



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 1, 2023 г.

ФОТОНИКА

Спектрально-люминесцентное исследование кислотно-основного равновесия 5- и 6-аминоурацила в водных растворах

С. С. Остахов, Р. Р. Каюмова, А. А. Ахияров, С. П. Иванов, С. Л. Хурсан 3

Влияние лазерного облучения на механизм вязкого течения водного раствора хлорида натрия

Л. С. Шибряева, Н. Н. Комова, И. Ю. Куликова 9

ФОТОКАТАЛИЗ

Фотокаталитическое восстановление диоксида углерода в водных суспензиях окисно-титанового полупроводника

Т. С. Джабиев, Л. В. Авдеева, Т. А. Савиных, З. М. Джабиева 14

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Исследование влияния гамма-облучения на состав функциональных групп на поверхности цветочной пленки зерновика и порошка семян овса

*С. Р. Аллаяров, Т. Н. Руднева, С. В. Демидов,
У. Ю. Аллаярова, Е. Н. Климанова* 20

Оценка возможности применения внешнего рентгеновского излучения для моделирования процессов авторадииолиза терапевтических радиофармпрепаратов (на примере соединений [¹⁵³Sm]Sm-PSMA-617 и [¹⁷⁷Lu]Lu-PSMA-617)

*Ю. А. Митрофанов, В. Б. Бубенчиков, А. В. Белоусов,
А. С. Лунёв, А. А. Ларенков* 28

ПЛАЗМОХИМИЯ

Испарение атомов и молекул углерода в слаботоочном дуговом разряде с графитовыми электродами в атмосфере гелия

*А. И. Сайфутдинов, А. Р. Сорокина, В. К. Болдышева,
Э. Р. Латыпов, А. А. Сайфутдинова* 39

Особенности плазмоэлектрохимического расщепления графита при импульсном воздействии

*В. К. Кочергин, Р. А. Манжос, Н. С. Комарова, А. С. Коткин, А. Г. Кривенко,
И. Н. Крушинская, А. А. Пельменёв* 49

Исследование конверсии малых примесей этанола в аргоне в тлеющем разряде при атмосферном давлении

А. И. Сайфутдинов, Н. П. Германов, А. А. Сайфутдинова, А. Р. Сорокина 55

ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ

Лазерная абляция стирол-метакрилатных композитов

*Н. В. Бузин, Г. М. Мухаметова, С. Н. Холуйская, А. В. Киселев,
В. Н. Калиниченко, А. А. Гриднев* 73

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Влияние ионизации и спиновых переходов на делокализацию электронов
в молекулах сэндвичевых комплексов переходных металлов

С. Ю. Кетков, Е. А. Рычагова

80

УДК 544.51:544.523.2:547.854.4

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО РАВНОВЕСИЯ 5- И 6-АМИНОУРАЦИЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. С. С. Остахов^а, Р. Р. Каюмова^а, А. А. Ахияров^а, С. П. Иванов^а, С. Л. Хурсан^{а, *}^аУфимский институт химии УФИЦ РАН, просп. Октября, 71, Уфа, 450054 Россия

*E-mail: khursansl@anrb.ru

Поступила в редакцию 14.07.2022 г.

После доработки 02.09.2022 г.

Принята к публикации 04.09.2022 г.

Исследованы спектрально-флуоресцентные характеристики 5-аминоурацила (5AU) и 6-аминоурацила (6AU) в нейтральных и щелочных водных растворах. С помощью теории функционала плотности показано, что урацилы преимущественно диссоциируют по N(1)–H связи. Флуоресцентным (ФЛ) методом определены константы кислотно-основного равновесия: $pK_{a1}(5AU) = 9.4$, $pK_{a1}(6AU) = 8.95$. Сделан вывод, что ультракороткое время жизни возбужденных синглетов 5AU и 6AU препятствует измерению константы кислотно-основного равновесия урацилов в электронно-возбужденном состоянии.

Ключевые слова: 6-аминоурацил, 5-аминоурацил, флуоресценция, кислотно-основное равновесие, pK_{a1}

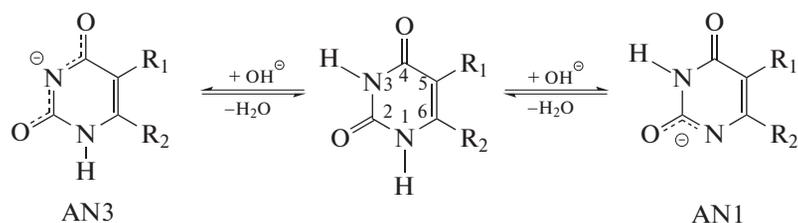
DOI: 10.31857/S0023119323010102, EDN: DCKNTA

ВВЕДЕНИЕ

С середины XX века известно, что природные урацилы, являющиеся компонентами нуклеиновых кислот [1], принимают участие в их репликации для передачи генетической информации. Однако воздействие различных факторов (УФ-радиация, химические вещества, вирусные инфекции и др.) может приводить к нарушению в репликации ДНК, что зачастую обусловлено образованием редких тау-

томерных форм нуклеиновых кислот [1], а также их анионов [2].

В щелочных водных растворах производные урацила выступают как слабые двухосновные кислоты [3]. Диссоциация может происходить как по N(1)–H, так и по N(3)–H связи урацилов и зависит от природы заместителей в 5- и 6-положениях пиримидинового кольца [4]. Диссоциацию по первой ступени с образованием анионов AN1 и AN3 можно представить следующими равновесиями:



Общеизвестно, что константа диссоциации pK_{a1} является термодинамической характеристикой этих равновесий. Для 5- и 6-замещенных производных урацила величины pK_{a1} в водных растворах при 298 К изменяются в широком интервале от $pK_{a1} = 5.3$ у 5-нитроурацила [5] до $pK_{a1} = 9.8$ у тимина [6].

На сегодняшний день, спектрофотометрическое (СФ) и потенциометрическое титрование (ПТ) являются наиболее используемыми методами экспериментального определения pK_a [7–9], наряду с квантово-химическими методами расчета констант диссоциации [9, 10]. Однако применение спектрофотометрии при определении pK_a некоторых про-

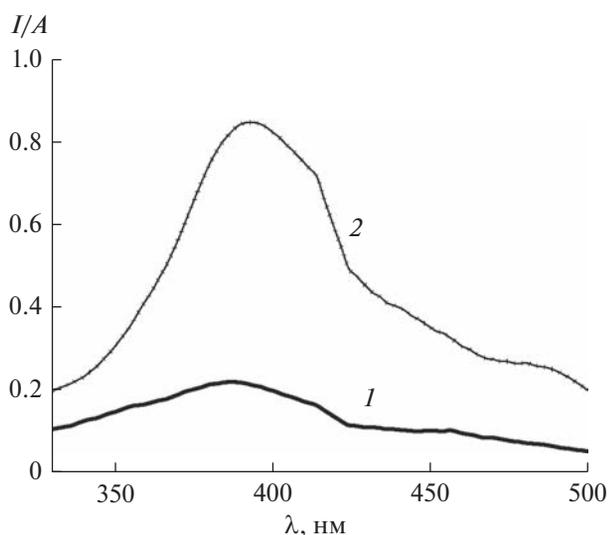


Рис. 1. Спектры ФЛ 6-аминоурацила при рН 6.5 (1) и 11.8 (2). Условия: $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм, c [6AU] = 5×10^{-5} моль/л, $l = 1$ см, 298 К.

изводных урацила ограничивается их низкой растворимостью в водных растворах и относительно малыми величинами коэффициентов молярной экстинкции. В частности, исследуемые в настоящей работе 5-аминоурацил (5AU) и 6-аминоурацил (6AU) довольно плохо растворимы в воде: согласно [11] предельная растворимость 5AU и 6AU при 25°C составляет 0.0047 моль/л, в работе [12] для 6AU приведено значение 0.006 моль/л. В этой связи возникает необходимость поиска альтернативных методов исследования кислотно-основных равновесий в урацилах, требующих меньших концентраций исследуемого вещества в растворе.

Ранее, основываясь на значительном увеличении квантового выхода ϕ флюоресценции (ФЛ) при переходе от молекулярной к анионной форме 5-фторурацила [13], нами был предложен высокочувствительный спектрально-люминесцентный метод определения pK_{a1} , успешно апробированный на ряде водных растворов пиримидиновых оснований [14].

Целью настоящей работы является сравнительное спектрально-люминесцентное исследование кислотно-основных равновесий 5- и 6-аминоурацилов в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

6-Аминоурацил (873-83-6, “Реахим”) марки “ч”, 5-аминоурацил (932-52-5, “Реахим”) марки “хч”, КОН (1310-58-3, “Реахим”) марки “хч” и соляную кислоту 0.1 моль/л использовали без предварительной очистки. Спектрально-люминесцентные измерения водных растворов 5AU и 6AU проводили в интервалах рН 5.2–11.9 и 5.8–11.8 соответ-

ственно (298 К). Для определения рН использовался рН-метр рН-150 МИ с комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10307. Калибровка электродов проводилась с помощью стандартных буферных растворов. Растворы исследуемых соединений получены в бидистиллированной воде.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Скорректированные спектры ФЛ регистрировали на спектрофлюориметре СМ-2203. Квантовые выходы флюоресценции 5AU и 6AU определяли по известной методике [15] с использованием внешнего стандарта триптофана (Trp) по уравнению:

$$\phi_i = \phi_{\text{Trp}}(S_i A_{\text{Trp}})/(S_{\text{Trp}} A_i), \quad (1)$$

где ϕ_i – квантовый выход ФЛ, ϕ_{Trp} – квантовый выход ФЛ Trp ($\phi_{\text{Trp}} = 0.14$, H_2O , рН 7.0, 298 К) [16], S_i и A_i – светосумма под полосой ФЛ и оптическая плотность поглощения исследуемых растворов на длине волны возбуждающего света λ_{ex} , соответственно, S_{Trp} и A_{Trp} – аналогично для триптофана.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного пакета Gaussian 09, Rev.C.01 [17]. Визуализацию и обработку молекул осуществляли с использованием программы ChemCraft [18]. Полная оптимизация геометрических параметров, расчет частот, учет специфической сольватации и расчет энергии Гиббса выполнены с применением теории функционала плотности в приближении обменного TPSS τ -зависимого градиентно-скорректированного функционала [19]. Использовали базисный набор тройного валентного расщепления, дополненный поляризационными функциями d - и p -типа, а также набором диффузных функций 6-311+G(d,p) [20]. Неспецифическую сольватацию в воде оценивали с использованием поляризационно-континуальной модели Томази (PCM) [21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены спектры ФЛ 6AU при рН 6.5 и 11.8, приведенные к оптической плотности на длине волны возбуждающего света.

При увеличении рН растворов 6AU в интервале 5.8–11.8 спектральный состав и смещение максимума ФЛ ($\lambda_{\text{em}} = 392$ нм) не регистрируется (рис. 1, табл. 1). Квантовый выход ФЛ при рН 6.5 составляет $\phi = 0.3 \times 10^{-4}$ и соответствует данным [22]. В то же время, при изменении рН наблюдается рост квантового выхода ФЛ 0.3×10^{-4} (рН 6.5) до 1.1×10^{-4} (рН 11.8) (табл. 1). Ранее в работе [13] квантово-химическим методом ядерно-независимых химических сдвигов [23, 24] нами было показано, что увеличение квантового выхода ФЛ анионов 5-фторурацила по сравнению с его молекулярной формой связано с ростом величины константы магнитного

Таблица 1. Спектральные характеристики 6AU и 5AU в водном растворе

Соединение	pH	УФ поглощение		ФЛ	
		λ_{abs} , нм	$\epsilon \times 10^{-3}$, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	λ_{em} , нм	$\phi \times 10^4$
6AU	6.5	263	15.5	392	0.3
	11.8	265	11.9	392	1.1
5AU	6.7	290	5.5	414	1.4
	11.9	290	4.3	402	5.1

Концентрация урацилов 5.0×10^{-5} моль/л, 298 К.

Таблица 2. Значения pK_{a1} 5AU и 6AU (H_2O , 298 К)

6AU		5AU	
pK_{a1}	Метод определения	pK_{a1}	Метод определения
8.95	ФЛ (эта работа)	9.4	ФЛ (эта работа)
8.44	G3MP2B3+DFT [9]	9.77	G3MP2B3+DFT [9]
8.59	CBS-QB3 [9]	9.4	TPSS/ aug-cc-pVTZ [9]
8.7	СФ [27]	9.28	CBS-QB3 [9]
8.39	СФ [28]	9.68	ПТ [9]
8.69	СФ [29]	9.52	СФ [29]
8.85	СФ [30]	9.3	СФ [31]

экранирования, соответствующей увеличению сопряжения в пиримидиновом цикле аниона.

Спектры ФЛ 5AU при pH 6.7 и 11.9 представлены на рис. 2. Максимум ФЛ 5AU в нейтральных водных растворах смещен в длинноволновую область спектра (414 нм) по сравнению с 6AU и соответствует спектральному диапазону, приведенному в работах [22, 25]. В отличие от 6AU, для 5AU при увеличении pH среды наряду с ростом ϕ ФЛ регистрируется сдвиг максимума ФЛ до 402 нм. По-видимому, спектрально-люминесцентные характеристики 5AU и 6AU как в нейтральных [22, 25], так и в щелочных водных растворах определяются значительными различиями в их временах жизни (τ) люминесценции [22]. На основании TD-DFT расчетов сделан вывод [22], что эти различия связаны с различной пространственной конфигурацией их молекул в электронно-возбужденном состоянии, разница в величинах времен жизни ФЛ довольно существенна: 6AU ($\tau < 10^{-13}$ с), 5AU ($\tau \approx 10^{-12}$ с) [22].

Как было показано выше, смещение кислотно-основного равновесия в растворе как 6AU, так и 5AU при изменении pH среды влияет на ϕ ФЛ (табл. 1) и, таким образом, позволяет определить их pK_{a1} в водных растворах.

Для 6AU константа кислотно-основного равновесия, определенная графическим методом [26] из зависимостей ϕ ФЛ от pH (рис. 3а) составляет 8.95. Значения pK_{a1} 5AU определяли аналогично, из зависимости квантового выхода ϕ ФЛ

от pH среды (рис. 3в). Найдено, $pK_{a1} = 9.4$. Полученные величины в пределах погрешности измерений совпадают с данными, полученными СФ и ПТ методами, а также с теоретическими оценками pK_a высокоуровневыми квантово-химическими методами (табл. 2).

Диссоциация какой связи, N(1)–H или N(3)–H ответственна за наблюдаемые величины

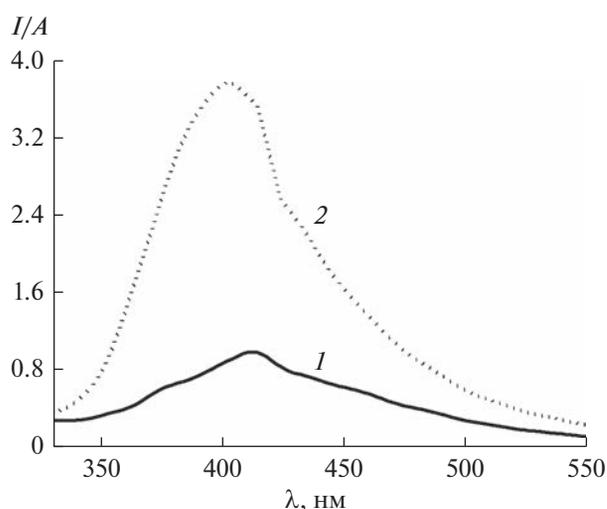


Рис. 2. Спектры ФЛ 5-аминоурацила при pH 6.7 (1) и 11.9 (2). Условия: $\lambda_{\text{ex}} = 280$ нм, c [5AU] = 5×10^{-5} моль/л, $l = 1$ см, 298 К.

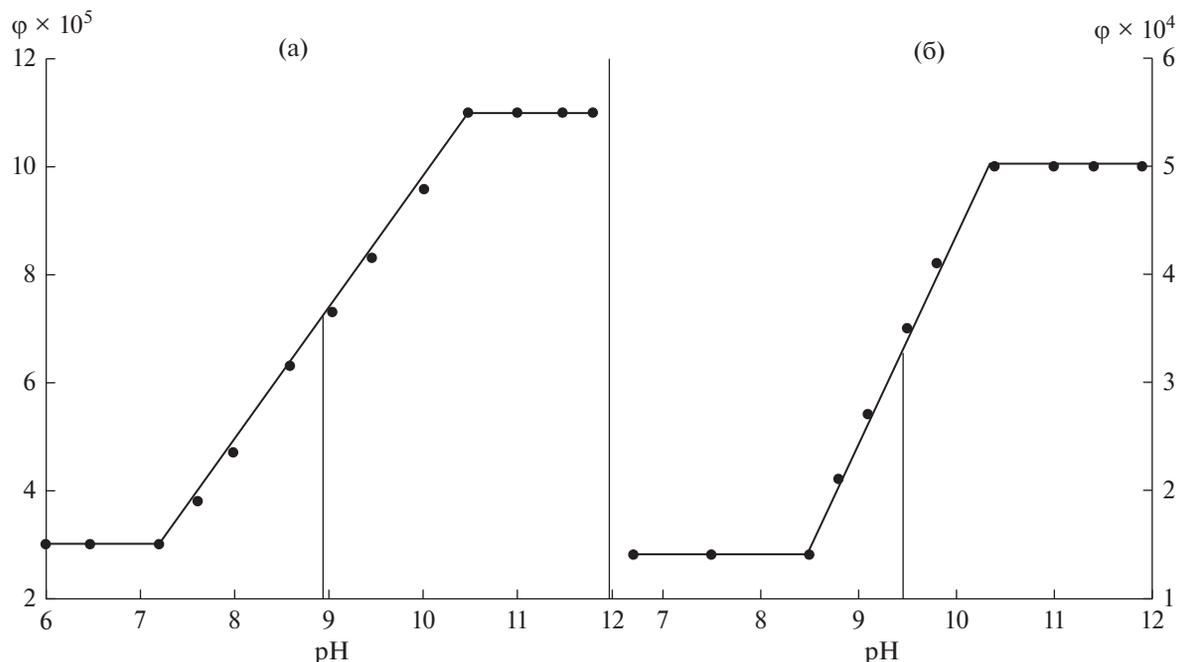


Рис. 3. Зависимость ϕ ФЛ от pH водных растворов 6-аминоурацила (а) и 5-аминоурацила (б). Условия: 5×10^{-5} моль/л, 298 К; λ_{ex} (6AU) = 260 нм, λ_{ex} (5AU) = 280 нм.

