наночастицы сплава Cu–Ni получены в ИМЕТ РАН по методике, описанной в [12], в которой имеются и характеристики (размеры, магнитные свойства) полученных частиц. ТЕМ изображение наночастиц Cu–Ni сплава (28% атомных) приведено на рис. 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что величина декремента МСЭ δ существенно (в несколько раз) возрастает как с ростом интенсивности возбуждения I в полосе поглощения рубрена (400–550 нм) до величины $I > I_{LO} \sim 10^{15}$ квант/см² · сек^{–1}, так и при слабом нагреве (до $T < T_C$) (рис. 1–3). Из рис. 1–3 по формуле (1) можно определить, что для $I < I_{LO} \sim 10^{14}$ величина декремента $\delta = 0.2\%$ (что соответствует $H_0 = 1.0$ Э), при I_{HI} величина $\delta = 2\%$ ($H_0 = 10$ –12 Э), а для $I = I_{HI}$ со слабым подогревом (до 45°C за счет ИК света источника) $\delta = 5\%$ ($H_0 = 25$ Э). Поскольку из (1) величина δ определяется величиной собственного поля МНЧ, которая зависит от магнитного момента m и расстояния r до МК, зависимость

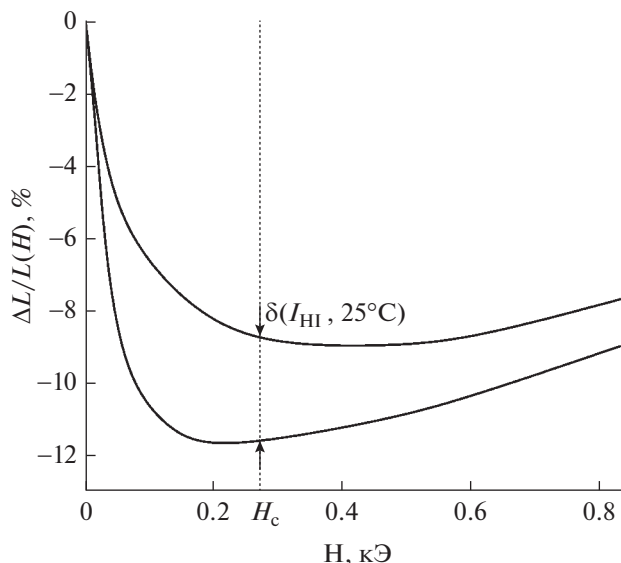


Рис. 2. Зависимость относительного изменения интенсивности люминесценции $\Delta L/L(H)$ от напряженности магнитного поля H для пленок композитов ПАЭИ с МК рубрена (2) и пленок ПАЭИ + МК рубрена + МНЧ (8 мас. %) (1). Возбуждение 400–550 нм (с тепловым фильтром) при максимальной интенсивности $I \approx 10^{15}$ квант/см² · с, регистрация при $\lambda > 600$ нм. Форвакуум, $T = 25^\circ\text{C}$.

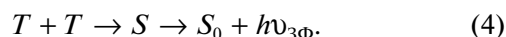
$\delta(I_{\text{возб}})$ свидетельствует о зависимости магнитного момента $m_\Phi(I)$ (фотомагничивание). Таким образом, общий магнитный момент МНЧ m имеет две составляющих: темновую m_0 и фотоиндуцированную $m_\Phi(I)$:

$$m = m_0 + m_\Phi(I). \quad (2)$$

Если исходить из соответствующих величин декремента

$$\delta = \delta_0 + \delta_\Phi(I) \quad (3)$$

можно сделать важный вывод, что $\delta_\Phi(I_{HI}) > \delta_0$ (рис. 1 и 2) и соответственно $m_\Phi(I) > m_0$ (фотоиндуцированный магнетизм). Еще более растут величины δ (до 5%) и H_0 (до 25 Э), если возбуждение содержит дополнительно ИК свет 840–1000 нм от лампы накаливания при максимальной интенсивности актиничного света 400–550 нм (рис. 3). Обнаружено, что это объясняется небольшим нагревом образца до $T < T_C$ (45°C). Эффективность влияния на величину декремента сочетания интенсивного возбуждения с небольшим нагревом позволяет сделать альтернативное предположение о роли замедленной флуоресценции (ЗФ) МК рубрена, возникающей в результате триплет-триплетной излучательной аннигиляции [13]:



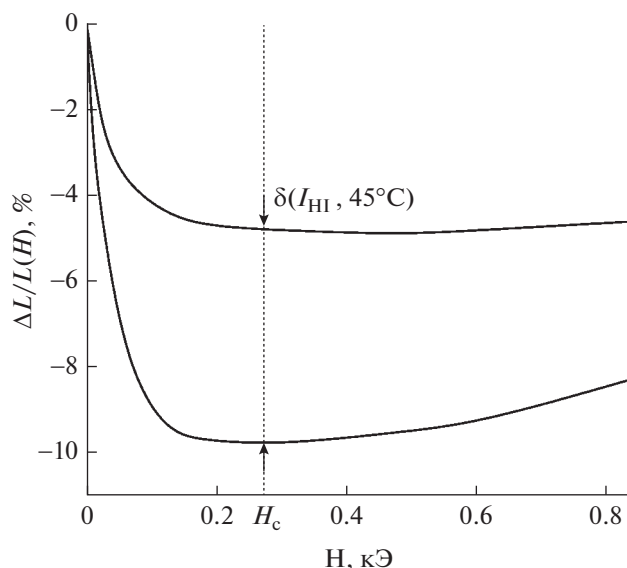


Рис. 3. Зависимость относительного изменения интенсивности люминесценции $\Delta L/L(H)$ от напряженности магнитного поля H для пленок композитов ПАЭИ с МК рубрена (2) и пленок ПАЭИ + МК рубрена + МНЧ (8 мас. %) (1). Возбуждение 400–550 нм + ИК свет 840–1000 нм (лампа накаливания КГМ-100-12 со светофильтрами СЗС-20 и СЗС-21) при максимальной интенсивности актиничного света $I \approx 3.5 \times 10^{15}$ квант/см²·с, регистрация при $\lambda = 600$ –800 нм. Форвакуум, $T = 45^\circ\text{C}$.

Спектральный состав 3Ф подобен таковому для обычной люминесценции, но знак слабopольного МСЭ для нее положительный. Для проверки этой возможности исследована зависимость выхода люминесценции $L(I) \sim I^n$. Обнаружено, что величина $n = 1.0 \pm 0.05$ независимо от наличия в образце МНЧ, что свидетельствует об отсутствии значительного нелинейного вклада 3Ф, так как в экситонных МК (где диффузионная длина экситона $l_D > d$, где d – характерный размер кристалла) триплеты в основном гибнут в результате диффузии к поверхности кристалла, а не в объеме в результате аннигиляции (4).

В работе подробно исследована температурная зависимость декремента $\delta(T)$ в районе температур от комнатной до $T > T_C$. Для этого получены температурные зависимости $F(T) = \Delta L/L(H = H_C)$ отдельно для контрольного образца $F_0(T)$ и для образца с МНЧ $F_1(T)$, а затем получена зависимость $\delta(T) = F_1(T) - F_0(T)$ (рис. 4). Как видно из рис. 4, температурная зависимость $\delta(T)$ (при I_{HI} актиничного света) состоит из двух участков:

- при нагреве от комнатной температуры до 50°C наблюдается существенный рост величины δ от 2 до 5% ;
- для температур от 50 до 60°C наблюдается драматическое падение δ , которое не прекраща-

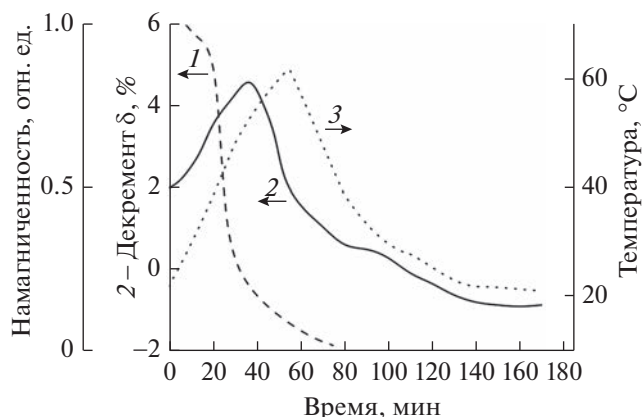


Рис. 4. 1 – Зависимость относительной намагниченности для наночастиц сплава Cu–Ni от температуры, измеренная статическим методом из работы [12]; 2 – зависимость декремента СМЭ по выходу люминесценции для пленок композитов ПАЭИ + МК рубрена + МНЧ Cu–Ni (8 мас. %) от времени нагрева (нагрев включен в момент $t = 0$, выключен в момент $t = 50$ мин) и остывания; 3 – зависимость температуры образца от времени нагрева и остывания.

ется даже при выключении нагрева при температуре 60°C и дальнейшем снижении температуры до 40°C . При этой температуре падение δ замедляется на уровне 0.5%. Наблюдение падения δ в районе $T \approx T_C$ свидетельствует согласно (1) о таком же падении и фотоиндуцированной величины H_0 для МНЧ. На рис. 4 (кривая 1) показана температурная зависимость темновой намагниченности МНЧ Cu–Ni – $m_0(T)$, взятая из работы [12], для которой наблюдается драматическое падение $m_0(T)$ вблизи $T_C = 50^\circ\text{C}$ (термическое размагничивание). Сравнение температурных зависимостей $m_0(T)$ и $\delta(T)$ (т.е. фотоиндуцированного магнитного момента $m_F(T)$) показывает, что рост $\delta(T)$ на участке 1) продолжается только до тех пор, пока сохраня-

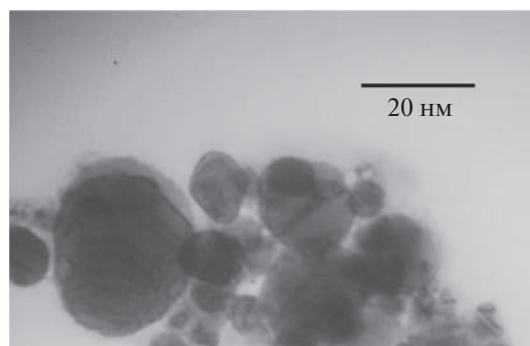


Рис. 5. ТЕМ-изображение наночастиц сплава Cu–Ni (28 ат. % Cu). Наночастицы приготовлены путем совместного осаждения солей из раствора с последующим восстановлением водородом и термической обработкой так, как это сделано в [12].

ется некоторая часть первоначальной намагниченности (от 0.2 до 0.4), а драматическое падение $\delta(T)$ (т.е. $m_\Phi(T)$) наступает только при почти полном размагничивании темнового момента (менее 0.2) в районе 50–60°C и продолжается после выключения нагрева при 60°C. Таким образом, данные рис. 4 позволяют сделать предположение о связи температурного фотонамагничивания МНЧ на участке (1) температурной зависимости $\delta(T)$ с наличием темнового момента МНЧ m_0 , а падение $\delta(T)$ на участке (2) о связи с температурным размагничиванием темнового момента. Таким образом, весьма вероятно, что фотонамагничивание происходит при взаимодействии возбужденных состояний МК не просто с МНЧ, а с ее магнитным моментом. Такими возбужденными состояниями могут быть парамагнитные частицы (состояния) образующиеся при фотовозбуждении и нагреве МК и МНЧ:

- фотогенерированные носители (электроны со спином 1/2);
- триплетные экситоны (со спином 1);
- парамагнитные молекулы кислорода $^3\text{O}_2$, образующиеся в термо- и фотопроцессах с участием трансаннулярной перекиси рубрена MO_2 ;
- состояния, возникающие в самой МНЧ в результате прямого поглощения возбуждения (или люминесценции МК).

Участие фотогенерированных носителей в процессе взаимодействия с МНЧ подтверждается результатами работ [15, 16], в которых исследована фотопроводимость полимерных пленок композитов ПАЭИ с рубреном и МНЧ [15] и фотоэлектрическая чувствительность пленок фотопроводящих полиимидов [16]. В этих работах наблюдали захват фотогенерированных носителей глубокими центрами захвата с энергией электронного сродства $E_A > 1$ эВ, связанными с МНЧ. Захват приводил к образованию и накоплению долгоживущих состояний МНЧ, в результате чего наблюдалось сильное возрастание декремента МСЭ на фотототке (вплоть до его полного исчезновения), а при нагреве в районе температуры Кюри – термостимулированные токи, обусловленные термически высвобождаемыми захваченными носителями [15] или к снижению фотоэлектрической чувствительности пленок полиимидов в присутствии МНЧ [16]. Единственным отличием нашего случая состоит в отсутствии электрического поля, создающего направленный транспорт фотоэлектронов. Однако в нашем случае направленное движение электронов хотя и непрямолинейное может быть обусловлено и сильно неоднородным магнитным полем магнитного диполя МНЧ, способствующим эффективному их захвату и тем самым росту его величины. Этот вывод косвенно подтверждается и температурной зависимостью роста декремента $\delta(T)$ на рис. 4 с энергией активации около

0.34 эВ, которая примерно соответствует энергии термополевой диссоциации ион-радикальной пары, являющейся в соответствии с теорией Онзагера предшественницей свободных носителей, с пространственным разделением 4.4 нм, что подтверждается данными по фотопроводимости.

Захват фотоэлектронов обусловлен наличием у МНЧ электронного сродства, из-за чего наблюдается темновой и фотоперенос электрона с МК на МНЧ [15], приводящий к росту магнитного момента МНЧ и величины H_0 . Доказательством взаимодействия момента МНЧ и момента захваченных электронов служит существенное падение $\delta(T)$ в условиях полной температурной демагнетизации темнового момента МНЧ (рис. 4). Оценки показывают, что захват электронов на МНЧ может объяснить наблюдаемые величины H_0 .

Гораздо менее вероятно участие в процессе фотонамагничивания триплетных экситонов МК и молекул кислорода. Участие триплетных экситонов противоречит наблюдению довольно существенного температурного роста декремента $\delta(T)$ (рис. 4 в районе 27–50°C) с энергией активации 0.34 эВ, в то время температурный рост числа триплетов происходит с $\Delta E = 0.09$ эВ. Молекулы кислорода $^3\text{O}_2$ могут появиться в результате термического разложения молекул перекиси рубрена (т.е. в процессе регенерации рубрена) [17]. Однако этот процесс происходит только при температурах выше 60°C. Прямое поглощение возбуждающего света частицами МНЧ также не может дать существенного вклада в процесс фотонамагничивания из-за того, что основное поглощение МНЧ Cu–Ni наблюдается в коротковолновой области (размерный эффект), а в сине-зеленой (и тем более в области люминесценции рубрена 550–650 нм) поглощение частиц очень слабое.

ВЫВОДЫ

1. В работе показана связь декремента слабополюсного МСЭ δ в пленках полимерных композитов ПАЭИ с МК рубрена с добавкой МНЧ Cu–Ni с пониженной температурой Кюри (40–60°C) с напряженностью магнитного поля МНЧ H_0 , обусловленного возникновением фотоиндуцированного магнитного момента $m_\Phi(I)$, который при высокой интенсивности возбуждения ($I_{\text{НЧ}} \geq 10^{15}$ квант/см² · сек) и слабом нагреве (до $T < T_C$) намного превышает величину его темнового момента m_0 : $m_\Phi(I) \gg m_0$.

2. Исследование температурной зависимости величины декремента $\delta(T)$ и ее сравнение с температурной зависимостью темнового момента $m_0(T)$ из работы [12] позволило сделать вывод о том, что фототермическое намагничивание МНЧ связано с “темновым” магнитным моментом. От-

сюда механизм фотонамагничивания состоит во взаимодействии генерированных в МК частиц с магнитным моментом МНЧ. Сравнение с данными по фотопроводимости показало, что такими парамагнитными частицами из всех возможных могут быть фотогенерированные электроны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кожушнер М.А., Гатин А.К., Гришин М.В., Шуб Б.Р., Ким В.П., Хомутов Г.Б., Трахтенберг Л.И. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. № 2. С. 259.
2. Baibich M.N., Broto J.M., Ferrel A. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2472.
3. Esquinazi P., Hergert W., Spemann D. et al. // IEEE Transaction on Magnetics. 2013. V. 49. № 8. P. 4668.
4. Han S.W., Park Y., Hwang Y.H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. P. 252403.
5. Han S.W., Park Y., Hwang Y.H. et al. // Scientific Reports. 2016. V. 6.
6. DOI: 10.1038/srep38730.
7. Коваленко В.Ф., Нагаев Э.Л. // Успехи Физических наук. 1986. Т. 148. № 4. С. 561.
8. Holzhrichter J., Macfarlane R., Schawlow A. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 26. P. 652.
9. Афанасьев М.М., Компан М.Е., Меркулов И.А. // ЖЭТФ. 1976. Т. 71. С. 2068.
10. Osteer T., Barker J., Evans R.F.L. et al. // Nature Communications. 2012. V. 3. № 666. <https://doi.org/10.1038/ncomms1666>
11. Domracheva N.E., Vorobeva V.E., Gruzdev M.S. et al. // J. Nanoparticle Research. 2015. V. 17. № 83. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2890-z>
12. Румянцев Б.М., Берендяев В.И., Пибалк А.В. и др. // Химия Высоких Энергий. 2017. Т. 51. № 5. С. 343.
13. Kuznetsov O.A., Sorokina O.N., Leontiev V.G. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. V. 311. P. 204.
14. Румянцев Б.М., Лесин В.И., Франкевич Е.Л. // Оптика и Спектроскопия. 1975. Т. 38. № 1. С. 89.
15. Тарасов В.В., Шушин А.А., Франкевич Е.Л. // Химическая Физика. 1995. Т. 14. № 5.
16. Rumyantsev B.M., Berendyaev V.I., Pebalk A.V. et al. // Rus. Journ. of Physical Chemistry, A. 2019. V. 93. № 9. P. 1835.
17. Rumyantsev B.M., Bibikov S.B., Berendyaev V.I. et al. in "The Chemistry and Physics of Engineering Materials Modern Analytical Methodologies", Ed. by A.A. Berlin, R. Joswick and N.I. Vatin (Apple Academic, USA, 2015). V.1. Chapt. 21.
18. Frankevich E.L., Rumyantsev B.M., Lesin V.I. // J. Luminescence. 1975. V. 11. P. 91.

УДК 544.774.4:535.341

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЭКСТИНКЦИИ НАНОЧАСТИЦ InP, ZnS И InP/ZnS ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОНИЦАЕМОСТЕЙ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ОБЪЕМНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

© 2023 г. С. А. Товстун^{а, в, *}

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

^вФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

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

Поступила в редакцию 29.10.2022 г.

После доработки 06.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Рассчитаны коэффициенты экстинкции сферических наночастиц InP, ZnS и InP(ядро)/ZnS(оболочка) из комплексных диэлектрических проницаемостей соответствующих массивных полупроводников. Результаты справедливы в коротковолновой области спектра поглощения, где несущественен квантово-размерный эффект. Для мнимой части поляризуемости наночастиц типа ядро/оболочка получена формула, удобная для вычислений в действительных числах.

Ключевые слова: наночастицы, коэффициент экстинкции, сечение поглощения, комплексная диэлектрическая проницаемость, фосфид индия

DOI: 10.31857/S0023119323020158, **EDN:** NHRIUB

ВВЕДЕНИЕ

Разрешенные уровни энергии электронов в массивном полупроводнике образуют квазинепрерывные интервалы: валентную зону и зону проводимости. Количество этих уровней огромно — порядка числа атомов. При переходе к наноразмерным частицам полупроводника падает количество атомов и соответственно количество разрешенных уровней энергии. Другими словами, с уменьшением размера частицы полупроводника происходит прореживание энергетического спектра электронов, возникающее из-за пространственного ограничения их волновых функций. Такое прореживание приводит к изменению набора возможных переходов между уровнями и соответственно к изменению спектра поглощения. Наиболее ярко это изменение проявляется в длинноволновой области: с уменьшением размера частицы происходит сдвиг края спектра поглощения в область больших энергий, а на самом этом краю возникает выраженный пик, обычно называемый экситонным. Это обусловлено тем, что вблизи краев запрещенной зоны плотность электронных уровней невелика, из-за чего их прореживание при умень-

шении размера частицы ведет к тому, что остается лишь небольшое их количество. Коротковолновая же область спектра поглощения формируется за счет переходов электронов между теми областями валентной зоны и зоны проводимости, где плотность уровней большая. Поэтому прореживание уровней при уменьшении размера частиц не приводит к качественным изменениям спектра поглощения, а лишь масштабирует его пропорционально количеству разрешенных переходов. Этот факт имеет важное практическое значение: оптическую плотность раствора наночастиц в коротковолновой области можно использовать для оценки их концентрации без учета квантово-размерного эффекта. Необходимый для этого коэффициент экстинкции частиц можно вычислять на основе комплексной диэлектрической проницаемости массивного полупроводника, которая обычно бывает известна с хорошей точностью. Такой подход ранее применялся к обычным коллоидным квантовым точкам (ZnS [1], CdS [1], CdSe [2, 3], PbS [4, 5], PbSe [5–7], CdTe [5, 8]), а также к коллоидным квантовым точкам типа ядро/оболочка (PbSe/CdSe [5, 7], PbS/CdS [9], InP/ZnSe [10]).

В данной статье изложены основы обсуждаемого подхода к вычислению коэффициента экстинкции сферических наночастиц, продемонстрировано его применение для InP, ZnS и InP/ZnS, а также предложена формула для мнимой части поляризуемости частиц типа ядро/оболочка, удобная для вычислений в действительных числах.

*Поглощение в среде
с комплексной проницаемостью*

Из уравнений Максвелла следует, что напряженность электрического поля в однородной изотропной линейной среде удовлетворяет волновому уравнению $\Delta \mathbf{E} = \mu\mu_0\epsilon\epsilon_0\partial^2\mathbf{E}/\partial t^2$, где Δ — оператор Лапласа по пространственным переменным, μ_0 — магнитная постоянная, ϵ_0 — электрическая постоянная, μ — относительная магнитная восприимчивость (для оптических частот близкая к единице), ϵ — относительная проницаемость среды, t — время. Решение этого уравнения в виде волны, распространяющейся вдоль оси x и имеющей при $x = 0$ вектор амплитуды $\mathbf{E}_0$, можно записать так:

$$\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_0 \exp(ik_x x - i\omega t), \quad (1)$$

где k_x — проекция волнового вектора на ось x , ω — круговая частота, i — мнимая единица. Подстановка (1) в волновое уравнение дает:

$$k_x^2 = \mu\epsilon(\omega/c_0)^2, \quad (2)$$

где $c_0 = (\mu_0\epsilon_0)^{-1/2}$ — скорость света в вакууме.

Будем рассматривать поглощение световой волны в среде с комплексным показателем преломления N и комплексной диэлектрической проницаемостью $\epsilon = N^2$. Пусть $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ и $N = n + ik$, где ϵ' , ϵ'' , n и k — действительные числа, связанные соотношениями $\epsilon' = n^2 - k^2$ и $\epsilon'' = 2nk$. Если поглощение в среде невелико, то есть если величина ϵ'' мала, то квадратный корень из ϵ' примерно равен n , то есть действительной части показателя преломления.

Интенсивность $I(x)$ световой волны в точке x пропорциональна квадрату модуля амплитуды напряженности электрического поля в этой точке. Отсюда из (1) получаем

$$I(x) \propto \exp(-2x \operatorname{Im} k_x). \quad (3)$$

Будем считать, что затухание волны происходит на гораздо большем масштабе расстояний, чем длина волны, то есть, что $|\operatorname{Im} k_x| \ll |\operatorname{Re} k_x|$. Тогда из (2) с учетом того, что круговая частота ω связана с длиной волны в вакууме, $\lambda = 2\pi c_0/\omega$, после простых вычислений получаем, что $\operatorname{Re} k_x = 2\pi n/\lambda$ и $\operatorname{Im} k_x = \pi\epsilon''/(\lambda n)$. Подставляя последнее равенство в (3), находим, что

$$I(x) \propto e^{-ax}, \quad (4)$$

где величина a есть так называемый натуральный показатель поглощения:

$$a = \frac{2\pi\epsilon''}{\lambda n}. \quad (5)$$

*Диэлектрическая проницаемость раствора
наночастиц с известной поляризуемостью*

Из уравнения (5) видно, что мнимая часть относительной проницаемости среды определяют ее поглощательную способность. Перейдем к вычислению относительной проницаемости среды, представляющий собой раствор наночастиц в некотором растворителе. При этом вычисления будем проводить для стационарных полей в действительных числах. Полученные результаты будут полностью применимы при рассмотрении монохроматических волн электромагнитного поля (см. §51 в [11]).

Вектор электрической индукции $\mathbf{D}$ определяется равенством

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (6)$$

где $\mathbf{E}$ — вектор напряженности электрического поля, $\mathbf{P}$ — объемная плотность вектора электрического дипольного момента. Связь вектора электрической индукции с напряженностью электрического поля в линейных изотропных диэлектриках дается уравнением:

$$\mathbf{D} = \epsilon\epsilon_0 \mathbf{E}. \quad (7)$$

При помещении в однородную изотропную среду с напряженностью электрического поля $\mathbf{E}$ некоторого тела с нулевым зарядом и электрическим дипольным моментом, но отличающейся диэлектрической проницаемостью, происходит изменение электрического поля вокруг области помещения этого тела. На достаточном удалении от тела это изменение электрического поля выглядит как поле точечного диполя с некоторым дипольным моментом $\mathbf{d}$. При не слишком сильных полях связь между $\mathbf{E}$ и $\mathbf{d}$ является линейной и имеет вид

$$\mathbf{d} = \alpha \mathbf{E}, \quad (8)$$

где α — поляризуемость тела, которая в случае сферически симметричного тела является скаляром.

Рассмотрим в однородной изотропной среде с относительной диэлектрической проницаемостью ϵ_e некоторую макроскопическую область объемом V_0 . Пусть в среде имеется однородное электрическое поле с напряженностью E . В соответствии с формулами (6) и (7) дипольный момент этой области равен $(\epsilon_e - 1)\epsilon_0 E V_0$. Поместим в эту область M сферически симметричных наночастиц с поляризуемостями α , выбрасывая замещаемый ими исходный диэлектрик. В пределе малой объемной

доли частиц в соответствии с формулой (8) они увеличат дипольный момент рассматриваемой области на величину αME , в результате чего он станет равным $(\epsilon_e - 1)\epsilon_0 EV_0 + \alpha ME$. В соответствии с формулами (6) и (7) отсюда следует, что относительная проницаемость полученного композита из исходного диэлектрика с внедренными в него частицами равна

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_e + \alpha \epsilon_0^{-1} c, \quad (9)$$

где $c = M/V_0$ — концентрация частиц в композите (в штуках на единицу объема). Этот результат также можно получить из формул Клаузиуса—Моссотти или Лорентца—Лоренца в пределе $c \rightarrow 0$.

Показатель поглощения, сечение поглощения и коэффициент экстинкции

Если среда без частиц не поглощает, то есть если $\text{Im } \epsilon_e = 0$ и

$$\epsilon_e = n^2, \quad (10)$$

то в соответствии с формулой (9) $\text{Im } \epsilon_{\text{eff}} = c \text{Im } \alpha / \epsilon_0$. Подставляя этот результат в уравнение (5), получаем, что

$$a = \frac{2\pi c \text{Im } \alpha}{\lambda n \epsilon_0}. \quad (11)$$

Соотношение, аналогичное соотношению (4), можно записать через сечение поглощения: $I(x) \propto e^{-\alpha x}$. Сопоставляя эти соотношения, видим, что

$$\alpha = 3V \epsilon_0 \epsilon_e \frac{(\epsilon_{\text{shell}} - \epsilon_e)(\epsilon_{\text{core}} + 2\epsilon_{\text{shell}}) + \left(\frac{r_{\text{core}}}{r_{\text{total}}}\right)^3 (2\epsilon_{\text{shell}} + \epsilon_e)(\epsilon_{\text{core}} - \epsilon_{\text{shell}})}{(\epsilon_{\text{shell}} + 2\epsilon_e)(\epsilon_{\text{core}} + 2\epsilon_{\text{shell}}) + 2\left(\frac{r_{\text{core}}}{r_{\text{total}}}\right)^3 (\epsilon_{\text{shell}} - \epsilon_e)(\epsilon_{\text{core}} - \epsilon_{\text{shell}})}, \quad (15)$$

где ϵ_e , ϵ_{shell} , ϵ_{core} — относительные проницаемости среды, оболочки и ядра соответственно, r_{total} — полный радиус частицы, r_{core} — радиус ядра частицы, V — объем всей частицы (см. уравнение 4.33 в [12], уравнение 4 в [13] или §6.34 в [14]).

Коэффициент экстинкции однородной сферической наночастицы

Положив в формуле (14) $\epsilon_i = \epsilon'_{\text{core}} + i\epsilon''_{\text{core}}$, где ϵ'_{core} и ϵ''_{core} — действительные числа, получим:

$$\text{Im } \alpha = 9V \epsilon_0 \epsilon_e^2 \frac{\epsilon''_{\text{core}}}{\left(\epsilon'_{\text{core}} + 2\epsilon_e\right)^2 + \left(\epsilon''_{\text{core}}\right)^2}. \quad (16)$$

$$\sigma = a/c. \quad (12)$$

Из сечения поглощения σ можно вычислить коэффициент экстинкции на длине волны λ :

$$\epsilon_\lambda = \sigma N_A / \ln 10, \quad (13)$$

где N_A — число Авогадро.

Поляризуемость сферических наночастиц

Для вычисления комплексной проницаемости раствора наночастиц по формуле (9) необходимо знать комплексную восприимчивость частиц. Поскольку наночастицы имеют размер много меньший длины волны в среде, то формулы для их поляризуемости можно вычислять для стационарных полей, а затем использовать их как комплексные (см. §10.1 в [12]). Нас интересует два практически важных частных случая: однородные сферические частицы и сферические частицы типа ядро/оболочка. В случае однородной сферической частицы имеем

$$\alpha = 3V \epsilon_0 \epsilon_e \frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{\epsilon_i + 2\epsilon_e}, \quad (14)$$

где V — объем частицы, а ϵ_i и ϵ_e — относительные проницаемости частицы и среды соответственно (см. уравнение 3.10 в [12]). Поляризуемость сферической частицы типа ядро/оболочка равна

Для однородной сферической наночастицы диаметром d из уравнений (10)–(13), (16) и $V = \pi d^3/6$ находим, что

$$\epsilon_\lambda = \frac{3\pi^2 d^3 n^3 N_A}{\lambda \ln 10} \frac{\epsilon''_{\text{core}}}{\left(\epsilon'_{\text{core}} + 2n^2\right)^2 + \left(\epsilon''_{\text{core}}\right)^2}.$$

Из этого уравнения видно, что для заданной длины волны λ и растворителя отношение ϵ_λ/d^3 является константой. Значения этих констант для некоторых полупроводников можно найти в работе [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перейдем к вычислению коэффициентов экстинкции однородных наночастиц InP, ZnS и наночастиц типа ядро/оболочка InP/ZnS. Для расчета

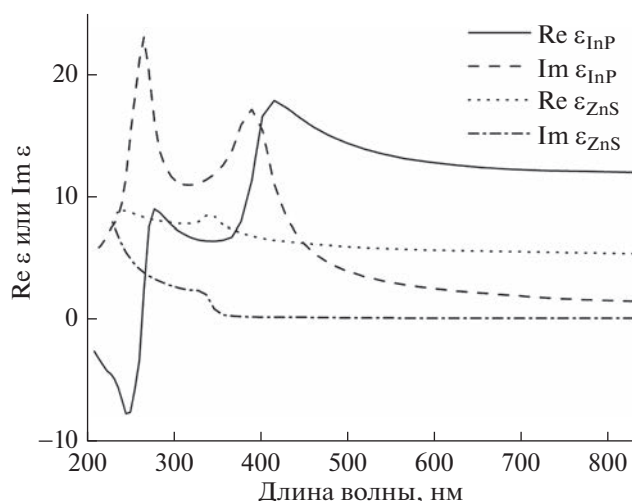


Рис. 1. Действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости фосфида индия [15] и сульфида цинка [16].

коэффициента экстинкции наночастиц необходимо подставить мнимую часть поляризуемости частиц в формулы (11)–(13). Для однородных сферических наночастиц мнимая часть поляризуемости дается формулой (16). Для частиц типа ядро/оболочка, положив в формуле (15) $\epsilon_{\text{shell}} = \epsilon'_{\text{shell}} + i\epsilon''_{\text{shell}}$ и $\epsilon_{\text{core}} = \epsilon'_{\text{core}} + i\epsilon''_{\text{core}}$, можно получить, что

$$\text{Im } \alpha = 9V\epsilon_0\epsilon_e^2 \frac{9Bp\epsilon''_{\text{core}} + Aq\epsilon''_{\text{shell}} + 2Cpq\epsilon''_{\text{shell}}}{9BEp + ADq - 4CFpq}, \quad (17)$$

где

$$A = (\epsilon'_{\text{core}} + 2\epsilon'_{\text{shell}})^2 + (\epsilon''_{\text{core}} + 2\epsilon''_{\text{shell}})^2,$$

$$B = (\epsilon'_{\text{shell}})^2 + (\epsilon''_{\text{shell}})^2,$$

$$C = (\epsilon''_{\text{shell}} - \epsilon''_{\text{core}})^2 + (\epsilon'_{\text{shell}} - \epsilon'_{\text{core}})^2,$$

$$D = (\epsilon'_{\text{shell}} + 2\epsilon_e)^2 + (\epsilon''_{\text{shell}})^2,$$

$$E = (\epsilon'_{\text{core}} + 2\epsilon_e)^2 + (\epsilon''_{\text{core}})^2,$$

$$F = (\epsilon'_{\text{shell}} - \epsilon_e)^2 + (\epsilon''_{\text{shell}})^2,$$

$$p = r_{\text{core}}^3 / r_{\text{total}}^3,$$

$$q = 1 - p.$$

Необходимые для расчетов комплексные диэлектрические проницаемости фосфида индия и сульфида цинка (рис. 1) возьмем из работ [15, 16]. В

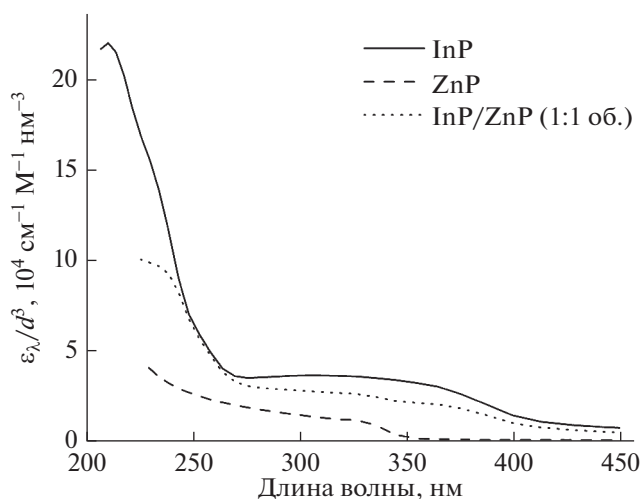


Рис. 2. Расчетное отношение коэффициента экстинкции сферических наночастиц в хлороформе к кубу их диаметра как функция длины волны для InP, ZnS и InP/ZnS. Для наночастиц InP/ZnS объем ядра InP равен объему оболочки ZnS, а под диаметром d понимается внешний диаметр оболочки.

качестве растворителя выберем хлороформ при 20°C, взяв показатель преломления из работы [17]. Поскольку коэффициент экстинкции наночастицы заданного состава (ϵ_λ) пропорционален кубу ее диаметра (d^3), то будем вычислять не сам коэффициент экстинкции, а величину ϵ_λ/d^3 . Результаты расчетов показаны на рис. 2. Видно, что коэффициент экстинкции для наночастиц типа ядро/оболочка является промежуточным между коэффициентами экстинкции наночастиц из одного полупроводника, а форма спектра несет информацию о соотношении между объемами ядра и оболочки.

Полученные теоретические значения отношения ϵ_λ/d^3 интересно сопоставить с экспериментальными данными. Из литературы [18] для наночастиц InP в гексане можно оценить, что при 350 нм эта величина равна $3.8 \times 10^4 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1} \text{ нм}^{-3}$. Расчет же в этом случае дает $2.9 \times 10^4 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1} \text{ нм}^{-3}$ (при расчете использовались данные по показателю преломления гексана при 22°C из работы [19]). Такое расхождение вполне ожидаемо, поскольку обе величины могут быть неточными в силу ряда причин. Экспериментальное значение может быть неточным, как минимум, из-за того, что наночастицы фосфида индия склонны к окислению [20] и поэтому их состав может отличаться от предполагаемого. Расчетное значение может быть неточным из-за того, что комплексная диэлектрическая проницаемость полагалась скаляром, в то время как в действительности она является тензором. Кроме того, расхождение может возникать из-за

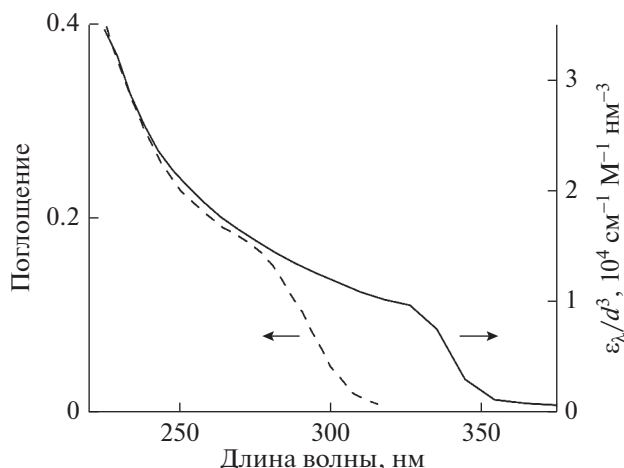


Рис. 3. Сравнение расчетного спектра поглощения наночастиц ZnS в воде (сплошная кривая) с экспериментальным спектром водного раствора наночастиц ZnS диаметром 2–3 нм (штриховая кривая) [24].

игнорирования наличия на поверхности наночастицы лигандной оболочки, которая эффективно имеет коэффициент преломления, немного отличающийся от коэффициента преломления растворителя.

Относительно проведенных вычислений необходимо сделать два замечания. Во-первых, расчетный коэффициент экстинкции немного зависит от показателя преломления среды n . Например, для InP при 350 нм с изменением n от 1.34 до 1.74 величина ϵ_λ/d^3 возрастает в 1.8 раза. Значение 1.34 примерно соответствует показателю преломления воды [21], а значение 1.74 — показателю преломления диодометана [22, 23]. Показатели преломления большинства распространенных растворителей лежат между этими значениями. Расчеты показывают, что для InP в интервале от 1.34 до 1.74 с относительной погрешностью не выше 0.7% справедлива линейная аппроксимация $\epsilon_\lambda/d^3 = (5.19n - 4.35) \times 10^4 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1} \text{ нм}^{-3}$. Во-вторых, подчеркнем, что рассматриваемый метод расчета коэффициента экстинкции справедлив только для коротковолновой части спектра, где можно пренебречь квантоворазмерным эффектом. В качестве примера на рис. 3 приведено сравнение расчетного спектра поглощения наночастиц ZnS в воде с экспериментальным спектром поглощения водного раствора этих наночастиц диаметром 2–3 нм [24]: видно существенное расхождение в области края поглощения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе известных комплексных проницаемостей массивных полупроводников проведены

расчеты коэффициентов экстинкции наночастиц InP, ZnS и InP/ZnS в коротковолновой области спектра, где можно пренебречь квантово-размерным эффектом. Для фосфида индия расхождение с литературными экспериментальными данными составило ~30%. Для наночастиц InP/ZnS расчет показал зависимость формы спектра поглощения от соотношения между объемами ядра InP и оболочки ZnS, что может быть использовано для экспериментального определения толщины оболочки. Для мнимой части поляризуемости частиц типа ядро/оболочка получена формула (17), удобная для непосредственных вычислений в действительных числах.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rossetti R., Hull R., Gibson J.M., Brus L.E. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 552.
2. Leatherdale C.A., Woo W.-K., Mikulec F.V., Bawendi M.G. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 7619.
3. Čapek R.K., Moreels I., Lambert K., De Muynck D., Zhao Q., Van Tomme A., Vanhaecke F., Hens Z. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 6371.
4. Moreels I., Lambert K., Smeets D., De Muynck D., Nollet T., Martins J.C., Vanhaecke F., Vantomme A., Delerue C., Allan G., Hens Z. // ACS Nano. 2009. V. 3. P. 3023.
5. Hens Z., Moreels I. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 10406.
6. Moreels I., Lambert K., De Muynck D., Vanhaecke F., Poelman D., Martins J.C., Allan G., Hens Z. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 6101.
7. De Geyter B., Hens Z. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. 161908.
8. Kamal J.S., Omari A., Van Hoecke K., Zhao Q., Vantomme A., Vanhaecke F., Čapek R.K., Hens Z. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 5049.
9. Justo Yo., Geiregat P., Hoecke K.V., Vanhaecke F., De Mello Donega C., Hens Z. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 20171.
10. Chandrasekaran V., Tessier M.D., Dupont D., Geiregat P., Hens Z., Brainis E. // Nano Lett. 2017. V. 17. P. 6104.
11. Böttcher C.J.B., Bordewijk P. Theory of electric polarization. Vol. II. Dielectrics in the time-dependent fields. 3rd impression. Elsevier, 1996.
12. Sihvola A. Electromagnetic mixing formulas and applications. London: The Institution of Engineering and Technology, 1999.
13. Neeves A.E., Birnboim M.H. // J. Opt. Soc. Am. B. 1989. V. 6. P. 787.
14. van de Hulst H.C. Light scattering by small particles. New York: Dover Publications, Inc., 1981.
15. Aspnes D.E., Studna A.A. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 985.

16. *Ozaki S., Adachi S.* Optical Constants of Cubic ZnS // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. P. 5008.
17. *Samoc A.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 6167.
18. *Talapin D.V., Gaponik N., Borchert H., Rogach A.L., Haase M., Weller H.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 12659.
19. *Kozma I.Z., Krok P., Riedle E.* // J. Opt. Soc. Am. B. 2005. V. 22. P. 1479.
20. *Tessier M.D., Baquero E.A., Dupont D., Grigel V., Bladt E., Bals S., Coppel Y., Hens Z., Nayral C., Delpech F.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 6877.
21. *Hale G.M., Querry M.R.* // Appl. Optics. 1973. V. 12. P. 555.
22. *West C.D.* // Am. Mineral. 1936. V. 21. P. 245.
23. *Kerstein R.Th.* // Opt. Commun. 1975. V. 13. P. 327.
24. *Henglein A., Gutiérrez M.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 852.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ

УДК 544.77.051

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ ГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФТОРАЛКИЛАЛКОКСИСИЛАНОВ

© 2023 г. **В. А. Бендерский^а**, И. П. Ким^{а, *}, Н. Н. Дремова^а

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

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

Поступила в редакцию 14.09.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 08.11.2022 г.

Для получения гидрофобных покрытий показана целесообразность применения фторалкилалкоксисиланов (ФАС) с более длинной фторалкильной цепью, чем ФАС-19, чтобы мольное отношение F/Si превышало 5–6. Предложено направленно изменять не только длину цепи олигомеров, но и структуру растворов от разбавленных коллоидных растворов до структурированных гелей, регулируя при этом отношение F/Si. При поликонденсации исследованных ФАС на гидроксильрованной поверхности образуется прочный силиконовый каркас, химически связанный с поверхностью и перпендикулярно ориентированными к ней фторалкильными цепями.

Ключевые слова: фторалкилалкоксисиланы, гидролиз, поликонденсация, мольное отношение F/Si, гидрофобность

DOI: 10.31857/S0023119323020055, **EDN:** NGQLTX

ВВЕДЕНИЕ

Идеальное гидрофобное покрытие [1, 2] включает поверхностную сеть силикатных связей с длинными фторалкильными (ФА) заместителями. Сеть обеспечивает прочную связь покрытия с гидроксильрованной защищаемой поверхностью, а плотная упаковка ФА-цепей образует поверхностный слой атомов фтора, непроницаемый для молекул воды и их агрегатов. Однако многочисленные попытки создать эту структуру поликонденсацией алкоксисиланов с длиной CF_2 -цепи от 6 до 10 (от ФАС-15 до ФАС-19, цифра – число атомов фтора), не привели к образованию достаточно однородных гидрофобных покрытий из-за резкой зависимости констант скорости поликонденсации от длины ФА-цепи. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что требуемое отношение числа атомов фтора к числу атомов кремния F/Si должно превышать 5–6. В работах [3, 4] рассматривались наноструктуры гидрофобных фторалкилфункционализированных октамеров с различной длиной фторалкильной цепи до $(C_8F_{16})_8$, где было показано, что контактный угол увеличивается с ростом длины фторированной цепи от 116° до 154° . Фторалкилсиланы полезны для создания прочных водоотталкивающих и олеофобных покрытий: триоксисиланы с концевыми фторалкильными группами при гидролизе могут

взаимодействовать с функциональными группами (2–3 мономерных звена ТФЭ) на поверхности, создавая прочную химическую связь фторалкилсиланов с поверхностью [5].

Поликонденсация – один из основных методов получения кремнийорганических полимеров и пористых материалов на основе силикагеля [6, 7] – является цепным процессом, в котором добавление инициатора переводит исходные мономеры в реактивное состояние. Постоянный интерес к этим объектам обусловлен не только широкой областью их применений, но и их уникальными свойствами – разнообразием структурных переходов наноразмерных агрегатов типа клубок–глобула в процессе поликонденсации [8].

Исследования [9, 10] были проведены для понимания образования супергидрофобности различных субстратов. Установлено, что супергидрофобность зависит не только от химических свойств поверхности, но также топологии поверхности. Было установлено, что супергидрофобная поверхность обуславливается или шероховатостью поверхности, или понижением поверхностной свободной энергии, или оба случая. Например, была приготовлена супергидрофобная поверхность путем создания наноструктурированной поверхности на субстрате путем обработки фторсодержащими полимерами или силанами. При проведении про-

цесса поликонденсации гидролизированных ФАС-13 на гидроксированной алюминиевой поверхности [11] происходит самоорганизация продуктов поликонденсации ФАС и прививка полисилоксана в результате вертикальной полимеризации на поверхности, приводящие к улучшения гидрофобных свойств алюминиевых пластин.

В настоящей работе предложено для получения гидрофобных покрытий использовать коллоидные растворы олигомеров фторалкилалкоксисиланов (ФАС) с двухмодовым распределением ФА-цепей, предварительно полученными радикально-цепной полимеризацией тетрафторэтилена (ТФЭ) с $n = 5-6$ и $n = 10-30$ (n – длина цепи ТФЭ) вместо указанных индивидуальных ФАС ($n \leq 5$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение коллоидных растворов фторалкилалкоксисиланов, использованных для поликонденсации, описано в предыдущих работах [12, 13]: ФА-диметилдиметоксисилан (ФА-диМОС), ФА-триметоксисилан (ФА-триМОС), ФА-метилтриметоксисилан (ФА-метилтриМОС), ФА-тетраметоксисилан (ФА-тетраМОС). Разделение на золь-олигомеры с длиной фторалкильной цепи $n \leq 5$) и гель-фракции ($n > 5$) коллоидных растворов фторалкилалкоксисиланов и частичная замена исходного растворителя в коллоидных растворах ФАС на инертный, не участвующий в последующей поликонденсации, описано в [13]. Для сравнения с ФА олигомерами с бимодальным молекулярно-массовым распределением и максимальной длиной фторалкильной цепи $n > 10$ исследовали поликонденсацию ФАС-17 (1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецилтриэтоксисилан) 97% фирмы Aldrich в смеси с тетраметоксисиланом $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (тетраМОС) фирмы Acros Organics чистотой 99%.

Поликонденсацию оксисиланов проводили на пластинах АМг3 (сплав алюминия с магнием 96/3.8%), предварительно гидроксированных щавелевой кислотой (поверхность пластины полностью гидрофильна). Нанесение покрытия проводили в несколько этапов. Для гидролиза ФАС перемешивали с водой в соотношении мольном ФАС : вода = 1 : 3 с добавлением этанола. Гидролизированный раствор наливали на гидроксированную пластину АМг3, залитую водным раствором $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Пластины с покрытием сушили при комнатной температуре и при 100°C 30 мин. Электронно-микроскопические исследования (СЭМ) и энергодисперсионный анализ (ЭДА) осуществляли на комплексе приборов, состоящем из сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA X-sight. Электронно-микроскопические изображения получали при низких уско-

ряющих напряжениях электронного пучка (~4 кВ). При таких ускоряющих напряжениях вклад в регистрируемый сигнал от подложки минимален либо отсутствует вовсе. ЭДА проводили при ускоряющем напряжении ~12 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для образования прочных адгезионных связей и плотной ламинарной упаковки ФА-цепей в объеме покрытия необходимо, чтобы ФА-олигомеры обладали концевыми группами, способными к дальнейшей поликонденсации. Наиболее перспективны олигомерные фторалкилалкоксисиланы, при поликонденсации которых гидрофобные ФА-цепи в форме жестких стержней присоединяются к каркасу связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, обеспечивающему также прочную связь с гидроксильными группами защищаемой поверхности. Перед проведением поликонденсации на поверхности покрытия проводили гидролиз ФАС. Гидролиз приводит к замене оксигрупп гидроксилами. Продукт гидролиза при последующей поликонденсации образует связи $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ между олигомерами и создает из этих связей силиконовый каркас, структура которого зависит от числа оксигрупп x в алкоксисилане [14]. При $x = 1$ образуются димеры, при $x = 2$ – линейные цепи и циклические структуры, а при $x = 3$ – разветвленные цепи (фрактальные структуры). Эти свойства надежно установлены как для алкоксисиланов, так и для ФАС, в которых число мономерных фрагментов C_2F_4 $n \leq 4$. При $x = 2$ поликонденсация создает линейную цепь, закрепленную на поверхности химической связью с поверхностной гидроксильной группой, являясь продуктом вертикальной полимеризации. При $x = 3$ связанный с поверхностью атом Si^* (вершина каркаса) образует две связи $-\text{OSi}-\text{OSi}^*-\text{OSi}$ с соседними атомами Si (ребрами каркаса), имеющими, помимо связи с FA_n , две силиконовые связи. Сохранение фторалкильной цепи при гидролизе обеспечивает возможность образования силиконового каркаса с встроенными в него фторалкильными цепями, способными придавать ему дополнительную прочность. Поскольку фторалкильные цепи уменьшают скорость гидролиза и поликонденсации [15], соконденсация исходного метоксисилана и ФАС приводит к образованию пространственно неоднородных покрытий, в которых плотность фторалкильных групп увеличивается с расстоянием от защищаемой поверхности [16].

При радикальной полимеризации ТФЭ в растворах алкоксисиланов продуктом полимеризации являются фторалкильные (ФА) олигомеры с общей формулой $\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{R}$, где R – радикал, образующийся при отщеплении атома водорода от молекулы растворителя. При $n \geq 4$ гомогенный раствор олигомеров превращается в коллоидный, в котором коллоидные частицы микронного раз-

Таблица 1. ЭДА поликонденсатов ФАС на поверхности АМг3

Образец	Атомн. % F	Атомн. % Si	F/Si
ФА-диМОС гель	4.49	0.72	6.2
ФА-триМОС			
золь-фракция	2.35	9.99	0.24
гель-фракция	51.99	4.84	10.7
ФА-метилтриМОС			
золь-фракция	2.16	1.04	2
гель-фракция	11.59	3.56	3.2
гель отмыт в CCl ₄	62.56	1.64	38.1
ФА-тетраМОС	54.89	2.1	26.13
(ФАС17 + тетраМОС = 1/3 мольн)	28.25	6.08	4.64

мера состоят из ажурного надмолекулярного каркаса, построенного из ФА олигомеров в форме жестких стержней длиной в 6–20 мономерных звеньев (область изменения n) и заполненного молекулами растворителя. Плотность надмолекулярного каркаса, характеризуемая числом молекул растворителя в расчете на одно звено ТФЭ, уменьшается с ростом длины олигомеров. Наибольшая плотность каркаса достигается при образовании геля и приблизительно в 10 раз меньше, чем плотность массивного фторопласта. В табл. 1 приведены данные ЭДА по элементному соотношению F/Si для исследованных поликонденсатов. На примере ФА-триМОС и ФА-метилтриМОС видно, что в гель-фракции это соотношение больше, чем на порядок, чем в золь-фракции. Для поликонденсата из FAS17 соотношение F/Si составляет ~4.6, так как длина фторалкильной цепи $n = 4$.

Поскольку продуктом полимеризации является коллоидный раствор, в котором коллоидные частицы состоят из олигомеров ФАС и исходного растворителя, в последующей конденсации способны участвовать как олигомеры ФАС, так и молекулы алкоксисиланов. При совместной конденсации метоксисиланов и ФАС образуется полисилоксан, в котором только малая часть атомов Si соединена с фторалкильными цепями. Такой состав не соответствует представлению об идеальном гидрофобном покрытии, внешняя поверхность которого должна плотно заполняться атомами фтора. Чтобы увеличить степень заполнения, необходимо перед проведением конденсации уменьшить относительную долю метоксисилана по сравнению с ФАС, т.е. заменить исходный растворитель таким, который не участвует в последующей поликонденсации. Частичная замена растворителя, изменяющая молярное отношение исходного метоксисилана и олигомеров ФАС, позволяет направленно подбирать концен-

трацию фторалкильных цепей, химически связанных с силиконовым каркасом. Замена растворителя в коллоидных растворах ФАС позволяет получать покрытия с регулируемой ориентацией и плотностью фторалкильных групп. В табл. 1 приведены данные ЭДА для поликонденсатов исследованных ФАС. На примерах ФА-триМОС и ФА-метилтриМОС видно, что соотношение F/Si в гель-фракции выше, чем в золь-фракции. При частичной замене исходного растворителя инертным, не участвующим в поликонденсации, например, CCl₄, значение F/Si значительно увеличивается по сравнению с не отмытой гель-фракцией. Это видно и на рис. 1, где представлены спектры ЭДА покрытий на поверхности АМг3 из (а) ФА-метилтриМОС гель-фракции (F/Si = 3.2) и (б) ФА-метилтриМОС, отмытого в CCl₄ (F/Si = 38.1). Замена растворителя в коллоидных растворах ФАС позволяет получать покрытия с регулируемой ориентацией и плотностью фторалкильных групп. Конденсация ФАС с более длинными фторалкильными цепями открывает возможность получить “щеточные” олигомеры, химически связанные с защищаемой поверхностью и обладающие плотной упаковкой фторалкильных групп на внешней стороне покрытия.

Одно из возможных применений описанных коллоидных растворов — создание ультрагидрофобных покрытий. Ультрагидрофобность возникает, когда высокая гидрофобность самого материала сочетается с высокой шероховатостью [17, 18]. Перфторированные олигомеры удовлетворяют первому условию: контактные углы для гладкой поверхности с сидящими каплями воды составляют 110°–120°, как и для фторопласта, и соответствуют критическим поверхностным натяжениям, меньшим 20 дин/см, наименьшим среди известных в настоящее время полимерных покрытий. Поэтому задача получения эффективных ультрагидрофобных покрытий на их основе состоит в том,

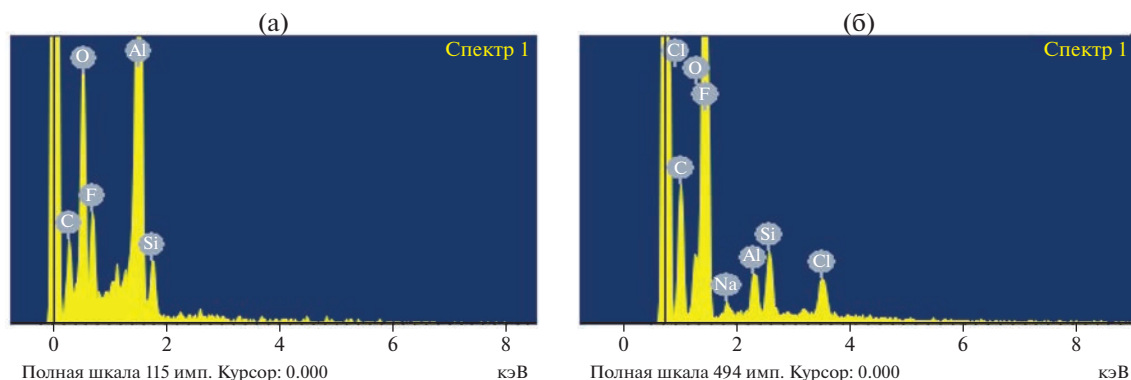


Рис. 1. Спектры ЭДА покрытий из поликонденсата на поверхности АМг3: (а) ФА-метилтриМОС гель-фракции ($F/Si = 3.2$) и (б) ФА-метилтриМОС, отмытого в CCl_4 ($F/Si = 38.1$).

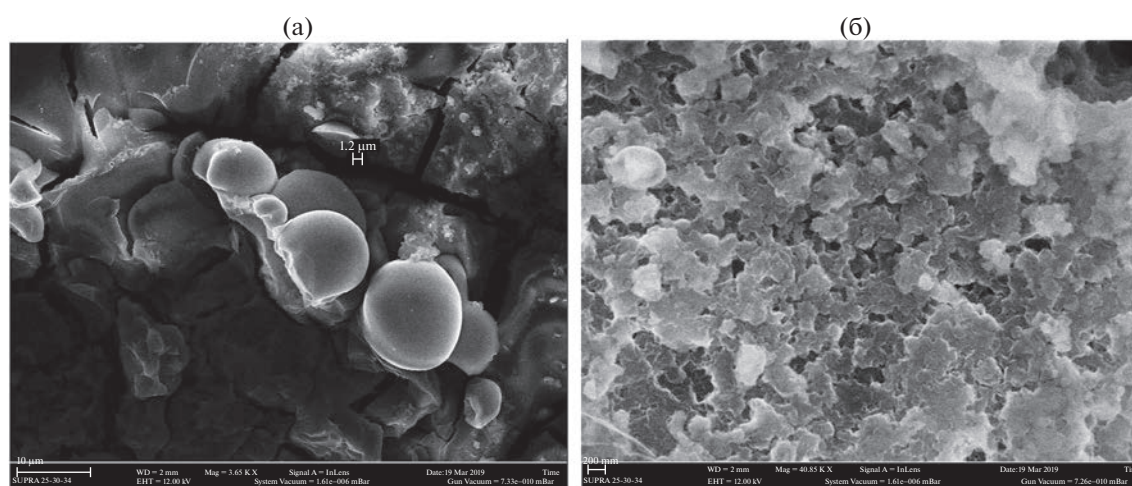


Рис. 2. СЭМ продукта поликонденсации гель-фракции ФА-метилтри-МОС на поверхности АМг3 (а) в масштабе 10 мкм, (б) 200 нм.

чтобы получить покрытия с возможно более высокой шероховатостью, т.е. создать ажурный надмолекулярный каркас, присущий коллоидным частицам. На рис. 2 представлена СЭМ продукта поликонденсации гель-фракции ФА-метилтри-МОС на поверхности АМг3 в масштабе 10 мкм (а) и 200 нм (б), где видна структура слабо контактирующих коллоидных частиц. По результатам измерений СЭМ, конденсат состоит из нескольких плотно упакованных слоев коллоидных частиц диаметром 1–3 мкм (рис. 2а). Пористость самих частиц проявляется в масштабе 100 нм (рис. 2б), где видны элементы внутренней структуры. Нанесение покрытий из перечисленных фторалкилалкоксисиланов в результате поликонденсации улучшает гидрофобные свойства АМг3. На рис. 3 показано, что покрытие из поликонденсатов гель-фракции ФА-метилтри-МОС и ФА-тетра-МОС на пластине АМг3 увеличивает угол смачивания до 140.1 ± 0.1 и 148.9 ± 0.1 .

Теоретический расчет структуры и энергии модельной молекулы $[F(C_2F_4)_7]_8Si_8O_{12}$ [12] показал, что длинные фторалкильные цепи образуют упорядоченные 2D кластеры при достаточной поверхностной плотности, определяемой силиконовым скелетом, что указывает на целесообразность применения фторалкилалкоксисиланов с более длинной цепью, чем ФАС-19, для создания гидрофобных покрытий. Гидролиз и поликонденсация фторалкилалкоксисилановых олигомеров на гидроксильной поверхности приводит к образованию силиконового каркаса $-Si-O-Si-$, химически связанного с поверхностью и перпендикулярно ориентированными к ней фторалкильными цепями. Плотная упаковка длинных фторалкильных цепей создает покрытие с поверхностной энергией $\sim 12-18$ эрг/см² и наноразмерным рельефом, обусловленным распределением длин цепи олигомеров. Низкая поверхностная энергия в сочетании химическими связями фрагментов и ше-

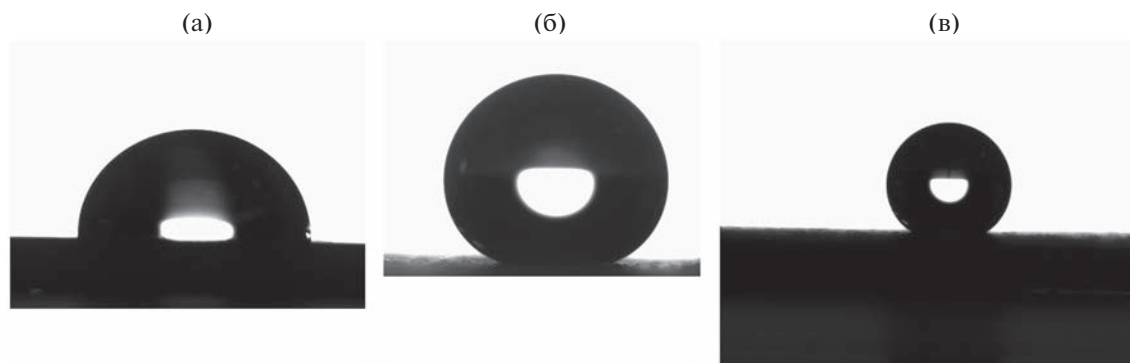


Рис. 3. Фотография капли воды на поверхности (а) АМгЗ исходный до гидратирования. Угол смачивания 93.8 ± 0.1 , (б) поликонденсата гель-фракции ФА-метитри-МОС, нанесенного на пластину АМгЗ. Угол смачивания 140.1 ± 0.1 , (в) поликонденсата гель-фракции ФА-тетра-МОС, нанесенного на пластину АМгЗ. Угол смачивания 148.9 ± 0.1 .

роховатостью обеспечивает возможность создания прочных гидрофобных покрытий для больших площадей.

ВЫВОДЫ

1. Показана целесообразность применения фторалкилалкоксилсиланов с более длинной фторалкильной цепью, чем в ФАС-19, чтобы отношение F/Si превышало 5–6.

2. Для получения эффективных ультрагидрофобных покрытий необходимо направленно изменять не только длину цепи олигомеров, но и структуру растворов от разбавленных коллоидных растворов до структурированных гелей, регулируя при этом отношение F/Si.

3. В поликонденсатах исследованных ФАС на поверхности АМгЗ отношение F/Si достигает 26–38.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lichao Gao and Thomas J. McCarthy // *Langmuir*. 2007. V. 23. № 18. P. 9125–9127.
2. Lichao Gao and Thomas J. McCarthy // *J. AM. CHEM. SOC.* 2006. V. 128. P. 9052–9053.
3. Scott T. Iacono, Ashwani Vij, Wade Grabow, Dennis W. Smith, Jr. and Joseph M. Mabry // *Chem. Commun.* 2007. P. 4992–4994.
4. Joseph M. Mabry, Ashwani Vij, Scott T. Iacono, Brent D. Viers // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 4137–4140.
5. Herzog A.H.-J., Brown G.O. Патент WO2009073595A1 Du Pont 11/06/2009 – Fluoroalkyl silanes.
6. Issa A.A., Luyt A.S. // *Polymers*. 2019. V. 11. № 537.3.
7. Brinker C.J., Scherer G.W. // *Sol-Gel Science*. 1990. Academic Press. Boston.
8. Guo J., Liang H., Wang Z.-G. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. № 244904.
9. Hongxia Wang, Jian Fang, Tong Cheng, Jie Ding, Liangti Qu, Liming Dai, Xungai Wang Tong Lin // *Chem. Commun.* 2008. P. 877–879.
10. Hongxia Wang, Jie Ding, Yuhua Xue, Xungai Wang, Tong Lin // *J. Mater. Res.* V. 25. № 7. Jul. 2010.
11. Jin-long Song, Wen-ji Xu, Xin Liu, Yao Lu, Jing Sun // *Appl Phys A* (2012) 108:559–568.
12. Ким И.П., Мартыненко В.М., Черняк А.В., Шестаков А.Ф., Бендерский В.А. // *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. № 2. С. 87–94.
13. Ким И.П., Мартыненко В.М., Черняк А.В., Бендерский В.А. // *Химия высоких энергий*. 2017. Т. 51. № 4. С. 300–306.
14. Fadeev A.Y., Eroshenko V.A. // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 127. P. 275.
15. Wang H., Fang J., Cheng T., Ding J., Qu L., Dai L., Wang X., Ling T. // *Chem. Commun.* 2008. P. 877.
16. Clark E.S. // *Polymer*. 1999. V. 40. P. 4659.
17. Quere D. // *Reports Progress. Phys.* 2005. V. 68. P. 2495.
18. Ким И.П., Костин А.Ю., Дремова Н.Н., Бендерский В.А. // *Химия высоких энергий*. 2017. Т. 51. № 5 С. 414–420.

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ВЛИЯНИЕ БОЛЬШИХ ДОЗ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ВСХОЖЕСТЬ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕМЯН ОВСА

© 2023 г. С. Р. Аллаяров^а, *, У. Ю. Аллаярова^а, Е. Н. Климанова^а, С. В. Демидов^а,
Т. Е. Сашенкова^а, С. В. Блохина^а, Д. В. Мищенко^{а, б}

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

^бНаучно-образовательный центр в г. Черноголовка

Московского государственного областного университета, Мытищи, 141014 Россия

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

Поступила в редакцию 26.05.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Исследовано влияние дозы γ -облучения от 100 до 3000 кГр на токсические свойства и всхожесть семян овса. Отмечена тенденция снижения всхожести семян овса в лабораторных условиях в интервале доз предпосевного облучения 10–700 Гр на 15–25%. После облучения дозой свыше 1 кГр семена теряют способность всходить. На кривых, отражающих зависимость длины стеблей овса от дозы предпосевного облучения семян, наблюдаются две области с характерной точкой разделения при дозах 70 Гр, меньше которых заметно повышается степень влияния дозы облучения на высоту всходов и способность их роста. Токсичность радиолизованных зерен овса зависит от дозы γ -облучения зерен и режима дополнительной подкормки подопытных мышей. Установлено, что доза γ -облучения до 100 кГр не сказывается на токсичности кормового зерна овса, а дозы облучения 400 кГр и больше делают непригодными облученные зерна для кормления мышей без дополнительной подкормки комбикормами. Чем больше доза γ -облучения зерна овса, тем раньше массово гибнут подопытные мыши – при дозах облучения 580, 1000, 1700 и 3170 кГр, соответственно, на 14–15, 9, 8 и 6 сутки кормления. Причиной токсического проявления облученных зерен овса и гибель мышей, получавших облученное зерно, видимо, может стать появление в облученных высокими дозами зерен овса токсических веществ вследствие протекания физико-химических реакций, возникающих во время и после облучения; снижение пищевой ценности продуктов, связанное с разрушением витаминов и других компонентов пищи. Интоксикация после употребления облученных дозой 400–3170 кГр зерен овса клинически проявляется угнетением, вялостью животных, признаками обезвоживания и диареи на фоне сильного снижения массы тела экспериментальных животных. Радиолизованные зерна овса целесообразно использовать в технических целях, особенно, если они обработаны большими дозами облучения.