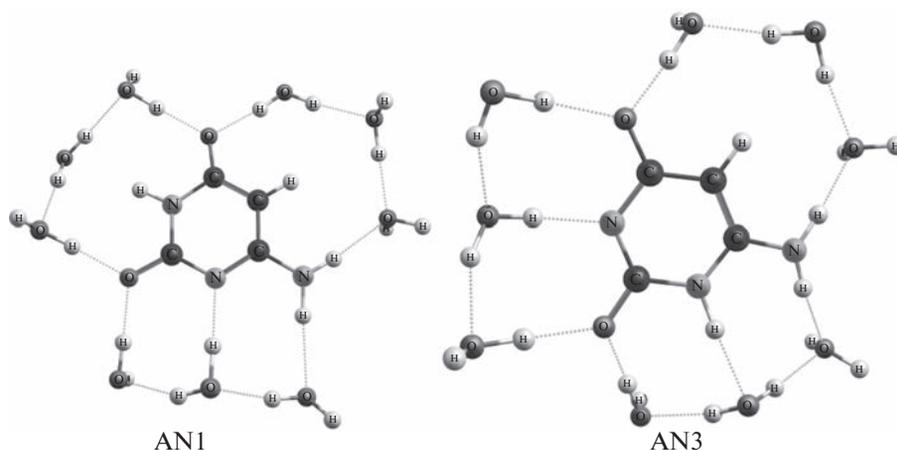


Рис. 4. Строение девятиводных комплексов анионов 6-аминоурацила. Расчет в приближении TPSS/6-311 + G(d,p) + IEFPCM(SMD).

pK_{a1} ? Ответ на данный вопрос дает относительная стабильность соответствующего аниона. В работе [10] найдено, что AN1 5AU термодинамически стабильнее AN3 всего на 2.4 кДж/моль, что соответствует содержанию анионов в водном растворе при комнатной температуре в соотношении 0.72 : 0.28. Сведения об относительной стабильности анионов 6AU отсутствуют. Мы провели DFT расчеты сольватных кластеров AN1 \cdot 9H₂O и AN3 \cdot 9H₂O (рис. 4) и установили, что AN1 анион 6AU существенно стабильнее AN3, причем разница свобод-

ных энергий Гиббса анионов составляет 20.0 кДж/моль, т.е. в водном растворе 6AU присутствует исключительно анион AN1.

Физическая природа наблюдаемых спектрально-люминесцентных закономерностей достаточно очевидна: при установлении кислотно-основного равновесия, положение которого определяется pH среды, регистрируется интенсивность ФЛ, зависящая от содержания в растворе урацила и его ионизированной формы. Однако, наряду с “обычным” кислотно-основным равновесием, в

электронно-возбужденном состоянии может протекать депротонизация без потери энергии возбуждения за время жизни ФЛ исследуемых со-

единений, характеризуемая величиной pK_{a1}^* [15]. Для ряда люминофоров – органических X–H кислот (X = C или гетероатом) – определенные из спектрально-люминесцентных измерений значе-

ния pK_{a1}^* оказались существенно ниже, чем pK_{a1} в основном состоянии [32]. Разность между вели-

чинами pK_{a1} и pK_{a1}^* с хорошей степенью точности пропорциональна разнице максимумов ФЛ кислот и щелочной форм [15]. Для 6AU и 5AU эта разница близка к нулю (рис. 1 и 2), что свидетельствует о близости показателей кислотности урацилов в основном и возбужденном состоянии и ставит вопрос о природе исследуемого нами равновесия. Для ответа на этот вопрос следует принять во внимание, что, в отличие от большинства органических люминофоров, времена жизни ФЛ которых составляют $\tau = 10^{-8}$ – 10^{-9} с [15], для пиримидиновых оснований характерно ультракороткое время жизни возбужденных состояний, $\tau = 10^{-12}$ – 10^{-13} с [22, 33]. Таким образом, наиболее вероятно, что ФЛ урацилов определяется сверхбыстрыми процессами $S_1 \rightarrow S_0$ конверсии, преобладающими над скоростью фотодепротонизации с сохранением возбуждения на анионе.

На основании полученных результатов, ФЛ метод может быть предложен в качестве альтернативного СФ и ПТ титрованию при определении констант pK_{a1} кислотно-основного равновесия органических люминофоров (в частности, урацилов) с ультракороткими временами жизни в электронно-возбужденном состоянии ($\tau \approx 10^{-12}$ – 10^{-13} с) в водных растворах.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания по темам УФИХ УФИЦ РАН № 122031400282-9 и № 122031400255-3.

Все люминесцентные измерения и DFT вычисления проводили на оборудовании ЦКП “Химия” УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП “Агидель” УФИЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Watson J.D., Crick F.H.C.* // Nature. 1953. V. 171. № 4361. P. 964.
2. *Sowers L.C., Shaw B.R., Veigl M.L., Sedwick W.D.* // Mutat. Res. 1987. V. 177. P. 201.
3. *Abdrakhimova G.S., Ovchinnikov M.Yu., Lobov A.N., Spirikhin L.V., Ivanov S.P., Khursan S.L.* // J. Phys. Org. Chem. 2014. V. 27. P. 876.

4. *Abdrakhimova G.S., Ovchinnikov M.Yu., Lobov A.N., Spirikhin L.V., Khursan S.L., Ivanov S.P.* // J. Mol. Struct. 2018. V. 1158. P. 51.
5. *Privat E.S., Sowers L.C.* // Mutat. Res. 1996. V. 354. P. 151.
6. *Wittenberg E.* // Chem. Ber. 1966. V. 99. P. 2391.
7. *Berens K., Shugar D.* // Acta Biochim. Polonica. 1963. V. 10. № 1. P. 25.
8. *Wempen I., Fox J.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 12. P. 2474.
9. *Ilyina M.G., Khamitov E.M., Ivanov S.P., Mustafin A.G., Khursan S.L.* // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 122. P. 341.
10. *Ilyina M.G., Khamitov E.M., Ivanov S.P., Khursan S.L.* // Comput. Theor. Chem. 2016. V. 1078. P. 81.
11. *Zielenkiewicz W., Poznanski J., Zielenkiewicz A.* // J. Solution Chem. 2000. V. 29. P. 757.
12. *Ахьяров А.А., Иванов С.П.* // Вестник Башкирского университета. 2021. Т. 26. С. 631.
13. *Ostakhov S.S., Sultanbaev M.V., Ovchinnikov M.Yu., Kayumova R.R., Khursan S.L.* // High Energy Chem. 2017. V. 51. P. 108.
14. *Ivanov S.P., Ostakhov S.S., Abdrakhimova G.S., Akhlyarov A.A., Khursan S.S.* // Biophys. Chem. 2020. V. 266. 106432.
15. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов / Под ред. Васильева Р.Ф. М.: Мир, 1972. 510 с.
16. *Tatischeff I., Klein K.* // Photochem. Photobiol. 1975. V. 22. P. 221.
17. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J. A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* // Gaussian 09, Revision D.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2009.
18. *Andrienko G.A.* // Chemcraft. Version 1.8 (build 489). URL: <http://www.chemcraftprog.com>.
19. *Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. 146401.
20. *Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650.
21. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2999.
22. *Bányász Á., Karpati S., Mercier Ya., Reguero M., Gustavsson T., Markovitsi D., Improta R.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 12708.
23. *Jimenez-Halla J.O.C., Matito E., Robles J., Sola M.* // J. Organomet. Chem. 2006. V. 691. № 21. P. 4359.
24. *Stanger A.* // J. Org. Chem. 2005. V. 71. № 3. P. 883.

25. *Gustavsson T., Improta R., Bányász Á., Vaya I., Markovitsi D.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2012. V. 234. P. 37.
26. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрические методы анализа. М.: Высшая школа, 1989. 320 с.
27. *Langen P., Etzold G., Barwolff D., Preussel B.* // Biochem. Pharm. 1967. V. 16. P. 1833.
28. *Stankevich E.I., Popelis Yu.Yu., Grinshtein E.E., Ozola A.Ya., Dubur G.Ya.* // Khim. Geterot. Soed. 1970. V. 6. P. 122.
29. *Barlin G.B.* // J. Chem. Soc. B. 1971. P. 1425.
30. *Hatada T., Mamori M., Nakashima K., Yoshimura M.* // Yakugaku Zasshi. 1978. V. 98. № 5. P. 668.
31. *Mori M., Teshima S., Yoshimoto H., Fujita S., Taniguchi R., Hatta H., Nishimoto S.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 10. P. 2070.
32. *Барлтон Дж., Коул Дж.* Возбужденные состояния в органической химии / Под ред. Кузьмина М.Г. М.: Мир, 1978. 446 с.
33. *Gustavsson T., Bányász Á., Lazzarotto E., Markovitsi D., Scalmani G., Frisch M.J., Barone V., Improta R.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 2. P. 607.

УДК 544.3:532.13

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА МЕХАНИЗМ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА НАТРИЯ

© 2023 г. Л. С. Шибряева^{а, *}, Н. Н. Комова^{б, **}, И. Ю. Куликова^б

^аИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, улица Косыгина, 4, Москва, 117997 Россия
^бМИРЭА – Российский технологический университет, Проспект Вернадского, д. 78, Москва, 119454 Россия

*E-mail: lyudmila.shibryaeva@yandex.ru

**E-mail: komova_n@mirea.ru

Поступила в редакцию 06.08.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Исследовано влияние облучения гелий-неоновым лазером длиной волны 632.8 нм на вязкость водного раствора хлорида натрия. Показано, что облучение изменяет характер и численные значения концентрационной зависимости вязкости. Определены зависимости энергии активации вязкого течения от концентрации для необлученного и облученного водного раствора хлорида натрия. Проведен анализ влияния облучения на параметры степенной зависимости вязкости раствора от концентрации, определены температурные зависимости этих параметров. Сделан вывод, что лазерное облучение изменяет структурную организацию водной системы, уменьшает взаимодействие молекул воды с ионами соли. Этот процесс усиливается с увеличением температуры.

Ключевые слова: гелий-неоновый лазер, водный раствор хлорида натрия, вязкость раствора

DOI: 10.31857/S0023119323010126, **EDN:** DCVKLG

ВВЕДЕНИЕ

Большое значение для различных отраслей народного хозяйства, включая химическую, биохимическую и медицинскую технологии, сельское хозяйство, производство продуктов питания и др. имеют качества и реакционная активность водных растворов солей, определяемые структурой такой системы. Регулирование состояния и вытекающей из этого положения увеличение активности водно-солевой системы может быть решено путем энергетических воздействий на эти объекты. Проблема целенаправленного проведения активации водных растворов солей в результате энергетических воздействий является важной и актуальной. Для ее решения представляется важным рассмотреть особенности влияния лазерного воздействия на молекулярную организацию воды и водных растворов солей.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В растворах солей структуру и свойства определяет взаимодействие молекул растворителя и растворенного вещества. Явления переноса (в частности, возникновение внутреннего трения при истечении) в растворах связаны со структурой самой жидкости и с изменением этой структуры, происходящей под влиянием растворенного веще-

ства. Современные модели процессов переноса за счет обмена импульсами в системе (вязкость) основаны на работах Онзагера, Борна, Грина [1], Френкеля [2], Кирквуда [3], в которых применяются методы статистической термодинамики необратимых процессов. В этих моделях жидкость представлена как набор жестких сферических молекул. В интерпретации предлагаемых теорий возникают определенные трудности вследствие того, что процессы переноса связаны с динамическими и статическими свойствами нескольких одновременно взаимодействующих молекул, которые зависят от их формы, вида, сил межмолекулярного взаимодействия между собой и с окружающей средой, а также от организации их расположения в среде. Для водных растворов ситуация усложняется тем, что молекулы воды имеют несферическую форму и обладают дипольным моментом. Эти факторы определяют такие процессы в водной системе, как: наличие диполь-дипольных взаимодействий, образование водородных мостиков, объединение в кластеры и т.п.

Изменения в молекулярной структуре воды при растворении в ней солей зависят от взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя, а также от того, каким образом молекулы растворенного вещества заполняют структурные пустоты или замещают молекулы в структуре

жидкой воды, что определяется размерами молекул. Имеется существенное различие в характере влияния на свойства воды нейтральных молекул и положительно или отрицательно заряженных ионов. Электрическое поле ионов изменяет ориентацию дипольных молекул воды, искажая первоначальную структуру, а также сжимая молекулы воды (проявление электрострикции), разрушая области структурной организации молекул воды [4]. Разрушение структурной организации молекул воды наблюдается в областях, окружающих ионы, и зависит от размера ионов, а в случае достаточно больших по размерам ионов может произойти разрыв водородных связей [5, 6]. Изменение структуры воды с возможным усложнением под влиянием электрического поля ионов проявляется, главным образом, вблизи катионов [7].

В целом ряде исследований было показано различное влияние анионов и катионов на структуру воды [8]. В процессе гидратации молекула воды поворачивается отрицательным полюсом к катионам, а положительным — к анионам, что и предопределяет различное влияние двух типов ионов на структуру воды. Энергия молекулы воды около катиона минимальна, а тип связи при взаимодействии катиона с молекулой воды кардинально отличается от водородной связи. Катион, независимо от своего размера, образует при гидратации такую конфигурацию, которая позволяет ему легко внедряться в структуру окружающей воды. Поскольку катион взаимодействует с двумя парами электронов L-оболочки атома кислорода, входящего в состав молекулы воды, то молекулы воды, находящиеся в непосредственной близости с катионом, образуют связь только с другими молекулами воды [9]. Положительный полюс молекулы воды ориентируется по направлению к аниону, и поэтому расположение ближайших к аниону молекул воды зависит от размера анионов [9]. Молекула воды, присоединенная к аниону, может свободно вращаться вокруг своей связи и образовывать три водородных связи с другими молекулами воды [10, 11]. Под влиянием небольших однозарядных и многозарядных ионов образуется раствор с большей вязкостью, чем вязкость самой воды. Это является результатом увеличения протяженности областей упорядоченной структуры молекул воды вокруг ионов.

Согласно Франку и Вену [12], между двумя ионами располагается промежуточная область с неупорядоченными молекулами растворителя. Результатом взаимодействия молекул разных областей является тот факт, что ионы могут как разрушать организацию молекул воды, так и способствовать ее укреплению. Молекулы воды, окружающие растворенный ион, могут оказаться более подвижными, чем в чистой воде. Именно этим явлением объясняется повышение энтропии и уменьшение вязкости водных растворов некоторых солей по

отношению к чистой воде при тех же условиях. Этот эффект получил название отрицательной гидратации [13] и объясняется нарушением структуры растворителя под влиянием больших ионов [14]. Напряженность электрического поля у границ крупных ионов относительно невелика, поэтому их поляризующее, электрострикционное и снижающее подвижность молекул воды влияние, существенно лишь в первом слое вокруг ионов. Упорядочиваются только те молекулы воды, которые расположены в слое, прилегающем к поверхности ионов, а вне этого слоя имеет место сильный разрушающий структуру эффект, повышающий подвижность молекул воды (отрицательная гидратация) [15–17].

Используя изложенные представления при анализе вязкого течения водных растворов и отклонения вязкости системы от вязкости самой воды, можно судить о структурных изменениях водной системы при введении растворимых солей и, в частности, хлорида натрия.

Вязкость водного раствора изменяется в зависимости от свойств ионов. А если в системе присутствуют и катионы, и анионы, то эффект воздействия на вязкость суммируется. В разбавленных растворах вязкость приблизительно линейно зависит от концентрации, но в очень разбавленных растворах появляется отклонение от линейности [18]. Это показывает, что проявляется эффект, который всегда приводит к повышению вязкости.

В результате изучения ряда растворов электролитов Джонс и Доул [8] установили, что при постоянной температуре справедливо эмпирическое соотношение между относительной вязкостью раствора $\eta_{\text{отн}}$ и концентрацией электролита C :

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{C} + BC, \quad (1)$$

где η — вязкость раствора электролита, η_0 — вязкость чистого раствора при той же температуре, A и B — константы для данного раствора, не зависящие от концентрации. Константа A всегда положительна и связана с электростатическим взаимодействием растворенных ионов между собой, константа B может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от свойств растворенного вещества и растворителя. Этот параметр определяет взаимодействие растворенных ионов с водой. Температурный коэффициент параметра B в большинстве случаев положительный [19]. Так для водного раствора с ионами Na^+ и Cl^- при 25°C по данным [8] величина B составляет 0.0793 л/моль. Теоретические расчеты показывают, что значения коэффициента B для катионов Na^+ с увеличением температуры остаются неизменными и положительными, а для анионов Cl^- увеличиваются, переходя из отрицательного значения в положительное [8]. Если электролит в рас-

творе находится в полностью диссоциированном состоянии и можно пренебречь ассоциацией ионов, то взаимодействие между ионами и растворителем проявляется в виде двух процессов: сольватации ионов и воздействия ионов на структуру жидкости. При сольватации возрастает эффективный размер ионов, что приводит к росту вязкости. Степень сольватации зависит от свойств ионов: их заряда и величины. Чем больше заряд иона и меньше его радиус, тем выше степень сольватации. Ориентационная поляризация молекул воды в присутствии ионов приводит к увеличению вязкости, но электрические поля ионов вызывают деполимеризацию молекул воды, что понижает вязкость [20]. Коэффициент B будет положительным или отрицательным в зависимости от того, какой из эффектов сильнее. В основном коэффициент B имеет положительный температурный коэффициент, поскольку с повышением температуры разрушается упорядоченная структура водной системы и усиливается разрушающее действие ионов на эту структуру. Из-за частичного разрушения структуры воды возрастает число мономерных молекул, которые легче присоединяются к иону, чем молекулы, входящие в ассоциаты. Это приводит к увеличению радиуса гидратированного иона и к увеличению вязкости.

Такое качественное рассмотрение взаимодействия ионов с растворителем позволяет объяснить рост коэффициента B с ростом температуры. Разрушение структуры растворителя приводит к более быстрому уменьшению вязкости растворителя, чем вязкости раствора, где структура воды уже разрушена под действием ионов [8].

В работах [21, 22] определено влияние облучения на структуру водной системы и показано, что при облучении лазерным источником длиной волны 670 нм воды происходит уменьшение эффективного электрического сопротивления и диэлектрической проницаемости этой среды в два раза для тока частотой 120 Гц. При прохождении тока частотой 1000 Гц в процессе облучения среды относительная диэлектрическая проницаемость увеличивается, а тангенс угла диэлектрических потерь уменьшается. Эти результаты свидетельствуют о структурных изменениях водной системы при действии лазерного излучения. Структурные изменения должны происходить и в водных растворах хлорида натрия при его облучении.

Цель работы установить характер влияния лазерного облучения на структурную организацию такой составной системы, как водный раствор ионов хлора и натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение вязкости водного раствора хлорида натрия проводили в термостате, который поддер-

живал заданную температуру в пределах $\pm 0.1^\circ\text{C}$, на отградуированном по бидистилляту, стеклянном капиллярном вискозиметре ВПЖ-4 [23]. Пределы допускаемой относительной погрешности вискозиметра составляют не более 0.35%. Замеры производились не менее 10 раз, получали среднее значение. Время истечения жидкости в капилляре определяли с использованием замедленной съемки для достижения необходимой точности. Общая погрешность измерений, включая систематические и статистические погрешности, была на два порядка меньше, чем значения измеряемых параметров. Электромагнитное воздействие на раствор хлорида натрия проводилось гелий-неоновым лазером длиной волны 632.8 нм, мощностью 3 мВт. Облучение исследуемого раствора осуществлялось непосредственно в вискозиметре в течение 5 мин до проведения измерения и в течение всего времени проведения измерения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана концентрационная зависимость кинематической вязкости водного раствора хлорида натрия при 20°C до (кривая 1) и после лазерного облучения (кривая 2). Из приведенной зависимости следует, что при комнатной температуре облучение водного раствора хлорида натрия концентрацией менее 3 моль/кг воды не влияет на вязкость системы, а, следовательно, и на структуру всей водно-солевой системы. Но с повышением концентрации раствора характер таких зависимостей облученных и необлученных образцов меняется. На рис. 2 представлены зависимости энергий активации вязкого течения необлученного водного раствора хлорида натрия (1) и этого раствора после облучения (2). Для концентрации водного раствора соли менее 2 моль/кг воды энергия активации вязкого течения для необлученного раствора меньше, чем для облученного, а при более высокой концентрации ситуация изменяется. Следует также отметить разный характер представленных зависимостей на рис. 2 для облученных и необлученных образцов. Из этих результатов следует, что лазерное воздействие меняет структуру системы катионов и анионов хлорида натрия, распределенных в водной среде. В целях оценки влияния лазерного облучения на типы структурного состояния в растворе хлорида натрия определены температурные зависимости параметров уравнения Джонса—Доула: A и B для необлученного и облученного образцов, поскольку параметр B учитывает взаимодействие ионов с молекулами воды, а параметр A связан с электростатическим взаимодействием растворенных ионов между собой. Исследуя температурные зависимости этих параметров для облученных и необлученных солевых растворов, можно заключить

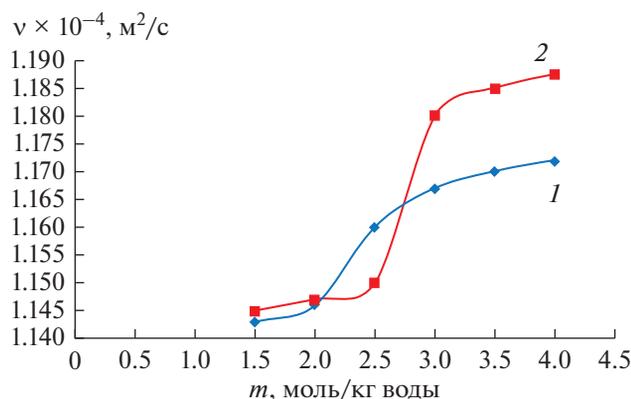


Рис. 1. Концентрационная зависимость кинематической вязкости водного раствора хлорида натрия при 20°C. 1 – необлученный раствор; 2 – раствор после лазерного облучения.

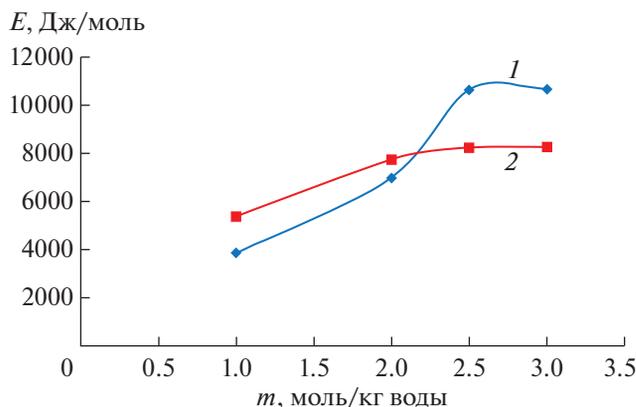


Рис. 2. Концентрационная зависимость энергии активации вязкого течения водного раствора хлорида натрия. 1 – Раствор до облучения; 2 – раствор после облучения.

на какой фактор состояния ионов в водной среде в наибольшей степени воздействует лазерное излучение в процессе изменения температуры.

На рис. 3 показана температурная зависимость определенного коэффициента B в уравнении (1) для необлученного (рис. 3а) и облученного (рис. 3б) растворов. Характер зависимости для облученного и необлученного образцов кардинально различаются. Из представленных зависимостей следует, что с увеличением температуры происходит увеличение влияния облучения на взаимодействие молекул воды с ионами, скорее всего, в результате изменения структурной организации молекул воды под действием облучения. Температурный коэффициент, определяющий энергию активации изменения параметра B , для необлученного образца ($|B|_0$) составляет 23.5 кДж/моль, а для облученных образцов аналогичный параметр ($|B|_{\text{обл.}}$) составляет 262.7 кДж/моль. Лазерное облучение увеличивает энергию активации параметра B на порядок величины.

Оценить влияние облучения на взаимодействие ионов в водной среде можно по температурной зависимости коэффициента A уравнения (1) (рис. 4). Рис. 4 демонстрирует тот факт, что в наибольшей степени облучение влияет на взаимодействие катионов и анионов в водном растворе при температуре выше 25°C. Хотя значение параметра A облученного раствора в 4 раза превышает значение этого параметра в необлученном растворе при температуре 40°C, но порядок величин остается одинаковым, что не наблюдается для температурной зависимости параметра B для тех же растворов. Коэффициент A стабилизируется с повышением температуры, достигая значения 4.5 (кг воды/моль)^{1/2}.

Из полученных аналитических представлений можно заключить, что лазерное воздействие в

большей степени влияет на взаимодействие ионов с молекулами воды, чем на взаимодействие ионов между собой, что объясняется наличием сольватной оболочки. Взаимодействие ионов в такой системе происходит через водную среду, которая в значительной степени изменяется под действием лазерного излучения.

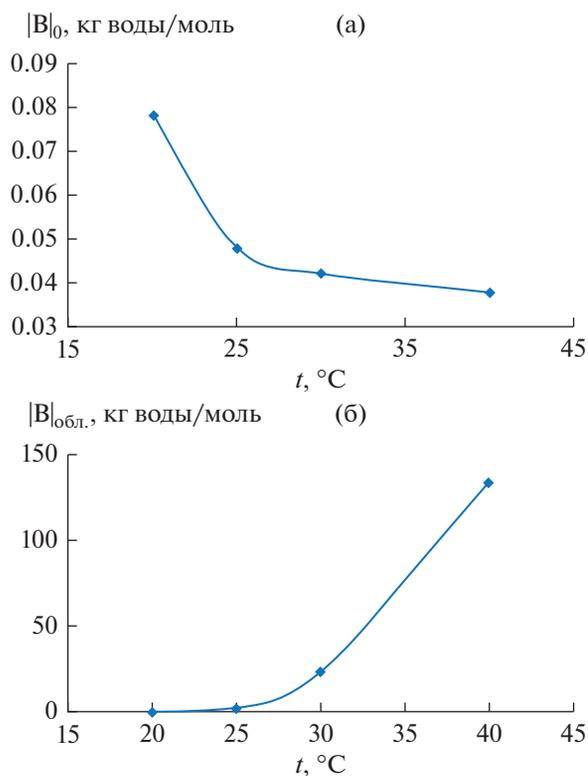


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента B уравнения (1): (а) необлученный раствор; (б) облученный раствор.

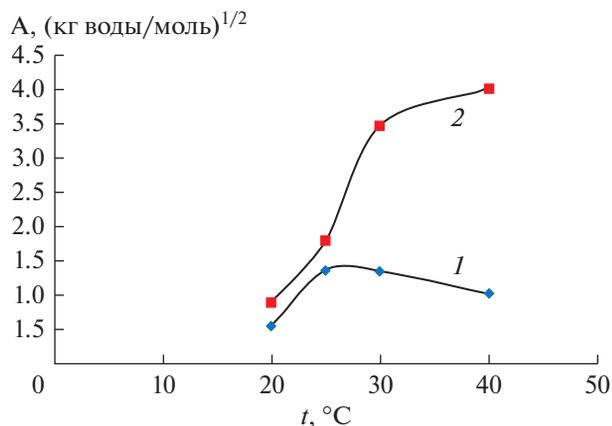


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента A уравнения (1) необлученного водного раствора хлорида натрия (1) и облученного раствора (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что облучение водного раствора хлорида натрия приводит к изменению вязкости раствора, изменяет концентрационную зависимость вязкости этой системы, а также энергию активации вязкого течения раствора. При концентрациях до 2.5 моль/кг воды воздействие лазерного облучения приводит к уменьшению вязкости раствора, а при более высоких концентрациях – к увеличению этого параметра, что свидетельствует об изменении степени гидратации ионов в процессе лазерного воздействия. Модуль коэффициента B формулы Джонса–Доула для необлученного раствора уменьшается с ростом температуры, оставаясь отрицательным, и температурный коэффициент этого процесса составляет 23.5 кДж/моль. Для облученных образцов модуль параметра B растет с увеличением температуры, температурный коэффициент этого процесса составляет 262.7 кДж/моль. Коэффициент A увеличивается и стабилизируется с повышением температуры для облученных образцов, его значение превышает величину аналогичного параметра для необлученных растворов максимум в 4 раза, достигая значения $4.5 (\text{кг воды/моль})^{1/2}$. Полученные результаты указывают на тот факт, что лазерное воздействие приводит к резкому уменьшению взаимодействия молекул воды с ионами соли и к стабилизации межионных взаимодействий с повышением температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Onsager L.* // Physical Review. 1931. V. 37. P. 405.

2. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Ленинград: Наука, 1975. 582 с.
3. *Kirkwood John G.* // The Journal of Chemical Physics. 1946. V. 14. № 3. P. 180.
4. *Дубов Д.Ю., Востриков А.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 92. № 1. С. 34.
5. *Hsieh Y.C., Inglefield P.T., Wen W.Y.* // J Solution Chem. 1974. V. 3. № 3. P. 351. <https://doi.org/10.1007/BF00646475>
6. *Soper A.K., Ricci M.A.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 13. P. 2881. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.2881>
7. *Mishima O., Stanley H.E.* // Nature. 1998. V. 396. № 6709. P. 329.
8. *Эрден-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 427 с.
9. *Noyes R.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 513. <https://doi.org/10.1021/ja00863a002>
10. *Kühne T.D., Khaliullin R.Z.* // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 1450. <http://doi.org/> PMID: <https://doi.org/10.1038/ncomms245923385594>
11. *Attila R.I., Sylwester J.R.* // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. 2010. V. 3. № 4. P. 527.
12. *Frank H.S.* // Proc. Roy. Soc. London Ser. A. 1958. V. 247. № 1251. P. 481.
13. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
14. *Лантнев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В.* // Вестник новых медицинских технологий. 2015. Т. 22. № 2. P. 88.
15. *Бродская Е.Н., Захаров В.В.* // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 6. С. 1039.
16. *Окroyн Г.Р., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А., Пройдаков А.Г.* // Журнал структурной химии. 2002. Т. 43. № 2. С. 263.
17. *Родникова М.Н., Засыпкин С.А., Маленков Г.Г.* // Докл. АН. 1992. Т. 324. № 2. С. 368.
18. *Крестов Г.А.* // Журнал структурной химии. 1962. Т. 3. № 2. С. 137. eLibrary ID: 20695754. EDN: RKXAFJ
19. *Герцен Т.А., Любимова Н.Ю.* // Наука и современность. 2013. № 24. С. 251. eLibrary ID: 20695754. EDN: RKXAFJ
20. *Oparin R.D., Fedotova M.V., Trostin V.N.* // Journal of Structural Chemistry. 2002. Т. 43. № 3. P. 467. <https://doi.org/10.1023/A:1020393217332>
21. *Макаров Г.Н.* // Успехи физических наук. 2017. Т. 187. № 3. С. 241.
22. *Kotova N., Kurnicki G., Sergienko Ye.* // The scientific heritage. 2020. № 50 (50-3). P. 24.
23. ГОСТ 10028-81. Вискозиметры капиллярные стеклянные. Москва. Стандартинформ 2005. 15 с.

УДК 541.124+145.15

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ ОКИСНО-ТИТАНОВОГО ПОЛУПРОВОДНИКА

© 2023 г. Т. С. Джабиев^а, *, Л. В. Авдеева^а, Т. А. Савиных^а, З. М. Джабиева^а

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт проблем химической физики науки Российской академии наук, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 19.07.2022 г.

Принята к публикации 19.07.2022 г.

Изучены реакции фотокаталитического восстановления CO_2 в водных суспензиях окисно-титанового полупроводника TiO_2 с фотоосажденными сокатализаторами Pt и Cu. Установлено, что состав и количество продуктов восстановления CO_2 существенно зависит от природы сокатализатора, нанесенного на TiO_2 . Предложен механизм образования продуктов восстановления CO_2 .

Ключевые слова: полупроводник TiO_2 , фотокатализатор, восстановление CO_2

DOI: 10.31857/S0023119323010047, **EDN:** DCMNQC

ВВЕДЕНИЕ

По мере истощения запасов горючих ископаемых (уголь, нефть, природный газ) все более актуальной становится проблема поиска альтернативных источников энергии, а также сырья для химической промышленности. При сжигании исходного топлива образуется огромное количество диоксида углерода (CO_2) и его концентрация в атмосфере Земли постепенно увеличивается. Это может привести к парниковому эффекту, и в конечном итоге, к глобальному потеплению всей планеты. Все это делает весьма актуальной задачу широкомасштабного превращения CO_2 в ценные химические соединения. В течение ряда последних десятилетий были сделаны попытки использовать CO_2 в качестве исходного вещества в промышленности химического синтеза. И хотя несколько процессов такого рода известны, например, синтез карбамида, соды, салициловой кислоты и т.д., возможности химического использования CO_2 до сих пор остаются довольно ограниченными [1]. Усилия же многочисленных исследовательских групп во всем мире направлены на поиск новых реакций с участием CO_2 . В настоящее время изучаются методы получения органических соединений из CO_2 как в фотокаталитических системах, электрохимических, фотоэлектрохимических, в том числе и в присутствии полупроводниковых материалов [2–27]. Отметим, что основным недостатком электрохимических и фотоэлектрохимических процессов восстановления CO_2 является высокая

стоимость потребляемой при этом энергии, которая со временем только возрастет, если в будущем не будут найдены новые источники энергии.

В данной работе приведены результаты исследования фотокаталитического восстановления CO_2 в водных суспензиях окисно-титанового полупроводника при осаждении на его поверхности металлических платины (Pt/ TiO_2) и меди (Cu/ TiO_2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения: бидистиллированная вода, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “ч”, TiCl_4 “ч”, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4$ “осч”, H_2SO_4 “осч”, H_2PtCl_6 (Merck), CuSO_4 “осч”.

Приготовление TiO_2 (анатаз)

TiO_2 получен по методике [28]. К 100 мл раствора сульфата титана, содержащего 0.9 моль/л Ti(IV) и 1.43 моль/л H_2SO_4 , добавляли 13.7 мл концентрированной H_2SO_4 . После прибавления к этому раствору избытка сульфата аммония (21.7 г), раствор оставляли на 24 ч (сутки) для кристаллизации. Полученный после фильтрования осадок отмывали водой (3 раза) и сушили на воздухе. Затем прокачивали при 750°C 3 ч. Полученный образец имел белый цвет. Нанесение Pt и Cu на поверхность TiO_2 проводили по методике [29] фотохимическим восстановлением водного раствора H_2PtCl_6 и CuSO_4 под действием УФ света. На поверхности ПП осаждались высокодисперсные

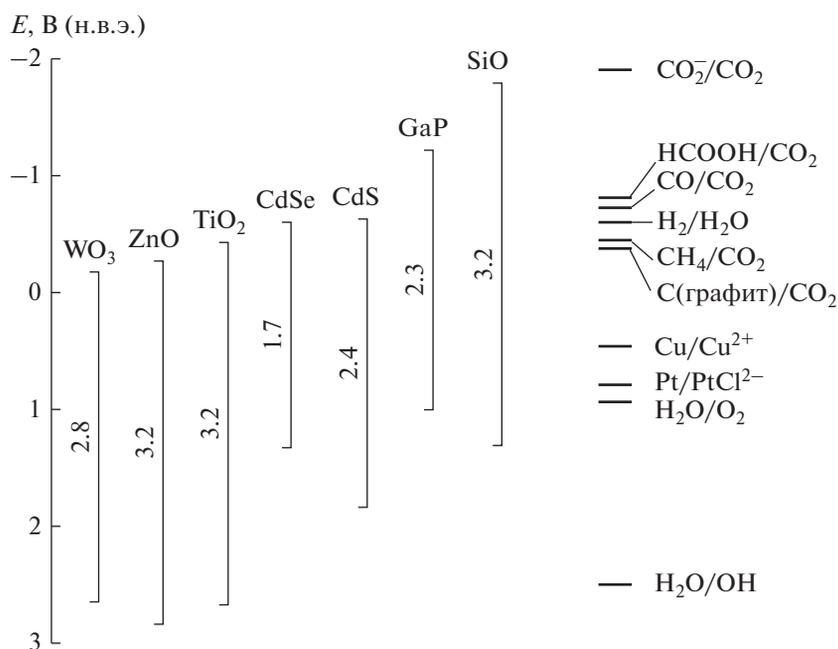


Рис. 1. Положение границ энергетических зон полупроводников и уровней некоторых редокс-пар при Ph 7, по отношению к нормальному водородному потенциалу.

металлические Pt и Cu. В ходе реакции выделялся O₂, поскольку донором электронов для восстановления ионов металлов служила H₂O. Количество O₂ соответствует степени восстановления Me⁺ⁿ.

Фотореакцию проводили в кварцевом реакторе объемом 15 мл с плоским окном диаметром 4 см при облучении ртутной лампой сверхвысокого давления ДРШ-1000. Продукты фотореакции определяли хроматографически с помощью насоса Теплера на хроматографе ЛХМ-8Д, откалиброванных по определяемому веществу. Квантовый выход H₂, CO, CH₄ определяли по формуле, где W₀ – скорость выделения продуктов реакции, I₀ – интенсивность светового потока, при λ = 365 нм. Перед использованием CO₂ очищали от примесей многократным перемораживанием в вакууме или пропускали через колонку с активированным никель-хромовым катализатором. После очистки во втором случае примесь O₂ в реагенте не превышала 0.01 об. %.

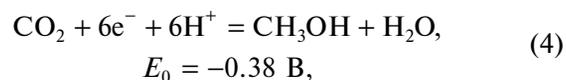
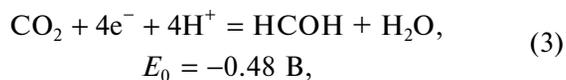
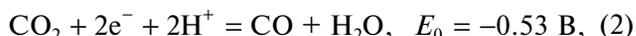
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамика процесса восстановления

Известно, что при фотокаталитическом восстановлении CO₂, донором электронов является H₂O. Одноэлектронное восстановление CO₂ водой, т.е. перенос электрона с H₂O на CO₂ с образованием катион-радикала H₂O^{•+} и анион-радикала CO₂^{•-} возможно, если уровень зоны проводимости

ПП лежит выше одноэлектронного потенциала восстановления CO₂ (т.е. выше 1.9 В), а уровень валентной зоны лежит ниже уровня редокс-пары H₂O/OH[•] (рис. 1).

В соответствии со схемой положения границ энергетических зон ПП первое из этих условий не удовлетворяется ни для одной из рассматриваемых ПП, т.е. все уровни зоны проводимости лежат ниже уровня редокс-пары CO₂^{•-}/CO₂. Второму условию удовлетворяют только окисные ПП WO₃, ZnO, TiO₂. Одноэлектронное восстановление CO₂ до CO₂^{•-} на рассмотренных ПП-материалах невозможно. Однако многоэлектронное восстановление CO₂ можно осуществить с образованием таких продуктов, как HCOOH, CO (двухэлектронное), CH₂O, C (четырёхэлектронное) или CH₄ (восьмиэлектронное восстановление). Реакции (1)–(5) с соответствующими редокс-потенциалами относительно нормального водородного редокс-потенциала при рН 7 приведены ниже [30]:



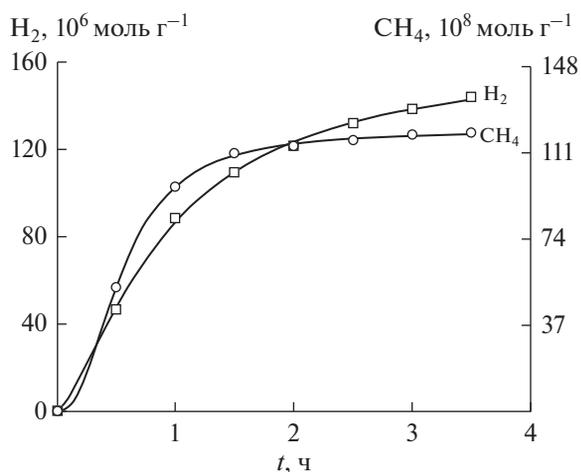
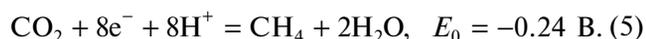
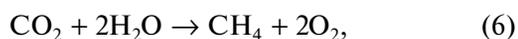


Рис. 2. Кинетика выделения CH_4 и H_2 при фотокалалитическом восстановлении CO_2 . Условия: 0.1 г TiO_2/Pt (0.5 мас. %), CO_2 – 1 атм., 303 К, Ph = 6, 20 мл H_2O .