Ключевые слова: семена овса, гамма-облучение, всхожесть и токсичность облученных семян

DOI: 10.31857/S002311932302002X, **EDN:** NGKZOM

ВВЕДЕНИЕ

С практической точки зрения, имеются три общие группы задач, которые решаются при помощи обработки пищевых и сельскохозяйственных продуктов ионизирующим излучением [1]. Низкие дозы облучения (от 3 до 1000 Гр) используются для стимуляции семян сельскохозяйственных культур, задержки созревания и прорастания, дезинсекции, дезактивации паразитов. Средние дозы облучения (от 1 до 10 кГр) – для снижения количества гнилостных бактерий и болезнетворных микроорганизмов, стерилизации и улучшения технологических свойств пищи, сокращения времени сушки и кулинарной обработки. Высокие дозы облучения (свыше 10 кГр) применяют для

снижения численности микроорганизмов до уровня стерильности, производства микробиологически безопасной пищевой продукции с использованием тепловой инактивации и радиационной стерилизации после замораживания. В результате, наряду со стерилизацией медицинских изделий и модификации полимеров, основными сферами применения радиационной обработки стали дезинсекция и повышение урожайности сельскохозяйственных культур, радиационная и радиационная стерилизация пищевых продуктов [2–4]. К настоящему моменту изучены преимущества обработанных ионизирующим излучением продуктов питания, и рассмотрены особенности технологий их радиационной обработки [5–7], а также исследовано влияние дозы

облучения на потребительскую ценность сельскохозяйственной продукции [7–11]. К сожалению, дозы облучения, при которых были проведены эти исследования, в основном, ограничиваются диапазоном доз, необходимых для осуществления вышеуказанных процедур радиационной стерилизации. По этой причине в литературе практически отсутствует информация о влиянии относительно больших доз радиации (>500 кГр) на токсичность и потребительские свойства пищевых и сельскохозяйственных продуктов. В связи с этим одним из предметов настоящего исследования было изучение влияния дозы облучения от 100 до 3000 кГр на биологическую безопасность употребления в пищу зерен овса.

В определенном диапазоне дозы облучения, радиация обладает стимулирующим действием, в результате которого, наряду с увеличением урожайности, в растениях активизируется накопление органических веществ и усиливается минеральное питание в зависимости от вида растения. В настоящем сообщении также изучено влияние дозы γ -облучения семян овса на его всхожесть в лабораторной станции.

Таким образом, целью настоящей работы являлось разностороннее изучение влияния больших доз γ -облучения на токсические свойства и всхожесть семян овса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали зерна овса из урожая 2021 г., произведенных ООО “ГОРА” (Россия) по ГОСТу 28673-90. Средний вес исследованных зерен овса составляет 35 мг. Семена овса в работе не подвергались дополнительной очистке, и они использовались в виде целого зерна (ЦЗ), его порошка, полученного при измельчении ЦЗ и зерновик, полученный путем механического удаления оболочки от ЦЗ. Для кормления животных использовали комбикорм “ЧАРА” полнорационный для содержания конвенциональных мелких лабораторных грызунов (мышей, крыс, хомяков), апатогенный (ГОСТ 23462) производства ООО “Ассортимент агро”. Корм сбалансирован по аминокислотному составу, минеральным веществам и витаминам, изготовлен из высококачественных компонентов.

Измельчение

Порошок ЦЗ овса получали с использованием зерновой лабораторной мельницы марки ЛЗМ-1М с металлическим стаканом. Помол овса проводился при скорости вращения стального ножа-измельчителя 16500 об/мин в течение 5 мин (циклически) при комнатной температуре. В результате

ЦЗ овса измельчались до порошка с размером частиц менее 200 микрон.

Гамма-облучение

Предпосевное облучение ЦЗ овса проводилось на воздухе при 30°C γ -лучами Co^{60} на УНУ “Гамматок-100” ИПХФ РАН. Особенности данной установки и возможности ее использования подробно описаны в работе [12]. Мощность дозы облучения 2.8 Гр/с.

Изучение всхожести

Изучение всхожести семян овса до и после γ -облучения проводилось в лабораторных условиях в ИПХФ РАН. Механический состав почв для посева зерен был сформирован из готового к применению коммерческого грунта “Агрикола” универсальный”, производимого ЗАО “Торгово-промышленная компания Техноэкспорт” (Россия). В его составе по данным производителя содержится азот в составе NH_4NO_3 – не менее 300 мг/л, фосфор в составе P_2O_5 – не менее 300 мг/л, калий в составе K_2O – не менее 430 мг/л, pH солевой суспензии грунта 5.5. Семена высаживались на глубину 2–3 см с плотностью 1 зерно на 10 см². Повторность лабораторного опыта была двукратная. Основное правило его проведения – выполнение каждой из работ во всех вариантах опыта в течение одного дня. Отмечали начало всходов, полные всходы и длину стебля.

Изучение токсичности зерен овса, облученных γ -излучением ^{60}Co

Эксперименты по определению влияния различных доз γ -облучения на токсичность зерен овса проводились на самцах мышей линии C57Bl/6. В опыте использовались клинически здоровые животные, находившиеся в одинаковых условиях содержания и кормления. Каждый день регистрировалось изменение массы тела мышей и внешние проявления интоксикации. После окончания эксперимента все выжившие животные были подвергнуты эвтаназии для определения массовых коэффициентов органов и патоморфологического исследования.

В первой части эксперимента определения токсических свойств зерен, облученных дозами 100–3170 кГр, подопытные животные, весом 23–25 г были распределены по группам по 5 голов. Каждая группа получала по 40 г облученного зерна (по 8 г зерна на 1 мышь) в сутки. В качестве контроля использовали две группы: одна получала только необлученное зерно по 40 г в день, вторая получала полноценное питание (смесь необлученного зерна и комбикорм).

Вторая часть исследования по установлению токсических свойств γ -облученных зерен включает в себя две серии опытов с различным режимом кормления. В первом режиме подопытным мышам ежедневно однократно с помощью атравматичного зонда вводили внутривентрикулярно дисперсию в воде размолотых до порошка γ -облученных зерен овса в дозе 5000 мг/кг. Кроме того, животные получали комбикорм в неограниченных количествах (рацион (I)).

Во втором режиме кормления подопытные животные также ежедневно внутривентрикулярно получали однократно дисперсию в воде размолотых до порошка γ -облученных зерен овса в дозе 5000 мг/кг и дополнительно их подкармливали только целыми зернами овса, облученными той же дозой (рацион (II)).

В обоих режимах кормления эксперименты по определению токсичности радиолитованных зерен овса проводили на самцах мышей, распределенных в каждой группе по 5 животных случайным образом и находившиеся в одинаковых условиях содержания и кормления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Токсические свойства γ -облученных зерен овса

Выживаемость животных при кормлении стандартным рационом питания вивария ИПХФ РАН (смесь необлученного зерна и комбикорм), не облученными и облученными различной дозой зернами овса приведена на рис. 1.

В ходе кормления зерном, облученным дозой 580 кГр, все мыши погибли на 14–15 сутки. При кормлении мышей только одними зернами овса, облученными дозами 1000, 1700 и 3170 кГр все животные погибают на 9, 8 и 6 суток кормления соответственно. Как видно, чем больше доза облучения зерна, тем раньше массово гибнут животные, употреблявшие его. У всех умерших животных наблюдалось значительное снижение массы тела перед гибелью (рис. 2, кривые *e*, *ж*, *з*, *и*). Это может быть связано одновременно с двумя причинами: животные плохо ели облученный овес или снизилось количество питательных веществ в радиолитованном зерне. Мыши, получавшие зерно, облученное дозой 400 кГр, были умерщвлены на 22 сутки эксперимента в связи с сильным снижением массы тела (рис. 2, кривая *д*) и страданиями животных.

Клинические проявления интоксикации у групп животных, получавших овес с дозами γ -облучения 400–3170 кГр, характеризовались угнетением, вялостью животных; шерсть была взъерошена. Также наблюдались признаки обезвоживания и диареи на фоне сильного снижения массы тела экспериментальных животных. При проведении патологоанатомического вскрытия, была отмечена гиперемия слизистой желудка и кишечника. Печень и

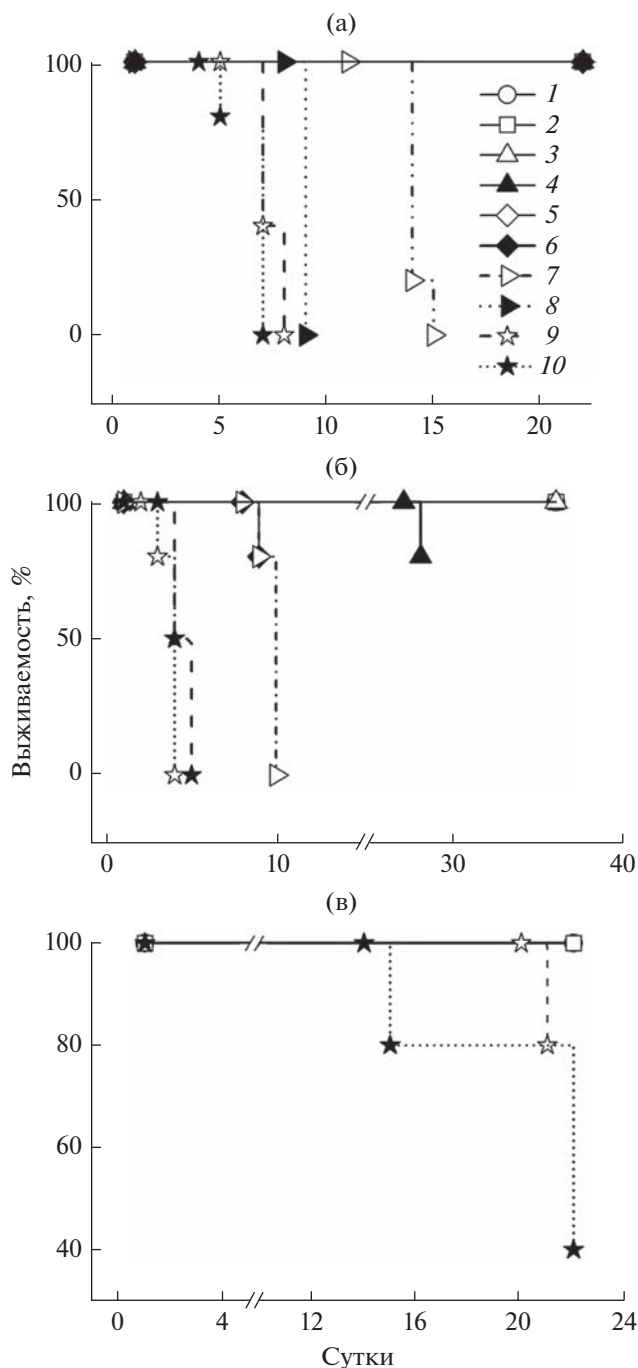


Рис. 1. Выживаемость животных при кормлении стандартным рационом питания вивария ИПХФ РАН (1), необлученными (2) и облученными зернами овса (3–10). Кормление целыми облученными зернами (а) и внутривентрикулярное кормление суспензией порошка предварительно облученного зерна в воде (б, в), и дополнительной подкормкой облученными целыми зернами овса (а, б) и комбикормами (в). Доза облучения (кГр): 100 (3), 200 (4), 310 (5), 400 (6), 580 (7), 1000 (8), 1700 (9), 3170 (10).

почки без видимых очагов некроза; сердце, легкие и селезенка без изменений. Массовые коэффициенты печени, почек и селезенки мышей, получав-

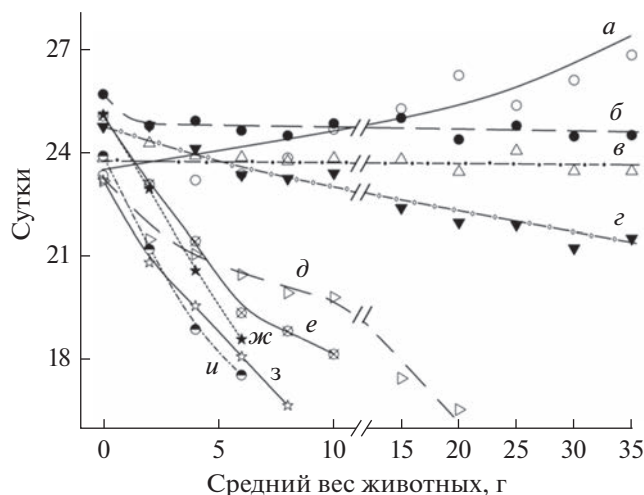


Рис. 2. Изменение массы тела экспериментальных животных, получавших стандартный рацион питания вивария ИПХФ РАН (*а*), не облученные (*б*) и облученные зерна овса (*в–и*). Дозы облучения (кГр): 100 (*в*), 310 (*г*), 400 (*д*), 580 (*е*), 1000 (*ж*), 1700 (*з*), 3170 (*и*).

ших облученное зерно, были ниже соответствующих показателей животных контрольной группы.

Таким образом, экспериментально установлено, что дозы γ -облучения 400 кГр и выше делают зерно непригодным для безопасного кормления животных.

Следует отметить, что в группах животных, получавших только необлученное (кривая *б*) или облученное дозой 100 кГр зерно (кривая *в*) масса тела животных во время эксперимента практически не изменилась (рис. 2), и не наблюдалась гибель животных (рис. 1). Клиническое состояние опытных животных было хорошим на протяжении всего времени наблюдения и не отличалось от состояния животных контрольной группы. Реакция на внешние раздражители была адекватной. Случаев интоксикации и расстройства пищеварения установлено не было. Следовательно, доза γ -облучения 100 кГр и меньше не сказывается на токсичности и пищевой ценности зерен овса. Однако следует отметить, что животные, получавшие полноценный стандартный рацион питания вивария ИПХФ РАН за время эксперимента прибавили в весе в среднем на 3.5 г (рис. 2, кривая *а*).

В случае вскрытия и макроскопического исследования внутренних органов у мышей в опытных группах с зерном, не облученным и облученным дозой 100–310 кГр, патологических изменений внутренних органов обнаружено не было. Кожа и шерсть без видимых изменений, внутренние органы нормального размера, формы и топографического расположения, признаки отека, раздражения и кровоизлияний отсутствовали. Весовые коэффициенты внутренних органов (печень, почки,

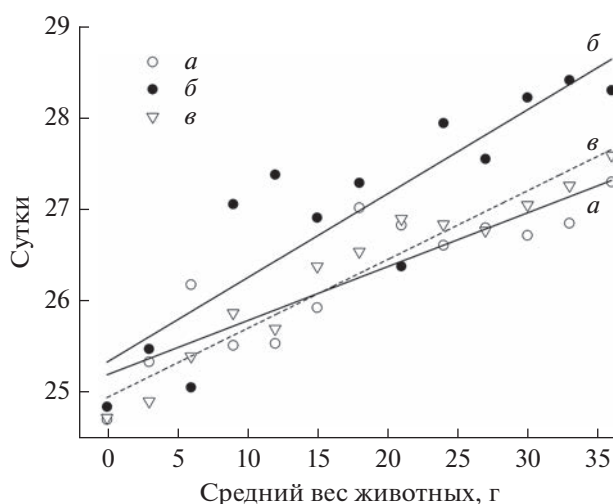


Рис. 3. Изменение массы тела экспериментальных животных при определении токсических свойств не облученного (*а*) и γ -облученного зерна овса (*б, в*). Дозы облучения (кГр): 1700 (*б*), 3170 (*в*).

сердце, и др.) к массе тела экспериментальных мышей опытной и контрольной групп не имели достоверных различий.

Для проведения кормления по рациону (I) были использованы зерна овса, облученные с дозами 1700 и 3170 кГр. Длительность эксперимента составила 36 дней, после чего выжившие животные были подвергнуты эвтаназии с последующим вскрытием.

Выживаемость животных в процессе данного режима кормления приведена на рис. 1. Их гибель была отмечена в группе с дозой облучения зерна 3170 кГр—20 и 40% мышей на 15 и 23 сутки эксперимента соответственно. В группе с дозой облучения 1700 кГр—20% опытных животных пали на 21 сутки. В контрольной группе, получавшей необлученный овес, все мыши выжили. При этом во всех экспериментальных группах наблюдалось достоверное увеличение массы тела животных (рис. 3).

Визуальные наблюдения за состоянием подопытных животных за весь срок проведения данного эксперимента показали, что все они были активны, шерсть блестящая, каких-либо отклонений от контроля не обнаружено. При патоморфологическом исследовании изменения во внешнем виде органов выживших животных не наблюдались и не отличались от контрольной группы. Массовые коэффициенты внутренних органов опытных групп соответствовали полученным массовым коэффициентам в контрольной группе.

Таким образом, проведенный опыт показал, что кормление животных зерном, облученным достаточно высокой дозой γ -излучения (1700–3170 кГр), в случае дополнительной подкормки животных

комбикормами в неограниченном количестве не приводит к серьезным клиническим проявлениям интоксикации, хотя, в ходе эксперимента наблюдалось некоторое снижение выживаемости животных. При этом у подкормленных комбикормами животных, независимо от дозы облучения кормового зерна, наблюдается увеличение массы тела.

Во втором режиме кормления по рациону (II) для исследования токсических свойств облученных зерен овса были выбраны дозы γ -облучения 200, 400, 600, 1700 и 3170 кГр. Длительность исследования составила 33 дня, после чего все выжившие мыши были подвергнуты эвтаназии и последующему вскрытию. Полученные результаты представлены в виде зависимостей выживаемости (рис. 1) и изменений массы тела экспериментальных животных (рис. 4) от дозы предварительного γ -облучения зерен кормового овса. Из полученных данных, приведенных на рис. 1, видно, что применение комбинированного кормления одними облученными цельными и размолотыми в порошок зернами овса приводит к более сильным токсическим эффектам, чем при кормлении животных размолотыми зернами овса в сочетании с комбикормом. В данном случае, при кормлении в дозах облучения 1700 и 3170 кГр в комбинации с облученными цельными и размолотыми в порошок зернами овса, животные гибнут уже на 3–5 сутки кормления (рис. 1). При этом у животных наблюдалось угнетенное состояние, шерсть тусклая, сильная потеря массы тела (рис. 4, кривые *д*, *е*).

В группе животных, получавших кормление зерном с дозой облучения 600 кГр по рациону (II), также наблюдается заметная потеря массы (рис. 4, кривая *г*), активность животных низкая, шерсть тусклая, взъерошенная с очагами алопеции, есть признаки дегидратации и диареи и, как следствие, смерть животных на 11 сутки эксперимента (рис. 1). Как видно из рис. 4, у мышей, употреблявших зерна овса, γ -облученных дозами 200 кГр (кривая *б*) и 400 кГр (кривая *в*) также отмечается постепенное уменьшение веса, животные малоактивны, шерсть тусклая с очагами алопеции, наблюдаются признаки обезвоживания и диареи. Выжившие мыши были умерщвлены на 33 сутки в связи с испытываемыми страданиями животных.

Патоморфологическое исследование внутренних органов подопытных животных, использованных для второго рациона кормления, не показало существенных различий во внешнем виде между опытными и контрольными группами. Однако массовые коэффициенты печени, почек и селезенки мышей, получавших облученное зерно, были достоверно ниже соответствующих показателей животных контрольной группы, что косвенно может указывать на токсическое проявление облученного зерна. При этом токсические свой-

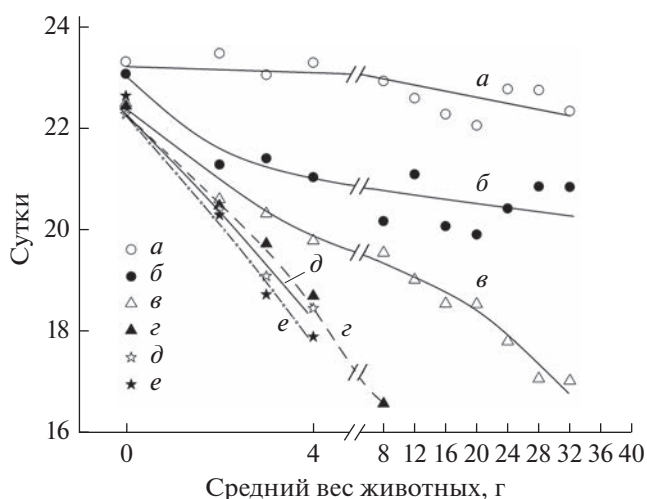


Рис. 4. Изменение массы тела экспериментальных животных при определении токсических свойств не облученного (*а*) и γ -облученного зерна овса (*б*, *в*, *г*, *д*, *е*). Дозы облучения (кГр): 200 (*б*), 400 (*в*), 600 (*г*), 1700 (*д*), 3170 (*е*).

ства облученного овса возрастают с увеличением дозы облучения.

Следует отметить, что в группе животных, получавших в комбинации только не облученные цельные и размолотые в порошок зерна овса, масса тела животных во время эксперимента в течение 32 суток практически не изменилась (рис. 3, кривая *а*) и все подопытные животные выжили (рис. 1). Таким образом, данный эксперимент показал насколько небезопасно кормление животных только одним облученным зерном овса, по сравнению с режимом кормления с дополнительной подкормкой комбикормами (рис. 2, кривая *а*).

Зерно овса многокомпонентное, основными веществами в его составе являются углеводы, вода, белки, липиды, витамины и другие соединения, неодинаково распределенные в различных частях зерна [11]. При этом содержание крахмала в составе углеводов в зависимости от вида и сорта овса колеблется от 36 до 59%, в то же время сами углеводы составляют 65–80% состава зерна овса. Следовательно, основным составляющим зерен овса является крахмал. Не исключено, что именно те вещества, которые образуются при радиоллизе крахмала, могут быть причиной вышеописанного повышения токсичности с дозой γ -облучения зерен овса, особенно при дозах 1700–3000 кГр.

Как известно [14], при радиоллизе крахмала ускоренными электронами от 110 до 440 кГр наблюдается увеличение с ростом дозы облучения содержания окисленных групп. При этом доля карбоксильных групп в облученном картофельном крахмале намного превышает долю карбонильных, тогда как, по данным [15], при γ -облучении кукурузного крахмала теми же дозами преобладают

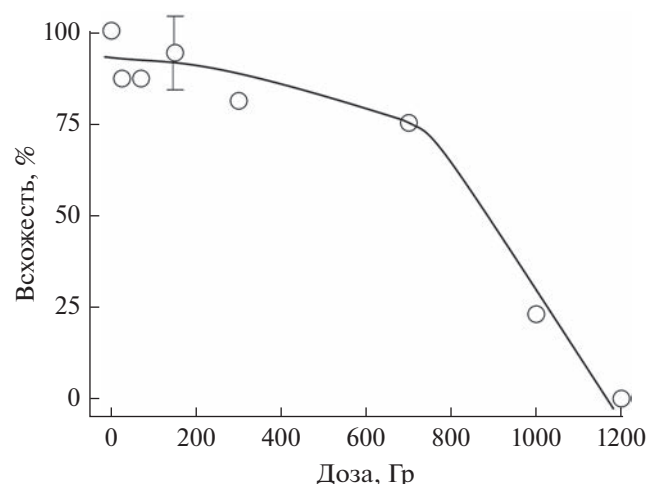


Рис. 5. Зависимость всхожести семян овса через 18 суток после посадки от дозы их предпосевого γ -облучения.

кетогруппы. Видимо, на процесс радиолитического крахмала и образования кислородсодержащих продуктов влияет вид источника, из которого выделили крахмал.

Из литературных источников известно, что в ходе радиолитического крахмалсодержащего сырья образуется и с дозой облучения накапливается большое количество органических кислот (уксусная, щавелевая, молочная, янтарная, яблочная [16]), оксиметил-фурфурола [16], формальдегида [17] и других продуктов. Некоторые из них, например, формальдегид, являются неблагоприятными для живых организмов и обладают токсическим и канцерогенным действием на живую клетку. Видимо, одной из причин токсического проявления облученных зерен овса и гибель мышей, получавших облученное зерно, является накопление в составе облученных высокими дозами зерен овса кислот, формальдегида и других токсичных продуктов радиолитического. Действительно, увеличение содержания кислородсодержащих фрагментов ($C=O$, $C-O-C$, $O-N$) наблюдается с повышением дозы γ -облучения зерен овса, при этом, как показано в работе [13], воздействие достаточно высоких доз γ -излучения (до 3000 кГр) не приводит к полному разрушению химических связей в структуре соединений, содержащихся в зернах овса.

Исходя из вышеизложенного и с экологической точки зрения, радиолитические зерна овса целесообразно использовать в технических целях, особенно в случае относительно больших доз радиационной обработки.

Лабораторная всхожесть радиолитических семян овса

Результаты исследований, проведенных в лаборатории криохимии и радиационной химии ИПХФ РАН с целью изучения влияния дозы предпосевого γ -облучения на лабораторную всхожесть семян овса указывают на тенденцию снижения на 15–25% всхожести семян при их предпосевном γ -облучении дозами 10–700 Гр (рис. 5).

В аналогичных условиях посева необлученного овса лабораторная всхожесть достигает 95–100%. Снижение всхожести семян над контролем на 65–85% наблюдается после их обработки дозой γ -излучения 1000 Гр, а семена, облученные дозой 1200 Гр, вообще не всходили. Однако при визуальном осмотре извлеченных из-под грунта семян, не всходивших после посева, независимо от дозы их предпосевого γ -облучения, было обнаружено набухание и прорастание, а в некоторых из них появление первичных корешков и запуск процесса развития ростка. Видимо, накопленные дозы γ -излучения 1000 Гр в большей части облученных семян приводят к угнетению развития и задержке появления всходов. Предпосевное облучение семян дозой 1200 Гр приводит к их гибели на стадии прорастания, и они остаются под грунтом.

На кривых, отражающих зависимость длины стеблей овса от дозы предпосевого облучения семян, имеется точка излома при 100 Гр (рис. 6). С повышением дозы облучения семян до 70 Гр заметно повышается степень отрицательного влияния радиации на высоту всходов. В результате средняя высота всходов на 9 сутки после посева семян овса, необлученных и облученных дозой 70 Гр, составляет 16 и 11 см соответственно, т.е. повышение дозы облучения на 70 Гр приводит к укорачиванию длины всходов на 5 см. При этом дозы свыше 150 Гр предпосевого облучения семян также приводят к линейному снижению высоты всходов с повышением дозы облучения, но в этом случае наблюдается меньшая степень зависимости от абсолютной величины дозы облучения. В результате повышение дозы предпосевого облучения семян на 850 Гр от 150 до 1000 Гр приводит к уменьшению средней высоты стеблей всходов всего лишь на 7.5 см. Таким образом, на кривых зависимостей высоты всходов семян от дозы их предпосевого облучения, наблюдаются две области с характерной точкой разделения при дозах около 100 Гр и отличающихся разной степенью задержки высоты всходов.

ВЫВОДЫ

- Отмечена тенденция снижения всхожести семян овса с дозой их предпосевого облучения в интервале доз 10–700 Гр на 15–25%. После облучения семян дозой свыше 1000 Гр они практически

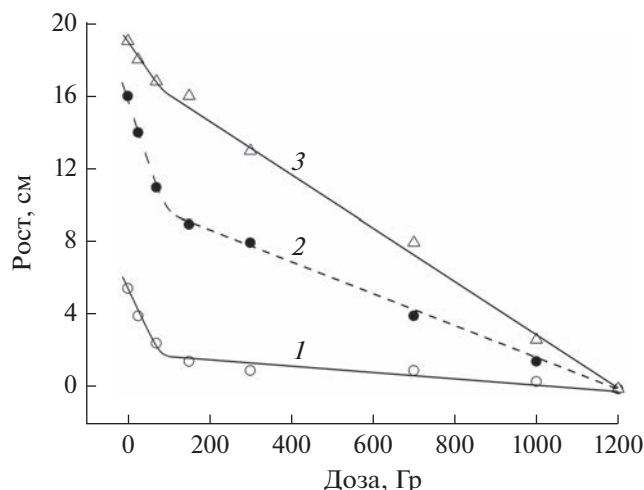


Рис. 6. Зависимость средней высоты всходов через 5 (1), 9 (2) и 18 (3) суток после посадки семян овса от дозы их предпосевого γ -облучения.

теряют способности всходить. Видимо, накопленные дозы γ -излучения свыше 700 Гр приводят к угнетению развития семян овса, задержке появления их всходов и убивает ростовые элементы клеток.

- На кривых, отражающих зависимость длины стеблей от дозы облучения, наблюдаются две области с характерной точкой разделения при дозах 70 Гр. Дозы предпосевого облучения семян 150 Гр и выше приводят к линейному с дозой снижению высоты всходов, измеренных через 5–18 суток после посадки облученных семян. В то же время, при дозах предпосевого облучения семян до 70 Гр заметно повышается степень влияния дозы облучения на высоту всходов и наибольшая потеря в относительных способностях роста всходов облученных семян.

- Кормление животных зерном, облученным высокими дозами γ -излучения (1700–3170 кГр), в случае дополнительной подкормки комбикормами в неограниченном количестве не приводит к серьезным клиническим проявлениям интоксикации, хотя у подопытных животных снижается выживаемость, несмотря на увеличение их массы тела не зависимо от дозы облучения кормового зерна.

- Дозы облучения 400 кГр и больше сделали не пригодными для безопасного кормления животных только одним облученным зерном овса. При этом, чем больше доза γ -облучения кормового зерна овса (580, 1000, 1700 и 3170 кГр), тем раньше массово гибнут животные (соответственно на 14–15, 9, 8 и 6 сутки кормления).

- Причиной токсического проявления облученных зерен овса и гибель мышей, получавших облученное зерно, видимо, является накопление в составе облученных высокими дозами зерен ов-

са кислот, формальдегида и других токсичных продуктов радиолиза.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Государственного задания АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козьмин Г.В., Санжарова Н.И., Кибина И.И., Павлов А.Н., Тихонов В.Н. // Достижения науки и техники АПК. 2015. Т. 29. № 5. С. 87.
2. Diehl J.F. Safety of Irradiated Foods (Second Edition). Marcel Dekker, Inc., New York. 1995.
3. Farkas J. Irradiation of Dry Food Ingredients. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida. 1988.
4. Johnston D.E., Stevenson M.H. Food Irradiation and The Chemist. Royal Society of Chemistry Special Publication. 1990. Number 86.
5. Чиж Т.В., Козьмин Г.В., Полякова Л.П., Мельникова Т.В. // Вестник Российской академии естественных наук. 2011. Т. 1. С. 44.
6. Санжарова Н.И., Гераськин С.А., Алексахин Р.М., Козьмин Г.В., Лой Н.Н. // Вестник Российской академии естественных наук. 2013. Т. 1. С. 21.
7. Bradshaw C., Kapustka L., Barnhouse L., Brown J. Ciffroy P., Forbes V., Geras'kin S., Kautsky U., Brechignac F. // J. Environ. Radioact. 2014. V. 136. P. 98.
8. Алексахин Р.М., Гераськин С.А., Удалова А.А. // Вестник Российской академии наук. 2015. Т. 85. С. 373.
9. Ульяненко Л.Н., Удалова А.А. // Радиация и риск (Бюллетень Национального радиационно-эпидемиологического регистра). 2015. Т. 24. С. 118.
10. Brechignac F., Bradshaw C., Carroll S., Jaworska A., Kapustka L., Monte L., Oughton D. // Integr. Environ. Assess. Manag. 2011. V. 7. P. 411.
11. Удалова А.А., Гераськин С.А., Дубынина М.А. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2012. Т. 52. С. 517.
12. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Аллаяров С.Р., Бадамшина Э.Р. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 224.
13. Allayarov S.R., Rudneva T.N., Demidov S.V., Allayarova U.Yu., Klimanova E.N. // High. Energy. Chem. 2022. Vol. 56. № 6. P.429.
14. Литвяк В.В., Батян А.Н., Кравченко В.А. // Журн. Белорус. гос. ун-та. Экология. 2018. С. 62.
15. Коротченко К.А., Шарпаты В.А. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 4. С. 50.
16. Шарпаты В.А. Радиационная химия биополимеров. М.: Геос, 2008. 249 С.
17. Шарпаты В.А. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. С. 416.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДПОСЕВНОГО ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ВСХОЖЕСТЬ КЛУБНЕЙ И РОСТ РАСТЕНИЙ КАРТОФЕЛЯ СОРТА МЕТЕОР

© 2023 г. А. С. Аллаярова^а, *, А. В. Шитикова^а, С. Р. Аллаяров^б,
С. В. Демидов^б, У. Ю. Аллаярова^б

^аРоссийский государственный аграрный университет — МСХА имени К.А. Тимирязева, Москва, 127434 Россия

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

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

Поступила в редакцию 26.05.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Формирование урожая картофеля на дерново-подзолистых почвах Полевой опытной станции РГАУ—МСХА им. К.А. Тимирязева показало, что наиболее благоприятным для стимулирования роста и развития растений картофеля сорта Метеор являются дозы облучения посевных клубней 200–300 Гр. После такой радиационной обработки семенного материала в растущем картофеле наблюдается наибольший прирост в длине глазков, в количестве глазков и стеблей, в показателе количества фотосинтетической активной биомассы, в содержании сухих веществ в листьях и стеблях, а также в количестве крахмала в клубнях выращенного картофеля. Все это может быть использовано для повышения урожайности картофеля и его потребительских качеств.

Ключевые слова: клубни картофеля, гамма-облучение, всхожесть, рост и развитие растений, урожайность

DOI: 10.31857/S0023119323020031, **EDN:** NGMCVU

ВВЕДЕНИЕ

Согласно обширным литературным данным [1–3], для облучения растений ионизирующим излучением на разных этапах их развития используются семена, проростки, взрослые растения и плоды. Для радиационной обработки картофеля чаще всего используются его клубни [4–6], проростки *in vitro* [4, 7, 8], и очень редко семена картофеля [9]. Одним из перспективных направлений использования ионизирующего излучения для облучения растений является применение сравнительно небольших доз радиации в облученных семенах и растениях для увеличения всхожести и ускорения прорастания, повышения урожайности и содержания в плодах питательных веществ [8, 10]. Априори, эффективность данного способа радиационной обработки картофеля зависит не только от условия облучения, но и от сорта картофеля и условий дальнейшего выращивания растений.

Цель настоящего исследования — изучение влияния дозы предпосевного γ -облучения клубней картофеля на всхожесть клубней, рост и развитие растений, урожайность и качество клубней

картофеля сорта Метеор в условиях Московской области Российской Федерации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Объектом исследования был ультраранний сорт картофеля ранней группы спелости российской селекции Метеор, содержащий 10–12% крахмала. Для посадки были отобраны клубни без глазков весом 70–80 г. Их посадка проводилась в мае, после достижения почвы физической спелости. Высаживали картофель в гребни, нарезанные тракторным орудием на глубину 8–10 см.

Гамма-облучение

Предпосевное облучение клубней картофеля проводилось γ -лучами Co^{60} на УНУ “Гамма-100” ИПХФ РАН при мощности дозы облучения 3.6 Гр/с.

Полевой опыт

Формирование урожая и изучение качества клубней картофеля проводилось в 2019 г. в усло-

виях полевого опыта на дерново-подзолистых почвах на территории РГАУ—МСХА им. К.А. Тимирязева в 2019 г. Данная станция располагается в условиях, стандартных для Центрального региона России в условиях Нечерноземной зоны, для которой характерен умеренно-континентальный климат и обычно преобладают западные и юго-западные ветра. По механическому составу почвы станции суглинистые супесчаные, ее верхние слои выщелоченные. В верхних горизонтах (40–50 см) наблюдается песчаный крупный и пылеватый суглинок. В пахотном слое опытной станции по данным агрохимических анализов в 100 г почвы имеется 2.4–2.5 г перегноя, 16–17 мг P_2O_5 , 8–11 мг K_2O . Потребности в известковании у почвы практически не наблюдается, поскольку pH водной вытяжки составляет 5.8–6.2 [11].

Полевой опыт был трехфакторным, варианты размещены рандомизированным методом, повторность четырехкратная, расположение повторений — сплошное, а площадь одной делянки 25 м².

Основное правило проведения полевого опыта — выполнение каждой из работ на всех вариантах опыта в течение одного дня. Фенологические наблюдения проводили во время вегетации картофеля, отмечали начало всходов картофеля и полные всходы, начало и полную бутонизацию картофеля, начало и полное цветение картофеля, начало и полное увядание ботвы картофеля. Следует отметить, что начало у каждой фазы развития обозначается тогда, когда 25% растений достигает в своем развитии этой фазы, тогда как полная фаза отмечается, когда 75% растений картофеля достигли данной фазы развития. Густоту и высоту стеблестоя картофеля определяли во время всех фаз развития на специально выбранных растениях подсчетом количества на каждом из этих растений и измерением их высоты.

В условиях полевого опыта проводилось определение индекса NDVI (Normalized Difference Vegetation Index — нормализованный разностный индекс растительности — количественный показатель количества фотосинтетически активной биомассы) с помощью сенсорного датчика GreenSeeker RT 200 [12]. В дальнейшем зависимость между количеством хлорофилла и обеспеченностью азотом у каждого растения позволила аппарату Green Seeker по степени окраски листьев определять потребность картофеля в азоте. Особенно это важно в период клубнеобразования картофеля. Индекс NDVI широко используется для количественной оценки растительного покрова и прямо зависит от количества активной фитомассы растений. На его показания влияют многие факторы, такие как вид растений; интенсивность роста, тип куста; состояние посадок; их экспозиция и под каким углом они наклонены к почве; цвет почвы под растениями. Значения NDVI варьирующиеся в интервале

от –1 до 1 для зеленой растительности обычно составляют от 0.1 до 0.8 [13].

Расчет вегетационного индекса проводится по алгоритму, который есть в программах ScanView, ENVI, Scanex MODIS и т.д., используемых при обработке данных дистанционного зондирования. Данный индекс отображает плотность растительности, что позволяет провести оценку всхожести и роста растений, определить их продуктивность и узнать о проблемных местах угнетенных растений. Это делает возможным принятие верного и долгосрочного решения, направленного на увеличение урожайности. Для удобства восприятия участки с разным растительным состоянием изображаются отличными друг от друга цветами. В экспериментах для сканирования посева были использованы датчики GreenSeeker RT 200.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Прирост в количестве и длине глазков в ходе хранения при комнатной температуре облученных клубней картофеля

Предпосевную радиационную обработку клубней картофеля проводили за 7 дней до посадки, поскольку предварительные эксперименты показали, что этот период является наилучшим сроком их облучения. Облучение клубней в ранние сроки вызывали ухудшение посадочных качеств, вследствие быстрого их прорастания и обламывания ростков при посадке. После семидневного хранения при комнатной температуре и естественной освещенности были определены количество и длина глазков, появившихся в ходе проращивания как облученных, так и не облученных клубней картофеля. На рис. 1 приведена зависимость от дозы γ -облучения прироста в длине и количестве глазков, выросших в процессе семидневного проращивания картофеля. Приведенные на рис. 1 зависимости имеют экстремальный характер с точкой перегиба в верхней части графиков. Из графика 1а видно, что увеличение дозы радиационной обработки клубней от 100 до 300 Гр приводит к увеличению средней длины глазков от 6.5 до 9.7 см. Последующее увеличение дозы облучения до 600 Гр вызывает уменьшение средней длины глазков до 6.4 см. Среднее количество глазков на клубне картофеля также сначала растет с дозой облучения и достигает 3.4 глазков при 300 Гр, а затем начинает падать с повышением дозы облучения и доходит до 2.0 глазков на клубнях, облученных дозой 600 Гр (рис. 1б).

Получается, что облучение клубней дозами 200 и 300 Гр вызывает наибольшее ускорение появления глазков, их длину и количество в ходе хранения облученных клубней при комнатных условиях. Надо полагать, что определенная степень повреждения и дезорганизация ферментных

механизмов, индуцированная такими дозами радиации оказывается благотворной, и приводит к более полному и раннему прорастанию клубней картофеля.

Известно [14, 15], что излучения высокой энергии в любой дозе прямо или косвенно вызывает в биополимерах появление свободных радикалов, ионов, возбужденных атомов и т.п. Такие продукты радиолиза совместно с кислородом воздуха и влаги иницируют цепной механизм лучевого поражения облученных макромолекул, приводящего к усилению обмена веществ и активизирующего ряд ферментов. По совокупности все это усиливает процессы окисления и запускает процесс быстрой мобилизации запасов питательных веществ. Видимо, по этой причине процессы “пробуждения”, выводящие из состояния покоя клубни, облученные дозой 200–300 Гр идут значительно быстрее. При аналогичных условиях хранения в течение семи дней в клубнях, не подвергнутых γ -облучению, появляется всего лишь один глазок, а его средний прирост составляет 2.8 см.

Таким образом, предпосевная радиационная обработка γ -излучением дозой от 100 до 300 Гр клубней картофеля сорта Метеор способствует почти трехразовому повышению его лабораторной всхожести. Это свидетельствует о большой эффективности использования предпосевной радиационной обработки клубней данного сорта картофеля для стимуляции их роста и всхожести. Следовательно, такие дозы предпосевого облучения клубней картофеля способствуют раннему прорастанию клубней и могут быть использованы для повышения его урожайности. С другой стороны, результаты экспериментов показывают, что для остановки прорастания данного сорта картофеля с целью продления срока его хранения, дозы радиационной обработки должны быть больше 600 Гр, поскольку при меньших дозах прирост в длине и количестве глазков в клубнях, облученных γ -лучами всегда больше, чем в необлученных клубнях.

Высота и количество стеблей в различных периодах роста картофеля, выращенного из облученных клубней на опытном поле

В развитии растений картофеля имеются несколько значимых периодов, а именно: прорастание клубней, всходы, бутонизация растений, цветение и увядание. Их продолжительность зависит от многих факторов, в том числе от доз радиационного облучения, как куста растущего растения, так и клубня семенного картофеля. Наряду с этим радиационная резистентность растения зависит от его вида, а внутри одного вида от его сорта. Результаты исследования, проведенного в настоящей работе, показали, что в растениях картофеля сорта Метеор, выращенных на опытном поле из

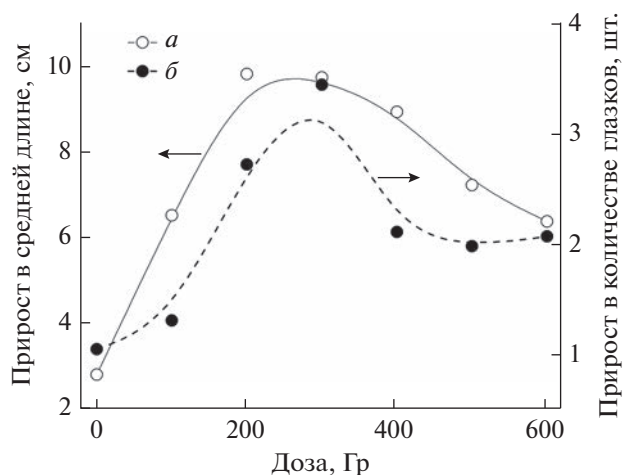


Рис. 1. Зависимость от дозы γ -облучения прироста в длине (а) и количестве (б) глазков картофеля после хранения облученных клубней при комнатной температуре в течение семи суток.

семенного картофеля и его γ -облученных аналогов продолжительность периодов посадка — всходы, всходы — бутонизация, бутонизация — цветение и цветение — увядание практически не зависят от дозы предпосевого облучения клубней семенного картофеля, и находятся в интервале 10 ± 1 , 14 ± 1 , 18 ± 1 и 25 ± 1.5 дней соответственно. Таким образом, показано, что дозы предпосевого облучения клубней от 100 до 600 Гр практически не сказываются на сроках межфазных периодов развития растений картофеля.

Рост растений картофеля является необратимым процессом и зависит от совокупности всех факторов, влияющих на их жизнь. Для определения влияния дозы предпосевого облучения клубней на интенсивность роста и развития растений картофеля, а также на течение физиолого-биохимических процессов в полевых и вегетационных опытах были проведены фенологические наблюдения и биометрические учеты высоты растений и количества стеблей. Полученные данные по высоте (кривые а—г) и количеству стеблей (кривые д—з), появившихся в период вышеуказанных четырех фаз развития растений картофеля, выращенных из облученных от 100 до 600 Гр клубней приведены на рис. 2.

Растения, выросшие из облученных клубней, раньше и выше вытянулись в длину, заметно ускорилось прохождение межфазных периодов роста и развития. Предпосевное облучение дозой 100 Гр клубней картофеля привело к наибольшему приросту (19 см) в высоте стеблей после всходов до бутонизации растений (рис. 2 а, б). Между тем, в период между цветением и увяданием прирост в высоте стеблей составил не более 7 см, а в межфазном периоде бутонизация—цветение рост

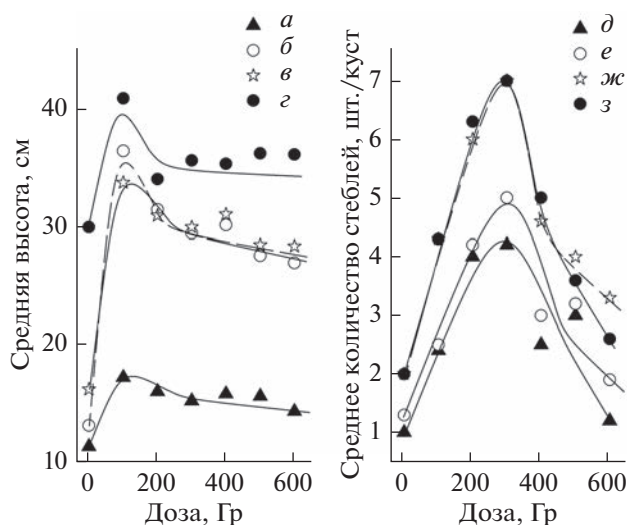


Рис. 2. Зависимость высоты (*а–г*) и количества стеблей (*д–з*) во время всходов (*а, д*), бутонизации (*б, е*), цветения (*в, ж*) и увядания (*г, з*) растений картофеля от дозы предпосевного γ -облучения клубней картофеля.

стеблей вовсе не происходил. Как видно из рис. 2, облучение клубней перед посадкой дозой 200–600 Гр приводит к незначительному сокращению темпа прироста от дозы облучения высоты стеблей во всех периодах развития растений, чем в облученных дозой 100 Гр клубнях семенного картофеля.

В отличие от развития картофеля из облученных семенных клубней, в картофеле, выращенном из необлученных клубней, наибольший прирост на 14 см в росте стеблей наблюдается в период от цветения до увядания ботвы растения, а также в них во всех пяти этапах развития растений картофеля, прирост в высоту стеблей всегда ниже, чем в растениях, выращенных из облученных клубней.

Таким образом, более ранние и дружные всходы облученных клубней, после посадки дали хорошее начало быстрому росту стеблей в высоту в межфазный период от всходов до бутонизации растений картофеля. К тому же, наибольший прирост в высоту стеблей растений картофеля наблюдается при использовании для посадки клубней, облученных дозой 100 Гр. При этом увеличение дозы предпосевного облучения клубней от 100 до 300 Гр сопровождается незначительным сокращением величины такого прироста, а дальнейшее повышение дозы от 300 до 600 Гр практически не сказывается на величине прироста. В отличие от случая использования облученных клубней для посадки, в вариантах без облучения, наибольший прирост в высоту стеблей выросшего картофеля наблюдается в межфазный период от цветения растений до увядания ботвы.

Разумеется, наряду с высотой растений картофеля, количество стеблей отображает размер фотосинтетической поверхности, которая напрямую коррелирует с урожайностью.

Независимо от дозы предпосевного облучения клубней, во всех фазах развития растений картофеля наибольшим количеством стеблей обладали растения, выращенные из клубней, облученных дозой 200–300 Гр. Их количество в периоды цветения и увядания достигает до 6–7 штук в одном кусте картофеля. В то же время, при аналогичных условиях выращивания, в одном кусте растений, выращенном из необлученных клубней, имеются не более 2 стеблей.

Определение содержания листьев и стеблей в фазу цветения растений

Ботва картофельного растения является жизненно важным органом, которая в виде листьев производит питательные вещества, а также в роли стеблей не только поддерживает листья и цветы, но и по ним к листьям и цветам поднимается вода с растворенными в ней минеральными веществами, циркулируют жизненные соки растения. К тому же в стебле могут запасаться питательные вещества.

В целях определения влияния дозы предпосевного облучения клубней на изменения количества надземной массы картофеля было проведено измерение массы стеблей и листьев в фазе цветения растения, выращенного из клубней с различной дозой предпосадочной радиационной обработки.

На рис. 3 приведены изменения от дозы предпосевного облучения клубней, относительного содержания листьев (кривая *б*) и стеблей (кривая *в*) в общей зеленой массе растений (кривая *а*) в период цветения картофеля. Как видно, масса стеблей и листьев растения, выращенного из клубней, облученных дозой 100 Гр, составляет 273 г, что на 30% меньше массы ботвы растения, выращенного при тех же условиях из необлученных клубней картофеля (рис. 3, *а*). В то же время, увеличение дозы предпосевного облучения клубней до 300–500 Гр положительно влияет на рост массы выращенного растения, и она практически достигает массы растения, выращенного из необлученных клубней. К тому же, после предпосадочного облучения дозой 600 Гр зеленая масса выросшего из облученных клубней растения (413 г) больше массы растений из необлученных клубней (390 г). Следовательно, наибольшей зеленой массой характеризуются растения картофеля, выросшие из клубней, облученных дозой 600 Гр.

Содержание листьев в общей зеленой массе растения картофеля растет с дозой предпосевного облучения клубней картофеля до 200 Гр и дости-

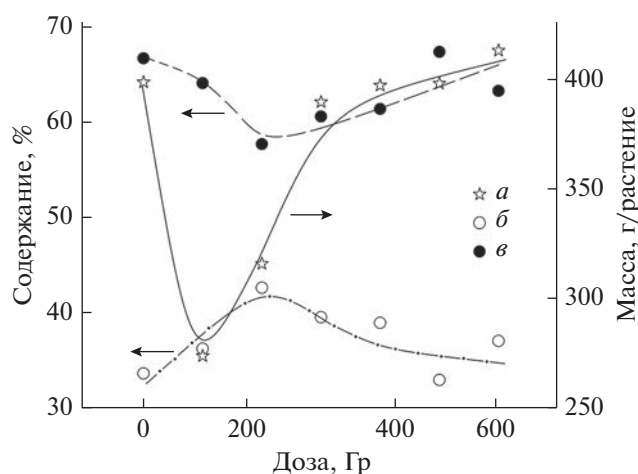


Рис. 3. Изменение в зависимости от дозы предпосевного облучения клубней картофеля массы растения картофеля (а), выращенного из облученных клубней, относительного содержания листьев (б) и стеблей (в) в фазу цветения растений.

гает 42.5% (рис. 3, б). Дальнейшее увеличение предпосевной дозы облучения клубней приводит к постепенному сокращению доли листьев в результате роста содержания стеблей в зеленой массе растений картофеля. При аналогичных условиях роста растения, содержание листьев и стеблей в общей зеленой массе картофеля, выращенного из необлученных клубней, составляет 33.5 и 66.5% соответственно. Как видно предпосевное облучение клубней дозой около 200 Гр приводит к увеличению относительного содержания листьев картофеля, что, в свою очередь приводит к увеличению фотосинтетической поверхности, которая способствует активному росту и развитию картофеля.

Измерения содержания хлорофилла в листьях картофеля

Основная роль листьев растений картофеля заключается в обеспечении хлорофиллом и активации процессов фотосинтеза. Поэтому, чем больше площадь поверхности листьев, тем больше они подвергаются воздействию агентов фотосинтеза. Содержание хлорофилла в листьях картофеля может изменяться по мере роста и развития. В ранних этапах оно низкое, а с ростом растения может достигнуть максимума в фазе полного листового развития. Далее наблюдается постепенное уменьшение количества хлорофилла. В настоящей работе содержание хлорофилла в листьях растений картофеля определялось через 10 дней после всходов, во время бутонизации, цветения и через 15 дней после цветения.

Результаты исследования приведены на рис. 4. Видно, что доза предпосевного облучения клубней,

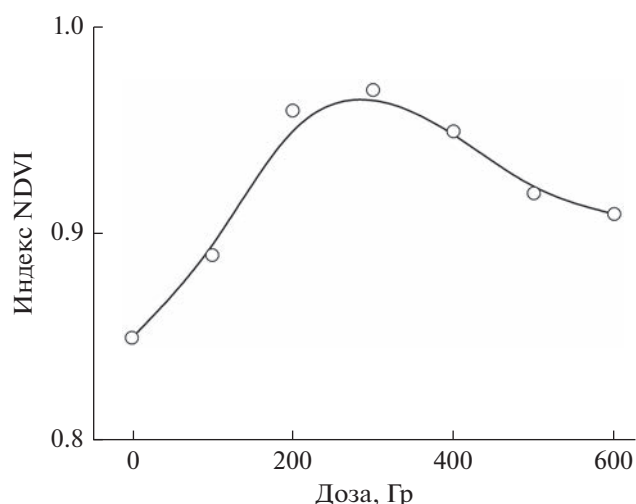


Рис. 4. Зависимость от дозы облучения нормализованного разностного индекса растительности (NDVI, показатель количества фотосинтетически активной биомассы) в картофеле, облученном перед посадкой.

на которую приходится максимум содержания хлорофилла в листьях растений картофеля, выращенных из облученных клубней, составляет 300 Гр. Поэтому, при этой дозе облучения зависимость показателя количества фотосинтетически активной биомассы (NDVI) принимает наибольшее значение (0.97), вместе с тем и слева, и справа от этой дозы облучения индекс NDVI снижается и достигает до 0.89 и 0.91 при облучении семенных клубней дозами, соответственно, 100 и 600 Гр.

Таким образом, рост дозы предпосевного облучения клубней от 100 Гр сопровождается ростом содержания хлорофилла в листьях картофеля, и оно достигает максимума при дозе 300 Гр. Однако, дальнейшее повышение дозы облучения клубней до 600 Гр вызывает снижение содержания хлорофилла в листьях растений картофеля из облученных клубней.

Определение содержания крахмала и сухого вещества в фазе цветения

Дозы предпосевного облучения клубней заметно влияют на химический состав клубней и ботвы выросшего картофеля. На рис. 5, а представлено изменение содержания крахмала в клубнях картофеля от дозы облучения семенных клубней. Видно, что при дозах облучения семенного материала дозой 200 Гр наблюдается наибольшее повышение содержания крахмала до 15.2% в составе выращенного картофеля, в то же время в картофеле, выращенном из необлученных клубней содержится 10.6% крахмала. Повышение содержания крахмала до 14.4% наблюдается и в картофеле, выращенном из клубней, облученных 300 Гр. При остальных дозах облучения семенных клубней за-

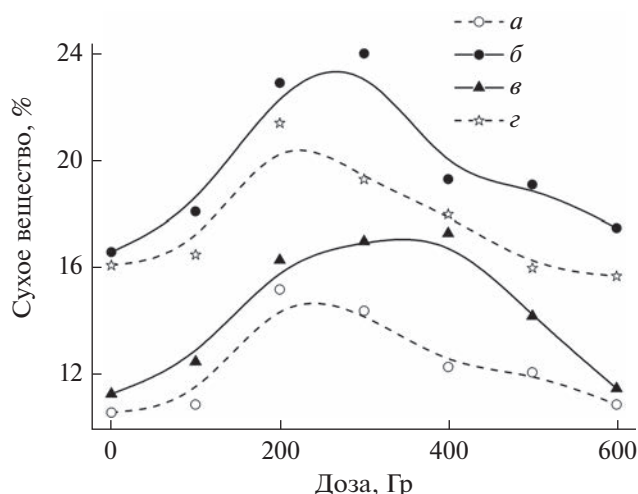


Рис. 5. Изменение в зависимости от дозы предпосевного облучения клубней картофеля содержания крахмала (а) и сухого вещества в листьях (б), стеблях (в) и клубнях (г) в фазе цветения картофеля.

метного повышения содержания крахмала не наблюдалось. Таким образом, повышенное содержание крахмала в клубнях выросшего картофеля наблюдается в случае использования для посадки клубней, облученных дозами 200–300 Гр. После таких доз радиационной обработки посевных клубней повышается не только содержание крахмала, но и всех сухих веществ, остающихся после высушивания клубней выращенного картофеля до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105°C (рис. 5, г).

Также было установлено, что изменение содержания сухого вещества в ботве растений в фазе цветения картофеля, зависит от дозы предпосевного облучения клубней картофеля. Из зависимости от дозы облучения семенных клубней содержания сухого вещества в листьях (кривая б) и стеблях (кривая в) на рис. 5 видно, что наибольшее количество сухого вещества накапливается также в растениях картофеля, выросших из его клубней, предварительно облученных дозами 200 и 300 Гр.

ВЫВОДЫ

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- эффективность воздействия γ -лучей на клубни картофеля зависит от дозы облучения. Было установлено, что облучение клубней дозами 200 и 300 Гр вызывает наибольшее ускорение прорастания, появления ростков, а также увеличение длины и количества ростков (200 Гр: 9.8 см и 2.7 шт.; 300 Гр: 9.7 см и 3.4 шт.);

- продолжительность межфазных периодов — это важный показатель для оценки роста и развития картофеля. Из проведенных наблюдений было установлено, что вне зависимости от дозы облучения у всех растений всходы появились в течение 10 ± 1 дней после посадки;

- по проведенным измерениям высоты растений и количества стеблей наиболее высокими оказались растения, клубни которых были облучены дозой 100 Гр (высота 41 см). Наиболее высокую остепенность показали растения, клубни которых были облучены дозой 200 и 300 Гр (6.3 и 7.0 шт. соответственно);

- в результате биометрических учетов в фазе цветения картофеля и лабораторных определений массы ботвы и листьев, учета клубней и сухого вещества в образцах картофеля были сделаны выводы о том, что наибольшей вегетативной массой обладают клубни, облученные дозой 600 Гр (413 г/растение). После измерения количества фотосинтетически активной биомассы на основе показаний прибора Green Seeker было установлено, что увеличение содержания хлорофилла в листьях картофеля наблюдается уже при предпосевном облучении клубней дозой 100 Гр, а при дозе 200 и 300 Гр содержание этого пигмента в листьях растений картофеля достигает максимального значения (0.97) и превышает контроль (0.85). Однако дальнейшее повышение дозы предпосевного облучения клубней до 600–700 Гр вызывает снижение в листьях содержания хлорофилла;

- в результате биометрических учетов в фазе цветения картофеля и лабораторных определений массы ботвы и листьев, учета клубней и сухого вещества в образцах картофеля были сделаны выводы о том, что наибольшей вегетативной массой обладают клубни, облученные дозой 600 Гр (413 г/растение);

- результаты исследований показывают, что наибольшее содержание сухого вещества в клубнях картофеля наблюдается при облучении клубней перед посадкой дозой 200 и 300 Гр (21.4 и 19.3% сухих веществ). Также было установлено, что изменение содержания крахмала в клубнях картофеля зависит от дозы предпосевного облучения клубней. Наибольшее количество крахмала накапливается в клубнях картофеля, облученных дозой 200 и 300 Гр (15.2 и 14.4% соответственно).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Государственного задания АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohamed E.A., Osama E., Manal E., Samah A., Salah G., Hazem K.M., Jacek W., Nabil E. // Chemical and Biological Technologies in Agriculture. 2021. V. 8. P. 1.

2. Авдюхина В.М., Близнюк У.А., Борщegovская П.Ю., Бусленко А.В., Илюшин А.С., Кондратьева Е.Г., Крусанов Г.А., Левин И.С., Симицын А.П., Студеникин Ф.Р., Черняев А.П. // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2018. С. 99.
3. Issa F.H., Alhasnawi A.N., Sabah S.S. // Plant Archives. 2018. V. 18. P. 2317.
4. Das A., Gosal S.S., Sidhu J.S., Dhaliwal H.S. // Euphytica. 2000. V. 114. P. 205.
5. Frazier M.J., Kleinkopf G.E., Brey R.R., Olsen N.L. // American Journal of Potato Research. 2006. V. 83. P. 31.
6. Nayak C.A., Suguna K., Narasimhamurthy K., Rastogi N.K. // Journal of Food Engineering. 2007. V. 79. P. 765.
7. Al-Safadi B., Ayyoubi Z., Jawdat D. // Plant Cell. Tissue and Organ Culture. 2000. V. 61. P. 183.
8. Shin J.M., Kim B.K., Seo S.G., Jeon S.B., Kim J.S., Jun B.K., Kang S.Y., Lee J.S., Chung M.N., Kim S.H. // African J. Agric. Res. 2011. V. 6. P. 1447.
9. Kukimura H. // Potato Research. 1972. V. 15. P. 106.
10. Grover S., Sardar A. // International Journal of Scientific & Technology Research. 2014. V. 3. P. 32.
11. Shitikova A.V., Abiala A.A. // Annals of Agri Bio Research. 2019. V. 24. P. 196.
12. Власюк П.А. Биологические элементы в агрономии. Колос: Москва, 1969. 516 с.
13. <https://gisgeography.com/ndvi-normalized-difference-vegetation-index/>
14. Sharpatyi V.A. Radiation Chemistry of Biopolymers. Ed. by E.G. Zaikov. London: CRC Press, 2006.
15. Naeem M., Aftab Tariq Khan M., Masroor A. Radiation-processed Polysaccharides: Emerging Roles in Agriculture. Academic Press Inc.: USA, 2021.

ДЕГРАДАЦИЯ ХРОМОФОРНЫХ ФУНКЦИЙ КРАСИТЕЛЕЙ В ОБЛУЧАЕМЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. Е. М. Холодкова^а, А. В. Пономарев^а, *

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии наук, Ленинский просп., 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

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

Поступила в редакцию 10.11.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 11.11.2022 г.

Радиолиз повреждает систему сопряженных связей и, тем самым, приводит к деградации хромофорных функций красителей в водных растворах. Для 10 представителей хинофталоновых, индигоидных, трифенилметановых и азокрасителей наблюдается однотипная корреляция между поглощенной дозой и степенью обесцвечивания. Методом конкурирующих акцепторов показано, что в аэрированных растворах окраска снижается главным образом вследствие присоединения радикалов ОН к красителю. Радиационно-химические выходы обесцвечивания составляют от 0.03 до 0.11 мкмоль/Дж, увеличиваясь в зависимости от длины сопряжения связей в молекуле красителя. Для практического электронно-лучевого обесцвечивания растворов 20 мг/дм³ красителей достаточно поглощенной дозы 1–1.5 кГр.

Ключевые слова: радиолиз, ускоренные электроны, краситель, сопряжение связей, обесцвечивание

DOI: 10.31857/S0023119323020079, **EDN:** NGVDBL

ВВЕДЕНИЕ

Разнообразие химических веществ, попадающих в коммунальные и промышленные сточные воды, неуклонно расширяется, в частности, за счет синтетических органических соединений с сопряженными связями. Сопряженные системы присущи ароматическим углеводородам, алкадиенам, карбоновым кислотам, мочеvine и им подобным. Они могут содержать гетероатомы (галогены, N, S) или обладать способностью к ассоциации с гетероатомными соединениями. Сопряжение, состоящее в делокализации *p*-электронной плотности, обеспечивает таким молекулам повышенную термодинамическую устойчивость по сравнению с соединениями, содержащими изолированные двойные связи [1]. Чем длиннее сопряжение, тем выше термодинамическая устойчивость соединения, что усложняет очистку стоков. Типичными представителями стойких сопряженных систем в сточной воде являются органические красители. В последнее время все больше красителей приобретает статус “пищевых добавок”, что создает в обществе иллюзию об их безвредности [2, 3]. Вместе с тем, стойкость красителя служит основным критерием его применения в различных сферах. Обратная сторона стойкости заключается в сложности разложения большинства красителей традиционными методами водоочистки. Как следствие, попадая с плохо-очищенными сточными водами в водое-

мы, красители ухудшают их прозрачность и, тем самым, ослабляют фотосинтез (естественное восполнение кислорода) [3, 4].

Радиолиз принадлежит к числу Передовых Окислительных Процессов (АОР), способных обезвреживать различные органические загрязнители с сопряженными связями, включая красители [5–7]. В настоящей работе исследовано влияние ионизирующего излучения на 10 соединений, представляющих четыре группы универсальных красителей (хинофталон E104; индиго E132; трифенилметаны: E133 и E142; азо: E102, E122, E124, E129, E151 и E155), различающихся как длиной системы сопряжения внутримолекулярных связей, так и типом хромофора. В азокрасителях основные хромофорные функции выполняют одна или несколько азогрупп –N=N–, соединяющих ароматические звенья. В трифенилметановых красителях функцию хромофора выполняет хиноидное звено, образованное введением amino- или гидроксигруппы в пара-положение к центральному углероду метана. Хромофорная система индигоидных красителей состоит из производных индола или бензотиофена и характеризуется наличием интраионизированной системы сопряжения с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями на концах. Система сопряжения хинофталонного красителя образована индандионовыми и хинолиновыми звеньями.

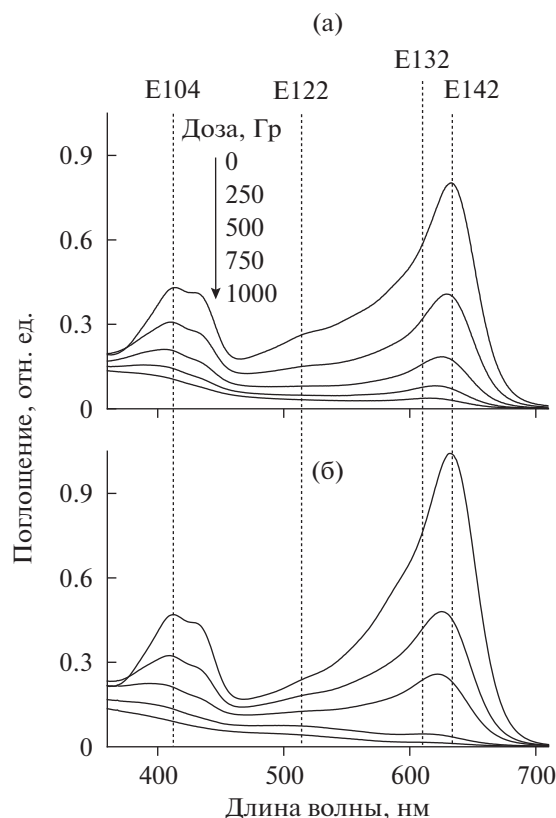


Рис. 1. Влияние дозы на спектр оптического поглощения смешанного раствора E104, E122, E132 и E142 (по 0.005 г/дм³): а — экспериментальные результаты для смеси, б — сумма спектров для отдельных красителей. Значения максимумов поглощения показаны пунктиром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали синтетические красители от ABF (США), Kerry Ingredients Flavors (Ирландия) и Top Product (Россия). Растворы содержали 0.02 г/дм³ красителя в дистиллированной воде. Селективным акцептором ОН радикалов служил трет-бутанол (0.5 моль/дм³). Акцептором электронов служила хлорная кислота (HClO₄; 1 ммоль/дм³). Источником излучения служил линейный ускоритель LINS-03-350-EURF (США) с энергией электронного пучка 3 МэВ и частотой повторения импульсов 25 Гц (импульсы: 4 мкс; 0.88 Гр/импульс). Растворы облучали при 20 ± 2 °С в стеклянных пробирках с внутренним диаметром 13 мм до дозы 1–1.5 кГр. Дозиметром служил сополимер с феназиновым красителем СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000). Использовались свежеприготовленные растворы при доступе воздуха (медленный барботаж, 0.5 дм³/мин).