Известно, что при восстановлении CO_2 на металлических электродах из платины образуются CO , HCOOH и углеводороды, а также CH_4 . Нами исследована фотохимическая реакция восстановления CO_2 в водной суспензии катализатора Pt/TiO_2 , (100 мг TiO_2 и 0.5 мас. % Pt в 15 мл H_2O), приготовленного фотоосаждением платины на анатаз. На рис. 2 приведены кинетические кривые образования CH_4 и H_2 при t 30–35°C и pH 6 в водной суспензии.

Видно, что процесс образования CH_4 через 2–3 ч полностью прекращается, а скорость генерирования H_2 существенно снижается. Такое поведение системы полностью согласуется с наблюдавшейся ранее [31] и объясняется отравлением поверхности металлического катализатора монослоем углерода, который осаждался на поверхности металла. Таким образом, была осуществлена эндоэргическая реакция



со стандартной энергией Гиббса $\Delta G = 1.037$ эВ с.

В случае нанесения на поверхность TiO_2 металлической меди в качестве катализатора, помимо H_2 , CH_4 , C образуется CO . На рис. 3 приведена схема фотокалалитического восстановления CO_2 водой на Cu/TiO_2 . Кинетические кривые образования CO в зависимости от количества взятого катализатора Cu/TiO_2 представлены на рис. 4. Количество катализатора Cu/TiO_2 меняли от 0.08 до 0.14 г.

Оксид углерода образуется без индукционного периода. При увеличении количества взятого ПП

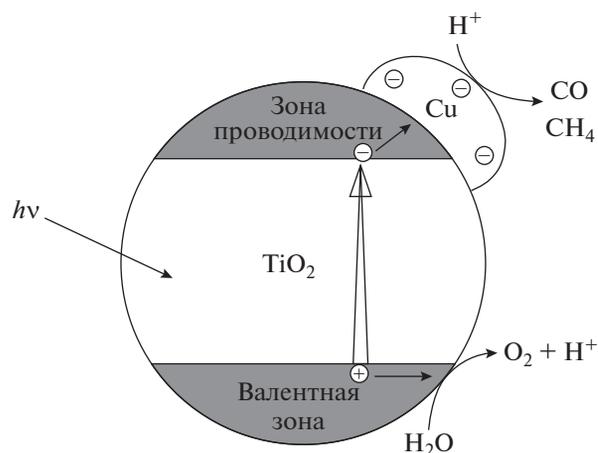


Рис. 3. Схема фотокалалитического восстановления CO_2 водой на TiO_2/Cu .

Cu/TiO_2 от 0.08 г до 0.14 г начальная скорость генерирования CO увеличивается в 7 раз, а выход CO за 3.5 ч до 1.85 $\mu\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$. Квантовый выход CO $\Phi = 0.04$.

Аналогичным образом ведет себя и кинетика образования H_2 в тех же условиях фотохимической реакции восстановления, представленная на рис. 5, причем начальные скорости образования H_2 меняются симбатно (как и в случае CO). Они равны соответственно 20, 33 и 75 $\mu\text{моль}/\text{ч}$, что согласуется с отношением скоростей выделения CO – продукта двухэлектронного восстановления CO_2 (рис. 4). Оцененный квантовый выход H_2 , $\Phi = 0.22$.

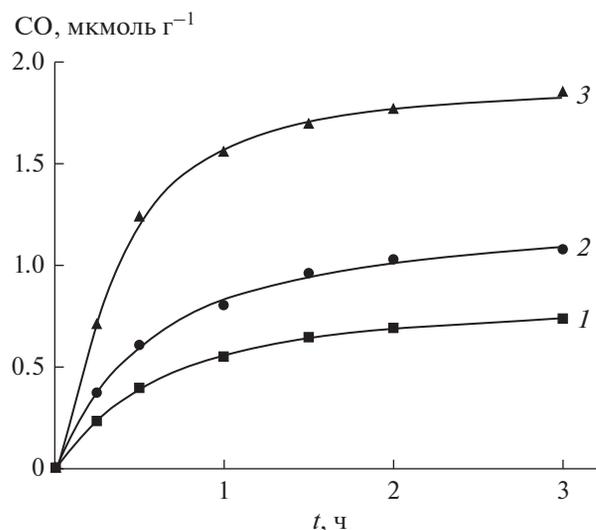


Рис. 4. Зависимость скорости выделения CO при фотокалалитическом восстановлении CO_2 водой от времени. Условия: TiO_2/Cu (0.5 мас. %), CO_2 – 1 атм, 1 – 0.08, 2 – 0.1, 3 – 0.14 г, 303К, Ph = 6, 20 мл H_2O .

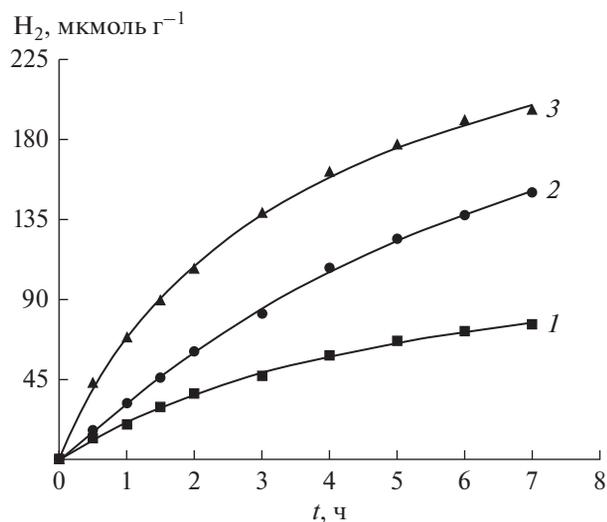


Рис. 5. Кинетика выделения H_2 при фотокаталитическом восстановлении CO_2 водой от времени. Условия (см. рис. 4). Кривая 3 – образец после потери активности прогревался в токе воздуха при 773 К в течение двух часов.

В отличие от кинетических кривых образования H_2 и CO , кинетика накопления CH_4 , приведенная на рис. 6, имеет S-образный вид, что указывает на стадийный механизм формирования CH_4 , причем окись углерода CO не является предшественником образования CH_4 , поскольку максимальная концентрация CH_4 достигается не через 2.5 ч, как это имеет место в случае CO (см. рис. 4).

Снижение скорости образования CH_4 после 4–5 ч фотолиза не связано с израсходованием предварительно адсорбированного на поверхность ПП CO_2 , поскольку добавление в реагирующую систему в ходе реакции дополнительных количеств CO_2 (указано стрелкой на кривой 1 рис. 6) практически не меняет закономерного снижения активности катализатора.

Разумеется, скорость генерирования продуктов восстановления должна зависеть от количества адсорбированного в начале реакции CO_2 . Кривая 1 на рис. 6 (начальный участок) получена при проведении фотокаталитической реакции на хранившемся фотокатализаторе на воздухе в течение суток. За это время фотокатализатор (Cu/TiO_2) адсорбировал почти предельное возможное количество CO_2 , хотя его концентрация в окружающей среде составляет ~0.03%.

Поскольку на кривой 1 (рис. 6) вначале в системе присутствовало несколько меньше адсорбированного CO_2 , то максимальная скорость об-

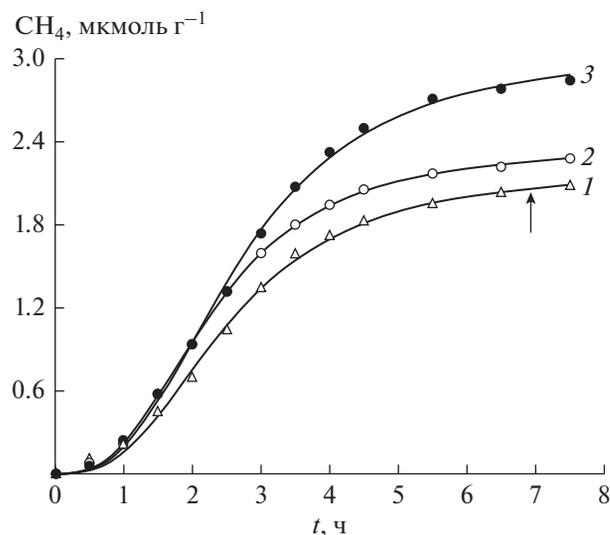


Рис. 6. Кинетика выделения CH_4 при восстановлении CO_2 водой в разных условиях приготовления катализатора. Условия: количество взятого TiO_2/Cu : 1 – 0.1, 2 – 0.14, 3 – 0.08 г; CO_2 1 – 0.75, 2, 3 – 1 атм; кривая 1 – образец дополнительно насыщался CO_2 (указано стрелкой), кривая 3 – образец прогревался после потери активности в течение двух часов в токе воздуха при 773 К.

разования CH_4 оказалась меньше на 25%. Выход же CH_4 после напуска в реактор дополнительного количества CO_2 практически равен выходу на кривой 2 (рис. 6), когда количество взятого катализатора (Cu/TiO_2) ~ на 18% превосходило соответствующее количество на кривой 1. Возможно, это связано с большим количеством образовавшегося в случае кривой 2 (рис. 4) монооксида углерода CO (кривая 2 на рис. 4) по сравнению с кривой 1. Полная утрата каталитической активности фотокатализаторов Cu/TiO_2 (кривые 2 и 3 на рис. 6 после 7 ч фотолиза) также объясняется отравлением катализатора, т.е. покрытием металлической поверхности Cu в фотопроцессе углеродом, по-видимому, в виде графита.

Полное отравление катализатора формирования CH_4 не приводит к полной остановке процесса образования H_2 после 7 ч фотолиза (рис. 5). Поскольку катализатором обоих процессов является металлическое покрытие (Pt или Cu), то продолжение образования H_2 хотя и с меньшей скоростью, когда CH_4 уже не образуется, связано с меньшими стерическими затруднениями для малой молекулы H_2 покинуть поверхность металла, почти закрытую плотным слоем графита. Однако мы полагаем, что активные центры формирования H_2 , CO и CH_4 при фотовосстановлении CO_2 различны. Несмотря на то, что они образованы на одном и том же катализаторе наблюдается большая разли-

ца в начальных скоростях образования H_2 (см. кривые 2, 3 на рис. 5) при практически совпадающих начальных скоростях образования CH_4 в тех же условиях (см. рис. 6). Прямым подтверждением отравления катализатора углеродной пленкой в ходе процесса служит регенерация исходной активности термической обработкой в токе воздуха.

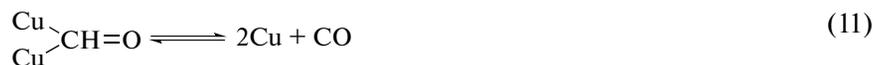
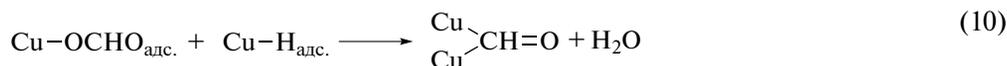
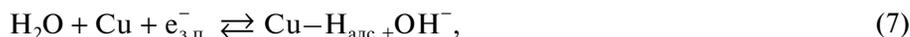
Кривые 3 на рис. 6 и 5 представляют кинетику образования CH_4 и H_2 , которые после потери каталитической активности прогревались в течение двух часов в токе воздуха при 773 К. Видно, что активность в формировании CH_4 восстановилась полностью, тогда как для H_2 и CO -генерирующей способности недостаточно. Эффективность образования CH_4 достигает $\Phi = 0.012$.

ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ CO_2 ВОДОЙ

Согласно нашим исследованиям CO_2 связывается с поверхностью меди лишь слабыми силами

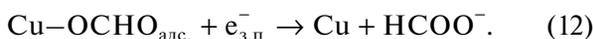
физической адсорбции. Не было замечено никаких эффектов, результатом которых была бы диссоциация адсорбированного CO_2 , хотя авторы работы [32] не исключают полностью возможности образования промежуточных продуктов диссоциации, что может способствовать избыточному обмену. Механизм восстановления CO_2 не может включать прямого переноса $e_{3,п}^-$ на адсорбированную молекулу CO_2 , поэтому надо думать, что первая стадия восстановления состоит в реакции фотогенерированных хемисорбированных атомов водорода на медной поверхности, аналогично тому, как это предполагается для электрохимического процесса [33]. Последующие стадии ведут к адсорбированным на поверхности молекулам CO , которые могут десорбироваться в газовую фазу или подвергаться дальнейшему восстановлению на поверхности Cu до CH_4 .

Эти стадии можно записать следующим образом:

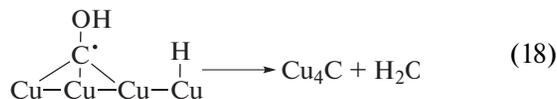
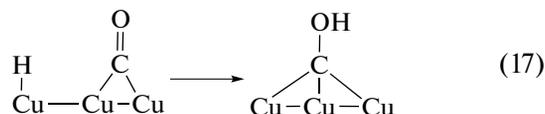
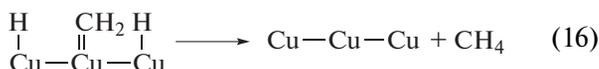
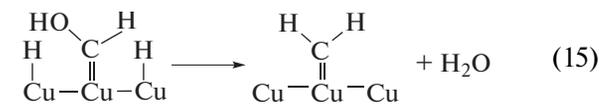
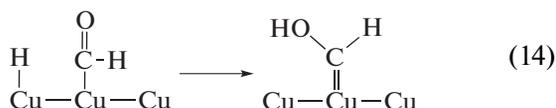
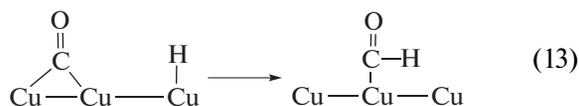


$$\Delta H_{\text{адс.}} = 9 \text{ ккал/моль для CO на Cu.}$$

Один из часто наблюдаемых продуктов восстановления $-\text{HCOOH}$ может быть получен при акцептировании второго $e_{3,п}^-$ промежуточным продуктом реакции (3)



Образование же продуктов, идентифицируемых в фотокаталитическом процессе, можно представить следующим образом:



Фиксируемый на начальных стадиях фотопроцесса CO образуется по реакции (11). Последовательное восстановление хемисорбированного CO на поверхности меди приводит либо к образованию CH_4 по реакциям (13)–(16), либо на поверх-

ности осаждается углеродная пленка по реакциям (17)–(18), что приводит к отравлению катализатора. Регенерация сводится к взаимодействию поверхностного углерода с кислородом (выжигание), с освобождением активных центров от углерода. Молекулярный водород образуется при взаимодействии двух частиц типа Cu–H_{адс}. Таким образом, могут быть объяснены все наблюдавшиеся маршруты этого сложного процесса.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что металлическая медь может служить катализатором формирования продуктов H₂, CO, CH₄ фотокаталитического восстановления CO₂ в водных суспензиях окисно-титанового полупроводника TiO₂.

2. Выход продуктов восстановления CO₂ на катализаторе TiO₂/Cu выше, чем на катализаторе TiO₂/Pt.

3. Предложен механизм образования продуктов восстановления CO₂ водой.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания (№ АААА-А19-119071190045-0) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Катализ в C₁-химии / Под. ред. Кайма В. Л.: Химия, 1987. 296 с.
2. *Zhong W., Sa R., Li L., et al* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 7615. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02997>
3. *White J.L., Baruch M.F., Pander III J.E., et al* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 12888. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00370>
4. *Li X., Yu J., Jaroniec M., Chen X.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 3962. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00400>
5. *Takeda H., Cometto C., Ishitani O., Robert M.* // ACS Catal. 2017. 7. P. 70. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02181>
6. *Francke R., Schille B., Roemelt M.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 4631. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00459>
7. *Rao H., Schmidt L., Bonin J., Robert M.* // Nature. 2017. V. 548. P. 74. <https://doi.org/10.1038/nature23016>
8. *Fang Y., Wang X.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 5674. <https://doi.org/10.1039/C8CC02046A>
9. *Maeda K., Kuriki R., Zhang M., et al* // J. Mater. Chem., A. 2014. 2. P. 15146. <https://doi.org/10.1039/C4TA03128H>
10. *Kuhl K.P., Cave E.R., Abram D.N., Jaramillo T.F.* // Energy Environ. Sci. 2012. 5. P. 7050. <https://doi.org/10.1039/C2EE21234J>
11. *Arquer F.P.G.D., Bushuyev O.S., Luna P.D., et al* // Adv. Mater. 2018. 30. 1802858. <https://doi.org/10.1002/adma.201802858>
12. *Gao S., Lin Y., Jiao X., et al* // Nature. 2016. V. 529. P. 68. <https://doi.org/10.1038/nature16455>
13. *Jouny M., Luc W., Jiao F.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. P. 2165. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03514>
14. *Kuilin Lv., Yan Chen Fan, Ying Zhu, et al* // J. Mater. Chem., A. 2018. V. 6. № 12. P. 5025. <https://doi.org/10.1039/C7TA10802H>
15. *Lee S., Park G., Lee J.* // ACS Catal. 2017. 7. P. 8594. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02822>
16. *Xu S., Carter E.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. 28. P. 8732. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03774>
17. *Brown E.S., Peczonczyk S.L., Wang Z., Maldonado S.* // J. Phys. Chem., C. 2014. V. 118. 22. P. 11593. <https://doi.org/10.1021/jp503147p>
18. *Beiler A.M., Khusnutdinova D., Jacob S.I., Moore G.F.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. 8. 15. P. 10038. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01557>
19. *Keith J.A., Carter E.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. 18. P. 7580. <https://doi.org/10.1021/ja300128e>
20. *Lu X., Huang S., Diaz M.B., et al* // IEEE Journal of Photovoltaics. 2012. 2. 214. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2011.2182180>
21. *Navalón S., Dhakshinamoorthy A., Álvaro M.* // ChemSusChem. 2013. P. 562. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200670>
22. *Huygh S., Bogaerts A., Neyts E.C.* // J. Phys. Chem., C. 2016. V. 120. 38. P. 21659. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07459>
23. *Yongfei Ji, Yi Luo* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. 49. P. 15896. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05695>
24. *Xie S., Wang Y., Zhang Q., et al* // Chem. Commun. 2013. 49. P. 2451. <https://doi.org/10.1039/C3CC00107E>
25. *White J.L., Baruch M.F., Pander III J.E., et al* // Chem. Rev. 2015. V. 115. 23. P. 12888. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00370>
26. *Chang X., Wang T., Gong J.* // Energy Environ. Sci. 2016. 9. P. 2177. <https://doi.org/10.1039/C6EE00383D>
27. *Mao J., Li K., Peng T.* // Catal. Sci. Technol. 2013. 3. № 10. P. 2481. <https://doi.org/10.1039/C3CY00345K>
28. *Горощенко Я.Г.* Химия титана. Киев: Наукова думка, 1970. 416 с.
29. *Lehn J.-M., Sauvage J.-P., Ziessel R.* // Nouv. J. Chim. 1984. V. 4. № 11. P. 623.
30. *Dimitrijevic N.M., Vijayan B.K., Poluektov O.G., et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 3964. <https://doi.org/10.1021/ja108791u>
31. *Hemminger J.C., Carr R., Somorjai G.A.* // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 57. 1. P. 100. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(78\)80359-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(78)80359-5)
32. *Haas T., Pritchard J.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1990. V. 86. № 10. P. 1889. <https://doi.org/10.1039/FT9908601889>
33. *Cook R.L., MacDuff R.C., Sammells A.F.* // Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 6. P. 1320. <https://doi.org/10.1149/1.2095972>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА СОСТАВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ ЦВЕТОЧНОЙ ПЛЕНКИ ЗЕРНОВИКА И ПОРОШКА СЕМЯН ОВСА

© 2023 г. С. Р. Аллаяров^а, *, Т. Н. Руднева^а, С. В. Демидов^а, У. Ю. Аллаярова^а, Е. Н. Климанова^а

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

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

Поступила в редакцию 26.05.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 13.07.2022 г.