Оптическое поглощение растворов измеряли на спектрофотометре Cary-100 UV-Vis (Agilent) в стандартных кварцевых кюветах с длиной опти-

ческого пути 1, 5 или 10 мм. Начальный радиационно-химический выход (G) обесцвечивания определяли из зависимости концентрации красителя от поглощенной дозы в области малых доз (до 150 Гр). Образцы для анализа химической потребности в кислороде готовили с использованием термореакторов Lovibond RD 125 и Tagler NT-170 COD. Применялись стандартные реагенты Vario Vial Test LR (3–150 мг/дм³) и MR (20–1500 мг/дм³) фирмы Lovibond Tintometer (Великобритания), а также LEI-5160 (10–160 мг/дм³) и ЛЭИ-5180 (80–800 мг/дм³) производства “ЭКОИНСТРУМЕНТ” (Россия). Образцы анализировали с помощью фотометрической системы Lovibond MD 600. Значения ХПК измеряли сразу после облучения и через 8 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

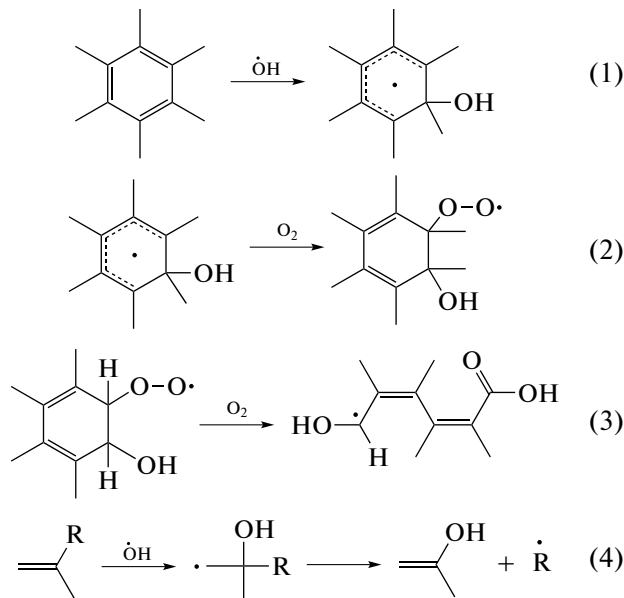
Радиолиз как индивидуальных, так и смешанных растворов, приводит к необратимому уменьшению их окраски с ростом дозы. Рисунок 1 представляет влияние поглощенной дозы на оптическую плотность раствора, содержащего смесь E104, E122, E132 и E142 (по 0.005 г/дм³), представляющих все четыре класса исследованных красителей. Исходное отличие наблюдаемого спектра (а) от рассчитанного спектра (б), представляющего собой сумму спектров индивидуальных растворов, указывает на наличие в необлученном смешанном растворе (доза 0) взаимодействия и взаимного экранирования молекул/ионов разных красителей по сравнению с индивидуальными растворами. Тем не менее, наблюдается практически независимое обесцвечивание каждого из компонентов смеси в интервале доз до 1 кГр, при этом спектры (а) и (б) демонстрируют сходную пропорциональность изменения оптического поглощения с дозой. Наблюдаемый эффект параллельной деградаци важен с точки зрения возможности обесцвечивания смесей красителей в реальных многокомпонентных сточных водах [8].

Очевидно, ввиду невысокой концентрации красителей в исследованных растворах, их обесцвечивание происходит по механизму косвенного действия излучения, т.е. в результате реакций красителя с радикалами, генерируемыми из молекул воды [8]. В аэрируемых растворах обесцвечивание осуществляется в основном радикалами ОН, поскольку восстановительные интермедиаты (e_{aq} и Н), быстро захватываются кислородом с образованием менее активных радикалов ($^{\cdot}O_2$ и HO_2) [8, 9]. Ключевая роль радикалов ОН в обесцвечивании выявляется экспериментами с добавками трет-бутанола (селективный акцептор ОН радикалов) и хлорной кислоты (селективный акцептор e_{aq} , превращающий e_{aq} в менее реакционноспособные Н радикалы). Как показывает рис. 2,

при добавлении трет-бутилового спирта оптическое поглощение раствора во время облучения уменьшается незначительно. В свою очередь, присутствие HClO_4 обеспечивает наибольшее снижение оптической плотности: совместное действие OH и H радикалов приводит к глубокому обесцвечиванию уже при дозе около 0.5 кГр. Однако H радикалы обладают меньшим эффектом обесцвечивания, о чем свидетельствует комбинированное действие кислоты и трет-бутанола. На рис. 2 также видно, что с увеличением дозы максимум поглощения смещается в коротковолновую область, что свидетельствует об уменьшении длины сопряжения в хромофорной системе красителя.

Система сопряжения охватывает большую часть молекулы красителя. Поэтому основной реакцией OH является присоединение. Большинство реакций присоединения OH контролируется диффузией, т.е. являются очень быстрыми [8–10]. Сложное строение молекул красителя предоставляет множество мест для атаки OH , включая ароматические звенья, мостиковые двойные связи и боковые группы. Вместе с тем, есть вероятность гибели OH в реакциях H -отщепления с образованием молекул воды [8, 9].

Присоединение OH по двойной связи повреждает систему внутримолекулярного сопряжения, делая ее короче:



В свою очередь, неспаренный электрон может делокализоваться по остальным сопряженным связям (включая ароматическое звено). В результате в OH -аддукте возникают конформационные напряжения из-за несоответствия электронных конфигураций OH -аддукта и исходного звена. В жесткой молекуле красителя релаксация возможна, в частности, за счет разрыва связей в α - или β -положении относительно радикального центра

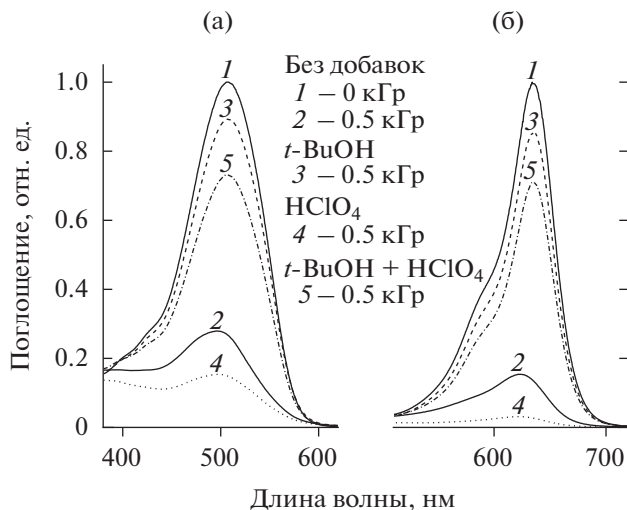


Рис. 2. Полосы оптического поглощения растворов 0.02 г/дм³ E124 (а) и E142 (б) с добавками кислоты и спирта.

[9]. В рассматриваемых красителях расщеплению подвержены связи C-N , C-O и C-C . Такие процессы приводят к уменьшению или устранению окраски. В зависимости от состава красителя и условий релаксации, OH -аддукт может избежать разрыва связи, но сохраняется повреждение системы внутримолекулярного сопряжения. Образовавшийся радикал затем может распасться в реакции с кислородом или рекомбинировать с другим радикалом [8–10].

Даже низкая доза (1–1.5 кГр) чревата дефицитом растворенного кислорода. Суммарный выход e_{aq} и H в объеме раствора составляет около 0.36 мкмоль/Дж. Соответственно, доза 1 кГр генерирует в сумме около 0.36 ммоль/дм³ e_{aq} и H . Однако растворимость кислорода воздуха даже в чистой воде не превышает 0.28 ммоль/дм³. Следовательно, растворенного кислорода недостаточно для удаления e_{aq} и H . Масштабная очистка сточных вод с помощью ускорителя мощностью 100 кВт при дозе 1 кГр имеет пропускную способность около 85 кг/с [11]. Соответственно, сточные воды находятся в зоне облучения менее 0.1 с. Этого времени недостаточно для восполнения растворенного кислорода из окружающего воздуха, так как скорость растворения не превышает 2–3 мг/дм³ в минуту (0.1 ммоль/(дм³ мин)).

Реакции кислорода с H и e_{aq} уменьшают его участие в окислении органических радикалов. Как следствие, часть радикалов красителя гибнут в реакциях друг с другом. Более того, концентрация красителя (0.02–0.04 мкмоль/дм³) значительно меньше суммарной концентрации радикалов, генерируемых из воды [9]. Следовательно, многие из водных радикалов рекомбинируют друг с другом до контакта с красителем. Кроме того, не-

Таблица 1. Выход обесцвечивания G и доза половинного обесцвечивания $D_{1/2}$ (экспериментальный разброс $\pm 7\%$)

Краситель	G , мкмоль/Дж	$D_{1/2}$, Гр
E102	0.060	390
E122	0.081	310
E124	0.079	280
E129	0.096	250
E151	0.077	200
E155	0.032	610
E133	0.027	560
E142	0.108	210
E132	0.100	260
E104	0.052	440

которые радикалы ОН расходуются в реакциях с продуктами разложения красителей, поскольку неокрашенные формы красителей продолжают иметь функциональные группы, способные участвовать в реакциях с радикалами ОН. При низкой концентрации красителя радикал ОН также имеет высокую вероятность гибели в реакциях с H , H_2O_2 , HO_2 и $^-\text{O}_2$ [9]. Поэтому наблюдаемые начальные выходы обесцвечивания красителей составляют примерно 1/3 от выхода радикалов ОН.

Радиолиз может приводить к снижению химического потребления кислорода (ХПК) раствора, в частности, за счет увеличения содержания атомов кислорода в молекуле красителя или за счет распада окисленных радикалов до CO_2 , H_2O и

окислов соответствующих гетероатомов [8, 12–14]. Низкая концентрация красителей в исследованных растворах затрудняет измерение ХПК [7]. В необлученных растворах (20 мг/дм^3) ХПК варьируется от 20 (E102) до 38 (E133) мг O_2 на литр. Гипотетически последовательное добавление двух радикалов ОН и двух молекул кислорода могло бы привести к снижению ХПК на 3 и 2 мг O_2 на литр (до 17 и 36 соответственно). Для других красителей ожидаемая разница в ХПК также невелика — от 2 до 4 мг O_2 на литр. Для сравнения были проведены опыты с увеличением поглощенной дозы и концентрации красителя в 7.5 раза (до 7.5 кГр и 150 мг/дм^3 соответственно). Экспериментальная разница ХПК в исходных и облученных растворах E104, E132, E133, E142 и E155 составила от 17 до 34 мг O_2 на литр, что примерно в 5–8 раз выше приведенного выше теоретического значения для растворов 20 мг/дм^3 . Такое изменение означает, что в результате радиолиза молекула красителя приобретает в среднем до 6 атомов кислорода [7]. Однако молекулы исследованных красителей содержат от 16 до 37 атомов углерода, на окисление каждого из которых требуется 2 атома кислорода (до CO_2). Кроме того, кислород необходим для окисления атомов Н и некоторых других интермедиатов. Поэтому добавление 6 атомов кислорода незначительно и не вызывает заметного изменения ХПК.

Для большинства протестированных красителей наблюдаемый выход обесцвечивания составляет от 0.05 до 0.08 мкмоль/Дж (табл. 1). Однако в растворах E133 и E155 выходы составляют около 0.03, а в растворах E129, E132 и E142 достигают почти 0.1 мкмоль/Дж. Наблюдаемые выходы G обычно коррелируют со значениями дозы полуобесцвечивания, $D_{1/2}$. Чем выше G , тем меньше $D_{1/2}$ (табл. 1). Тем не менее, корреляции между интенсивностью окраски и поглощенной дозой для всех красителей сходны. В диапазоне до 60% обесцвечивания кривые на рис. 3 практически неотличимы друг от друга. Для всех растворов кривые расположены в области между кривыми для E104 и E151. Однако при более высоких степенях обесцвечивания различия становятся более заметными, вероятно, из-за конкуренции исходных красителей и их бесцветных производных в реакциях с радикалами воды, из-за недостатка кислорода, из-за поглощения света взвешенными веществами и некоторых других эффектов [8–10].

Меньший выход радиолиза E155 объясняется тем, что, в отличие от других азокрасителей, система внутримолекулярного сопряжения в нем содержит 3 ароматических звена, связанных двумя азогруппами, что делает его более устойчивым к радиолизу. Для полного обесцвечивания необходимо повреждение сопряжения обеих азогрупп, на что расходуется вдвое больше радиолитических

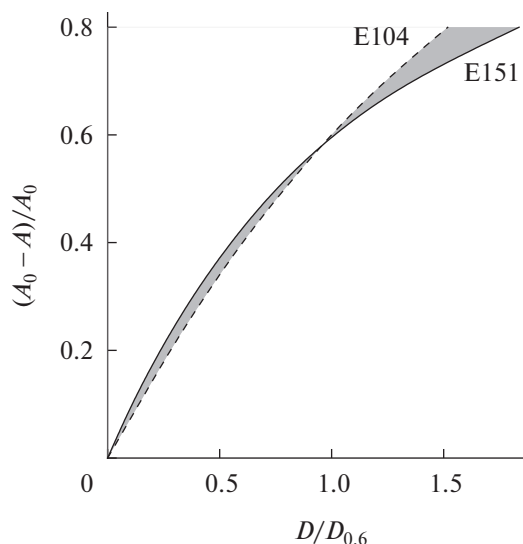


Рис. 3. Корреляция между относительной дозой и степенью обесцвечивания красителей (A_0 — оптическое поглощение в необлученном растворе, $D_{0.6}$ — доза при степени обесцвечивания 0.6).

реагентов, чем на деградацию одного хромофорного центра, как, например, в E122 или E124. Хромофорная система трифенилметанового красителя E133 также состоит из нескольких частей, где деградация одной из них не приводит к распаду всей хромофорной системы. Таким образом, E133 и E155 демонстрируют сравнительно более низкую степень обесцвечивания. Красители E129, E132 и E142, напротив, имеют наиболее компактную хромофорную систему, включающую по одному хромофорному центру, повреждение которого нарушает сопряжение между частями молекулы и, тем самым, приводит к обесцвечиванию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пример радиолитического распада пищевых красителей показывает возможность эффективного необратимого разрушения систем сопряженных связей. В растворах красителей влияние радиолитического распада на сопряжение связей удобно наблюдать по изменению цветности растворов. При концентрации красителя 20 мг/дм³ на литр, полное обесцвечивание наблюдается при дозе 1–1.5 кГр. Эффект достигается в условиях дефицита растворенного кислорода. Именно такие условия наиболее привлекательны для крупномасштабной электронно-лучевой обработки окрашенных сточных вод с использованием мощных электронных ускорителей [11, 15–17].

Радиолитическое обесцвечивание представителей 4 рассмотренных классов красителей при ограниченном доступе воздуха имеет несомненное сходство, так как состоит в деградации внутримолекулярной системы сопряженных связей, объединяющих хромофорные группы и ароматические звенья. То есть основные превращения заключаются в присоединении радикалов ОН к сопряженным связям и последующего взаимодействия органических радикалов с растворенным кислородом или друг с другом. Механизм и продукты деградации молекул после потери окраски могут быть различными, но повреждение хромофорных систем заключается в однотипном взаимодействии радикалов с двойными связями, ответственными за сопряжение атомов в комбинированную хромофорную систему.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования физико-химическими методами исследований Института физической химии и электрохимии РАН за предоставленное оборудование.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы 122011300061-3 РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Traven V.F.* // Frontier Orbitals and Properties of Organic Molecules (Ellis Horwood Series in Organic Chemistry), *Mellor, J.* ed. Ellis Horwood Ltd, NY. 1992.
2. *Arora S.* // J. Bioremediation Biodegrad. 2014. V. 5. P. e146.
<https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000e146>
3. *Tkaczyk A., Mitrowska K., Posyniak A.* // Sci. Total Environ. 2020. V. 717. P. 137222.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>
4. *Rocha O.P., Cesila C.A., Christovam E.M., Barros S.B., Zaroni M.V., de Oliveira D.P.* // Toxicology. 2017. V. 376. P. 113.
<https://doi.org/10.1016/j.tox.2016.04.002>
5. *Collivignarelli M.C., Abbà A., Carnevale Miino M., Damiani S.* // J. Environ. Manage. 2019. V. 236. P. 727.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.094>
6. *Kholodkova E.M., Imatdinova D.N., Ponomarev A.V.* // High Energy Chem. V. 54(4). P. 296.
<https://doi.org/10.1134/S0018143920030078>
7. *Ponomarev A.V., Kholodkova E.M., Bludenko A.V.* // Radiat. Phys. Chem. 2022. V. 199. P. 110357.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110357>
8. *Ponomarev A.V., Ershov B.G.* // Environ. Sci. Technol. 2020. V. 54. P. 5331.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00545>
9. *Woods R., Pikaev A.* // Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing. Wiley. NY. 1994.
10. *Wojnárovits L., Takács E.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. V. 311. P. 973.
<https://doi.org/10.1007/s10967-016-4869-3>
11. *Ponomarev A.V.* // Radiat. Phys. Chem. 2020. V. 172. P. 108812.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108812>
12. *Alkhuraji T.S., Boukari S.O.B., Alfadhil F.S.* // J. Hazard. Mater. 2017. V. 328. P. 29.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.004>
13. *Kovács K., He S., Míle V., Földes T., Pápai I., Takács E., Wojnárovits L.* // Radiat. Phys. Chem. 2016. V. 124. P. 191.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.10.028>
14. *Paul J., Naik D.B., Bhardwaj Y.K., Varshney L.* // Radiat. Phys. Chem. 2014. V. 100. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.03.016>
15. *Shen Y., Chu L., Zhuan R., Xiang X., Sun H., Wang J.* // J. Environ. Manage. 2019. V. 232. P. 171.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.050>
16. *Wang J., Chu L.* // Radiat. Phys. Chem. 2016. V. 125. P. 56.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.03.012>
17. *Meeroff D.E., Bloetscher F., Shaha B.* // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 168. P. 108541.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108541>

УДК 537.525

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМЫ ТЕТРАФТОРМЕТАНА И ТРИФТОРМЕТАНА С АЗОТОМ

© 2023 г. С. А. Пивоваренок^а, *, Д. Б. Мурин^а, А. Ю. Граждан^а

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

*E-mail: sap@isuct.ru

Поступила в редакцию 14.09.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Проведен анализ влияния состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы смесей тетрафторметана и трифторметана с азотом в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Установлено, что приведенная напряженность электрического поля нелинейно изменяется с увеличением доли второго газа в обеих смесях. Показано, что при доле азота 0.2 в смеси CF_4/N_2 приведенная интенсивность излучения атомарного фтора проходит через максимум, а в смеси CHF_3/N_2 наблюдается монотонное изменение данной зависимости. Приведенные интенсивности излучения радикалов CF_2 монотонно уменьшаются с ростом доли азота в обеих смесях.

Ключевые слова: плазма, электрофизические параметры, спектры, тетрафторметан, трифторметан, азот

DOI: 10.31857/S0023119323020080, **EDN:** NGWNZG

ВВЕДЕНИЕ

Основными задачами современной микро- и наноэлектроники являются повышение степени интеграции и информационной емкости интегральных микросхем с одновременным уменьшением стоимости бита информации.

Для изготовления структурных элементов интегральных микросхем использовались процессы жидкостного травления, которые в свою очередь достаточно хорошо изучены и отработаны. Однако со временем данные процессы перестали удовлетворять технологическим нормам производства элементов, поэтому для достижения необходимых требований в технологии стали применяться процессы «сухого» травления и очистки поверхности (металлов, полупроводников), с помощью которых можно добиться большей селективности и анизотропии процесса по сравнению со многими жидкостными травителями [1, 2]. Наибольший интерес в технологии представляют двух- или трехкомпонентные газовые смеси, которые сочетают основной плазмообразующий газ с функциональной добавкой (в качестве добавки может выступать инертный или молекулярный газ). В таких системах исходный состав смеси можно считать добавочным инструментом регулирования характеристик плазмы и концентраций активных частиц в ней [3–8].

В данной работе объектами исследования являются тетрафторметан (CF_4) и трифторметан (CHF_3), которые инертны в химическом отношении, невзрывоопасны при контакте с открытым пламенем. Эти газы используются в качестве плазмообразующих сред для размерного структурирования кремния и его соединений [9, 10]. Скорость, анизотропия и селективность процесса травления существенно будут зависеть от соотношения числа атомов фтора к числу атомов углерода (F/C) в исходной молекуле. Таким образом, используя плазму тетрафторметана, можно достичь высоких скоростей процесса травления при этом процесс полимеризации будет менее выраженным по сравнению с плазмой трифторметана [10, 11]. Однако по селективности процесса травления плазма трифторметана будет преобладать над плазмой тетрафторметана (например, в системе SiO_2/Si) [12, 13].

Целью данной работы являлось исследование влияния состава смеси на электрофизические параметры и эмиссионные спектры плазмы тлеющего разряда постоянного тока в смесях CF_4/N_2 и CHF_3/N_2 .

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились в плазмохимической установке с цилиндрическим (радиус $r = 1.4$ см, длина зоны разряда $l = 36$ см) реактором проточного типа, изготовленного из молибденового стекла С-49.

Тетрафторметан, трифторметан и азот набирались из баллонов с маркой “чистый” (МРТУ 51-77-66) с содержанием основного газа не менее 99.985%. Набор газов осуществлялся в предварительно откачанные хлорвиниловые емкости. Газовые смеси готовились непосредственно в самой вакуумной системе методом объемного смешения компонентов. Начальный состав плазмообразующей смеси задавался изменением парциальных давлений компонентов в рамках постоянного общего давления.

По спектрам излучения (наличию/отсутствию полос излучения ОН и СО) осуществлялся контроль примесей в основном газе. Во всех случаях режимы набора газов оптимизировались таким образом, чтобы интенсивности излучения полос указанных примесей отсутствовали или были минимальными.

В качестве внешних (задаваемых) параметров разряда выступали ток разряда ($i = 15\text{--}35$ мА), давление газа ($p = 40\text{--}200$ Па) и расход газа ($q = 2$ см³/с при нормальных условиях).

Для определения температуры нейтральных частиц (T) был использован расчетный метод, основанный на решении уравнения теплового баланса разрядной трубки в условиях естественного охлаждения, с использованием измеренных значений температуры наружной стенки разрядной трубки (T_w) [14]. Напряженность электрического поля (E) измерялась зондовым методом [15]. Кроме этого, была внедрена система очистки зондов, позволяющая бороться с полимеризационными явлениями.

Запись спектров излучения плазмы осуществлялась с помощью оптоволоконных спектрометров AvaSpec-2048-2 и AvaSpec-3648 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала и накоплением данных на ЭВМ. Рабочий диапазон длин волн составлял 200–1000 нм. Отбор излучения для анализа проводился через кварцевое окно в торцевой части реактора. При расшифровке спектров излучения использовались справочники [16, 17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуя любую плазменную систему важно установить закономерности, чтобы с помощью них можно было прогнозировать влияние внешних параметров разряда (ток, давление и расход газа) на концентрации всех типов активных частиц и их потоки на поверхность, ограничивающую объем зоны разряда. Стационарный массо-

вый состав газовой фазы разряда формируется совокупностью объемных и гетерогенных процессов образования и гибели частиц (нейтральных и заряженных). Основным параметром физической кинетики неравновесной низкотемпературной газоразрядной плазмы является величина E/N (приведенная напряженность электрического поля). Параметр E/N характеризует электрофизические свойства разряда, а также коэффициенты скоростей различных процессов с участием электронов, а изменение температуры газа связано с равновесными процессами между тяжелыми частицами. Рассмотрим электрофизические параметры плазмы смесей CF_4/N_2 и CHF_3/N_2 .

Эксперименты показали, что температура газа, в каждой из исследуемой смеси, практически не изменяется с увеличением доли азота в смеси и лишь при содержании азота более 80% начинает монотонно уменьшаться до значений, соответствующих плазме азота (в диапазоне 0–100% N_2 в смеси CF_4/N_2 при $i = 25$ мА с 354 до 315 К в 1.12 раза; а в смеси CHF_3/N_2 при $i = 25$ мА с 366 до 315 К в 1.16 раза). Возможным объяснением поведения полученных зависимостей может являться изменение эффективного коэффициента теплопроводности газа в смеси (например, в диапазоне 0–100% N_2 в смеси CF_4/N_2 при $i = 25$ мА с 17.5 до 26.1 мВт/(м · К), а в смеси CHF_3/N_2 при $i = 25$ мА с 17.1 до 26.1 мВт/(м · К)).

Если к тетрафторметану или трифторметану добавлять другие газы, то в результате можно ожидать изменений как свойств плазмы на основе такой плазмообразующей смеси, так и ее электрофизических параметров. На рис. 1 показана зависимость приведенной напряженности электрического поля в плазме смесей тетрафторметана или трифторметана с азотом переменного состава. При разбавлении CF_4 или CHF_3 азотом величина E/N с увеличением доли второго компонента в смеси снижается незначительно вплоть до 50% разбавления ($\sim$ в 1.1 раза для обеих смесей при $p = 100$ Па, $i = 25$ мА), что не согласуется с эффектом концентрационного разбавления. Предположительно, это может быть связано с менее резким снижением эффективности гибели электронов в процессах диссоциативного прилипания как к молекулам тетрафторметана или трифторметана, так и к их фрагментам при добавлении азота, поэтому при увеличении доли второго газа в смесях для поддержания стационарной плазмы при одинаковом токе разряда требуются значения E/N близкие к значениям, характерным для плазмы чистых тетрафторметана или трифторметана. Аналогичным образом выглядят и зависимости удельной мощности, вкладываемой в разряд, для поддержания заявленных в работе токов (рис. 2).

Также можно отметить, что по сравнению с плазмой чистого тетрафторметана величина приведенной напряженности электрического поля в

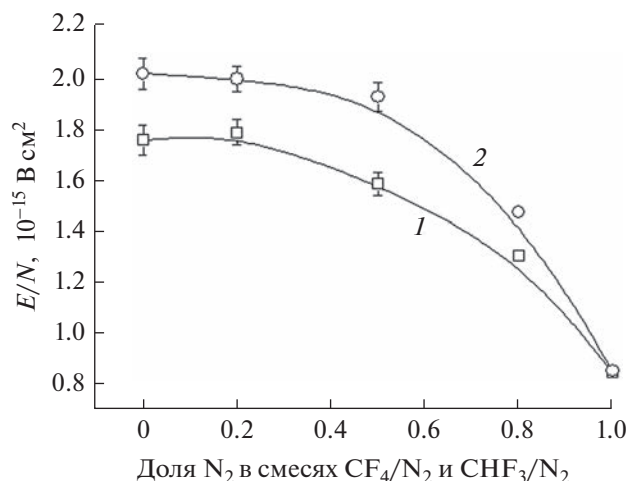


Рис. 1. Приведенная напряженность электрического поля в смесях переменного состава ($p = 100$ Па, $i = 25$ мА): 1 – в плазме CF_4/N_2 ; 2 – в плазме CHF_3/N_2 .

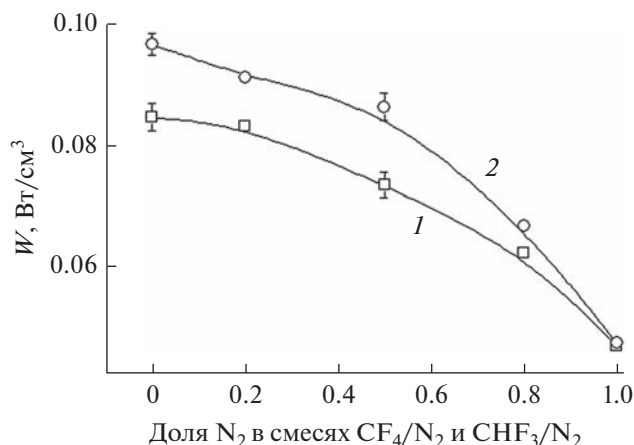
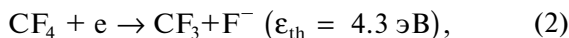
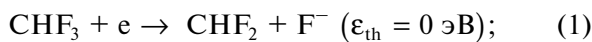


Рис. 2. Зависимость удельной мощности, вкладываемой в разряд, от доли второго газа в исходной смеси ($p = 100$ Па, $i = 25$ мА): 1 – в плазме CF_4/N_2 ; 2 – в плазме CHF_3/N_2 .

плазме чистого трифторметана немного выше, что может быть связано (при условии соизмеримых значений сечений процесса) с более эффективной гибелью электронов в процессах диссоциативного прилипания к молекулам трифторметана [18, 19]:



где ϵ_{th} – пороговая энергия процесса.

Сюда можно добавить и процесс диссоциативного прилипания электронов к молекулам HF, учитывая, что они являются одними из доминирующих нейтральных частиц в плазме CHF_3 [18]:



Успешное диагностирование процессов плазменного травления невозможно без использования простых и невозмущающих методов контроля состава плазмы. Относительную концентрацию частиц в плазме можно определить спектрально, отслеживая интенсивности излучения их возбужденных состояний [3, 4].

Спектр излучения плазмы CF_4/N_2 представлен атомарными и молекулярными компонентами. Так, в спектрах были обнаружены линии атомарного фтора в диапазоне от 620 до 880 нм (самые интенсивные 685.6 нм ($\epsilon_{\text{th}} = 14.50$ эВ, $^4D_{7/2}^\circ - ^4P_{5/2}$) и 703.7 нм ($\epsilon_{\text{th}} = 14.74$ эВ, $^2P_{3/2}^\circ - ^2P_{3/2}$)). Излучение молекулярных компонентов представлено полосами CF в интервале от 200 до 230 нм (наиболее интенсивные 202.4 и 208.3 нм, $B^2\Delta - X^2\Pi$), CF_2 в интервале от 250 до 330 нм (наиболее интенсив-

ные 255.0, 262.8 и 279.9 нм, $A^2\Sigma - X^2\Pi$). Излучение молекул углерода представлено системами полос Свана (468.4, 471.5, 473.7, 512.9, 516.5, 547.0, 550.1, 554.0, 558.5, 563.5 нм, $A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$). Излучение азота представлено большим количеством интенсивных полос: 1 ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$) и 2 ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) положительных систем азота (наиболее интенсивные 337.1, 357.6 нм и др.), менее интенсивными полосами 4 ($D^3\Sigma_u^+ - B^3\Pi_g$) и 5 ($x^1\Sigma_g^- - a^1\Sigma_u^-$) положительной системы азота (244.8 и 258.6 нм).

В спектрах излучения CHF_3/N_2 кроме вышеупомянутых излучательных состояний были дополнительно зафиксированы линии атомарного водорода (самые интенсивные 486.1 и 656.2 нм) системы Бальмера и полосы H_2 (519.6 нм) и альфа-системы Фулхера (603.1 и 612.1 нм, $a^3\Sigma_g - a^3\Pi_u^-$).

Для дальнейшего анализа были выбраны аналитические максимумы, которые представлены ниже:

- CF_4/N_2 : F (703.7 нм), CF_2 (262.8 нм);
- CHF_3/N_2 : F (703.7 нм), CF_2 (262.8 нм).

CF_4 и CHF_3 достаточно инертны в газовой фазе, однако в плазме распадаются с образованием большого количества новых частиц. Доминирующими радикалами и положительными ионами будут являться фторсодержащие частицы, так как связь C–H слабее, чем связь C–F [13]. Наибольшие концентрации (в условиях более низких давлений относительно наших экспериментов) в плазме CF_4 имеют такие радикалы как CF_3 и атомарный F [18], тогда как в плазме CHF_3 – CF_3 , CF_2 и HF [18].

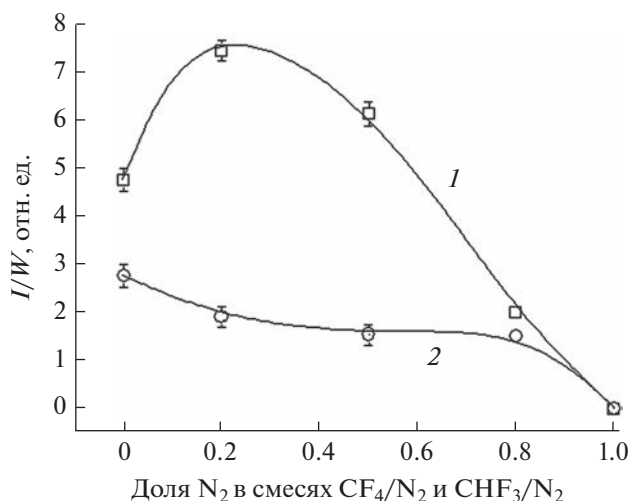
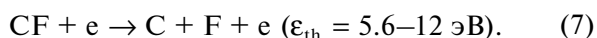
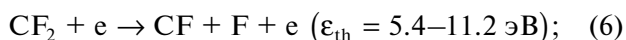
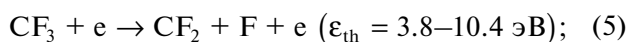
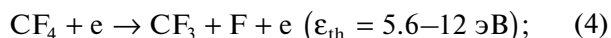
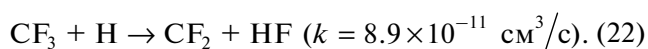
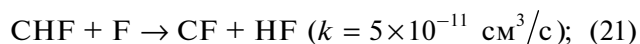
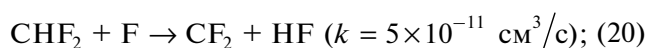
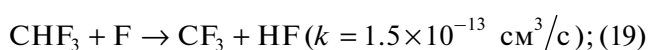
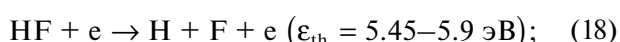
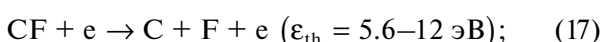
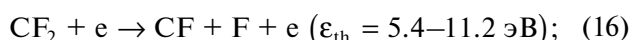
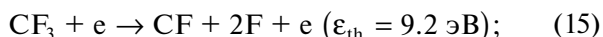
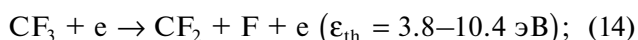
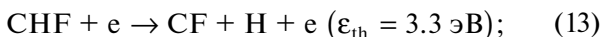
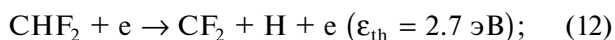
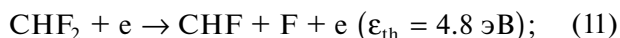
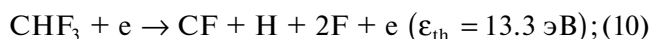
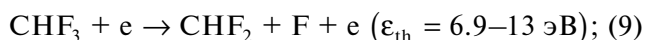
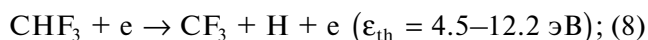


Рис. 3. Влияние начального состава смеси на приведенную интенсивность излучения F (703.7 нм) ($p = 100$ Па, $i = 25$ мА): 1 — в плазме CF₄/N₂; 2 — в плазме CHF₃/N₂.

Каналы образования частиц в плазме чистого тетрафторметана (ϵ_{th} — пороговая энергия процесса, k — константа скорости процесса) [18, 19, 22]:



Каналы образования частиц в плазме чистого трифторметана (ϵ_{th} — пороговая энергия процесса, k — константа скорости процесса) [13, 18, 19, 23]:



На рис. 3 приведены зависимости приведенных интенсивностей излучения атомов фтора от степени разбавления тетрафторметана или трифторметана азотом. Видно, что зависимость, соответствующая смеси тетрафторметана с азотом, имеет экстремальный характер, что не согласуется с эффектом концентрационного разбавления. Вследствие увеличения доли азота, следовало бы ожидать уменьшение приведенной интенсивности излучения атомов фтора пропорционально разбавлению. Однако при доле азота 0.2 наблюдается ее существенное увеличение ($\sim$ в 1.6 раза). Такой характер зависимости может быть связан с тем, что добавка азота оказывает влияние на электрофизические параметры плазмы. При снижении электроотрицательности плазмы будет происходить изменение режима диффузии электронов от свободного к амбиполярному, и в результате произойдет снижение как частоты прилипания, так и диффузионной гибели электронов, а также увеличится доля высокоэнергетичных электронов и их средняя энергия. В итоге с ростом средней энергии электронов увеличится эффективность ионизации нейтральной компоненты плазмы, и скорость образования электронов возрастет, что, в свою очередь, может привести к изменению скорости генерации основных химически активных частиц (атомов фтора) в объеме плазмы (процессы (4)–(7)) [24].

В системе CHF₃/N₂ наблюдается монотонное изменение приведенной интенсивности излучения атомов фтора с увеличением доли второго газа в смеси. Ход зависимости также не согласуется с эффектом концентрационного разбавления, так как приведенная интенсивность излучения атомов фтора практически не изменяется при доле азота 0.2–0.8. Здесь также происходит влияние азота на электрофизические параметры плазмы, вследствие чего будет происходить рост средней энергии и концентрации электронов, что приведет к увеличению скорости диссоциации молекул основного газа прямым электронным ударом (процессы (9)–(11), (14)–(18)). Однако в системе CHF₃/N₂ количество атомов фтора должно быть значительно меньше из-за их эффективной гибели в атомно-молекулярных реакциях (процессы (19)–(21)).

На рис. 4 приведены зависимости приведенных интенсивностей излучения радикалов CF₂ от степени разбавления тетрафторметана или трифторметана азотом. Обе зависимости монотонно уменьшаются с ростом доли азота в смеси. Однако, количество радикалов CF₂ в трифторметане значительно ($\sim$ в 3.6 раза) превышает их наличие в

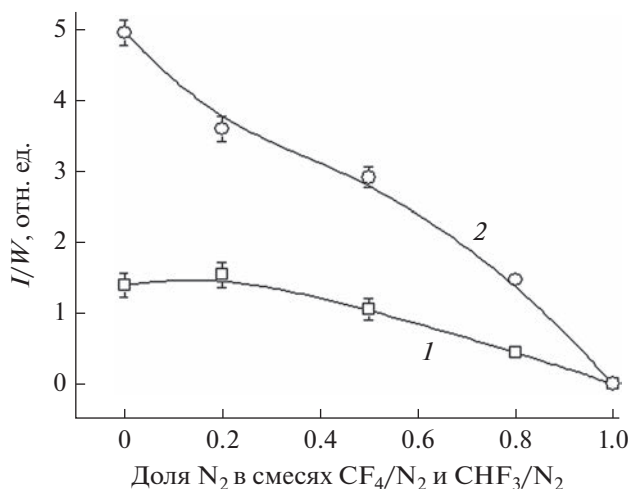


Рис. 4. Влияние начального состава смеси на приведенную интенсивность излучения CF_2 (262.8 нм) ($p = 100$ Па, $i = 25$ мА): 1 — в плазме CF_4/N_2 ; 2 — в плазме CHF_3/N_2 .

тетрафторметане, что может быть связано с различными каналами образования CF_2 (процессы (12), (14), (20), (22)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены измерения электрофизических параметров плазмы смесей CF_4/N_2 и CHF_3/N_2 в зависимости от внешних параметров разряда. Увеличение доли второго газа в смесях сопровождается немонокотным снижением величины приведенной напряженности электрического поля, которое может быть связано с менее резким снижением эффективности гибели электронов в процессах диссоциативного прилипания как к молекулам тетрафторметана или трифторметана, так и к их фрагментам.

Получены и проанализированы спектры излучения плазмы смесей CF_4/N_2 и CHF_3/N_2 . Показано, что зависимость приведенной интенсивности излучения атомов фтора от доли азота в смеси CF_4/N_2 проходит через максимум (при доле N_2 0.2 увеличивается $\sim$ в 1.6 раза), а в смеси CHF_3/N_2 происходит монотонное ее изменение. Для обеих систем ход зависимостей не согласуется с эффектом концентрационного разбавления. Обе зависимости приведенных интенсивностей излучения радикалов CF_2 от степени разбавления тетрафторметана или трифторметана монотонно уменьшаются с ростом доли азота в смеси.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ситанов Д.В., Пивоваренко С.А. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 4. С. 307.
2. Пивоваренко С.А., Дунаев А.В., Ефремов А.М. и др. // Нанотехника. 2011. № 1 (25). С. 69.
3. Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И. и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 41.
4. Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И. и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 4. С. 29.
5. Пивоваренко С.А., Бакишина П.И. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 3. С. 231.
6. Пивоваренко С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б. // Микроэлектроника. 2016. Т. 45. № 5. С. 374.
7. Дунаев А.В., Мурин Д.Б., Пивоваренко С.А. // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 2. С. 167.
8. Pivovarenok S.A., Dunaev A.V., Murin D.B. et al. // High Temperature. 2011. V. 49. № 4. P. 491.
9. Advanced plasma processing technology. New York: John Wiley & Sons Inc. 2008. 479 p.
10. Nojiri K. Dry etching technology for semiconductors. Tokyo: Springer Internat. Publ. 2015. 116 p.
11. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc. 2005. 730 p.
12. Gaboriau F., Cartry G., Peignon M.-C. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2002. V. 20. P. 1514.
13. Пивоваренко С.А., Мурин Д.Б. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 3. С. 223.
14. Рохлин Г.Н. Разрядные источники света. 2-е изд.; перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1991. 720 с.
15. Иванов Ю.А., Лебедев Ю.А., Полак Л.К. Методы контактной диагностики в неравновесной плазменной химии. М.: Наука. 1981. 143 с.
16. Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. Ed. 4th. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1976. 407 p.
17. Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. М.: Атомиздат, 1966. 899 с.
18. Proshina O., Rakhimova T.V., Zotovich A. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2017. V. 26. P. 075005.
19. Sugawara H., Ishihara Y., Saito R. et al. // Proc. of 27th ICPIG. (Eindhoven, The Netherlands), 2005. P. 18.
20. Abouaf R., Teillet-Bill D. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 73. № 1. P. 106.
21. Gallup G.A., Xu Y., Fabrikant I.I. // Phys. Rev. A. 1998. V. 57. № 4. P. 2596.
22. Ho P., Johannes J.E., Buss R.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001. V. 19. № 5. P. 2344.
23. Bose D., Rao M.V.S., Govindan T.R. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2003. V. 12. P. 225.
24. Пивоваренко С.А. // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 4. С. 279.

УДК 537.525

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКОМ ДЕТЕКТОРЕ НА ОСНОВЕ ПЛАЗМЕННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2023 г. А. И. Сайфутдинов^{а, *}, С. С. Сысоев^б, Х. Нуриддинов^а, Д. Р. Валеева^а, А. М. Сайко^а

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

^бСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 19.09.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

В работе на основе гибридной модели прикатодной плазмы (отрицательного свечения) короткого тлеющего разряда представлены результаты численных расчетов, описывающих процессы, протекающие в новом разрабатываемом детекторе на основе плазменной электронной спектроскопии (ПЛЭС) для газовой хроматографии. Продемонстрировано формирование узких пиков – спектров быстрых электронов, рожденных в результате реакций Пеннинговской ионизации от атомов и молекул примеси в гелии на примере: Ar, N₂, O₂, CO₂.

Ключевые слова: анализ газовых смесей, тлеющий разряд, гибридная модель, плазменная электронная спектроскопия

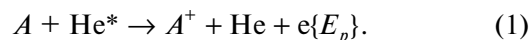
DOI: 10.31857/S0023119323020122, **EDN:** NHHCKA

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время методы анализа химического состава вещества широко востребованы в различных областях промышленности, в научных исследованиях и для мониторинга экологического состояния окружающей среды [1–5]. Поэтому развитие и совершенствование аналитических методов и средств, основанных на новейших физико-химических принципах, несомненно, является важной и актуальной задачей. Одним из таких методов является метод плазменной электронной спектроскопии (ПЛЭС). В основе этого метода лежит измерение спектра энергии пеннинговских электронов, а его начало было заложено еще в работе [6], и в дальнейшем превратилось в отдельное направление. Реакции пеннинговской ионизации исследовались в распадающейся плазме и атомных пучках, изучалось распределение образовавшихся электронов по энергиям. В рамках этого направления выполнено большое число экспериментальных работ [6–11], ему посвящен ряд обзоров, например [12, 13]. Позднее в работах Санкт-Петербургской научной школы были развиты методы определения точных значений вероятностей заселения различных состояний образующегося иона и суммарных значений сечений столкновения. Был разработан метод, позволивший в условиях плазмы измерять спектр появившихся

при реакции пеннинговской ионизации электронов в абсолютной мере [11–14]. Именно эти исследования получили название метода плазменной электронной спектроскопии и легли в основу создания плазменного детектора для анализа состава газовых смесей [13, 14].

Как и в классических методах электронной спектроскопии, в основе метода ПЛЭС лежит измерение характеристической энергии электронов E_e при ионизации исследуемого вещества A (атомы, молекулы и т.д.) частицами B^* с фиксированной энергией E_p . В качестве ионизатора в методе ПЛЭС используются метастабильные атомы буферного газа гелия He* в реакциях пеннинговской ионизации



Спектр быстрых электронов, образующихся в реакции (1), состоит из узких пиков, соответствующих значениям их энергии образования E_p [12, 14, 15]. По измеренной энергии E_p и по известному потенциалу возбуждения гелия ($E_m = 19.8$ eV), можно определить потенциал ионизации E_i искомой атомарной или молекулярной примеси A ($E_i = 19.8 - E_e$) и тем самым ее идентифицировать (качественный анализ). Путем абсолютных измерений и/или калибровки сигналов от этих пиков можно провести количественный анализ примесей A .

Для реализации метода ПЛЭС необходимо выполнение следующего критерия – плазма должна быть с нелокальной функцией распределения электронов и с низкой температурой основной группы (плазменных) электронов. Этому критерию отвечает плазма послесвечения положительного столба тлеющего разряда, или прикатодная плазма короткого (без положительного столба) тлеющего разряда – плазма отрицательного свечения. При этом регистрация спектров быстрых электронов основана на использовании зондовой диагностики плазмы [14, 16–18] с использованием коммерческих [19], либо самодельных [20] зондовых систем.

К настоящему времени методом ПЛЭС была продемонстрирована возможность детектирования примесей различных атомарных газов (на примере смесей инертных газов), молекулярных (N_2 , O_2 , CO и CO_2) газов, металлов (Pt), а также и более сложных неорганических и органических соединений CH_4 , C_2H_4 , NH_3 и C_2H_5OH [21–30]. Была показана возможность реализации и миниатюрных газоаналитических детекторов, позволяющих регистрировать примеси при атмосферном давлении [29–30]. Одной из следующих задач является внедрение метода ПЛЭС в практику. Для этого, на наш взгляд, необходимо объединение газоаналитического детектора ПЛЭС в единую схему с газово-хроматографическим разделением соединений. Поскольку в этом случае используется буферный инертный газ (гелий или аргон), то такая комбинация позволяет существенно упростить и миниатюризировать конструкцию прибора в один аналитический цикл. При этом будет решена принципиально важная для хроматографических задач проблема создания чувствительного и компактного детектора.

Несмотря на интенсивные экспериментальные исследования [21–30], проводимые в области применения метода ПЛЭС для анализа состава газовых смесей, представляет интерес в формулировке самосогласованных физико-математических моделей и проведения численных расчетов с целью прогнозирования параметров плазмы и кинетических процессов, протекающих в разрабатываемом газоаналитическом детекторе. В связи с этим представленная работа посвящена моделированию кинетических процессов в газоаналитическом детекторе на основе плазменной электронной спектроскопии, реализованном на основе плазмы отрицательного свечения тлеющего разряда в гелии.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Самосогласованная гибридная модель включала два блока: первый для описания электронной компоненты плазмы и второй для описания

тяжелой компоненты плазмы (ионов и возбужденных частиц).

Для описания пространственной эволюции функции распределения электронов (ФРЭ) по скоростям необходимо решать кинетическое уравнение Больцмана [31–34]. Функция распределения электронов (ФРЭ) зависит от семи переменных: пространственных координат, вектора скорости и времени. Поскольку в столкновительной плазме главным в кинетическом уравнении Больцмана является оператор упругих столкновений, для его решения проводится разложение по собственным функциям этого оператора – сферическим функциям [31]. В результате мы имеем двухчленное приближение, когда ФРЭ имеет вид:

$$f(\mathbf{x}, v, t) = f_0(\mathbf{x}, v, t) + \frac{\mathbf{v}}{v} \cdot \mathbf{f}_1(\mathbf{x}, v, t), \quad (2)$$

где $v = |\mathbf{v}|$ и $f_1 = |\mathbf{f}_1| \ll f_0$. При этом кинетическое уравнение Больцмана представляет собой скалярное уравнение для изотропной компоненты и векторное уравнение для анизотропной

$$\sqrt{w} \frac{\partial f_0}{\partial t} + \chi \frac{w}{3} \nabla \cdot \mathbf{f}_1 + \frac{\partial G}{\partial w} = I(r, w) + I_{pen}, \quad (3)$$

$$\mathbf{f}_1 = -\lambda \left(\nabla f_0 - \mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial w} \right), \quad (4)$$

где $\chi = \sqrt{2e/m}$; $w = mv^2/(2e)$ – кинетическая энергия электрона в электрон-вольтах; e – элементарный заряд; m – масса электрона; $\mathbf{E}$ – вектор напряженности электрического поля; $\lambda = v/v_m = 1/(N_0 \sigma_m)$ – длина свободного пробега электрона, где v_m – частота релаксации импульса, σ_m – сечение передачи импульса и N_0 – плотность газа. Величина $G = G_E + G_{el} + G_{ee}$ в (3) представляет собой энергетический поток в фазовом пространстве, включающий в себя энергетический поток под действием электрического поля G_E , вследствие упругих G_{el} и межэлектронных столкновений G_{ee}

$$G_E = -\sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{w}{3} \mathbf{E} \cdot \mathbf{f}_1, \quad (5)$$

$$G_{el} = -\sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{2m}{M+m} N w^2 \sigma_c \left[f_0 + \frac{k_B T}{e} \frac{\partial f}{\partial w} \right], \quad (6)$$

$$G_{ee} = \left(\frac{2Y\alpha}{\gamma^3} \int_0^{w/\alpha} F_0(u) u^{1/2} du \right) f_0 + + \frac{4Y}{3\gamma^3} \left(\alpha \int_0^{w/\alpha} F_0(u) u^{3/2} du + \frac{w^{3/2}}{\alpha^{1/2}} \int_{w/\alpha}^{\infty} F_0(u) du \right) \frac{\partial f_0}{\partial w}. \quad (7)$$

Здесь $\alpha = m/M$ (M – масса частиц-мишеней), Z – заряд частиц-мишеней в единицах e , ϵ_0 – электрическая постоянная, $\ln \Lambda$ – кулоновский логарифм

рифм, n_e — концентрация электронов, T_e — температура электронов:

$$n_e = \int_0^\infty f_0(w)w^{1/2}dw, \quad T_e = \frac{2}{3n_e} \int_0^\infty f_0(w)w^{3/2}dw, \quad (8)$$

F_0 — изотропная компонента функции распределения частиц-мишеней, которая предполагается нормированной на концентрацию, то есть $n_b = \int_0^\infty F_0(w)w^{1/2}dw$. Здесь и далее в некоторых местах у функций F_0 и f_0 опущены все аргументы, кроме кинетической энергии w . Для электрон-электронных столкновений $F_0 = f_0$, $Z = 1$, $m = M$ и $\alpha = 1$.

Правая часть в (3) представляет собой интеграл неупругих столкновений, который включает в себя столкновения, приводящие к возбуждению и ионизации, а также удары второго рода. Соответствующие члены для процессов возбуждения, девозбуждения, ионизации, записывались в следующем виде [32, 33]:

$$J(r, w) = -\chi N (\sigma_k(w) w f_0(w) - a \sigma_k(\tilde{w}) \tilde{w} f_0(\tilde{w})), \quad (9)$$

$$\tilde{w} = bw + \varepsilon_k,$$

где N , σ_k , ε_k — концентрация тяжелых частиц, сечение рассеяния и энергетический порог для данного процесса, соответственно; $a = b = 1$ для процессов возбуждения, $a = 4, b = 2$ для процессов ионизации, $a = 0$ для процессов рекомбинации. Для сверхупругих столкновений $\varepsilon_k < 0$ и $a = 0$, если $w < -\varepsilon_k$ (и $a = 1$ в противном случае).

Кроме того в столкновительный интеграл входят процессы Пеннинговской ионизации. Для них столкновительный оператор представляет собой внешний источник в кинетическом уравнении

$$I_p = R_p \theta(w), \quad (10)$$

где R_p — скорость реакции, $\theta(w)$ — функция, описывающая спектр рождаемых в данной реакции электронов, и нормированная на единицу, то есть

$$\int_0^\infty \theta(w) dw = 1. \quad (11)$$

Граничные условия для (3) в конфигурационном пространстве записывались следующим образом

$$\Phi \cdot \mathbf{n}|_{x=0,L} \equiv \frac{2ew}{3m} \mathbf{f}_1(x, w) \cdot \mathbf{n}|_{x=0,L} =$$

$$= \frac{w}{2m} f_0 + (1 - \alpha) \frac{m\gamma}{4\pi} g(w) (\mathbf{\Gamma}_i \cdot \mathbf{n}), \quad (12)$$

здесь первое слагаемое при интегрировании представляет собой поток, обусловленный хаотическим движением электронов, а второе слагаемое — по-

ток электронов с поверхности катода, вырванных, благодаря процессу вторичной электронной эмиссии, описываемой с помощью коэффициента γ и определяемой потоком ионов на катод $\mathbf{\Gamma}_i$. Коэффициент $\alpha = 1$ на аноде (в точке $x = L$) и $\alpha = 0$ на катоде (в точке $x = 0$). Функция $g(w)$ описывает спектр эмитированных с катода электронов, описываемых с помощью функции Гаусса. Граничные условия для (3) в энергетическом пространстве записывались в следующем виде

$$G|_{w=0} = 0, \quad G|_{w=w_{\max}} = 0. \quad (13)$$

Перейдем к описанию второго блока уравнений модели. Для описания элементарных процессов в разряде гелия низкого давления велся учет одного эффективного энергетического уровня и одного сорта иона [35, 36]. Пространственные распределения этих частиц описывались с помощью уравнений неразрывности, а самосогласованное электрическое поле определялось из уравнения Пуассона

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_i = S_i - \frac{n_i}{\tau}, \quad (14)$$

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_m = S_m, \quad (15)$$

$$\Delta \varphi = -\frac{e}{\varepsilon_0} (n_i + n_{i2} - n_e), \quad \mathbf{E} = -\nabla \varphi. \quad (16)$$

Потоки ионов записывались в диффузионно-дрейфовом приближении

$$\mathbf{\Gamma}_i = -D_i \nabla n_i + \mu_i \mathbf{E} n_i, \quad (17)$$

$$\mathbf{\Gamma}_m = -D_m \nabla n_m, \quad (18)$$

где D_i, D_m — коэффициенты диффузии ионов и возбужденных атомов, μ_i — подвижность ионов.

Первые слагаемые в правой части (14) и (15) описывают источник и сток ионов S_i и метастабильных атомов соответственно. Для ионов источник включает процессы ударной ионизации, ступенчатой и пеннинговской ионизации, сток ионов описывается с помощью амбиполярного ухода заряженных частиц на стенку n_i/τ , где $\tau = (2.4R)/D_a$ — эффективное время амбиполярной диффузии на стенки, D_a — коэффициент амбиполярной диффузии. Для метастабильных частиц источник в правой части уравнения (15) включает процессы возбуждения, а сток за счет процессов ступенчатой ионизации, пеннинговской ионизации и сверхупругих столкновений.

Граничные условия для блока гидродинамических уравнений, описывающих тяжелую компоненту плазмы (14)–(16) записывались следующим образом:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{\Gamma}_i|_{x=0,L} = (v_{th,i} n_e / 4) + \alpha \mu_i n_i \mathbf{E} \cdot \mathbf{n}, \quad (19)$$

Таблица 1. Учитываемые состояния атома гелия при низком давлении

№	Обозначение	Энергия, эВ	Стат. вес	Компоненты эффективного уровня
1	He	0	1	1^1S_0
2	He ^m	19.8196	3	2^3S_1
3	He ⁺	24.5874	1	He ⁺

Таблица 2. Набор учитываемых плазмохимических процессов в гелии

№	Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с	Описание
1	$e + He \rightarrow e + He$	$f_0(\sigma, w)$ [29]	Упругое рассеяние
2	$e + He \rightarrow e + He^m$		Возбуждение
3	$e + He \rightarrow 2e + He^+$		Прямая ионизация
4	$e + He^m \rightarrow 2e + He^+$		Ступенчатая ионизация
5	$e + He^m \rightarrow He + e\{19.82\text{эВ}\}$		Сверхупругие столкновения
6	$He^m + He^m \rightarrow He^+ + He + e\{15.05\}$	2.4×10^{-15} [31]	Пеннинговская ионизация
7	$He^m + N_2 \rightarrow N_2^+ + He + e\{E^m - E_{ion}\}$	1.7×10^{-16} [31]	Пеннинговская ионизация
8	$He^m + O_2 \rightarrow O_2^+ + He + e\{E^m - E_{ion}\}$	5.8×10^{-16}	Пеннинговская ионизация
9	$He^m + Ar \rightarrow Ar^+ + He + e\{E^m - E_{ion}\}$	2.2×10^{-16}	Пеннинговская ионизация
10	$He^m + CO_2 \rightarrow CO_2^+ + He + e\{E^m - E_{ion}\}$	1.1×10^{-15}	Пеннинговская ионизация

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{\Gamma}_m|_{x=0,L} = (v_{m,th}n_m/4), \tag{20}$$

$$\Phi|_{x=0} = 0, \quad \Phi|_{x=L} = U_0. \tag{21}$$

Здесь $v_{th,i}$, $v_{m,th}$ – средние тепловые скорости ионов и метастабильных атомов соответственно.

В работе для описания элементарных процессов в разряде гелия низкого давления рассматривался упрощенный набор плазмохимических реакций, учитывающий эффективный возбужденный атом гелия и положительный ион (см. табл. 1). Набор реакций, учитываемых в модели, представлен в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Система уравнений (3) и (14)–(18) с граничными условиями (12)–(13) и (19)–(21) решалась самосогласованно методом конечных элементов. На рис. 1 приведены распределения концентраций электронов, ионов, возбужденных атомов и

распределение температуры электронов, напряженности и потенциала электрического поля, полученных в рамках гибридной модели для разряда при давлении $p = 300$ Па и с межэлектродным расстоянием $L = 2$ см. Падение напряжения было установлено 250 В, а плотность тока составила 0.8 А/м².

Результаты, полученные в рамках гибридной модели, демонстрируют низкую температуру электронов в плазме отрицательного свечения, которая составляет 0.09–0.1 эВ, при этом концентрация электронов достигает значений 1.65×10^{17} м⁻³. Эти данные достаточно хорошо согласуются с экспериментальными зондовыми измерениями плазмы отрицательного свечения тлеющего разряда. Так, выполненные зондовые измерения для разряда с плоскими электродами в трубке радиусом 1.7 см и межэлектродным расстоянием 2 см показали, что температура основной группы электро-

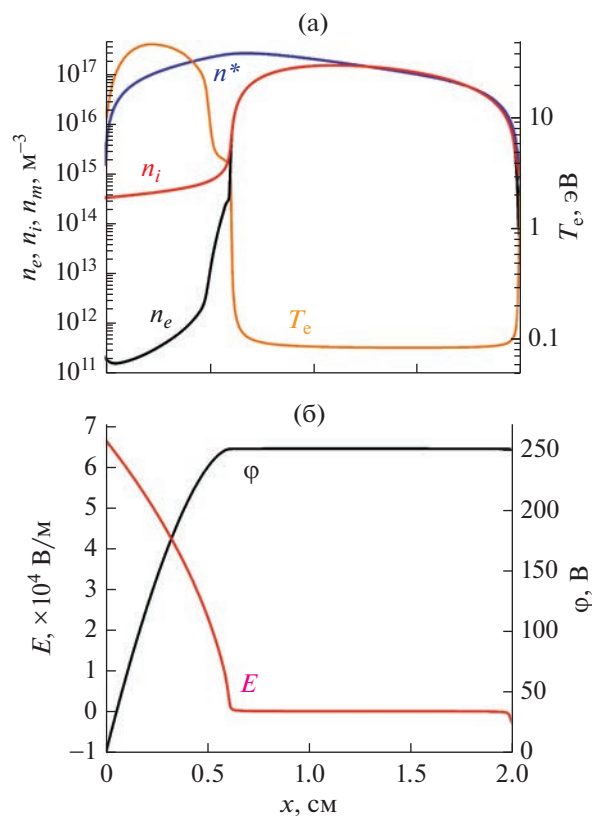
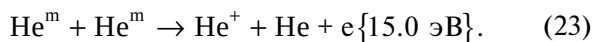
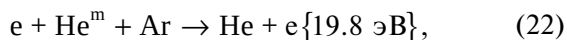


Рис. 1. Распределение (а) концентрации электронов, ионов и метастабильных атомов гелия и температуры электронов, а также напряженности и потенциала электрического поля в разрядной ячейке.

нов составляет порядка $T_e = 0.27$ эВ, а концентрация плазмы $n_e \approx n_i = 2.5 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$.

На следующем этапе были проведены исследования по возможности измерения спектров быстрых электронов, появляющихся в результате пеннинговской ионизации метастабильными атомами гелия атомов и молекул примесей: аргона, воздуха (азота и кислорода) и углекислого газа.

Так на рис. 2 приведена ФРЭ в плазме разрядной ячейке в точке $x = 0.6L$ (где L — длина разрядного промежутка) в гелии с малыми примесями аргона 10 и 500 мд. Видно, что наблюдаются пики на быстрой части ФРЭ в области 19.8 и 15.0 эВ, соответствующие электронам, рожденным в сверхупругих столкновениях и в реакциях пеннинговской ионизации



Кроме того, при увеличении примеси аргона наблюдается формирование пика в области 6.0 эВ, соответствующем электронам, рожденным в реакции

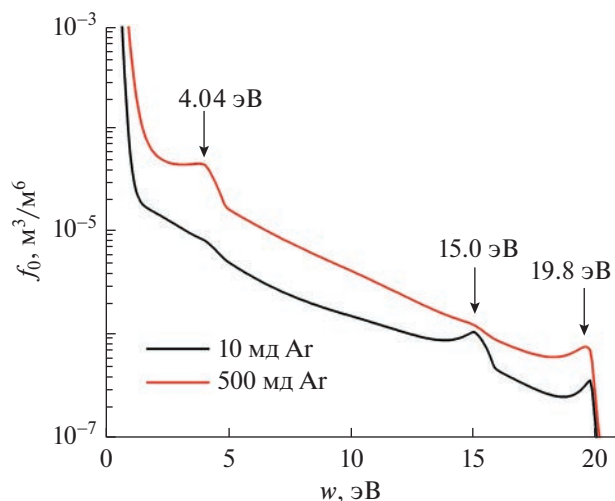
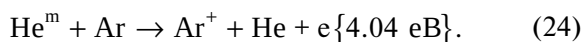


Рис. 2. Функция распределения электронов в точке $x = 0.7L$ в разрядной ячейке с различным содержанием примесей аргона.



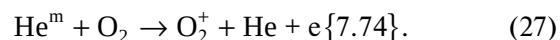
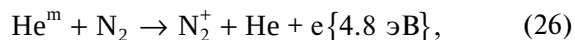
Кроме того, видно, что при увеличении концентрации примеси наблюдается уменьшение пика в области 15.0 эВ. Необходимо отметить, что эти пики более ярко выражены на зависимостях дифференциального пространственного потока от энергии (см. рис. 3).

Аналогичные исследования были проведены для различных содержаний примеси углекислого газа (рис. 4). Видно, что помимо пиков на 19.8 и 15.0 эВ, соответствующих реакциям (20)–(21) наблюдается пик в области 6 эВ, соответствующий реакции



Обращает на себя внимание, что уже достаточно малая примесь углекислого газа — 10 мд достаточно хорошо регистрируется, по сравнению с примесью аргона. Этот факт в первую очередь связан с тем, что сечение процесса (25) превышает сечение процесса (24), что приводит к увеличению коэффициента реакции практически на порядок.

На рис. 5 представлены зависимости дифференциального пространственного потока от энергии для примеси воздуха: азота и кислорода в соотношении 4 : 1. Помимо пиков на 19.8 и 15.0 эВ наблюдаются пики от пеннинговской ионизации азота и кислорода, соответственно



При этом отчетливые пики видны в случае концентрации примеси воздуха от 50 мд, что свя-

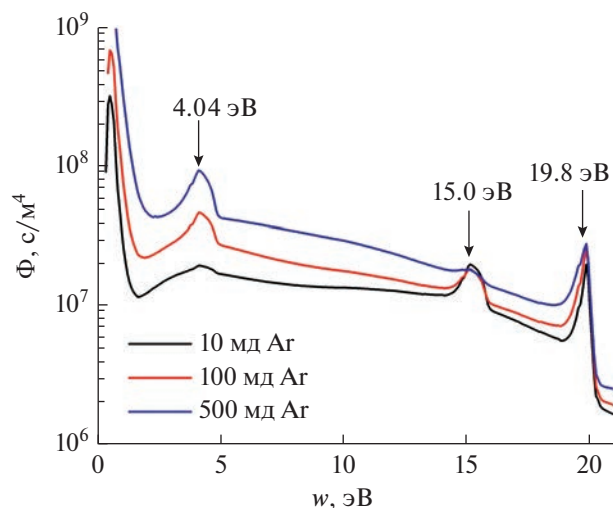


Рис. 3. Дифференциальные потоки в точке $x = 0.7L$ в разрядной ячейке с различным содержанием примесей аргона.

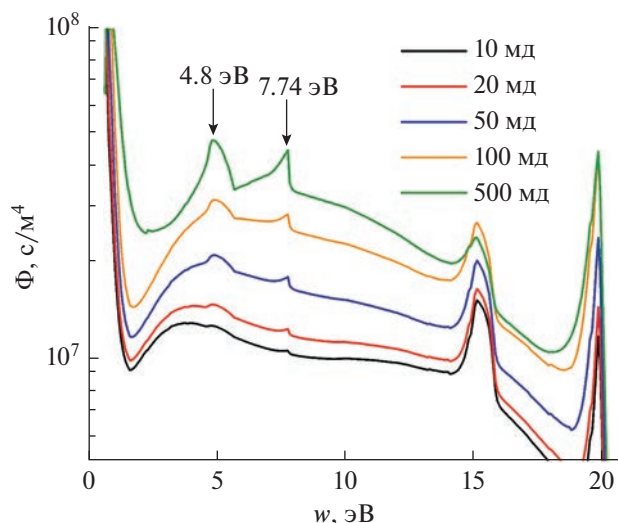


Рис. 5. Дифференциальные потоки в точке $x = 0.7L$ в разрядной ячейке с различным содержанием примесей воздуха ($N_2 + 0.25O_2$).

зано также с низкими значениями коэффициентов пеннинговской ионизации молекул кислорода и азота.