Исследовано влияние дозы γ -облучения на состав функциональных групп на поверхности цветочной пленки, зерновика и порошка семян овса. В результате радиолитического процесса повышается относительная интенсивность полос поглощения, связанная с колебаниями С=О, С–О–С и О–Н-связей, появляются полосы поглощения ненасыщенных связей. При этом в спектре облученного овса сохраняются свойственные зерну овса полосы поглощения в ИК области. Следовательно, воздействие γ -излучения дозой до 3000 кГр не приводит к полному разрушению химических связей в структуре соединений, содержащихся в семенах овса. Структуры зерновика, пленки и целого зерна овса при относительно малых дозах облучения (до 600 кГр) остаются визуально не поврежденными. Однако при более высоких дозах облучения (1700–3000 кГр) зерна овса теряют первичную твердость и пленчатость, нарушается сплошность поверхности зерновика и целых зерен. Следует отметить, что первоначальный соломенно-желтый цвет ЦЗ овса в ходе радиолитического процесса постепенно меняется сначала на светло-коричневый, а затем на темно-коричневый с повышением дозы облучения в результате накопления в структуре полимера различных хромофорных групп (С=С, С=О), а также ауксохромной группы ОН, вызывающей более глубокую интенсивность цвета, усиливая действия хромофорных групп. Изменения цвета зерен овса с повышением дозы γ -облучения овса указывает на радиационную карбонизацию и окисление макромолекул зерен.

Ключевые слова: гамма-облучение, ИК-Фурье спектры облученных зерен овса, радиационная карбонизация и окисление макромолекул

DOI: 10.31857/S0023119322060031, **EDN:** DCWAPY

ВВЕДЕНИЕ

Проведенные первоначальные радиобиологические изыскания прошлых лет проложили основы применения радиационной обработки в агропромышленном производстве [1]. Основным предметом этих исследований было создание технологии по радиационной стерилизации продуктов питания в целях их длительного хранения для решения вопросов обеспечения армии и населения в период вероятного применения ядерного оружия и возникновения ядерной зимы. Со временем изменилась ситуация – изменилась стратегия. Радиационные технологии рассматриваются как инструмент микробиологической безопасности продукции агропромышленного производства. Одним из перспективных научно-практических направлений является радиационная обработка растительного сырья, которая широко востребована для решения проблем дезинсекции плодов злаковых растений, удлинения сроков их хране-

ния, предпосевного облучения; обеззараживания кормов и половой стерилизации насекомых-вредителей злаковых растений; утилизация отходов сельскохозяйственного производства, получения высококачественных кормов сельскохозяйственных животных; получения модифицированных полисахаридов для медицины [2–4].

Методика исследования растительного сырья весьма затруднена из-за многокомпонентности. Для решения этой проблемы можно использовать ИК-спектроскопию, позволяющую установить конфигурацию и типы гликозидных связей, обнаружить водородные связи, различные функциональные группы и т.д. [5, 6]. Несмотря на имеющиеся в доступной научной литературе обширной базе ИК-спектров веществ однокомпонентного состава, имеется довольно скудная достоверная информация об ИК-спектрах веществ многокомпонентного состава, в том числе растительного происхождения, хотя актуальность ее наличия продиктовано необходимостью решения конкретных практических за-

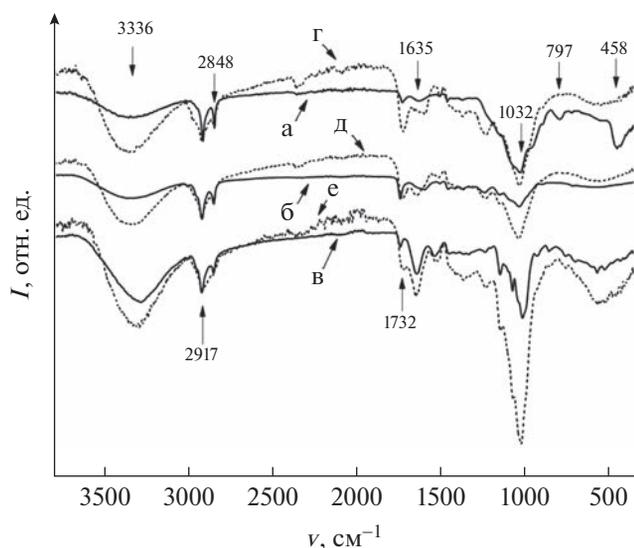


Рис. 1. ИК-Фурье спектры образцов целого зерна овса (а, г), их зерновика (б, д) и порошка (в, е). Образцы были приготовлены с использованием необлученных (а–в) и предварительно γ -облученных ЦЗ (г–е). Доза облучения 3000 кГр.

дач [7–9]. В рамках настоящей работы этот вопрос рассматривается на примере радиолиза многокомпонентного растительного сырья – зерно овса, состоящего из различных органических и неорганических веществ, причем органических веществ значительно больше.

Основная цель настоящего исследования – влияние дозы γ -облучения целых зерен овса от 100 до 3000 кГр на ИК-Фурье спектры зерен овса, их порошка и зерновика.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе было использовано зерно промышленного овса из урожая 2021 г., произведенного 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 целых зерен (ЦЗ), порошка, полученного при измельчении ЦЗ, и зерновика, полученного путем механического удаления пленки от ЦЗ.

Измельчение

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

был получен порошок ЦЗ с размером частиц менее 200 микрон.

Гамма-облучение

Радиолиз ЦЗ проводился на воздухе γ -лучами ^{60}Co на УНУ «Гамматок-100» ИПХФ РАН при 30°C. Особенности данной установки и возможности ее использования подробно описаны в работе [10]. Мощность дозы облучения 2.8 Гр/с. Порошки и зерновика ЦЗ, сами в отдельности, не подвергались радиационной обработке. Образцы зерновика и порошка облученных ЦЗ были изготовлены путем очищения от цветочной пленки или измельчения до порошка предварительно облученных ЦЗ соответственно.

ИК-Фурье спектроскопия

ИК-спектры исследованных образцов ЦЗ овса, их порошка и зерновика регистрировались в диапазоне частот 400–4000 cm^{-1} на Фурье-спектрометре Bruker ALPHA, оснащенный приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной призмой однократного отражения (НПВО, FTIR-ATR). Условия регистрации спектров: температура 23°C, количество сканов 16.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-Фурье спектры γ -облученных целых зерен овса

На рис. 1 представлен общий вид ИК-спектров образцов ЦЗ овса (а), их зерновика, полученного после очистки ЦЗ от цветочной пленки (б) и порошка измельченных ЦЗ (г). Они приведены со смещением вдоль оси ординат для удобства сравнения.

В составе ЦЗ овса основными веществами являются углеводы, вода, белки, липиды, витамины и другие соединения, по-разному распределенные в различных частях семени овса. Содержание крахмала в составе углеводов в зависимости от вида и сорта овса колеблется от 36 до 59% [11], в то же время сами углеводы составляют 65–80% состава зерна овса. Исходя из вышесказанного, анализ изменений в ИК-спектрах зерна овса проводился на предмет крахмала, как основного компонента таких зерен.

Известно [12, 13], что в ИК-Фурье спектре крахмала, как правило, проявляются пять различных частотных областей поглощения, отвечающие за колебания пиранозного кольца глюкозидного звена ($>800 \text{ cm}^{-1}$), области отпечатков пальцев ($800\text{--}1550 \text{ cm}^{-1}$), колебания O–H связанных молекул воды ($1550\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$), области валентных колебаний O–H ($3000\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$) и C–H ($2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$).

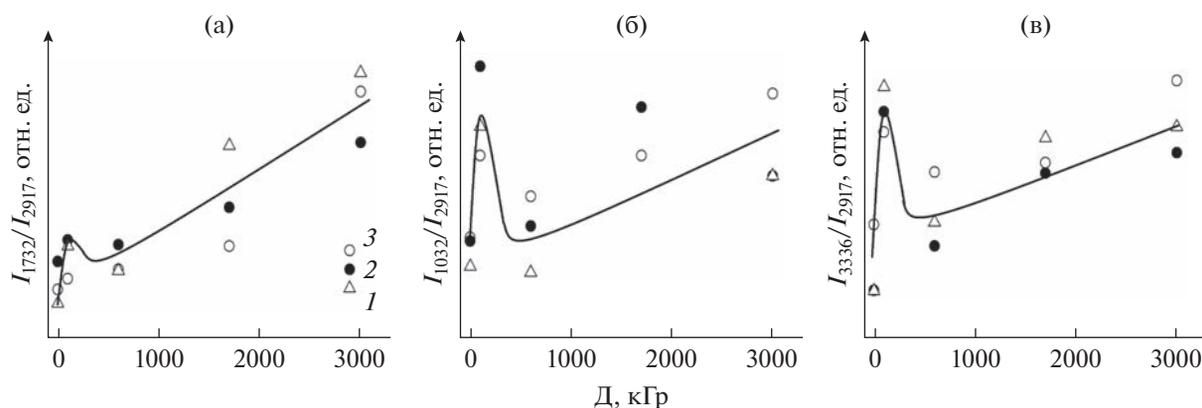


Рис. 2. Зависимость от дозы облучения ЦЗ овса интенсивности полос поглощения кислородсодержащих фрагментов С=О (а), С–О (б), О–Н (в) в образцах облученных ЦЗ (1), их зерновике (2) и порошке (3).

Анализ ИК-спектра зерна овса на рис. 1а показывает, что в нем с различной степенью интенсивности присутствуют полосы поглощения в указанных диапазонах частот (табл. 1). Наряду с этим, в составе зерна овса помимо крахмала присутствуют и другие вещества, обладающие отличительными от крахмала характеристическими частотами поглощения. В результате экспериментальные ИК-спектры зерен овса на рис. 1 дают набор диапазонов полос поглощения, характерных для гидроксилсодержащих соединений ($3670\text{--}3020\text{ см}^{-1}$), валентным ($2960\text{--}2820\text{ см}^{-1}$) и деформационным колебаниям С–Н-связей ($1460\text{--}1420\text{ см}^{-1}$), валентным колебаниям карбонильных групп ($1750\text{--}1730\text{ см}^{-1}$) и С–О-связей ($1280\text{--}1010\text{ см}^{-1}$). Полоса поглощения между 1680 см^{-1} и 1620 см^{-1} в спектре зерен овса свидетельствует о наличии в их структуре кристаллизационной воды (табл. 1).

ИК-спектр γ -облученного образца ЦЗ овса во многом идентичен спектру его необлученного аналога (рис. 1а, г). Первым отличием спектра облученных и необлученных ЦЗ является усиление интенсивности полосы поглощения при 3336 см^{-1} , связанной с валентными колебаниями гидроксильных групп относительно интенсивности полосы поглощения при 2917 см^{-1} , связанных с антисимметричными валентными колебаниями С–Н-связи. Это особенно заметно при дозах облучения до 100 кГр (рис. 2в, кривая 1). Однако при дальнейшем повышении дозы облучения значение соотношения интенсивностей этих двух полос поглощения сначала снижается при дозах облучения от 100 до 600 кГр , а затем, снова, практически линейно, растет с дозой до 3000 кГр . Видимо, в ходе облучения зерна овса, в начале, при дозах до 100 кГр происходит эффективный разрыв С–Н-связей и отрыв радиолитических атомов водорода от макромолекул овса. В свою очередь, образующиеся радиолитические атомы водорода могут отрываться

от макромолекул зерен овса следующие атомы водорода и образовывать молекулы водорода, тем самым они еще больше снижают в зернах содержание С–Н-связей. Судя по всему, связи С–Н подвергаются разрыву во всем интервале доз облучения зерен овса, т.е. наблюдается их радиационная карбонизация. Об этом свидетельствует снижение интенсивности полосы поглощения С–Н-связей в ИК-спектрах и окрашивание зерен, сначала в желтый, а потом в желто-коричневый цвет с повышением дозы облучения.

Гидроксильные группы, имеющиеся в составе спиртовых и карбоксильных фрагментов зерен овса, могут подвергаться прямому радиолитическому разрыву или атаке продуктов радиолитического разрыва, например, радиолитических атомов водорода, что приведет к снижению содержания гидроксильных групп с повышением дозы облучения зерен овса. Однако в отличие от С–Н-связей, гидроксильные группы могут также накапливаться в составе зерен овса в результате химических превращений в самих макромолекулах, вызванных радиацией, а также вследствие их радиационного окисления. Видимо, при дозах облучения от 100 до 600 кГр процесс отрыва гидроксильных фрагментов радиолитическими атомами водорода с образованием молекул воды превалирует над процессом образования гидроксилсодержащих фрагментов в процессе радиационного окисления. По этой причине с повышением дозы от 100 до 600 кГр наблюдается снижение в составе зерен содержания гидроксильных групп относительно С–Н фрагментов (рис. 1в). Возможно, по аналогичной причине в интервале доз облучения $100\text{--}600\text{ кГр}$ уменьшается относительная интенсивность полос поглощения и других кислородсодержащих фрагментов С=О (рис. 2а, кривая 1) и С–О (рис. 2б, кривая 1). В последующем, повышение дозы облучения от 600 до 3000 кГр сопровождается ростом доли всех трех кислородсодержащих фрагментов макромолекул овса и их карбонизацией.

Таблица 1. Соотнесение полос ИК-спектра целого зерна овса, его зерновика и порошка до и после радиоллиза γ -лучами ^{60}Co

Экспериментальные данные				Литературные данные [8, 9, 14–16]		
Целое зерно		Зерновик		Порошок	Отнесение ^в	
Доза γ -облучения, кГр						
0	3000	0	3000	0	3000	
Волновые числа ^а , см^{-1}						
3336 о.с.	3353 о.с.	3330 о.с.	3300 о.с.	3287 о.с.	3300 о.с.	v(O–H)
3009 о.о.сл.	3009 сл.	3008 сл.	3008 о.сл.	3009 о.о.сл.	3009 о.о.сл.	
2981 о.о.сл.	2981 сл.	–	2981 о.сл.	–	–	v(C–H) в (=CR–H)
2952 пл.	2952 пл.	2952 пл.	2952 пл.	–	–	
2917 о.с.	2924 о.с.	2925 о.с.	2925 о.с.	2923 о.с.	2926	v(O–H)
					2913	
2876 о.о.сл.	2876 о.о.сл.	2873 о.о.сл.	2873 о.о.сл.	2873 о.о.сл.	2873 о.о.сл.	v _s (CH ₃)
2848 о.с.	2856.сл	2853 с.	2853 ср.	2853 ср.	2853 сл.	
–	2359 ср.	–	–	–	2357 сл.	v _{as} (=C=C)
–	2325 о.сл	–	–	–	2325 о.о.сл.	
–	2096.сл.	–	–	–	2096 сл.	v(C=C=O)
–	1944 о.сл.	–	–	–	1944 сл.	
1732 ср.	1734 с.	1745 с.	1729 ср.	1744 ср.	1720 сл.	v(C=O)
					1720 сл.	
1635 ср.	1635 пл.	1635 пл.	1648 ср.	1647 о.с.	1652 сл.	δ (H ₂ O)
1635 ср.	1635 пл.	1635 пл.	1648 ср.	1647 о.с.	1652 сл.	
–	1600 пл.	–	–	–	–	v(C=C)
–	–	1540 пл.	1540 сл.	1540 ср.	1540 ср.	
1463 ср.	1463 ср.	1462 ср.	1462 ср.	1455 ср.	1455 ср.	v(–HC=CH–), ароматическое ядро v _{as} (C–O), карбоновые кислоты δ_s (CH ₂)
					1464	

Таблица 1. Окончание

Экспериментальные данные				Литературные данные [8, 9, 14–16]		
Целое зерно	Тип			Интервал волновых чисел ^б , ν , см^{-1}	Диапазон частот полос поглощения, см^{-1}	Отнесение ^в
	Зерновик	Порошок				
		Доза γ -облучения, кГр				
0	3000	0	3000	0	3000	
Волновые числа ^а , см^{-1}						
1373 о.сл.	1417 о.о.сл.	1417 о.о.сл.	1417 о.о.сл.	1370 о.сл.	1370 сл.	$\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$
1238 пл.	1376 о.о.сл.	1376 о.о.сл.	1376 о.о.сл.	1238 сл.	1238 ср.	$\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$
1151 пл.	1243 ср.	1241	1151 ср.	1151 ср.	1151 с.	$\nu(\text{C}-\text{O})$, спирты
—	1158 пл.	1151 пл.	1151 ср.	1102 пл.	1102 пл.	$\nu(\text{C}-\text{O})$, спирты вторичные
—	1102 пл.	1102 пл.	1102 пл.	1078 ср.	1078 ср.	
1076 пл.	1078 пл.	1078 пл.	1078 ср.	1043 пл.	1043 пл.	$\nu(\text{C}-\text{O})$, спирты первичные
1032 о.с.	1038 ср.	1043 ср.	1043 ср.	1018 ср.	1027 ср.	$\nu(\text{C}-\text{O})$, спирты первичные
—	—	—	—	992 пл.	992 пл.	$\nu(\text{C}-\text{O})$, спирты первичные
992 пл.	990 пл.	990 пл.	990 пл.	932 о.сл.	934 о.сл.	$\nu(\text{C}-\text{O})$, пиранозные кольца
895 пл.	895 пл.	895 пл.	895 пл.	—	—	
797 сл.	—	—	—	759 сл.	761 о.сл.	
—	—	—	763 0.сл.	706 сл.	706 сл.	$-(\text{CH}_2)_4$ -скелетные
—	720 о.о.сл.	720 о.о.сл.	720 о.о.сл.	574 сл.	574 о.о.сл.	
—	—	—	572 о.сл.	483 о.о.сл.	483 о.о.сл.	$\text{C}-\text{C}-\text{C}$
—	—	—	—	—	—	$\delta(\text{C}-\text{O})$

^а — интенсивность полосы: о.с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, о.сл. — очень слабая, о.о.сл. — очень, очень слабая; ^б — диапазон волновых чисел на экспериментальных спектрах образцов до и после облучения в интервале доз 100–3000 кГр; ^в — ν — валентное колебание (ν_s — симметричное, $\nu_{\text{ас}}$ — антисимметричное), δ — деформационное колебание (δ_s — симметричное, $\delta_{\text{ас}}$ — антисимметричное).

Сведение о повышении содержания окисленных групп с увеличением дозы облучения крахмала от 110 до 440 кГр и о доле карбоксильных групп значительно превышающей доли карбонильных, было сообщено в работе [17], тогда как по данным авторов работы [18] при γ -облучении кукурузного крахмала теми же дозами преобладают кетогруппы.

Еще одной особенностью ИК-спектра γ -облученного ЦЗ овса является появление и рост с дозой облучения слабых полос поглощения при 2359, 2325, 2096 и 1944 см^{-1} (рис. 1г). Эти полосы связаны с валентными колебаниями кумулированных двойных связей $=\text{C}=\text{C}$, накапливающих с дозой облучения в составе ЦЗ в результате глубоких радиационно-химических процессов.

ИК-Фурье спектры зерновика и порошка γ -облученных целых зерен овса

В силу особенности метода НПВО (исследуемая толщина не более 1 мкм), ИК-Фурье спектр ЦЗ овса представляет поверхность цветочной пленки, покрывающей зерновик. Поверхность ЦЗ, очищенная от цветочной пленки, отображает поверхность зерновика, а спектр размолотого в порошок ЦЗ отображает собой комбинацию, в которой состав всех компонентов ЦЗ овса является более однородным во всей смеси.

Как видно из рис. 1, в спектрах зерновика (рис. 1б) и порошка ЦЗ (рис. 1в) имеются полосы поглощения, сходные с областями полос поглощения самого ЦЗ (рис. 1а) по положению, но различающиеся своей интенсивностью. При сравнительном их анализе выявлены следующие особенности:

(i) в спектре порошка максимум пика поглощения валентных колебаний гидроксильных групп сдвигается в длинноволновую область и регистрируется при $\nu = 3287 \text{ см}^{-1}$. Аналогичные пики поглощения в спектрах ЦЗ и зерновика проявляются в области $\nu = 3333 \pm 3 \text{ см}^{-1}$. Такой сдвиг свидетельствует о меньшей структурированности водородных связей в образце порошка, чем в ЦЗ и в зерновике. Очевидно, в процессе измельчения ЦЗ до порошка происходит частичное разрушение структуры сеток водородных связей. Согласно [8, 19–21], полосы поглощения в области 3400–3200 см^{-1} характеризуют наличие гидроксильных групп в межмолекулярных водородных связях. По всей вероятности, в образцах овса водородные связи образуются между кислородом гидроксильного фрагмента одной молекулы и водородом гидроксила другой. Очевидно, чем слабее такое взаимодействие, тем выше частота колебаний гидроксильных групп, что и наблюдается в ИК-спектре порошка зерен овса;

(ii) в ИК-спектрах порошка и зерновика ЦЗ пики полос поглощения асимметричных ($2924 \pm 1 \text{ см}^{-1}$) и симметричных валентных колебаний

$\text{C}-\text{H}$ связей (2853 см^{-1}) сдвигаются в коротковолновую область всего лишь на 7 см^{-1} относительно таковых в спектре ЦЗ;

(iii) в ИК-спектрах зерновика и порошка овса отмечаются пики 1540 см^{-1} , связанные с валентными колебаниями $\text{C}-\text{O}$ -связей карбоксильных групп, и плечо около 1102 см^{-1} , относящееся к валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$ -связей вторичных спиртов;

(iv) слабые пики при 761 и 706 см^{-1} , характерные для скелетных колебаний $(-\text{CH}_2-)_x$ и регистрирующиеся в спектре порошка, свидетельствуют о наличии веществ с фрагментами линейных алканов. Слабые полосы поглощения при 574 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям цепочки $\text{C}-\text{C}-\text{C}...$ -связей [20, 21], обнаруживаются в облученном зерновике и порошке ЦЗ. Это значит, что углеводородные цепочки в их макромолекулах получают свободу движений после изменения пространственной организации молекул. В случае радиолитического разложения макромолекул крахмала, в местах слабых взаимодействий, удерживающих цепь, структура спирали макромолекул крахмала трансформируется в развернутую форму.

В целом, ИК-спектры порошка (рис. 1е) и зерновика (рис. 1д) γ -облученного ЦЗ мало отличаются от спектров облученных ЦЗ в качественном отношении (рис. 1е, г). Но при этом, в спектрах зерновика и порошка, кроме усиления интенсивности всех полос относительно интенсивности полос поглощения $\text{C}-\text{H}$ -связей, также наблюдается появление и усиление с дозой облучения изолированных двойных связей $\text{C}=\text{C}$ в области $1680-1620 \text{ см}^{-1}$. На рис. 2 представлены зависимости от дозы облучения относительной интенсивности полос поглощения кислородсодержащих фрагментов $\text{C}=\text{O}$ (а), $\text{C}-\text{O}$ (б) и $\text{O}-\text{H}$ (в) в ИК-спектрах образцов порошка (3) и зерновика (2) облученного ЦЗ. Видно, что с повышением дозы γ -облучения наблюдается усиление относительной интенсивности полос поглощения кислородсодержащих фрагментов $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$.

Судя по всему, кумулированные двойные связи $=\text{C}=\text{C}$ образуются и накапливаются на цветочной пленке радиолитованного ЦЗ, и они в процессе измельчения переходят в состав порошка облученного ЦЗ. Поэтому, в ИК-спектрах порошка и ЦЗ при 2359, 2325, 2096 и 1944 см^{-1} регистрируются полосы поглощения валентных колебаний кумулированных двойных связей.

В спектре порошка, полученного при измельчении облученного ЦЗ (рис. 1в) отмечается сильное поглощение в области $1200-900 \text{ см}^{-1}$ с четко выраженными максимумами при 1151; 1078, 1018 см^{-1} совместно с размыто выраженными несколькими линиями, проявляющимися в виде плеч при 1102 и 1043 см^{-1} . Они свидетельствуют о присутствии в

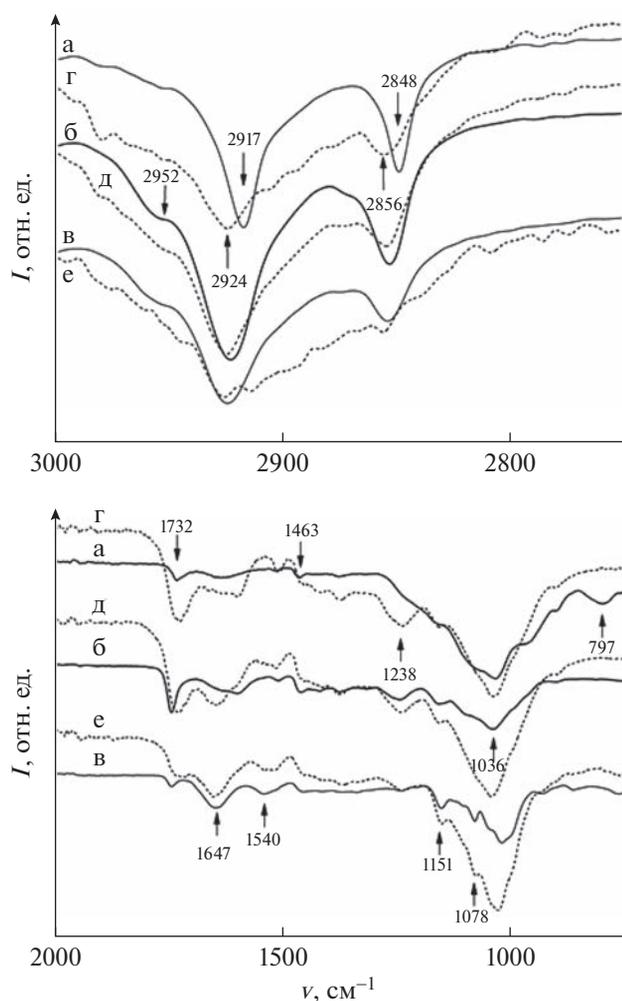


Рис. 3. Расширенные ИК-Фурье спектры образцов целого зерна овса (а, г), их зерновика (б, д) и порошка (в, е). Образцы были приготовлены с использованием необлученных (а–в) и γ -облученных ЦЗ овса (г–е). Доза облучения 3000 кГр.

ЦЗ характеристических полос ИК-спектров пиранозного кольца и симметрических и асимметрических колебаний валентных связей С–О в спиртах [8, 9].

В отличие от спектра порошка, в спектрах образцов необлученных и облученных ЦЗ (рис. 3а, г) и их зерновиков (рис. 3б, д), такие полосы имеют сильно размытый характер. Вследствие этого, полосы с пиками при 1018 и 1078 см^{-1} , четко выделяющиеся в спектре порошка, в спектрах ЦЗ и зерновика регистрируются как плечи.

Несмотря на то, что γ -облучение приводит к существенным изменениям в ИК-спектрах облученных зерен овса, повышаются относительные интенсивности полос поглощения, связанные с колебаниями С=О, С–О–С и О–Н-связей, появляются полосы поглощения ненасыщенных связей; в спектре облученного овса сохраняются

свойственные зерну овса полосы поглощения в ИК области, т.е. воздействие γ -излучения дозой до 3000 кГр не приводит к полному разрушению химических связей в структуре соединений, содержащихся в зернах овса. Однако визуально можно заметить, что при более высоких дозах облучения (1700–3000 кГр) зерна овса теряют первичную твердость и пленчатость, нарушается сплошность поверхности зерновика и ЦЗ, хотя при дозах до 600 кГр они остаются практически не поврежденными.

Следует отметить, что в результате накопления в структуре зерен овса различных хромофорных групп (С=C, С=О) и ауксохромной группы ОН, вызывающей более глубокую интенсивность цвета, первоначальный соломенно-желтый цвет необлученных ЦЗ овса в ходе радиолита постепенно переходит в светло-коричневый, а затем в темно-коричневый с повышением дозы облучения. Изменение цвета также связано с радиационной карбонизацией макромолекул зерен овса.

ВЫВОДЫ

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- γ -облучение приводит к существенным изменениям в ИК-спектрах облученных целых зерен овса, зерновика, полученного при очищении облученного целого зерна от цветочной пленки, и порошка размолотых целых зерен;
- при облучении целых зерен овса γ -лучами в ИК-спектре наблюдается повышение интенсивности полос поглощения связей С=О, С–О–С, О–Н и снижение интенсивности полос С–Н-связей, что свидетельствует о карбонизации макромолекул веществ, составляющих зерна овса и их радиационное окисление;
- анализ спектров облученных целых зерен овса, зерновика, полученного при очищении облученного целого зерна от цветочной пленки, и порошка размолотых облученных целых зерен показывает, что в них сохраняются свойства зерну овса полосы поглощения в ИК области. Таким образом, показано, что γ -радиолит дозой до 3000 кГр не приводит к полному разрушению химических связей в структуре соединений, содержащихся в целых зернах овса;
- внешний вид зерновика, цветочной пленки и целого зерна овса зависит от дозы γ -облучения. При дозах облучения до 600 кГр они остаются практически не поврежденными. Однако при дозах облучения 1700–3000 кГр в зернах овса теряются первичная твердость, пленчатость и нарушается сплошность поверхности;
- в ИК-спектрах порошка и ЦЗ регистрируются полосы поглощения валентных колебаний кумулированных двойных связей, накапливающих

ся с дозой облучения в результате глубоких радиационно-химических процессов на цветочной пленке радиолитованного ЦЗ. Они в процессе измельчения переходят в состав порошка, облученного ЦЗ;

- первоначальный соломенно-желтый цвет целых зерен овса с повышением дозы облучения от 100 до 3000 кГр постепенно меняется сначала на светло-коричневый, а затем на темно-коричневый в результате накопления в структуре зерен различных хромофорных групп (C=C, C=O), а также ауксохромной группы ОН, усиливающей действия хромофорных групп. Такое изменение цвета зерен овса с повышением дозы γ -облучения овса связано с радиационной карбонизацией и окислением макромолекул зерен.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Государственно-го задания АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Farkas J., Mohacsi-Farkas C.* // Trends in Food Science & Technology. 2011. V. 22. № 2–3. P. 121.
2. *Шарпатов В. А.* Радиационная химия биополимеров. М.: Геос, 2008. 249 С.
3. *Козьмин Г.В., Гераськин С.А., Санжарова Н.И.* Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности. Обнинск-Москва: ООО Информполиграф, 2015. 400 С.
4. *Удалова А.А., Гераськин С.А., Дубынина М.А.* // Радиационная биология. Радиоэкология. 2012. Т. 52. С. 517.
5. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия: Основы, техника, аналит. применение / под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1982. 328 с.
6. *Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О., Федюлина Т.Г.* Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с. <https://spbftu.ru/wp-content/uploads/2017/03/PosobIRshort.pdf>. (дата обращения: 01.05.2022).
7. *Голубцова Ю.В.* // Техника и технология пищевых производств. 2017. Т. 45. № 2. С. 126.
8. *Тринева О.В., Рудая М.А., Гудкова А.А., Сливкин А.И.* // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2018. С. 187.
9. *Седакова В.А., Громова Е.С.* // Вестник фармации. 2011. С. 17.
10. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Аллаяров С.Р., Бадамшина Э.Р.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 224.
11. <https://agro-portal.su/oves/2607-himicheskiy-sostav-zerna-ovsa.html> (дата обращения: 22.05.2022).
12. *Brasoveanu M., Nemtanu M.R.* Aspects on Starches Modified by Ionizing Radiation Processing. // Applications of Modified Starches / edit. E. Flores Huicochea, R. Rendon. Chapter 5. London: IntechOpen, 2017. P. 49.
13. *Kizil R, Irudayaraj J., Seetharaman K.J.* // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2002. V. 50. P. 3912.
14. https://studopedia.ru/12_134476_deformatsionnie-kolebaniya-svyazi-s-n-alkilnih-fragmentov.html (дата обращения: 22.05.2022).
15. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Химический факультет МГУ: Москва, 2012. 54 с.
16. *Манк В.В., Мельник О.П., Трачевский В.В.* // Химия и технология воды. 2011. Т. 33. С. 666.
17. *Литвяк В.В., Батян А.Н., Кравченко В.А.* // Журн. Белорус. гос. ун-та. Экология. 2018. С. 62.
18. *Коротченко К.А., Шарпатов В.А.* // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. С. 50.
19. *Пиментел Д.К., Мак-Клеллан О.Л.* Водородная связь / Перевод с англ. М. О. Буланина, Г.С. Денисова, Д.Н. Щепкина Под ред. В. М. Чулановского. М.: Мир, 1964. 462 С.
20. *Наканиси К.* Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
21. *Рощина Е.В., Суконкина Е.Б., Литвяк В.В., Петюшев Н.Н., Москва В.В.* // Хранение и переработка сельхозсырья. 2009. С. 56.

**ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВНЕШНЕГО
РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ
ПРОЦЕССОВ АВТОРАДИОЛИЗА ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ
РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ (НА ПРИМЕРЕ СОЕДИНЕНИЙ
[¹⁵³Sm]Sm-PSMA-617 И [¹⁷⁷Lu]Lu-PSMA-617)**

© 2023 г. Ю. А. Митрофанов^а, В. Б. Бубенщиков^а, А. В. Белоусов^а,
А. С. Лунёв^а, А. А. Ларенков^а, *

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение “Государственный научный центр
Российской Федерации – Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна”,
Живописная ул., д. 46, Москва, 123098 Россия

*E-mail: anton.larenkov@gmail.com

Поступила в редакцию 16.08.2022 г.

После доработки 03.09.2022 г.

Принята к публикации 04.09.2022 г.

В работе представлены результаты исследования радиолитической деградации векторных молекул радиофармацевтических препаратов, обусловленной ионизирующим излучением используемого в составе радионуклида, в сравнении с той же дозой внешнего рентгеновского облучения. Выполнена оценка дозовых коэффициентов для медицинских терапевтических радионуклидов самария-153 и лютеция-177 в водных растворах в геометрии, моделирующей готовую лекарственную форму радиофармацевтических препаратов (медицинский флакон) как математическими методами (*in silico*), так и с помощью химической дозиметрической системы. Облучение внешним рентгеновским излучением в дозах, формируемых в объемах терапевтических радиофармпрепаратов с характерной удельной активностью, выполнено на рентгеновской установке ЛНК-268. На примере радиофармпрепаратов [¹⁵³Sm]Sm-PSMA-617 и [¹⁷⁷Lu]Lu-PSMA-617 проведено сравнение степени радиолитической деградации и профилей радиолитических примесей, образующихся как в результате внешнего облучения рентгеновским излучением, так и в результате авторадииолиза. Отмечено качественное совпадение профилей примесей, образующихся в обоих случаях. Показано, что внешнее рентгеновское излучение может быть использовано для моделирования процессов авторадииолиза радиофармацевтических препаратов в случае внесения дополнительных поправок на вид излучения и мощность дозы.

Ключевые слова: дозиметрия, радиолиз, радиофармпрепарат, ¹⁷⁷Lu, ¹⁵³Sm, PSMA-617, моделирование, радиохимическая чистота

DOI: 10.31857/S0023119323010096, EDN: DCWVPG

ВВЕДЕНИЕ

Ядерная медицина — это быстро развивающаяся междисциплинарная область исследований, интенсивно изучаемая в последние десятилетия. Термин ядерная медицина зачастую все еще ассоциируется только с высокоточными диагностическими процедурами, такими как однофотонная эмиссионная компьютерная томография (ОФЭКТ), позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) и методами гибридной визуализации (ОФЭКТ/компьютерная томография (КТ) или ПЭТ/КТ). Тем не менее, терапевтическая радиофармацевтика делает быстрый прогресс в удовлетворении клинической потребности по поиску лекарств от очень трудно поддающихся консервативному лечению

заболеваний (главным образом онкологических). При таргетной радионуклидной терапии (РНТ) мощное ионизирующее излучение избирательно доставляется к раковым клеткам с использованием радиофармацевтических препаратов, содержащих радионуклиды (РН), испускающие α-частицы, β-частицы или электроны Оже.

Внушительный потенциал таргетной РНТ, установленный в ходе клинических испытаний в мире при лечении первичного рака, а также отдаленных метастазов, в настоящее время признается эффективным, безопасным, экономически и логистически конкурентоспособным методом лечения, привлекающим внимание как малых, так и крупных фармацевтических компаний [1]. Большинство применяемых и разрабатываемых се-

годня радиофармпрепаратов для РНТ содержат β^- -излучающие радионуклиды, среди которых лютеций-177 обладает наиболее привлекательными ядерно-физическими свойствами. В мировой клинической практике уже активно применяют два одобренных и зарегистрированных РФП на основе ^{177}Lu : [^{177}Lu]Lu-DOТА-TATE (оксодотреотид, Lutathera® [2]); РНТ нейроэндокринных опухолей) и [^{177}Lu]Lu-PSMA-617 (випивотида тетраксетан, Pluvicto™ [3]); РНТ метастатического кастратрезистентного рака предстательной железы). В настоящее время рынок радиотерапии оценивается примерно в одну треть рынка ядерной медицины/радиофармацевтических препаратов. Однако ожидается, что в ближайшие годы этот сегмент рынка будет расти с двузначным годовым темпом роста из-за увеличения применения терапевтических радионуклидов для различных патологических состояний. Разработка новых терапевтических РФП с ^{177}Lu и другими радионуклидами активно продолжается.

Для успешного клинического применения терапевтический РФП должен соответствовать ряду показателей качества, среди которых одним из основных является устойчивость в течение срока годности к действию излучения, создаваемого радионуклидом, входящим в состав готовой лекарственной формы (ГЛФ). Иницируемые излучением радионуклида процессы радиолиза в объеме препарата приводят к быстрой деградации векторной молекулы РФП, и, как следствие, потере им специфичности и терапевтической эффективности. Для предотвращения подобной ситуации на стадии фармацевтической разработки ГЛФ РФП производится оптимизация состава: введение специальных антиоксидантов-радиопротекторов, подбор концентрации основных и вспомогательных веществ, изменение объема ГЛФ и т.д.