Таким образом, результаты численных расчетов демонстрируют возможность регистрации примесей атомов и молекул в плазме отрицательного свечения короткого тлеющего разряда в буферном инертном газе гелии методом ПЛЭС. Причем возможно зарегистрировать концентрации примеси до 10 мд, в зависимости от соответствующих констант реакций пеннинговской ионизации, что делает перспективным методику для внедрения в совре-

менные хроматографы на основе несущего газа гелия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе в рамках гибридной модели исследована плазма в области отрицательного свечения тлеющего разряда. Расчеты показали формирование низкой температуры основной группы электронов в плазме, что соответствует экспериментальным данным, полученным в результате зондовой диагностики. Кроме того, зависимости ФРЭ и дифференциального потока от энергии показали формирование узких пиков от характеристических электронов, рожденных в результате пеннинговской ионизации примесей (аргона, углекислого газа и воздуха) и метастабильных атомов гелия. Численный анализ показал чувствительность метода определения примесей в плазме отрицательного свечения. Она составила одну сто тысячную долю, что соответствует современным масс-спектрометрическим методам.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана грантом Фонда развития теоретической физики и математики "БАЗИС", проект № 21-1-3-53-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar A., Lin P. A., Xue A., Hao B., Yap K. Y. and Sankaran R. M. // Nature commun. 2013. 4. P. 2618.
2. Kortshagen U. R., Sankaran R. M., Pereira R. N. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 11061–11127.

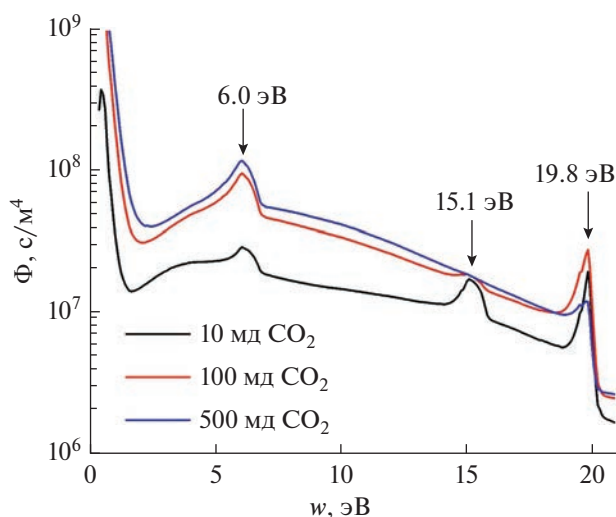


Рис. 4. Дифференциальные потоки в точке $x = 0.7L$ в разрядной ячейке с различным содержанием примесей углекислого газа.

3. Lin L and Wang Q // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V. 35. P. 925–962.
4. Wang P.Y., Chen W.G., Wang J.X., Zhou F., Hu J., Zhang Z.X., and Wan F. // *Anal. Chem.* 2021. V. 93. P. 15474–15481.
5. Gouma P., Prasad A., Stanacevic S.A. // *J. Breath Res.* 2011. V. 5. P. 037110.
6. Čermák, V. // *The Journal of Chemical Physics.* 1966. V. 44. № 10. P. 3781–3786.
7. Čermák V., Herman Z. // *Chemical Physics Letters.* 1968. V. 2. № 6. P. 359–362.
8. Schmeltekopf A.L., Fehsenfeld F.C. // *The Journal of Chemical Physics.* 1970. V. 53. № 8. P. 3173–3177.
9. Čermák V., Ozenne J.B. // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics.* 1971. 7(5). P. 399–413.
10. Čermák V. // *J. Electron. Spectr. and Relat. Phenomena.* 1976. V. 9. P. 419.
11. Demidov V.I., Kolokolov N.B. // *Soviet Physics Journal* 1987. 30(2). 97–99.
<https://doi.org/10.1007/bf00898142>
12. Kolokolov N.B., Kudryavtsev A.A., Blagoev A.B. // *Physica Scripta.* 1994. 50(4). 371–402.
13. Смирнов Б.М. // *УФН.* 1981. V. 133. № 4. P. 569–616.
14. Демидов В.И., Колоколов Н.Б., Кудрявцев А.А., Зондовые методы исследования низкотемпературной плазмы // *Энергоатомиздат*, 1996.
15. Кудрявцев А.А., Чирцов А.С., Цыганов А.Б. Способ определения состава газовых смесей и ионизационный детектор для анализа примесей в газах. 2011 — Патент на изобретения РФ № 2422812.
16. Ivanov Yu.A., Lebedev Yu.A., Polak L.S. *Metody kontaktnoi diagnostiki v neravnovesnoi plazmokhimii* (Contact Diagnostics Methods for Non-Equilibrium Plasma Chemistry), M.: Nauka, 1981.
17. Chen F.F. // *Langmuir Probe Analysis for High Density Plasmas*, LTP-006, Los Angeles, CA: Univ. of California, 2000.
18. Rudenko K.V., Myakon'kikh A.V., Orlikovsky A.A. // *Russ. Microelectron.* 2007. V. 36. № 3. P. 179–192.
19. Impedans Langmuir Probe Measurement System, Exploitation Manual. Accessed August 26, 2016.
20. Saifutdinov A.I., Sysoev S.S. // *Instrum. Exp. Tech.* 2022. V. 65. P. 75–79.
21. Kudryavtsev A., Pramatarov P., Stefanova M., Khromov N. // *JINST* 7. 2012. P. 07002.
22. Stefanova M., Pramatarov P., Kudryavtsev A., Peyeva R. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2014 V. 514. P. 012052.
23. Kudryavtsev A.A., Stefanova M.S., Pramatarov P. // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. P. 133303.
24. Kudryavtsev A.A., Stefanova M.S., Pramatarov P.M. // *Phys. Plasmas.* 2015. V. 22. P. 103513.
25. Yuan C.X., Kudryavtsev A.A., Saifutdinov A.I. et al. // *Phys. Plasmas.* 2018. V. 25. P. 104501.
26. Kudryavtsev A.A., Saifutdinov A.I., Stefanova M.S. et al. // *Physics of Plasmas.* 2017. V. 24. № 5. P. 054507.
27. Zhou C., Yao J.F., Saifutdinov A.I. et al. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2021. 30. 117001.
28. Yuan C., Kudryavtsev A., Saifutdinov A. et al. // *Plasma Sources Science and Technology.* 2019. 28. 067001.
29. Saifutdinov A.I., Sysoev S.S. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2021. V. 30. 017001.
30. Zhou Ch., Yao J., Saifutdinov A. et al. // *Plasma Sources Science and Technology.* 2022. V. 31. 107001.
31. Кудрявцев А.А., Смирнов А.С., Цендин Л.Д. // *Физика тлеющего разряда*, СПб.: Лань, 2010, 512 с.
32. Chai Y., Yao J., Bogdanov E.A., Kudryavtsev A.A., Yuan Ch., Zhou Zh. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2021. V. 30. P. 095006.
33. Alves L.L., Gousset G., Ferreira C.M. // *Physical Review E.* 1997. V. 55(1). P. 890–906.
34. Zobnin A.V., Usachev A.D., Petrov O.F., Fortov V.E. // *Phys. Plasmas.* 2014. V. 21. P. 113503.
35. Phelps database, private communication, www.lx-cat.net, retrieved on August 15, 2021.
36. IST-Lisbon database, private communication, www.lx-cat.net, retrieved on August 15, 2021.

УДК 537.525

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМЫ ТРИФТОРМЕТАНА С КИСЛОРОДОМ И АРГОНОМ

© 2023 г. С. А. Пивоваренок^а, *, Д. Б. Мурин^а, А. Ю. Граждан^а

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

*E-mail: sap@isuct.ru

Поступила в редакцию 10.11.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 12.11.2022 г.

Проведен анализ влияния состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы трифторметана с кислородом и аргоном в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Установлено, что приведенная напряженность электрического поля нелинейно изменяется с увеличением доли второго газа в смеси. Показано, что при доле кислорода 0.5 в смеси приведенная интенсивность излучения атомарного фтора проходит через максимум, в смеси с аргоном – возрастает и в диапазоне 0.2–0.8 практически не изменяется. В смеси с кислородом наблюдается резкий спад приведенной интенсивности излучения CF_2 в диапазоне 0.2–0.5, а в смеси с аргоном в диапазоне 0.2–0.5 практически не изменяется.

Ключевые слова: плазма, электрофизические параметры, спектры, трифторметан, кислород, аргон

DOI: 10.31857/S0023119323020092, **EDN:** NHBCCL

ВВЕДЕНИЕ

Фторуглеродная плазма широко применяется в технологии микро- и нанoeлектроники для размерного структурирования кремния и его соединений [1, 2]. Такие характеристики процесса травления как скорость, анизотропия и селективность в такой плазме будут сильно зависеть от соотношения числа атомов фтора к числу атомов углерода (F/C) в исходной молекуле. Таким образом, данный параметр через соотношение концентраций атомов фтора и углеводородных радикалов в газовой фазе определяет равновесие скоростей процессов травления и полимеризации.

Наибольший интерес в технологии плазменного травления представляют двух- или трехкомпонентные газовые смеси, сочетающие активный газ с функциональной добавкой инертного и/или молекулярного компонентов, что может позволить получить дополнительные эффекты при травлении ряда материалов за счет изменения электрофизических параметров плазмы [3–7], то есть приводить к увеличению или незначительному уменьшению скорости травления материала [8–10].

В данной работе объектом исследования является трифторметан (CHF_3), который инертен в химическом отношении, не горит на воздухе, не взрывоопасен при контакте с открытым пламе-

нем и при диссоциации не взаимодействует с озоном. Данный газ играет важную роль в промышленности плазменного травления (в частности, при обработке кремния), так как может легко диссоциировать на химически активные частицы (F, H).

Целью данной работы являлось исследование влияния состава смеси на электрофизические параметры и эмиссионные спектры плазмы тлеющего разряда постоянного тока в смесях CHF_3 с кислородом и аргоном.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились в плазмохимической установке с цилиндрическим (радиус $r = 1.4$ см, длина зоны разряда $l = 36$ см) реактором проточного типа, изготовленного из молибденового стекла С-49.

Трифторметан набирали из металлического баллона с сжиженным газом, кислород и аргон набирались из баллонов с маркой “чистый” (МР-ТУ 51-77-66) с содержанием основного газа не менее 99.985%. Набор газов осуществлялся в предварительно откачанные хлорвиниловые емкости. Газовые смеси готовились непосредственно в самой вакуумной системе методом объемного смешения компонентов. Начальный состав плазмообразую-

щей смеси задавался изменением парциальных давлений компонентов в рамках постоянного общего давления.

По спектрам излучения (наличию/отсутствию полос излучения N_2 , OH и CO) осуществлялся контроль примесей в основном газе. Во всех случаях режимы набора газов оптимизировались таким образом, чтобы интенсивности излучения полос указанных примесей отсутствовали или были минимальными.

В качестве внешних (задаваемых) параметров разряда выступали ток разряда ($i = 10\text{--}35$ мА), давление газа ($p = 40\text{--}200$ Па) и расход газа ($q = 2$ см³/с при нормальных условиях).

Для определения температуры нейтральных частиц (T) был использован расчетный метод, основанный на решении уравнения теплового баланса разрядной трубки в условиях естественного охлаждения, с использованием измеренных значений температуры наружной стенки разрядной трубки (T_w) [11, 12]. Напряженность электрического поля (E) измерялась зондовым методом [13, 14].

Запись спектров излучения плазмы осуществлялась с помощью оптоволоконных спектрометров AvaSpec-2048-2 и AvaSpec-3648 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала и накоплением данных на ЭВМ. Рабочий диапазон длин волн составлял 200–1000 нм. Отбор излучения для анализа проводился через кварцевое окно в торцевой части реактора. При расшифровке спектров излучения использовались справочники [15, 16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Конечной целью исследования любой плазменной системы является установление универсальных закономерностей, позволяющих прогнозировать влияние внешних (задаваемых оператором) параметров разряда (ток разряда, давление и расход газа) на концентрации всех типов активных частиц и их потоки на поверхность, ограничивающую объем зоны разряда. В общем случае, в качестве активных частиц следует рассматривать частицы, нехарактерные для исследуемого газа в нормальных условиях — молекулы в различных возбужденных состояниях (электронных, колебательных, вращательных), радикалы и свободные атомы, а также ионы обоих знаков и электроны. Стационарный массовый состав газовой фазы разряда формируется совокупностью объемных и гетерогенных реакций образования и гибели нейтральных и заряженных частиц.

Константы скоростей различных процессов с участием электронов определяются сечением процесса и функцией распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) в плазме. Вид ФРЭЭ и ха-

рактер ее изменения при изменении внешних параметров плазмы определяется соответствующими зависимостями приведенной напряженности электрического поля разряда (E/N). Величина E/N является универсальным общепринятым параметром, характеризующим электрофизические свойства разряда. Изменение температуры газа связано с равновесными процессами между тяжелыми частицами. Рассмотрим электрофизические параметры плазмы смесей CHF_3/O_2 и CHF_3/Ar .

Эксперименты показали, что при увеличении давления газа ($i = \text{const}$) и тока разряда ($p = \text{const}$) в чистых CHF_3 , O_2 и Ar происходит рост как температуры стенки разрядной трубки (T_w), так и температуры газа (T). Такое поведение величин T_w и T связано с ростом удельной мощности, вкладываемой в разряд (например, $W = 0.11\text{--}0.22$ Вт/см³ в плазме CHF_3 при $p = 40\text{--}200$ Па и $i = 25$ мА). Разбавление CHF_3 кислородом или аргоном при i , $p = \text{const}$ сопровождается снижением параметра W ($0.15\text{--}0.08$ Вт/см³ при $0\text{--}100\%$ O_2 и $0.15\text{--}0.05$ Вт/см³ при $0\text{--}100\%$ Ar при $p = 100$ Па, $i = 25$ мА) и, как следствие, снижением температуры газа.

Если к трифторметану добавлять другие газы, то в результате можно ожидать изменений как свойств плазмы на основе такой плазмообразующей смеси, так и ее электрофизических параметров. На рис. 1 показана зависимость приведенной напряженности электрического поля в плазме смеси трифторметана с кислородом и аргоном переменного состава. При разбавлении CHF_3 кислородом или аргоном снижается величина E/N с увеличением доли второго компонента в смеси (например, в 2 раза при $0\text{--}100\%$ O_2 и в 3.7 раза при $0\text{--}100\%$ Ar при $p = 100$ Па, $i = 25$ мА). Величина E/N с увеличением доли кислорода в смеси снижается незначительно вплоть до 50% разбавления ($\sim$ в 1.1 раза при $p = 100$ Па, $i = 25$ мА), что может быть связано с незначительным изменением эффективности гибели электронов в процессах диссоциативного прилипания как к молекулам трифторметана, так и к их фрагментам. Для смеси с аргоном изменение более заметное $\sim$ в 1.3 раза при тех же условиях. Можно предположить, что в смеси с аргоном эффективность гибели электронов будет ниже, поэтому при увеличении доли второго газа в смеси для поддержания стационарной плазмы при одинаковом токе разряда требуются меньшие значения E/N .

Спектр излучения плазмы CHF_3 представлен атомарными и молекулярными компонентами: F (наиболее интенсивные 685.6 и 703.7 нм), C (наиболее интенсивные 296.7 и 940.5 нм), H (H_α 656.2, H_β 486.1, H_γ 434.0 нм), CF (наиболее интенсивные 202.4 и 208.3 нм), CF_2 (наиболее интенсивные

245.7, 248.7, 251.8, 255.0, 259.5, 262.8, 267.5 и 271.1 нм), C_2 (471.5, 473.7, 512.9, 516.5, 558.5, 563.5 нм).

Качественный состав эмиссионных спектров плазмы в смесях CHF_3/O_2 и CHF_3/Ar отвечает простому сложению спектров излучения разрядов в чистых газах-компонентах смеси. В смеси CHF_3/O_2 дополнительно зафиксированы: O (777.1 и 844.6 нм), OH (282.9, 289.3, 296.2 нм), CO (438.0, 451.1, 483.5, 519.8, 561.0 и 607.9 нм) и CO_2 (328.4, 337.8, 356.6, 369.2, 389.0, 404.9 и 412.1 нм), а в CHF_3/Ar — Ar (415.8, 420.0, 425.9, 696.5, 706.7, 750.3, 763.5, 811.5, 842.4 и 912.2 нм).

Для дальнейшего анализа были выбраны аналитические максимумы, которые представлены ниже (ϵ_{th} — пороговая энергия возбуждения верхнего состояния):

— CHF_3/O_2 : F (703.7 нм, ($\epsilon_{th} = 14.74$ эВ, $^2P_{3/2}^\circ$ — $^2P_{3/2}$)), CF_2 (262.8 нм);

— CHF_3/Ar : F (703.7 нм, ($\epsilon_{th} = 14.74$ эВ, $^2P_{3/2}^\circ$ — $^2P_{3/2}$)), CF_2 (262.8 нм).

Высокие значения энергий возбуждения излучающих состояний, а также линейный характер зависимостей соответствующих интенсивностей излучения от тока разряда позволяют рассматривать возбуждение атомов и молекул электронным ударом как основной механизм заселения верхних состояний. Кроме этого, низкие времена жизни соответствующих возбужденных состояний позволяют рассматривать излучательную дезактивацию как основной механизм данного процесса.

CHF_3 достаточно инертен в газовой фазе, однако в плазме распадается с образованием большого количества новых частиц. Доминирующими радикалами и положительными ионами будут являться фторсодержащие частицы, так как связь C—H слабее, чем связь C—F [17]. Наибольшие концентрации (в условиях более низких давлений относительно наших экспериментов) в плазме CHF_3 — CF_3 , CF_2 и HF [18].

Каналы образования частиц в плазме чистого трифторметана (ϵ_{th} — пороговая энергия процесса, k — константа скорости процесса) [17–20]:

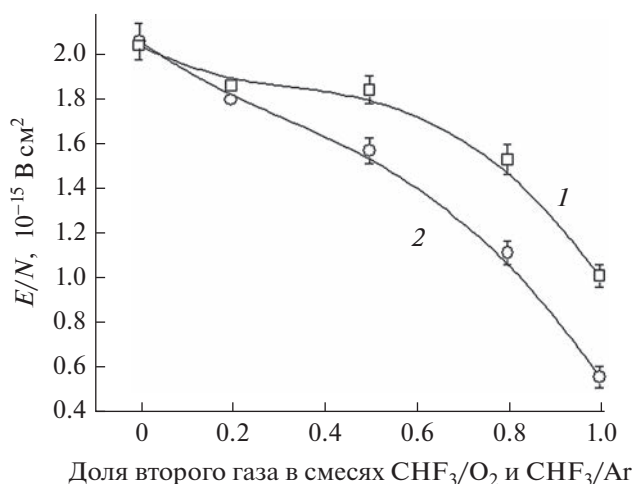
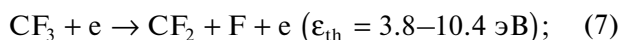
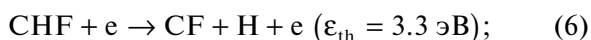
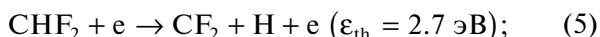
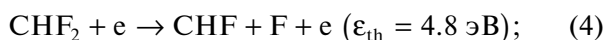
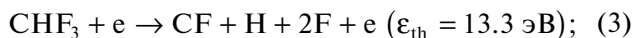
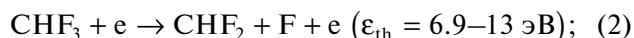
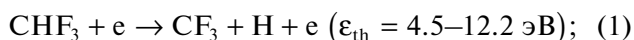
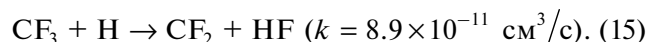
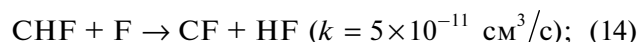
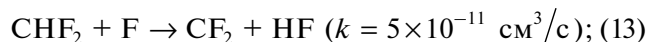
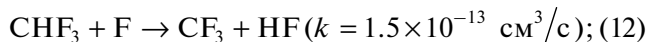
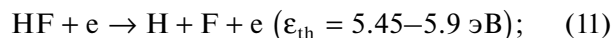
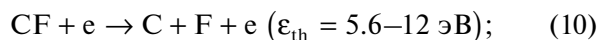
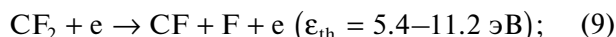
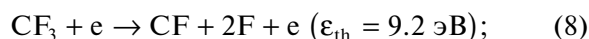


Рис. 1. Приведенная напряженность электрического поля в смесях переменного состава ($p = 100$ Па, $i = 25$ мА): 1 — в плазме CHF_3/O_2 ; 2 — в плазме CHF_3/Ar .



На рис. 2 приведены зависимости интенсивностей излучения атомов фтора от степени разбавления трифторметана кислородом или аргонном. Зависимость, соответствующая смеси трифторметана с кислородом, имеет экстремальный характер; наблюдается существенное увеличение приведенной интенсивности атомов фтора (~ 7 раз) при доле кислорода 0.5. Каналы образования и гибели атомов фтора в чистом трифторметане представлены процессами (2)–(4), (7)–(11) и (12)–(14) и при уменьшении доли последнего, вследствие увеличения доли кислорода, следовало бы ожидать уменьшение приведенной интенсивности атомов фтора пропорционально разбавлению. Возможным объяснением данного эффекта может послужить наличие дополнительных каналов образования атомов фтора за счет взаимодействия в плазме фторсодержащих частиц с атомами кислорода (процессы (16)–(22)), а также уменьшение вероятности рекомбинации атомов фтора при заполнении поверхностных ак-

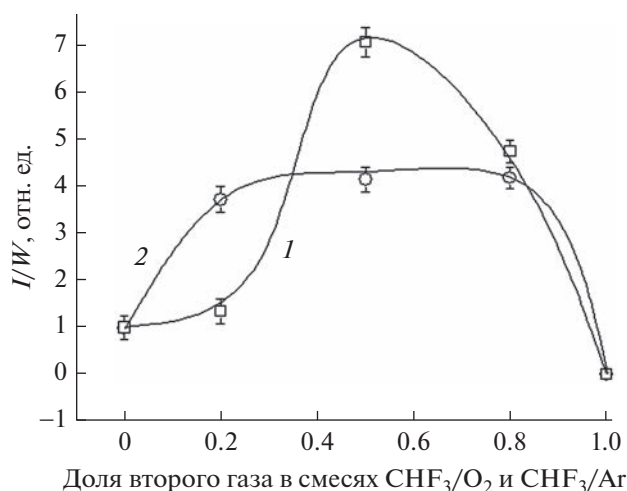


Рис. 2. Влияние начального состава смеси на приведенную интенсивность излучения F (703.7 нм) ($p = 100$ Па, $i = 25$ мА): 1 — в плазме CHF₃/O₂; 2 — в плазме CHF₃/Ar.

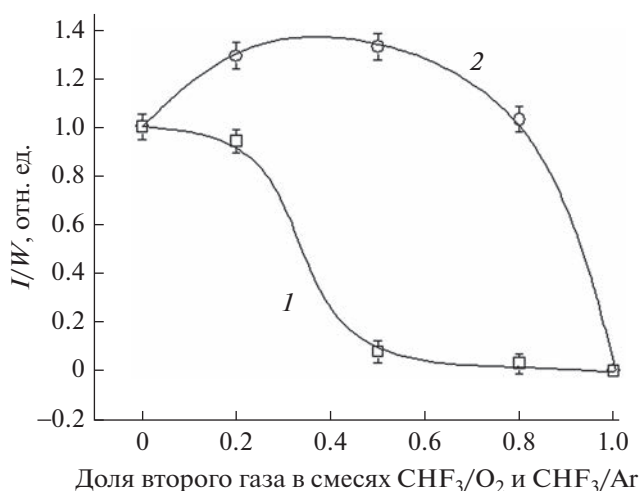
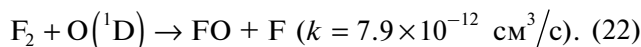
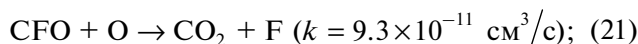
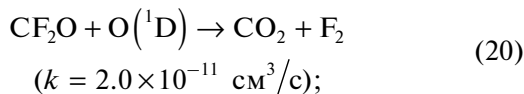
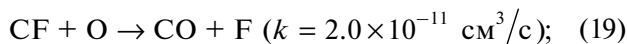
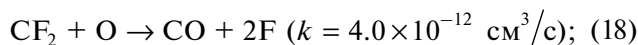
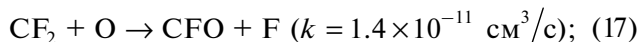
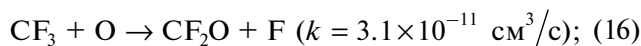
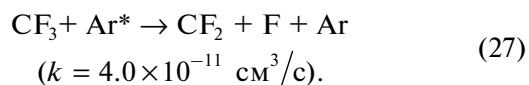
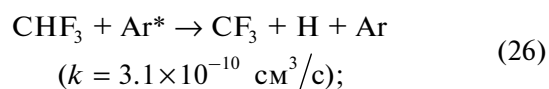
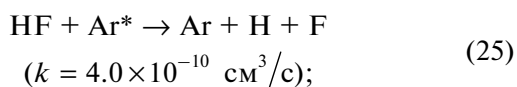
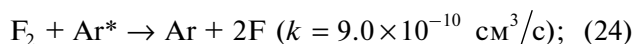
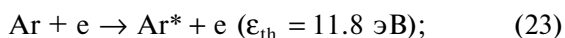


Рис. 3. Влияние начального состава смеси на приведенную интенсивность излучения CF₂ (262.8 нм) ($p = 100$ Па, $i = 25$ мА): 1 — в плазме CHF₃/O₂; 2 — в плазме CHF₃/Ar.

тивных центров атомами и молекулами кислорода [21–23]:



В системе CHF₃/Ar так же, как и в случае CHF₃/O₂ наблюдается немонотонное изменение приведенной интенсивности излучения атомов фтора с увеличением доли второго газа в смеси. Интенсивность излучения возрастает при доле аргона 0.2 (~ в 3.7 раза), а далее в пределах погрешности эксперимента практически не изменяется до доли аргона 0.8, что также не согласуется с эффектом концентрационного разбавления и может быть связано с дополнительными каналами образования атомов фтора в плазме [18, 23]:



Такой характер зависимости может быть связан с тем, что инертная добавка оказывает существенное влияние на электрофизические параметры плазмы. При снижении электроотрицательности плазмы будет происходить изменение режима диффузии электронов от свободного к амбиполярному, и в результате произойдет снижение как частоты прилипания, так и диффузионной гибели электронов, а также увеличится доля высокоэнергетичных электронов и их средняя энергия. В итоге с ростом средней энергии электронов увеличится эффективность диссоциации нейтральной компоненты плазмы (процессы (2)–(4), (7)–(11)), а также за счет процессов (24), (25), (27) интенсивность атомов фтора может поддерживаться на постоянном уровне.

На рис. 3 приведены зависимости приведенных интенсивностей излучения радикалов CF₂ от степени разбавления трифторметана кислородом или аргоном. При увеличении доли кислорода в смеси происходит снижение приведенной интенсивности излучения радикалов CF₂, а при доле более 0.2 наблюдается резкий спад (~ в 12 раз) до доли кислорода 0.5, что может быть связано с высокой эффективностью протекания процессов (17) и (18), а далее идет монотонное уменьшение интенсивности излучения. В смеси же с аргоном сначала происходит увеличение приведенной интенсивности излучения радикалов CF₂ (~ в 1.3 ра-

за) с ростом доли аргона в смеси, а в диапазоне 0.2–0.5 в пределах погрешности эксперимента практически не изменяется, что может быть связано с дополнительными каналами образования фторуглеродных радикалов в плазме (процессы (26), (27)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены измерения электрофизических параметров плазмы смесей CHF_3/O_2 и CHF_3/Ar в зависимости от внешних параметров разряда. Увеличение доли второго газа в смеси сопровождается нелинейным снижением величины приведенной напряженности электрического поля для обеих систем, что может быть связано с изменением эффективности гибели электронов.

Получены и проанализированы спектры излучения плазмы смесей CHF_3/O_2 и CHF_3/Ar . Показано, что зависимость приведенной интенсивности излучения атомов фтора от доли кислорода в смеси проходит через максимум (при доле O_2 0.5 интенсивность излучения увеличивается ~ 7 раз), а в случае инертного разбавителя – в диапазоне 0.2–0.8 практически не изменяется. Данный факт не согласуется с эффектом концентрационного разбавления. При увеличении доли кислорода в смеси (в диапазоне 0.2–0.5) наблюдается резкий спад (~ 12 раз) приведенной интенсивности излучения CF_2 , тогда как с ростом доли аргона в смеси данный параметр сначала возрастает (~ 1.3 раза), а затем в диапазоне 0.2–0.5 практически не изменяется.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Advanced plasma processing technology. New York: John Wiley & Sons Inc. 2008. 479 p.
- Nojiri K. Dry etching technology for semiconductors. Tokyo: Springer Internat. Publ. 2015. 116 p.
- Pivovarenok S.A., Bakshina P.I. // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 3. P. 233.
- Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И. и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 4. С. 29.
- Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И. и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 41.
- Дунаев А.В., Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А. // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 2. С. 167.
- Pivovarenok S.A., Dunaev A.V., Murin D.B. et al. // High Temperature. 2011. V. 49. № 4. P. 491.
- Пивоваренок С.А., Королькова К.А. // Сборник тезисов докладов на III Всероссийской молодежной конференции “Успехи химической физики”. М.: Издательство “Граница”. 2016. С. 124.
- Пивоваренок С.А. // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 3. С. 231.
- Пивоваренок С.А. // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 4. С. 279.
- Рохлин Г.Н. Разрядные источники света. 2-е изд.; перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1991. 720 с.
- Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б. и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 9. С. 48.
- Иванов Ю.А., Лебедев Ю.А., Полак Л.К. Методы контактной диагностики в неравновесной плазменной химии. М.: Наука. 1981. 143 с.
- Пивоваренок С.А., Мурин Д.Б., Ситанов Д.В. // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 1. С. 43.
- Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. Ed. 4th. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1976. 407 p.
- Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. М.: Атомиздат., 1966. 899 с.
- Pivovarenok S.A., Murin D.B. // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. № 3. P. 197.
- Proshina O., Rakhimova T.V., Zotovich A. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2017. V. 26. P. 075005.
- Sugawara H., Ishihara Y., Saito R. et al. // Proc. of 27th ICPIG. (Eindhoven, The Netherlands), 2005. P. 18.
- Bose D., Rao M.V.V.S., Govindan T.R. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2003. V. 12. P. 225.
- Yamamori Y., Takahashi K., Inomata T. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 8803.
- Kim Y., Kang S., Ham Y.-H. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2012. V. 30. № 3. P. 031601-1.
- Kato S., Okuda I., Takahashi E. et al. // Plasma and Fusion Research. 2008. V. 3. P. 038-1.

ИОНИЗАЦИЯ АТОМОВ ГЕЛИЯ ТРЕХКРАТНО ИОНИЗИРОВАННЫМИ АТОМАМИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ В СВЕРХТЕКУЧЕМ ГЕЛИИ

© 2023 г. Р. Е. Болтнев^{a, b, *}, А. В. Карабулин^{a, c}, И. Н. Крушинская^{b, **},
А. А. Пельменёв^b, В. И. Матюшенко^b

^aОбъединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

^bФилиал федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
просп. Акад. Семенова, 1/10, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^cФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
просп. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: boltnev@gmail.com

**E-mail: irkrush@gmail.com

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 12.11.2022 г.

Экспериментально продемонстрирована применимость лазерной абляции металлических мишеней для получения трехзарядных ионов атомов металлов, в том числе легкоплавких. Из анализа спектров люминесценции плазменного факела при лазерной абляции металлической мишени, погруженной в сверхтекучий гелий, определен основной канал формирования ионов гелия в плазме при плотности мощности лазерного излучения ниже порога пробоя гелиевой среды. Показано, что ионизация атомов гелия происходит в два этапа: формированием ионного комплекса HeM^{3+} и диссоциацией комплекса, вызванной его взаимодействием с атомом металла.

Ключевые слова: гелий, плазма, ионы, люминесценция, спектроскопия, лазерная абляция

DOI: 10.31857/S0023119323020067, **EDN:** NGSRI

ВВЕДЕНИЕ

Ввиду наивысшего потенциала ионизации, 24.588 эВ [1], и наименьшей поляризуемости, 0.517 см³/моль [2], гелий считается самым инертным среди всех химических элементов. Поэтому все его известные к настоящему времени соединения, за исключением эксимерных молекул AHe^* , где А — нейтральный атом, образующий метастабильный комплекс с возбужденным атомом гелия, He^* , представляют собой ионные комплексы, существующие исключительно в газовой фазе.

Метастабильные атом и молекула, He_2^* , гелия, наряду с атомарными и молекулярными ионами, He^+ , He^{2+} и He_2^+ , соответственно, являются очень активными химически частицами. Как правило, при реакции иона гелия с нейтральной частицей, М, происходит перенос заряда — частица ионизируется и в случае достаточной величины энергии связи, E_b , полученный комплекс может оказаться метастабильным. Обратный процесс — ионизация атома гелия может происходить при распаде комплекса, образованного атомом гелия

с двух- (M^{2+}) и трехкратно (M^{3+}) ионизированными атомами других элементов [3, 4], соответственно, через реакции:



Из всех атомарных ионов металлов взаимодействие с атомом гелия наиболее подробно исследовано для ионов переходных металлов первого ряда [5, 6]. Показано, что энергия связи комплексов HeM^{2+} может достигать 0.5 эВ (для HeCu^{2+}), а в случае HeM^{3+} — превышать 1.3 эВ (например, для HeCu^{3+} , HeMn^{3+} , HeFe^{3+} и HeCo^{3+}). При этом комплексы HeM^{3+} могут оказаться метастабильными либо даже стабильными если кривые потенциальных энергий для $\text{He} + \text{M}^{3+}$ и $\text{M}^{2+} + \text{He}^+$ пересекаются при достаточно высокой величине энергетического барьера, предотвращающего прохождение быстрой экзотермической диссоциации (реакции (2)). Другим интересным примером стабильного комплекса является HeY^{3+} [7]. Иттрий — самый легкий химический элемент, тре-

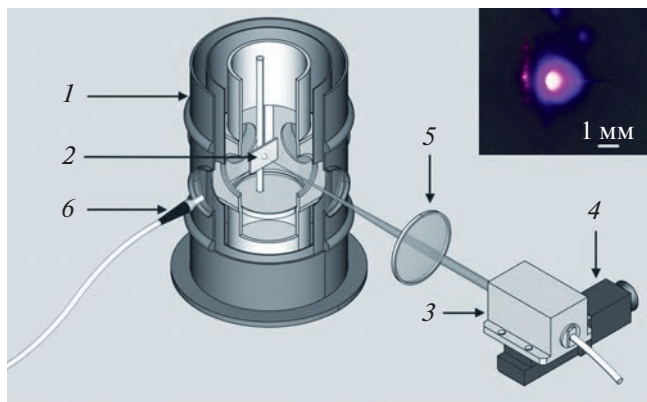


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — оптический криостат; 2 — металлическая мишень, погруженная в сверхтекучий гелий; 3 — лазер; 4 — автоматизированный транслятор; 5 — линза; 6 — световод к спектрометру. На вставке представлено фото плазменного факела при абляции галлиевой мишени и приведен масштаб.