На практике для оценки устойчивости ГЛФ терапевтических РФП к автордиолизу проводятся серийные наработки и анализ во времени препаратов с использованием высоких (клинических) активностей радионуклидов (например, для РФП с лютецием-177 – порядка 7.4 ГБк). В случае неудовлетворительного результата исследования необходимо введение корректировок в состав препарата в отношении радиопротектора [4]. Учитывая рыночную стоимость самих радионуклидов, а также нерадиоактивных прекурсоров и собственно наработку контрольных партий РФП, процедура подбора необходимого радиопротектора и его концентрации приводят к существенному росту стоимости фармацевтической разработки РФП (помимо дополнительной дозовой нагрузки на исследовательский персонал). Кроме того, образующиеся со временем радиолитические примеси (профиль радиохимических примесей) в РФП в соответствии с современными подходами к обес-

печению качества лекарственных средств следует охарактеризовать для квалификации их влияния на фармакокинетику РФП и установления допустимых пределов содержания в ГЛФ [5, 6].

В данном аспекте моделирование процессов радиолиза, происходящих в ГЛФ терапевтических РФП с помощью внешнего облучения, представляется весьма привлекательной альтернативой, способной существенно снизить затраты на стадии фармацевтической разработки.

Первоначально для оценки формируемых доз было решено использовать химическую дозиметрию. Разработанные и успешно применяемые в области радиационной химии химические дозиметрические системы характеризуются различными параметрами, в первую очередь — рабочим диапазоном доз, в котором сохраняется линейность зависимости измеряемого параметра системы (зачастую спектрометрически) от величины поглощенной дозы [7–13]. С целью выбора подходящего химического дозиметра первичный поиск рабочего диапазона доз проводили с помощью широко распространенных программ моделирования OLINDA/EXM 1.0, IDAC Dose 2.1 и Geant4. Применимость метода внешнего облучения оценивали исходя из анализа результатов высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ-анализа) модельных препаратов самария-153 и лютеция-177 на основе упомянутого ранее лиганда простат-специфического мембранного антигена — PSMA-617. Выбор данной модели ГЛФ РФП обусловлен высокой актуальностью исследований различных аспектов разработки РФП данного класса [14, 15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реактивы и растворители были высокочистого или фармацевтического качества и были приобретены у Sigma-Aldrich или PanReac. [^{177}Lu]LuCl₃ в 0.04 М растворе HCl с объемной активностью 49.3 ГБк/мл и удельной активностью не менее 1850 ГБк/мг приобретен у ГП “РАДИО-ПРЕПАРАТ” (ИЯФ АН Республики Узбекистан, Ташкент, пос. Улугбек). [^{153}Sm]SmCl₃ в 0.1 М растворе HCl с объемной активностью 4 ГБк/мл и удельной активностью 5.6 ГБк/мг предоставлен АО “НИФХИ им. Л.Я. Карпова” (Российская Федерация, Обнинск). Прекурсор PSMA-617 приобретен у AVX advanced biochemical compounds GmbH (Германия, Радеберг), а также любезно предоставлен ООО “ЦМИ”.

Компьютерное моделирование. Для оценки поглощенных доз, создаваемых в объемах терапевтического РФП использовали программный код Geant4 [16], реализующий метод Монте-Карло. Программный код Geant4 разработан в ЦЕРН для моделирования прохождения частиц через веще-

ство. При моделировании поглощенных доз моделировался распад исходного радионуклида и все процессы взаимодействия испускаемых фотонов и электронов с веществом в предположении равномерного распределения радионуклидов в цилиндрическом объеме. Для достижения требуемой статистической точности для каждого варианта моделировали 10^8 историй (распадов). Использовали набор физических процессов (physics list) PENELOPE, поскольку он более точно описывает взаимодействие низкоэнергетичных фотонов и электронов [17].

Химическая дозиметрия. Для моделирования доз, создаваемых радионуклидами ^{153}Sm и ^{177}Lu в растворе, готовили образцы медно-ферросульфатного дозиметра Фрикке [18] с добавлением раствора радионуклида в медицинских флаконах с внутренним диаметром 1 см (ISO 8362). Для этого навески $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяли в деионизованной воде и добавляли концентрированную серную кислоту. Полученный раствор предварительно барботировали аргоном в течение 30 мин для снижения чувствительности к мощности (дозиметр линейен до 5 Гр/мкс [10]). Затем добавляли аликвоту раствора радионуклида. При этом конечные концентрации компонентов составляли: $c(\text{FeSO}_4) = 10^{-3}$ моль/л; $c(\text{CuSO}_4) = 10^{-2}$ моль/л; $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $c(\text{HCl}) = (2.5-50) \times 10^{-3}$ моль/л. Объемную активность препаратов измеряли сразу после приготовления с помощью дозкалибратора ISOMED 2010 (“MED Nuklear-Medizintechnik Dresden GmbH”, Германия). Образец сравнения готовили по той же методике, но без добавления растворов радионуклидов ($c(\text{HCl}) = 0$). Все образцы готовили в трех параллелях. Растворы, не содержащие РН, были так же использованы для определения мощности дозы от установки ЛНК 258.

Концентрацию Fe(III) в образцах определяли на спектрофотометре Cary 60 (Agilent, США) при 304 нм (при комнатной температуре, 22°C) относительно необлученного дозиметрического раствора в кювете с длиной оптического пути 5 мм. Для спектрофотометрии отбирали по три аликвоты каждого образца. В случае радиоактивных растворов после измерения оптической плотности аликвоту возвращали обратно к общей массе раствора для минимизации влияния отбора активности на формируемую дозу.

Приготовление и ВЭЖХ-анализ препаратов. Для приготовления препаратов ^{153}Sm Sm-PSMA-617 и ^{177}Lu Lu-PSMA-617 к навескам PSMA-617 добавляли 0.06 М раствор натрия ацетата, деионизованную воду и аликвоту раствора радионуклида (250–450 МБк ^{153}Sm или ^{177}Lu). Препараты выдерживали в термошейкере при 95°C в течение 30 мин. Конечная концентрация прекурсора с(PSMA-

617) = 240 и 10 мкмоль/л (для препаратов ^{153}Sm и ^{177}Lu соответственно), натрия ацетата $c(\text{AcONa}) = 0.03$ моль/л, pH 4.50 ± 0.05 .

Для ВЭЖХ-анализа препаратов использовали хроматограф Knauer Smartline (Германия), оснащенный радиометрическим детектором fLumo (Berthold, Германия). Анализ проводили в градиентном режиме 0–13–13.5–21 мин = 85–28–85–85%А (А — водный раствор трифторуксусной кислоты, 0.1 об. %; В — MeOH) на колонке Phenomenex® Jupiter C18 250 × 4.6 мм (5 мкм, 300 Å) при 55°C и скорости потока 0.85 мл/мин. Время удерживания соединений ^{153}Sm Sm-PSMA-617 и ^{177}Lu Lu-PSMA-617 в данном методе составляет 11.35–11.40 мин.

Внешнее облучение. Для внешнего облучения рентгеновскими лучами использовали установку ЛНК-268, включающую: односекционную рентгенозащитную камеру, закрепленную на технологической подставке; рентгеновский аппарат РАП 100-10; видеокамеру; персональный компьютер. Аппарат РАП 100-10 размещается в верхней части камеры, там же крепятся оптические элементы лазерного центриатора. В нижней части камеры установлен подвижный рабочий стол для размещения облучаемых объектов на различном фокусном расстоянии. В технологической подставке установлен пульт электроснабжения установки и блок питания рентгеновского аппарата. Рентгеновский аппарат РАП 100-10 оснащен рентгеновской трубкой 1БПВ23-100 с молибденовым анодом и выходным бериллиевым окном, имеет водяное охлаждение, работает при анодном напряжении на рентгеновской трубке в регулируемом диапазоне 30–100 кВ. Максимальный анодный ток составляет 10 мА. Необходимую продолжительность облучения устанавливали с помощью дозиметра Фрикке. Ввиду низкой проникающей способности генерируемых рентгеновских лучей облучение образцов препаратов и растворов химического дозиметра проводили в тонком слое в геометрии чашки Петри (Ø35 × 10 мм, TC-treated, Eppendorf). Во всех случаях объем облучаемых растворов составлял 1 мл.

Оценка дозового коэффициента *in silico*

Оценка поглощенной дозы D (Гр) расчетным методом основана на уравнении, связывающем основные ядерно-физические характеристики радионуклида, массу раствора и степень поглощения ионизирующего излучения:

$$D = \frac{\Delta A}{\lambda \rho V} \sum_i E_i y_i \varphi_i, \quad (1)$$

где V и ρ — объем (м^3) и плотность раствора ($\text{кг}/\text{м}^3$); y_i — вероятность испускания i -й частицы с энергией E_i (Дж/расп.); λ — постоянная распада

Таблица 1. *In silico* оценки дозовых коэффициентов для различной геометрии растворов в приближении равномерного распределения активности по объему раствора с плотностью 1 кг/м³

Метод расчета	Объем жидкости, геометрия	ψ , Гр мл/МБк	
		¹⁵³ Sm	¹⁷⁷ Lu
Уравнение (1)		8.21	17.35
OLINDA/EXM 1.0	1 мл, сфера ($r = 6.2$ мм)	10.12	19.30
IDAC Dose 2.1 ^a		9.91	19.11
	1 мл, цилиндр ($r = 4.4$ мм, $h = 16$ мм) ^a	11.45	18.59
Geant4	1 мл, цилиндр 1 мл ($r = 10$ мм, $h = 3.183$ мм) ^b	12.18	18.43
	1–20 мл, цилиндр ($r = 10$ мм, $h = 3.2$ – 63.7 мм) ^c	9.25–9.97	18.2–19.0

^a Приближение к пробирке типа Эппендорф вместимостью 1.5 мл; ^b приближение к пенициллиновому флакону 5–22 мл (ISO 8362); ^c приближение к пенициллиновому флакону 5–22 мл (ISO 8362) с различной степенью заполнения (моделирование разбавления во флаконе), см. текст

радионуклида (c^{-1}); $\Delta A = A_0(1 - e^{-\lambda t})$ – убыль начальной активности A_0 (Бк) радионуклида спустя время t (с), прошедшее с момента приготовления препарата; ϕ_i – фракция энергии i -й частицы, поглощенная раствором. Выражение под знаком суммы в уравнении (1) представляет собой некоторый дозовый коэффициент (Дж/расп), постоянный для данной геометрии и радионуклида. Удобным для оценки поглощенных доз представляется дозовый коэффициент, выраженный в единицах, используемых на практике – ψ (Гр мл/МБк):

$$\psi = \frac{\sum_i E_i y_i \phi_i}{\rho \lambda} \quad (2)$$

Из размерного анализа следует, что дозовый коэффициент ψ представляет собой поглощенную дозу, которая создается в единичном объеме раствора с плотностью ρ (кг/мл) при распаде 1 МБк радионуклида. Или, несколько иначе, ψ – поглощенная доза, которая создается энергией распада, соответствующей единичной объемной убыли активности.

Для первичной оценки доз (и дозовых коэффициентов) растворов, содержащих ¹⁵³Sm и ¹⁷⁷Lu, были проведены расчеты по уравнению (1) с использованием литературных значений ϕ_i [19] и ядерно-физических характеристик радионуклидов [20]. Также для сравнения проведено математическое моделирование с использованием ПО OLINDA/EXM (Organ Level Internal Dose Assessment Code) версии 1.0 и IDAC Dose версии 2.1 [21] и Geant4. При использовании IDAC Dose 2.1 значения ϕ_i находятся с помощью MCNP 6.0 [22]. В результате расчетных исследований были получены значения поглощенных доз и дозовых коэффициентов для различной геометрии и объема раствора (табл. 1, рис. 1). Представленный ниже выбор методов расчета основан на переходе от

чисто теоретической сферической геометрии к некоторому приближению к реальной геометрии флакона с препаратом.

Полученные значения ψ для ¹⁷⁷Lu согласуются с ранее опубликованными литературными данными: из результатов моделирования поглощенных доз в растворах в сферической геометрии следует значение дозового коэффициента 18.8–19.09 Гр мл/МБк [23–25] (S [мГр МБк⁻¹ с⁻¹] = = 1000 $\psi\lambda/V$).

Результаты моделирований поглощенных доз при различных объемах раствора показаны на рис. 1а. Обнаружена зависимость дозового коэффициента ψ от объема раствора (рис. 1б), что так же показано в исследовании *in silico* [26].

Как сказано выше, выражение для этого коэффициента представляет собой дозу, приведенную к единице изменения объемной активности, и в явном виде не содержит геометрических параметров (например, высоты цилиндра h и его радиуса r), но является их сложной функцией $\psi = f(\rho, \phi_i, r, h, \dots)$. Это теоретически позволяет находить дозу для любой объемной активности при нахождении параметров зависимости ψ от геометрических факторов.

В первом приближении можно показать, что в диапазоне 1–20 мл (наиболее часто используемые на практике объемы растворов) в геометрии цилиндра с радиусом 1 см (приближение к пенициллиновому флакону) рассчитываемая по методу Монте-Карло поглощенная доза выражается следующим уравнением:

$$D = \psi(h) \frac{\Delta A}{V} = (\Psi_{h \rightarrow \infty} - bc^h) \frac{\Delta A}{V} \quad (3)$$

Здесь b и c – коэффициенты асимптотического уравнения, $\Psi_{h \rightarrow \infty}$ – предельное для данной геометрии значение дозового коэффициента. Следует отметить, что с практической точки зрения

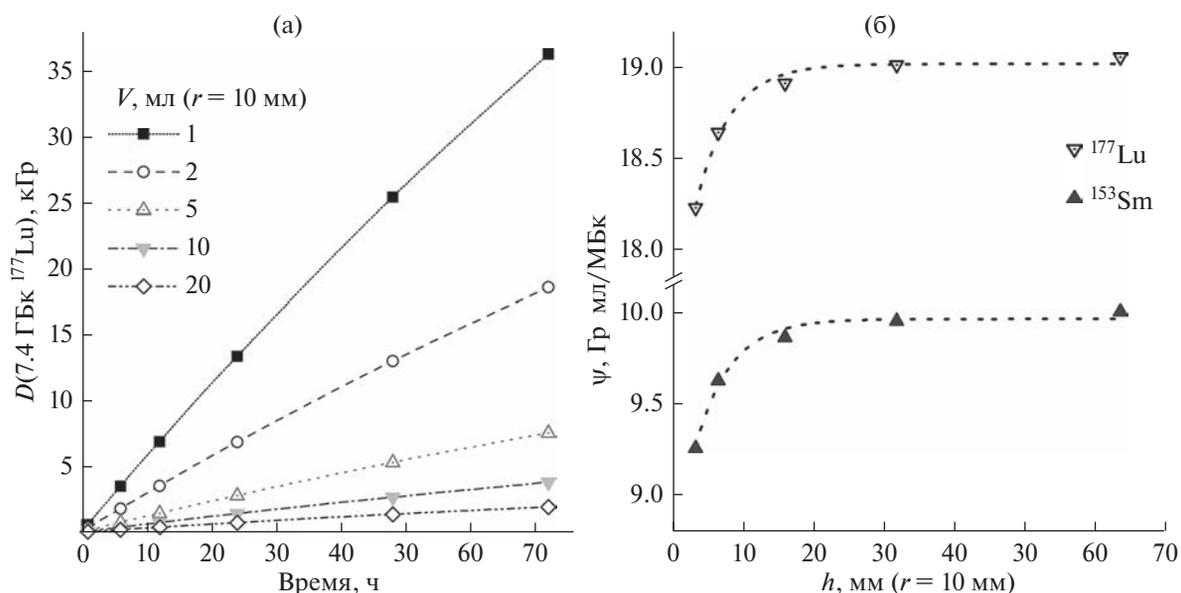


Рис. 1. Влияние разбавления на величину поглощенной дозы в растворе ^{177}Lu (а) и дозовые коэффициенты ^{153}Sm и ^{177}Lu (б). Приближение к пенициллиновому флакону (табл. 1), начальная активность радионуклида оставляет 7.4 ГБк.

введение поправки вида $\psi - bc^h$ не является необходимым (исходя из приведенных выше оценок *in silico*), так как максимальная разница в значениях дозовых коэффициентов ^{177}Lu и ^{153}Sm для 1 и 20 мл составляет всего 5–7%.

В работе [24] как расчет дозовых коэффициентов и формируемых поглощенных доз, так и эксперименты с препаратами лютеция-177 проведены в очень небольших объемах растворов (10–500 мкл) с низкой объемной активностью (115 МБк/мл). Для этих условий приведены многообещающие результаты оценки эффективности ряда радиопротекторов и их комбинации. Однако проведенные нами расчеты указывают на то, что прямое масштабирование результатов модельных исследований на реальные объемы и активности ГЛФ РФП может быть некорректным. Указанное выше влияние объема раствора на величину дозового коэффициента может меняться при переходе от одного радионуклида к другому (например, при существенном изменении энергии β^- -частиц) и изменение ψ может вырасти настолько, что им нельзя будет пренебречь.

Полученные результаты показывают, что в объеме таких РФП как Lutathera® (370 МБк/мл, 20–25 мл, срок годности 72 ч) [27] и Pluvicto™ (1000 МБк/мл, 7.5–12.5 мл, срок годности 120 ч) [28] к концу срока годности теоретически формируется поглощенная доза порядка 3.5 и 7.3 кГр соответственно, что определило выбор химической дозиметрической системы.

Модифицированный дозиметр Фрикке

Согласно предварительным данным, полученным с помощью компьютерного моделирования, требовалась стабильная дозиметрическая система, линейная в диапазоне до 10 кГр, исключая химическое взаимодействие радионуклидов с компонентами системы.

Наиболее широкое применение в радиационной химии находит ферросульфатная система, обычно называемая дозиметром Фрикке. Данную систему используют в качестве эталонной при калибровке других систем и источников излучения. Основным недостатком ферросульфатного дозиметра является достаточно ограниченный диапазон доз (40–400 Гр) [7]. Модификация дозиметра Фрикке добавлением сульфата меди (II) позволила существенно снизить радиационно-химический выход ($G(\text{Fe}^{3+}) = 0.66$ ионов/100 эВ = 6.5407×10^{-8} моль/Дж) и повысить верхний предел примерно до ~ 10 кГр [8, 9]. Еще одна популярная дозиметрическая система, используемая для измерения доз в диапазоне 1–50 кГр – дихроматная [11–13] – в данном случае является не подходящей из-за ионов серебра, которые образуют мало растворимые соединения с большинством анионов. Поэтому для дозиметрии был выбран медно-ферросульфатный дозиметр [18].