тий потенциал ионизации которого, 19.89 эВ, ниже потенциала ионизации атома гелия, а для HeY^{3+} $E_b = 0.42$ эВ. Поэтому реакция (2) является для данного комплекса эндотермической. К настоящему времени экспериментально подтверждено существование комплексов HeV^{3+} , HeTa^{3+} , HeW^{3+} , HeRe^{3+} , HeRh^{3+} , HeIr^{3+} [8] и HeMo^{3+} [9]. Следует отметить, что все эти комплексы были получены при полевой десорбции материала катода в атмосфере гелия и зарегистрированы при помощи масс-спектрометрии. Видно, что все металлы, для которых было подтверждено формирование комплексов HeM^{3+} , относятся к тугоплавким, поскольку выход трехзарядных ионов из легкоплавких металлов ничтожен [8].

Для расширения круга исследуемых металлов на предмет формирования комплексов HeM^{3+} необходимо использование более универсального подхода, в качестве которого мы предлагаем лазерную абляцию металлических мишеней в атмосфере гелия. Значения порога для формирования плазмы лазерным излучением с длиной волны 1064 нм на поверхности большинства металлов не превышают $I_m \approx 0.5$ ГВт/см², тогда как пробой в жидком гелии происходит при плотности мощности $I_{\text{He}} \approx 10$ ГВт/см², а в газообразном гелии — при еще более высоких величинах. Таким образом, при использовании лазерного излучения с плотностью мощности $I < I_{\text{He}}$ появление люминесценции атомов гелия в плазме у поверхности мишени указывало бы на появление ионов гелия, поскольку основным каналом формирования He^* и He_2^* в плазме является рекомбинация ионов с электронами. Появление же ионов гелия можно связать именно с последовательностью реакции

формирования комплекса, $\text{He} + \text{M}^{3+} \rightarrow \text{HeM}^{3+}$, и его диссоциации на ион гелия He^+ и другие фрагменты,



Целью данной работы были проверка применимости лазерной абляции как универсального источника трехзарядных ионов металлов, образующих с гелием комплексы вида HeM^{3+} , и выяснение механизма формирования ионов гелия при распаде таких комплексов. Для этого регистрировались спектры люминесценции из плазменного факела при лазерной абляции металлической мишени, погруженной в сверхтекучий гелий (He-II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Установка состоит из заливного гелиевого криостата, оборудованного оптическими окнами из сапфира, системы откачки, твердотельного импульсного лазера, и компактного спектрометра. Температура He-II регулировалась скоростью откачки из криостата насыщенных паров гелия, давление которых измерялось датчиком давления Thugacont VD85. Основной системы откачки был форвакуумный насос DVP LC.305, позволяющий работать при температуре 1.5 К. Импульсный Nd:YAG-лазер с диодной накачкой STA-01 (длина волны 1064 нм, длительность импульса 0.4 нс, энергия в импульсе 0.1 мДж) был использован для абляции металлической мишени, погруженной в He-II [10]. Излучение лазера фокусировалось на поверхность мишени наружной линзой в пятно диаметром до 100 мкм, которое непрерывно перемещалось по горизонтали со скоростью порядка 1 мм/мин при помощи автоматизированного транслятора, на котором был установлен лазер. При фокусировке лазерного луча, падающего на поверхность мишени под прямым углом, линзами с фокусными расстояниями 28 и 10 см, плотность мощности лазерного излучения (I) в фокальном пятне достигала, соответственно ≈ 3.6 и 28 ГВт/см², что позволяло нам работать при плотностях мощности излучения ниже и выше порога оптического пробоя жидкого гелия, $I_{\text{He}} \approx 10$ ГВт/см² [11]. Чистота использованных металлов составляла 99.99, 99.98, 99.999, 99.4, 99.9 и 99.99% для никеля, кобальта, индия, ванадия, олова и галлия, соответственно. Мишень изготавливалась в виде пластинки размерами 2–3 см и толщиной не менее 0.5 мм.

Из-за постоянного перемещения фокального пятна излучение без какой-либо системы сбора из плазменного факела попадало в световод FCRL-7UV100-2. Спектры люминесценции регистрировались спектрометром AvaSpec-ULS2048XL-USB2, работающим либо в накопительном режи-

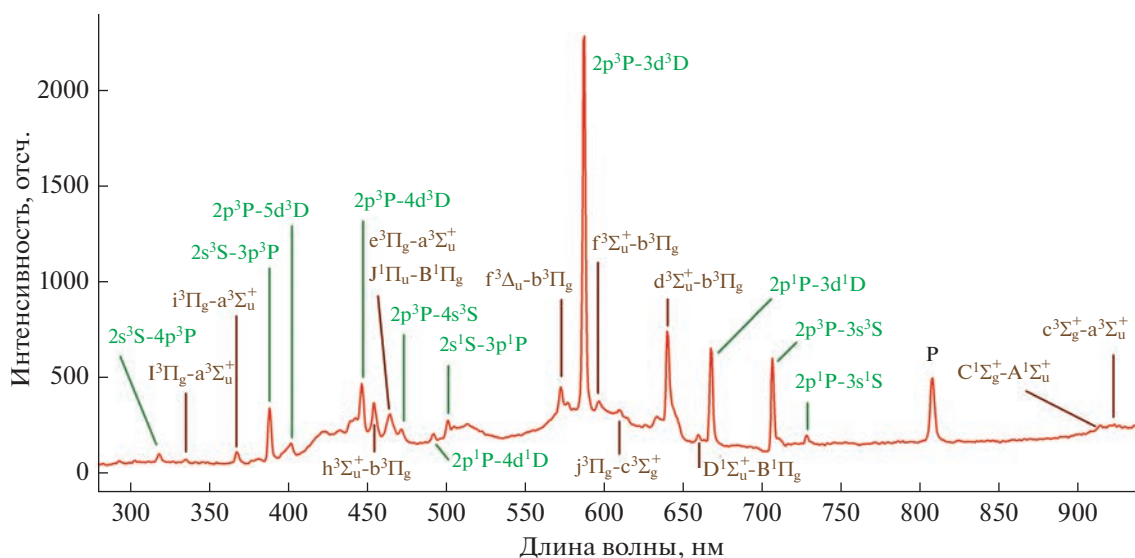


Рис. 2. Спектр люминесценции из области пробоя сверхтекучего гелия при плотности мощности лазерного излучения 28 ГВт/см^2 . Отмечены наблюдаемые атомарные и молекулярные переходы, обозначенные зеленым и коричневым цветами соответственно.

ме с временем экспозиции $\sim 1 \text{ с}$, либо в режиме LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy) с усреднением сигнала по 1000 спектров, полученных при экспозиции 0.2 мс с оптимальной задержкой относительно лазерного импульса. Частота повторения лазерных импульсов составляла 4 кГц и 100 Гц для использованных режимов соответственно. Спектральное разрешение составляло 2.4 нм в диапазоне от 200 до 1100 нм .

Абляция производилась в He-II во избежание рассеяния лазерного излучения на пузырях при кипении нормального жидкого гелия. Нахождение мишени в жидкой фазе гелия по сравнению с газообразной существенно замедляло скорость разлета плазмы и при частоте повторения импульсов 4 кГц позволяло регистрировать спектры в квазинепрерывном режиме, так как интервал между импульсами был гораздо меньше времени схлопывания пузырька в He-II, длящегося несколько миллисекунд [12]. Кроме того, жидкий гелий является особо чистым веществом с концентрацией примесей на уровне 10^{-11} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При допороговом значении $I \approx 3.6 \text{ ГВт/см}^2$ мы не наблюдали пробоя и, соответственно, какой-либо люминесценции при фокусировке лазерного пучка в объеме He-II. При $I \approx 28 \text{ ГВт/см}^2$ — в фокусе линзы наблюдалась светящаяся точка, спектр излучения которой содержит много атомарных и молекулярных, относящихся к молекуле He_2^* , линий гелия (рис. 2). Наблюдаемые атомарные и молекулярные переходы обозначены

зеленым и коричневым цветом соответственно. Подобные спектры регистрировали из плазмы в области электрического пробоя жидкого гелия [13, 14]. Линия на 807 нм , обозначенная буквой “P”, относится к излучению диодов накачки используемого лазера и наблюдается во всех спектрах. Присутствие в спектрах атомарных и молекулярных линий гелия однозначно указывает на наличие в плазме ионов гелия, He^+ и He_2^+ , в результате рекомбинации которых с электронами и формируются возбужденные состояния нейтральных атомов и молекул гелия, дающие вклад в люминесценцию [13].

Спектры люминесценции, зарегистрированные из плазменного факела при абляции в объеме He-II мишеней из никеля и кобальта, приведены на рис. 3а и 3б, синяя и красная линии относятся к $I \approx 3.6$ и 28 ГВт/см^2 соответственно. Помимо атомарных линий атомов металлов оба спектра содержат линии, соответствующие атомарному (на $587.6, 667.5, 706.3, 728 \text{ нм}$) и молекулярному (на 573 и 640 нм) гелию. Видно, что все гелиевые линии имеют большую интенсивность при плотности мощности 28 ГВт/см^2 . Неидентифицированные линии отмечены звездочками.

Спектры, зарегистрированные из плазменного факела при абляции в объеме He-II мишеней из индия и галлия при $I \approx 3.6 \text{ ГВт/см}^2$, приведены на рис. 4а и 4б соответственно. Оба спектра представлены исключительно линиями нейтральных атомов. Спектр из индий-гелиевой плазмы (рис. 4а), полученный в LIBS режиме, состоит всего из 4 линий на $303.5, 325.8, 410$ и 451 нм . Спектр галлий-гелиевой плазмы тоже представлен четырьмя

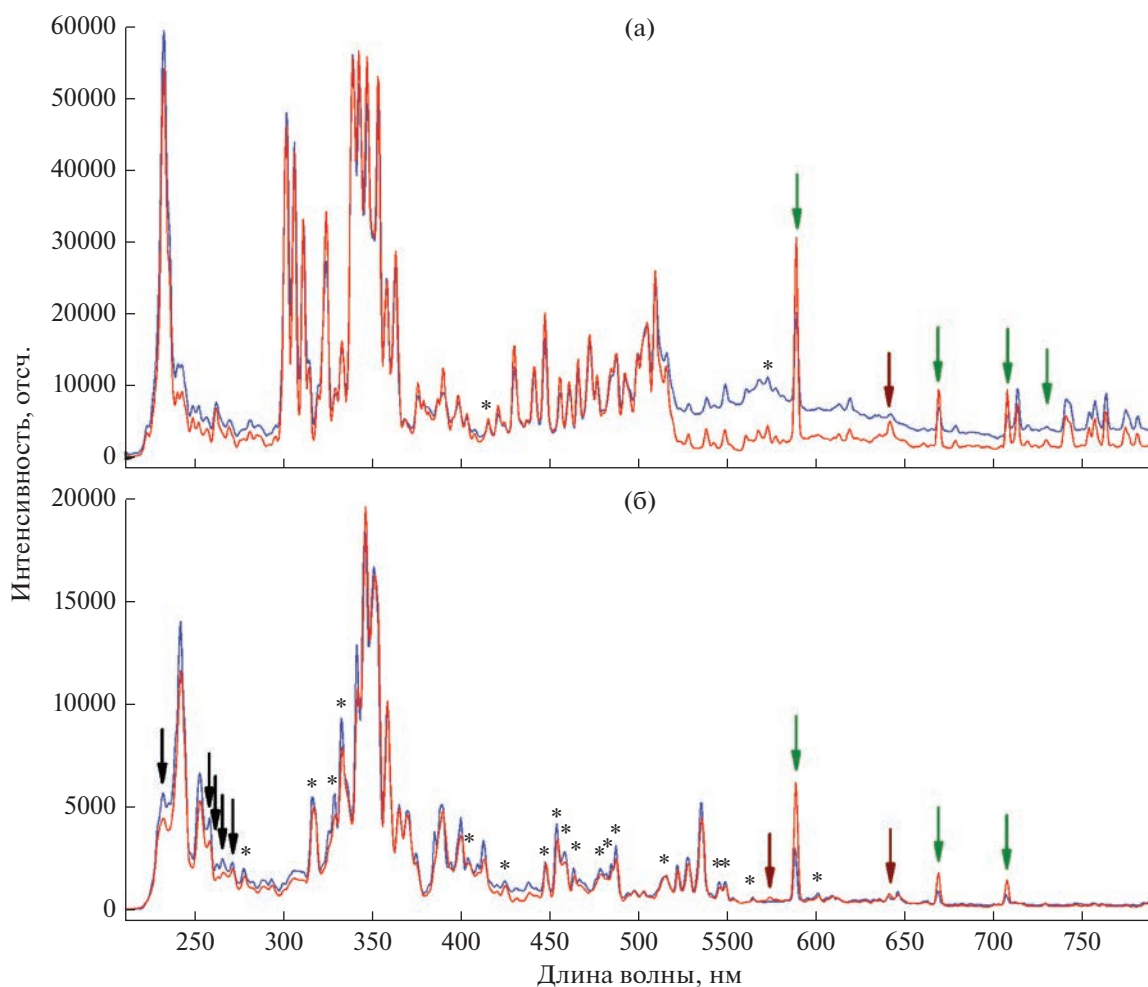


Рис. 3. Спектры люминесценции, зарегистрированные из плазменного факела при абляции в He-II мишеней из никеля (а) и кобальта (б) при $I \approx 3.6$ и 28 ГВт/см^2 (синяя и красная линии соответственно). Гелиевые линии атомов и молекул отмечены зелеными и коричневыми стрелками соответственно. Линии ионов кобальта, Co^+ , — черными стрелками. Неидентифицированные линии отмечены звездочками.

линиями металла 294, 403.3, 417.2 и 425.1 нм, а также имеет слабую линию на 587.6 нм (отмеченную звездочкой), происхождение которой мы обсудим позже.

Необходимо отметить, что при $I \approx 28 \text{ ГВт/см}^2$, превышающей порог пробоя жидкости, люминесценция атомов гелия всегда наблюдалась в плазме как в объеме He-II, так и у поверхности металлов. С другой стороны, пробой на поверхности металлических мишеней происходил всегда, даже при $I \approx 3.6 \text{ ГВт/см}^2$, и это вполне согласуется с тем фактом, что $I_m < \approx 0.5 \text{ ГВт/см}^2$ [15]. Известно, что при абляции материалов наносекундными импульсами первоначально происходят разогрев, плавление и испарение мишени, приводящие к формированию плазменного облака паров материала мишени, в котором затем происходит интенсивное поглощение лазерного излучения электронами, взаимодействующими с ионами. В

течение оставшейся части лазерного импульса происходят дальнейшие разогрев электронов и ионизация ионов, что приводит к формированию многозарядных атомарных ионов металлов. Так, при использовании лазеров с продолжительностью импульсов $\approx 8 \text{ нс}$ и длиной волны 1064 нм при $I < 10 \text{ ГВт/см}^2$ в плазменном факеле наблюдались многозарядные ионы тантала, вплоть до Ta^{8+} [16], вольфрама и молибдена, вплоть до W^{7+} и Mo^{7+} [17, 18]. Ионы алюминия, до Al^{3+} включительно, наблюдались при использовании аналогичного лазера уже при $I \approx 80 \text{ МВт/см}^2$ [19]. Исходя из этих данных, мы можем полагать, что уже при $I \approx 3.6 \text{ ГВт/см}^2$ ионы M^{3+} присутствуют в абляционном облаке перед мишенью. Известно, что однозарядные и многозарядные ионы многих металлов формируют относительно стабильные комплексы с атомом гелия [5, 6]. Нас интересуют именно M^{3+} , поскольку величина энергии ионизации двухзарядных ионов,

IE^{2+} , для большинства металлов превышает энергию ионизации атома гелия, 24.59 эВ. Считается, что комплексы HeM^{3+} , полученные в результате реакции $M^{3+} + He \rightarrow HeM^{3+}$, могут существовать если разница $IE^{2+} - 24.59$ превышает величину энергии связи между ионом и атомом гелия в комплексе [6]. При этом основным каналом распада таких комплексов считается реакция (2).

В табл. 1 приведены значения энергий ионизации атомов, одно- и двухзарядных ионов ряда металлов, а также в строках “Баланс реакции (2)” и “Баланс реакции (3)” значения величин для следующих выражений: $IE^{2+} - 24.59$ и $IE^{2+} - 24.59 - IE$ соответственно. Исходя из того, что типичные значения E_b таких комплексов ≈ 1 эВ — согласно расчетам для M^{3+} первого ряда переходных металлов Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu [5, 6], а также Al [20], большие величины разности $IE^{2+} - 24.59 - E_b$ позволяли ожидать, что ионизация атомов гелия должна происходить при распаде комплексов всех перечисленных в табл. 1 металлов. Тем не менее при абляции таких металлов как индий, олово и ванадий мы не наблюдали люминесценции атомов гелия при $I \approx 3.6$ ГВт/см². Это может быть объяснено тем, что $E_b \approx 1$ эВ оказывается достаточной для стабильности комплексов относительно распада по каналу (2). Как следует из табл. 1, люминесценция атомов гелия, свидетельствующая об их предварительной ионизации, наблюдалась именно для металлов с положительным балансом $IE^{2+} - 24.59 - IE > 0$, соответствующим альтернативному каналу диссоциации исходного комплекса — реакции (3). В предлагаемой схеме при достаточном сближении нейтрального атома металла с комплексом происходит реакция с переносом заряда — один из электронов атома захватывается ионом M^{3+} . При этом энергии, которая выделяется при рекомбинации, равной IE^{2+} , оказывается также достаточно для ионизации атома гелия и

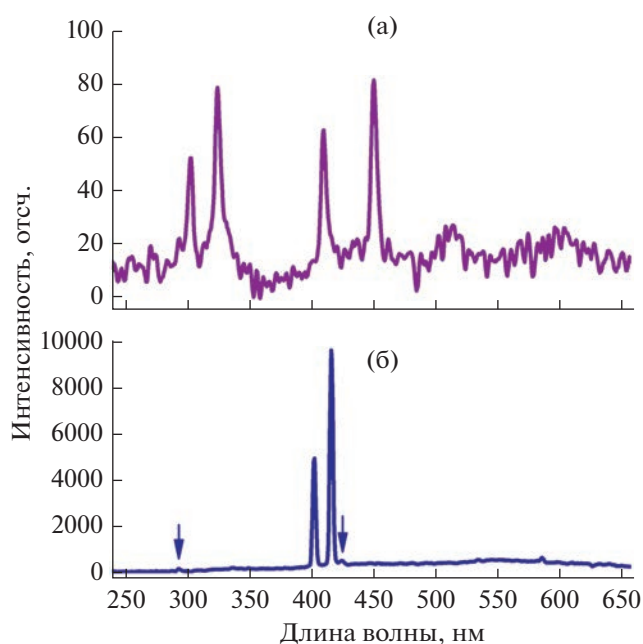


Рис. 4. Спектры люминесценции, зарегистрированные из плазменного факела при абляции в He-II мишеней из индия (а) и галлия (б) при плотностях мощности лазерного излучения 3.6 ГВт/см². Слабые линии атомов галлия отмечены стрелками.

диссоциации комплекса, после чего продукты реакции He^+ , M^{2+} и M^+ разлетаются за счет кулоновского взаимодействия.

Следует отметить, что к настоящему времени расчеты электронных конфигураций и свойств ионных комплексов HeM^{3+} выполнены для ограниченной группы металлов, а наши результаты позволяют предположить наличие довольно большой энергии связи ≈ 1 эВ в таком комплексе также для ионов галлия, олова и индия. При этом, в случае галлия, положительный баланс ре-

Таблица 1. Потенциалы ионизации атомов металлов, энергии связи комплексов HeM^{3+} и HeM^{2+} , энергетические балансы реакций (2) и (3)

Металл	Ni	Co	Ga	In	Sn	V
IE^* , эВ	7.64	7.88	6	5.79	7.34	6.75
IE^{+*} , эВ	18.17	17.08	20.52	18.87	14.63	14.63
IE^{2+*} , эВ	35.19	33.5	30.73	28.04	30.5	29.31
E_b , ** эВ	1.18	1.16				0.89
HeM^{3+}						
E_b^{**} , эВ	0.44	0.4				0.3
HeM^{2+}						
Баланс реакции (2)	10.6	8.91	6.14	3.45	5.91	4.72
Баланс реакции (3)	2.96	1.03	0.14	-2.34	-1.43	-2.02

* — данные из базы данных [1], ** — данные из статьи [6].

акции (3) выполняется только для комплексов в верхних возбужденных колебательных состояниях (в пределах 0.14 эВ от порога диссоциации) основного терма, что проявляется в наблюдении лишь наиболее интенсивной линии гелия на 587.6 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные экспериментальные исследования показали применимость лазерной абляции для получения трехзарядных ионов атомов металлов, в том числе легкоплавких (на примере галлия, с температурой плавления 303 К). Из анализа спектров люминесценции плазменного факела при лазерной абляции металлов в He-II определен основной канал формирования ионов гелия в плазме, проходящий в два этапа: формирование ионного комплекса из атома гелия и трехзарядного иона металла, $M^{3+} + He \rightarrow HeM^{3+}$, с последующей диссоциацией комплекса, вызванной его взаимодействием с атомом металла, $HeM^{3+} + M \rightarrow He^+ + M^{2+} + M^+ + e$.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по темам Государственных заданий ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (№ 122040500073-4) и ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН (№ АААА-А19-119071190040-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
2. Schmidt J., Gavioso R., May E., Moldover M. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. № 25. P. 254504.
3. Hughes J.M., von Nagy-Felsobuki E.I. // Eur. Phys. J. D. 1999. V. 6. № 2. P. 185.
4. Grandinetti F. // Int. J. Mass Spectrom. 2004. V. 237. № 2–3. P. 243.
5. Wilson D.J.D., Marsden C.J., von Nagy-Felsobuki E.I. // Chem. Phys. 2002. V. 284. № 3. P. 555–563.
6. Wilson D.J.D., Marsden C.J., von Nagy-Felsobuki E.I. // Phys Chem Chem Phys. 2003. V. 5. № 2. P. 252–258.
7. Wesendrup R., Pernpointner M., Schwerdtfeger P. // Phys. Rev. A. 1999. V. 60. № 5. P. R3347–R3349.
8. Müller E.W., Tsong T.T. // Prog. Surf. Sci. 1974. V. 4. P. 1–139.
9. Tsong T.T., Kinkus T.J. // Phys. Scr. 1983. V. T4. P. 201–203.
10. Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Khodos I.I. // High Energy Chem. 2022. V. 56. № 6. P. 493–498.
11. Sirisky S., Yang Y., Wei W., Maris H.J. // J. Low Temp. Phys. 2017. V. 189. № 1–2. P. 53–59.
12. Buelna X., Popov E., Eloranta J. // J. Low Temp. Phys. 2017. V. 186. № 3–4. P. 197–207.
13. Benderskii A.V., Zadoyan R., Schwentner N., Apkarian V.A. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 3. P. 1542–1557.
14. Atrazhev V.M., Shakhatov V.A., Bolnev R.E., Bonifaci N., Aitken F., Eloranta J. // High Temp. 2017. V. 55. № 2. P. 165–173.
15. Cabalín L.M., Laserna J.J. // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 1998. V. 53. № 5. P. 723–730.
16. Torrisi L., Gammino S., Andò L., Laska L. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 7. P. 4685–4692.
17. Wu D., Mao X., Chan G.C.-Y., Russo R.E., Zorba V., Ding H. // J. Anal. At. Spectrom. 2020. V. 35. № 4. P. 767–775.
18. Wu D., Chan G.C.-Y., Mao X., Li Y., Russo R.E., Ding H., Zorba V. // Plasma Sci. Technol. 2021. V. 23. № 9. P. 095505.
19. Saxena A.K., Singh R.K., Joshi H.C. // Plasma Sources Sci. Technol. 2021. V. 30. № 3. P. 035016.
20. Wright T.G., Lee E.P.F. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 383. № 1–2. P. 1–5.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОНИКА

УДК 53.096+541.64+544.77+537.226.1

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИБЕЛИ ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ
НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$

© 2023 г. Е. В. Рабенюк^а, М. В. Гапанович^{а, б, *}

^а Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, проспект Н.Н. Семёнова д. 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^б Московский государственный университет им. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991 Россия

*E-mail: gmw1@mail.ru

Поступила в редакцию 25.10.2022 г.

После доработки 07.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

DOI: 10.31857/S0023119323020109, EDN: NHCOWF

В связи с развитием экологически чистой водородной энергетики в настоящее время возникает большой интерес к фотоэлектрохимическим ячейкам в качестве источников получения топлива. Для прямого разложения воды под действием света могут использоваться как фотоактивные аноды, так и катоды. При этом оптимально использование последних ввиду их существенно меньшей коррозии в фотоэлектрохимической ячейке [1]. Для осуществления разложения воды под действием света в фотоэлектрохимической ячейке необходимо, чтобы ширина запрещенной зоны полупроводника фотокатода превышала $E_g = 1.23$ эВ, но оптимальным значением является $E_g \sim 1.7$ эВ [1].

Эффективность данного процесса может превышать 20% при использовании эпитаксиальных слоев полупроводников группы III–V. Однако такие фотокатоды весьма дороги, к тому же содержат такие токсичные элементы как As в своем составе. Альтернатива им – тонкие (1–2 мкм) пленки соединения группы I–III–VI, имеющие структуру халькопирита (E_g в диапазоне от 1 до 2.4 эВ). Особый интерес представляет CuGaSe_2 ($E_g = 1.68$ эВ), поскольку он не содержит редкого и востребованного в промышленности индия в своем составе, а также AgGaSe_2 ($E_g = 1.6–1.8$ эВ) [1, 2].

Перспективность применения фотокатодов на основе твердых растворов $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ впервые продемонстрировано в работе [3]. Установлено, что фотокатоды на основе таких твердых растворов, в которых ~6% меди замещено серебром, демонстрируют значительно больший фототок по сравнению аналогами на основе CuGaSe_2 . Однако детально механизм данного явления не исследовался.

Это может быть связано как с изменением электропроводности пленок $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$, так

и времен жизни фотогенерированных носителей тока в них. Частично такие исследования описаны в работах [4, 5]. Однако в данных работах исследовались лишь образцы с содержанием серебра от 1 до 38 мол. %. Кроме того, при их синтезе использовался иод, что вполне могло создавать дополнительные дефекты в решетке.

В данной работе проведены исследования кинетики гибели фотогенерированных носителей тока методом времяразрешенной микроволновой фотопроводимости, 36 ГГц (TRMP) [6, 7], в порошках $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ в широком диапазоне x . Временное разрешение электрической цепи было ~5 нс. Фотопроводимость возбуждали азотным лазером ЛГИ 505 (длина волны $\lambda = 337$ нм, длительность импульса 8 нс). Максимальная плотность светового потока, падающего на образец была 10^{16} фотон/см² за импульс. Интенсивность света в экспериментах изменяли светочувствительными.

Высококачественные порошки $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ ($x = 0; 0.30; 0.64; 1$) были получены методом твердофазного синтеза из элементных Cu, Ag, Ga и S (чистота 4N) в вакуумированных кварцевых ампулах. Синтез осуществлялся в несколько этапов на первом этапе получали CuGaSe_2 и AgGaSe_2 ($T = 1100^\circ\text{C}$, $t = 48$ ч). После гомогенизации полученных соединений в агатовых ступках, требуемые количества данных соединений спекались в течение 100 ч при $T = 650^\circ\text{C}$ в вакуумированных кварцевых ампулах для получения $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$.

Исследование данных образцов методом РФА (PANalytical Aeris, излучение Cu-K α) показало, что они однофазны и представляют собой твердые растворы CuGaSe_2 – AgGaSe_2 .

На рис. 1 приведены спады микроволновой фотопроводимости в порошках CuGaSe_2 (кривая 1),

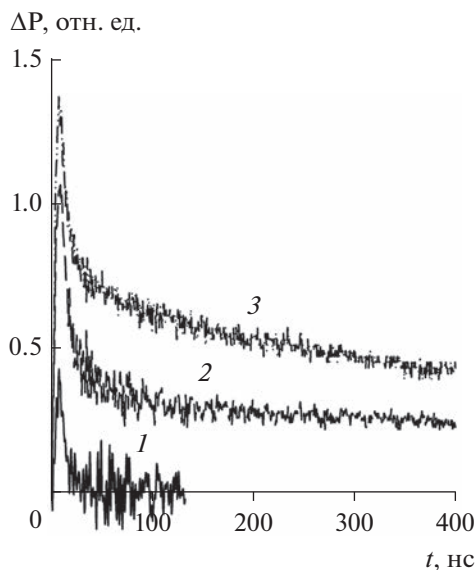


Рис. 1. Спады микроволновой фотопроводимости в порошках CuGaSe_2 (1), AgGaSe_2 (2) и $\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{GaSe}_2$ (3). $I = 10^{16}$ фотон/см² за импульс.

AgGaSe_2 (кривая 2) и $\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{GaSe}_2$ (кривая 3). Из рисунка видно, что при переходе от CuGaSe_2 к AgGaSe_2 характеристические времена спада микроволновой фотопроводимости увеличиваются.

Детальный анализ экспериментальных данных показал, что практически все спады микроволновой фотопроводимости хорошо аппроксимировались двумя экспоненциальными компонентами: “быстрой” и “медленной”. В табл. 1 приведены сводные экспериментальные данные по характеристическим временам спадов “быстрой” и “медленной” компонент микроволнового фотоотклика. Из таблицы видно, что при увеличении содержания серебра в твердых растворах $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ характеристическое время спада “быстрой” компоненты находится в пределах погрешности, тогда как время спада “медленной” компоненты растет.

На зависимостях амплитуды фотоотклика “быстрой” компоненты от интенсивности падаю-

Таблица 1. Характеристические времена спада “быстрой” и “медленной” компонент микроволнового фотоотклика в порошках $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$

Образец	Время спада быстрой компоненты, нс	Время спада медленной компоненты, нс
CuGaSe_2	8 ± 5	—
$\text{Cu}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{GaSe}_2$	12 ± 5	680 ± 20
$\text{Cu}_{0.34}\text{Ag}_{0.63}\text{GaSe}_2$	10 ± 5	850 ± 20
AgGaSe_2	12 ± 5	910 ± 20

щего света, $\Delta P_{\text{max}}(I)$, для всех исследуемых образцов наблюдается нелинейность, что может говорить о наличии процесса рекомбинации свободных электронов и дырок. В этом случае “медленная” компонента микроволнового фотоотклика обусловлена либо захватом носителей тока на акцепторные ловушки, либо вторичными процессами, связанными с повторным выходом из них.

Увеличение времени спада “медленной” компоненты микроволнового фотоотклика может быть связано как с уменьшением концентрации акцепторных ловушек в $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$, так и изменением их глубины. Согласно данным работы [8] глубокими акцепторными ловушками в CuGaSe_2 являются дефекты $\text{Ga}_{\text{Cu}}^{2+}$. Тогда, как следует из [5] при увеличении содержания серебра в $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ увеличивается количество донорных дефектов — V_{Se} . Можно предположить, что данные дефекты могут связываться в ассоциаты, например, $\text{Ga}_{\text{Cu}}^{2+} \cdot V_{\text{Se}}^{2-}$, которые являются либо неглубокими акцепторными ловушками, либо нейтральными. Это приводит к уменьшению количества исходных дефектов $\text{Ga}_{\text{Cu}}^{2+}$. Для подтверждения сделанного предположения необходимо дополнительно исследовать полученные образцы методом низкотемпературной люминесценции, что будет сделано нами в следующей работе.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена с использованием УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц” в рамках государственного задания № АААА-А19-119070790003-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yubin Chen, Xiaoyang Feng, Maochang Liu et al. // *Nanophotonics*. 2016. V. 5. № 4. P. 524.
2. Valderrama R.C., Sebastian P.J., Enriquez J.P. et al. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2005. V. 88. P. 145.
3. Li Zhang, Tsutomu Minegishi, Jun Kubota, Kazunari Domen // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 6167.
4. Weiss T., Birkholz M., Saad M., et al. // *J. Cryst. Growth*. 1999. V. 198/199. P. 1190.
5. Beck M.E., Weiss T., Fischer D. et al. // *Thin Solid Films*. 2000. V. 361–362. P. 130.
6. Рабенко Е.В., Калимуллина Д.Р., Гапанович М.В. // *Химия высоких энергий*. 2022. Т. 56. № 6. С. 500–501.
7. Гапанович М.В., Рабенко Е.В., Голованов Б.И., Седловец Д.М., Новиков Г.Ф. // *Физика и техника полупроводников*. 2021. Т. 55. С. 1176.
8. Su-Huai Wei, Zhang S.B. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005. V. 66. P. 1994.