Изменение оптической плотности дозиметрического раствора ΔOD связано с поглощенной этим раствором дозы ионизирующего излучения (ИИ) соотношением (4):

$$\Delta OD = \epsilon \rho d G D. \quad (4)$$

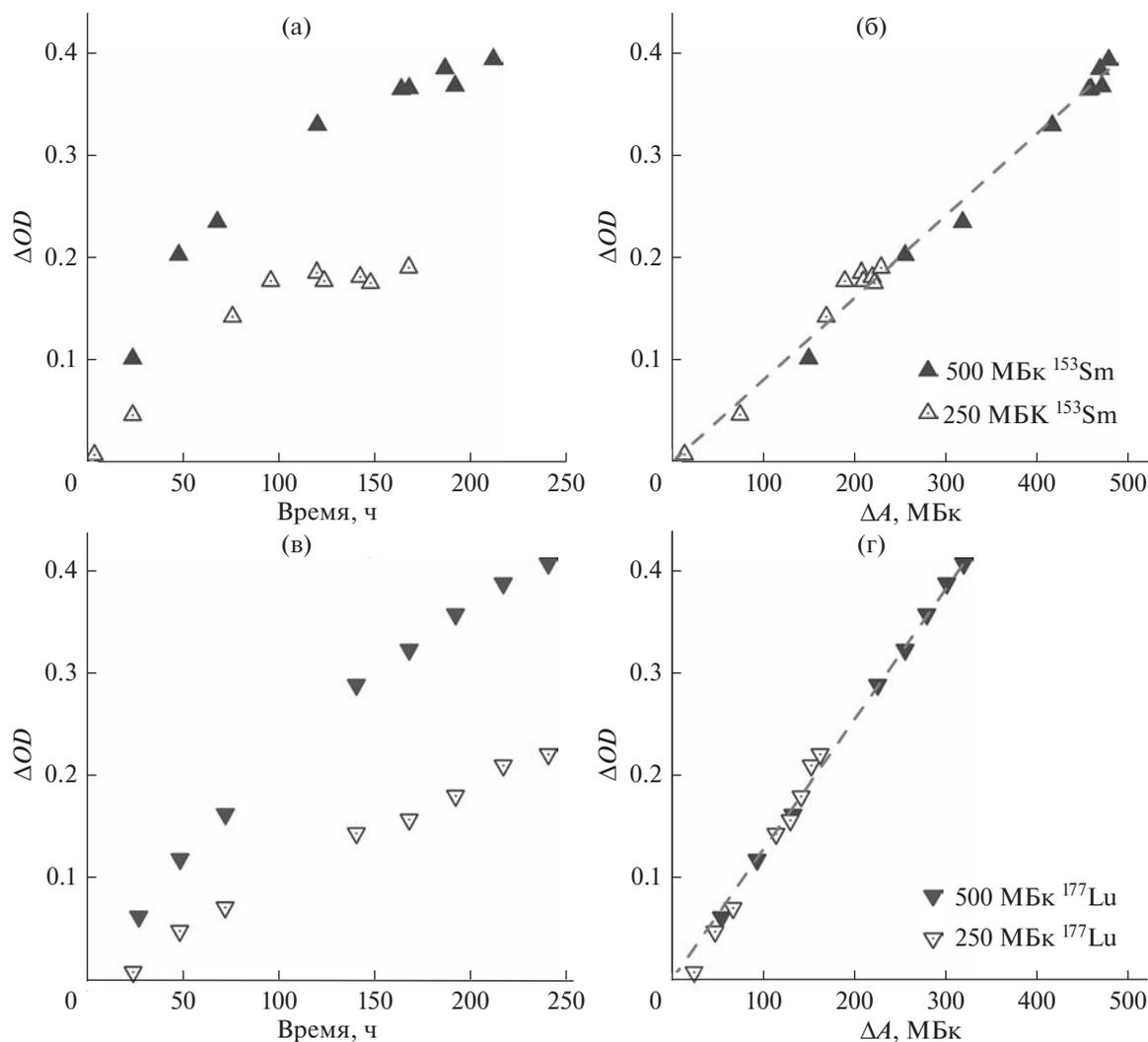


Рис. 2. Изменение оптической плотности растворов, содержащих 250 ± 5 и 495 ± 5 МБк ^{153}Sm и ^{177}Lu с течением времени (а, в) и линеаризованная форма данных зависимостей (б, г). Планки погрешностей опущены для ясности ($\leq 5\%$).

Здесь ε – молярный коэффициент экстинкции ($216 \text{ м}^2/\text{моль}$, 304 нм); ρ – плотность дозиметрического раствора (1000.2 кг/м^3 , измерена при 22°C); d – длина оптического пути в спектрофотометрической кювете (0.005 м); G – радиационно-химический выход ($6.5407 \times 10^{-8} \text{ моль/Дж}$).

Очевидно, что мощность дозы (а соответственно и скорость изменения оптической плотности раствора) с течением времени будет падать в строгом соответствии с законом радиоактивного распада (рис. 2а, в). Постоянство произведения $\varepsilon \rho d G \psi / V^1$ обуславливает линейный вид зависимости ΔOD от ΔA (рис. 2б, г). Представление в линейном виде было выбрано из соображений удобства объединения результатов экспериментов с растворами, содержащими различную начальную

активность радионуклида, в одну регрессионную модель. Правомерность данного действия обоснована результатом теста Чоу: значения наблюдаемых F -статистик ниже соответствующих критических значений в 1.4 и 214 раз (^{153}Sm и ^{177}Lu соответственно).

Экспериментальные параметры регрессионных моделей и значения $\psi^{\text{эксп}}$ (полученные делением значений угловых коэффициентов на произведение $\varepsilon \rho d G / V$), приведены в табл. 2.

Видно, что значение дозового коэффициента для ^{177}Lu , полученного экспериментально (при использовании литературного значения радиационно-химического выхода G), лежит между рассчитанным по уравнению (1) и вычисленными с помощью ПО (табл. 1). В случае ^{153}Sm удовлетворительное совпадение величины ψ , рассчитанной по уравнению (1) (в геометрии сферы объемом 1 мл)

¹ Во всех экспериментах объемы растворов были равны 1 мл (пенициллиновый флакон, $r = 10 \text{ мм}$, $h \approx 3.2 \text{ мм}$).

Таблица 2. Результаты обработки экспериментальных значений изменения оптической плотности дозиметрических растворов

Параметр	^{153}Sm	^{177}Lu
Угловой коэффициент b , МБк^{-1}	8.033×10^{-4}	1.2729×10^{-3}
$SD(b)$, МБк^{-1}	0.086×10^{-4}	0.0013×10^{-3}
Коэффициент детерминации, R^2	0.9978	0.9981
Среднеквадратичное отклонение, S_0	0.01149	0.00976
Число степеней свободы, d_f	19	18
$\psi^{\text{эксп}}$, Гр мл/МБк	11.37	18.01
$SD(\psi^{\text{эксп}})$, Гр мл/МБк	0.12	0.19

и с помощью ПО, достигается только случае учета энергетических вкладов электронов конверсии, Оже и, более того, в приближении полного (!) поглощения β^- -частиц в объеме раствора – согласно данным Национальной лаборатории Анри Беккереля о ядерно-физических характеристиках ^{153}Sm [29], расчет ψ по уравнению (1) приводит к значению 10.24 Гр мл/МБк (по сравнению с 8.21 Гр мл/МБк, табл. 1), что все же несколько ниже экспериментального значения.

На рис. 3 представлены прогнозируемые значения поглощенных доз (пунктирные линии и заштрихованные области), создаваемых 500 МБк ^{153}Sm и ^{177}Lu в 1 мл раствора в сравнении с экспериментальными значениями доз, рассчитанными по уравнению (4) (треугольники, 495 ± 5 МБк ^{153}Sm и ^{177}Lu).

Закрашенные области соответствуют 95%-м доверительным интервалам прогнозируемых значений доз, рассчитанным по экспериментальным значениям дозовых коэффициентов. На данном графике наглядно показано совпадение различных данных для как для лютеция-177, так и для самария-153. Согласие результатов моделирования с помощью специализированных программ и эксперимента с дозиметром Фрикке, позволяет с достаточной точностью предсказать дозы, формируемые во флаконах с радиофармпрепаратом.

Влияние поглощенной дозы на РХЧ препаратов ^{153}Sm и ^{177}Lu

Возможность использования метода внешнего облучения определяется сходством степени деградации векторной молекул и профиля радиокси-

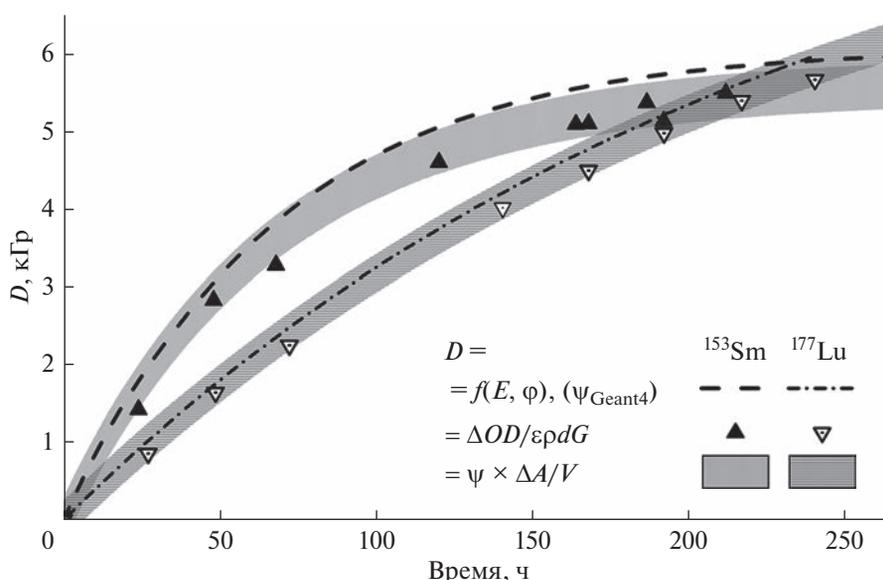


Рис. 3. Сравнение поглощенных доз, создаваемых 500 МБк ^{153}Sm и ^{177}Lu . Линии (штрих и штрих-пунктир) – моделирование с помощью Geant4 ($\psi = 12.18$ и 18.43 Гр МБк/мл для ^{153}Sm и ^{177}Lu соответственно); треугольники – экспериментальные значения (уравнение (4)).

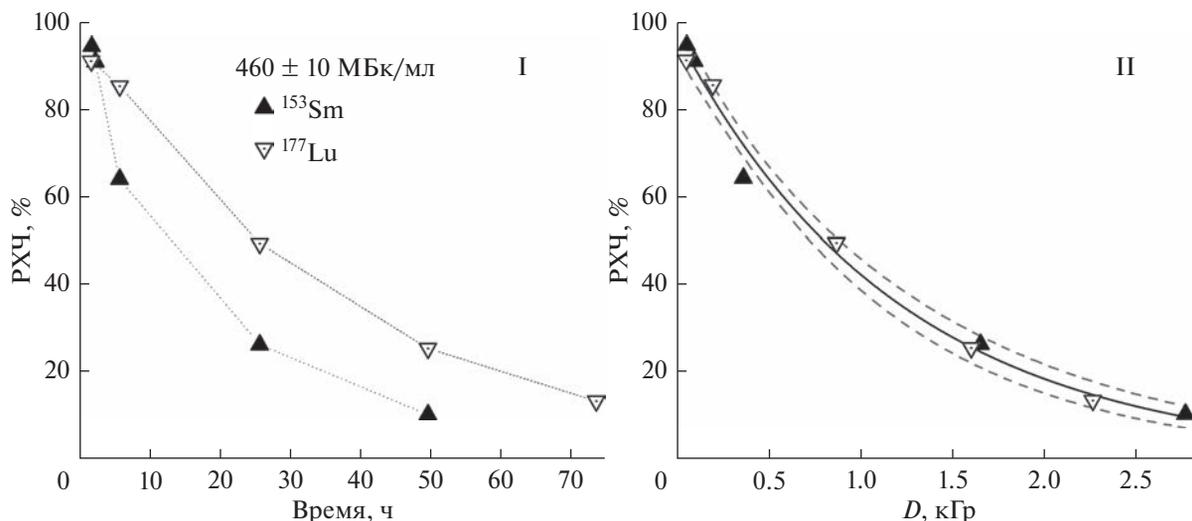


Рис. 4. Зависимость радиохимической чистоты препаратов $^{153}\text{Sm}]/\text{Sm}/[^{177}\text{Lu}]/\text{Lu}$ -PSMA-617 от поглощенной дозы ($A_0 = 450\text{--}470$ МБк, $V = 1$ мл). Поглощенные дозы рассчитаны исходя из экспериментальных значений дозовых коэффициентов $\psi^{\text{эксп}}$. Пунктиром показано 95%-ое совпадение экспериментальных значений РХЧ с экспоненциальным приближением ($\text{РХЧ}_D = \text{РХЧ}_0 e^{-D/1210}$, $R^2 = 0.992$).

мических примесей (качественный критерий), возникающих под действием внешнего излучения при равенстве величин поглощенных препаратами доз. В роли количественного критерия выступает величина изменения радиохимической чистоты препарата.

Процесс авторадииолиза препаратов $^{153}\text{Sm}]/\text{Sm}$ -PSMA-617 и $^{177}\text{Lu}]/\text{Lu}$ -PSMA-617 был изучен при начальных объемных активностях радионуклидов 460 ± 10 МБк/мл ^{153}Sm и ^{177}Lu в соответствующих препаратах. На рис. 4 показано, что в отсутствие радиопротектора радиохимическая чистота препаратов очень быстро падает и спустя 24 ч сохраняется всего около 24% $^{153}\text{Sm}]/\text{Sm}$ -PSMA-617 и около 50% $^{177}\text{Lu}]/\text{Lu}$ -PSMA-617. Различие в скоростях падения величин РХЧ обусловлено соответствующей разницей между значениями мощности формируемых доз от излучения этих радионуклидов: в период времени до 170–250 ч при равных активностях самарий-153 оказывает большую дозовую нагрузку по сравнению с лютецием-177 (рис. 3).

Подобные зависимости приведены в исследовании эффективности радиопротекторов в препаратах ^{177}Lu и ^{111}In [24]. В данной работе авторы наблюдали еще более резкое изменение РХЧ в зависимости от поглощенной дозы: около 50% радиокопьюгата подвергается разложению уже при 200 Гр, а при $D \approx 420$ Гр сохраняется всего около 25% радиокопьюгата [30], при этом были использованы более низкие объемные активности (до 250 МБк/мл). Авторы особо отмечают, что зависимость радиохимической чистоты от дозы является линейной, что несколько не согласуется с резуль-

татами данной работы: при относительно высоких значениях D (более 1 кГр) РХЧ становится менее чувствительна к величине поглощенной дозы, однако в упомянутых работах не обсуждается результат воздействия высокой дозовой нагрузки.

На рис. 5 представлены результаты ВЭЖХ-анализа препаратов $^{177}\text{Lu}]/\text{Lu}$ -PSMA-617, в которых одинаковая поглощенная доза (0.8 и 1.5 кГр) сформирована различными путями. Мощность дозы установки ЛНК 258, вычисленная по результатам экспериментов по облучению серии образцов медно-ферросульфатного дозиметра через различные интервалы времени, составила 288 ± 2 Гр/мин (в диапазоне 0.8–4.6 кГр величина $R^2 = 0.99932$ при $n = 18$).

Из представленных данных видно, что степень радиолитической деградации радиокопьюгата в случае внешнего облучения несколько ниже по сравнению с облучением из-за распада входящего в состав препарата радионуклида. При дозе 1.5 кГр в следствие авторадииолиза около 80–90% активности ^{177}Lu представлено в форме радиохимических примесей, в то время как при внешнем облучении разложению подвергается около 60% радиокопьюгата $^{177}\text{Lu}]/\text{Lu}$ -PSMA-617. При этом высокое сходство профилей радиолитических примесей позволяет с уверенностью предположить, что их совпадения можно добиться при формировании более высокой дозы от внешнего облучения (по сравнению с дозой от излучения РН, входящего в состав РФП). Таким образом, при внесении определенной поправки (повышающего коэффициента) на величину дозы, формируемой внешним рентгеновским излучением, будет возможно

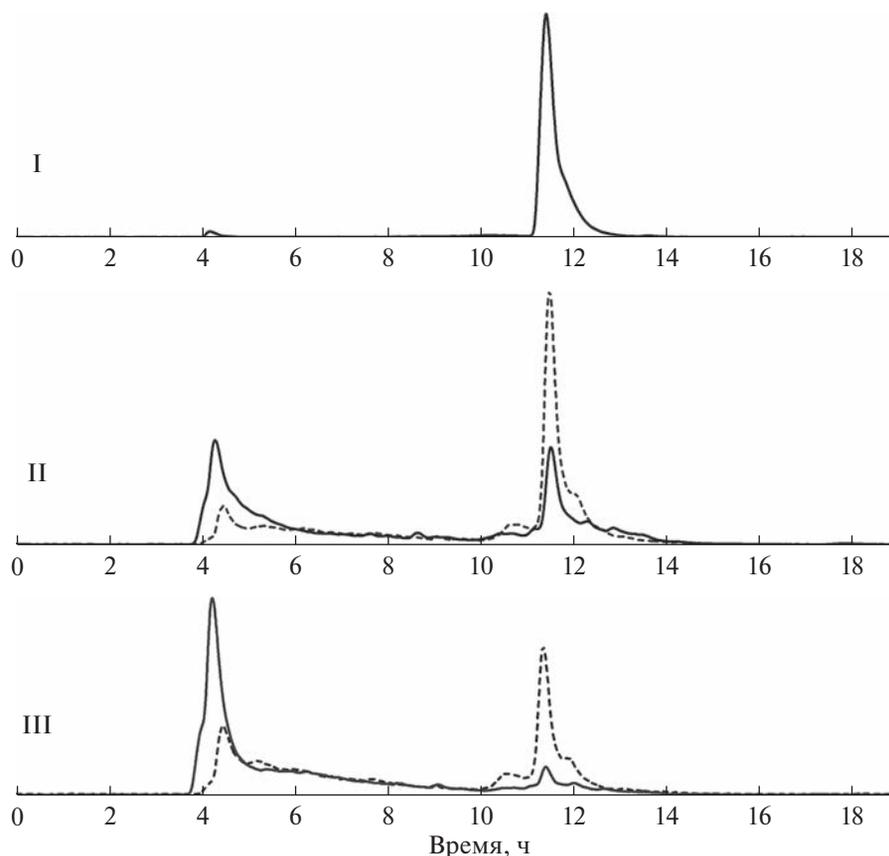


Рис. 5. Внешнее облучение (288 Гр/мин, пунктирная) и авторадииолиз (430 МБк/мл ^{177}Lu , сплошная линия); I – хроматограмма препарата на момент приготовления; II – 0.8 кГр; III – 1.5 кГр.

создать хроматографический профиль продуктов радиолитиза, аналогичный процессам авторадииолизиса терапевтических РФП.

Следует подчеркнуть, что мощность дозы, создаваемой установкой ЛНК-268 примерно в 600 раз выше начальной (максимальной) мощности дозы, создаваемой 430 МБк ^{177}Lu в 1 мл препарата (около 0.56 Гр/мин в течение первых суток). Использование теста Чоу, упомянутое выше, может показать сохраняется ли значение углового коэффициента при изменении начальной активности данного радионуклида в образце, что косвенно может говорить о влиянии мощности дозы. Возможным объяснением наблюдаемого явления может быть некоторое “запаздывание” химических реакций, приводящих к образованию продуктов радиолитиза радиокоњуата, и притоком ионизирующих частиц (или скоростью возникновения активных частиц). Следует отметить, что моделируемая с помощью дозиметра Фрикке поглощенная доза относится к взаимодействию быстрых частиц с относительно простыми молекулами (вода, ионы неорганических кислот т.п.), в то время как молекулярный вектор в модели ГЛФ РФП является сложной многоатомной, частично π -сопря-

женной системой, электронные и колебательные возбуждения в которой могут приводить к иному перераспределению вносимой в систему энергии (более эффективному ее поглощению с возможным протеканием вторичных эффектов деградации). Наблюдаемое различие может быть обусловлено влиянием дополнительных ядерных процессов в реальных препаратах, эффект которых не учитывается при математическом моделировании, достаточно мал для регистрации химическим дозиметром, но достаточен для разрыва химических связей векторной молекулы РФП. Например, вкладом действия ядер отдачи в деструкцию молекулы. Однако, расчеты показывают, что для лютеция-177 влиянием эффекта отдачи в случае такого тяжелого ядра как ^{177}Lu ($^{177}_{71}\text{Lu} \xrightarrow{6.647 \text{ сут}} ^{177}_{72}\text{Hf} + ^0_{-1}\text{e}^- + ^0_{0}\tilde{\nu}_{\text{e}^-}$) наблюдаемое явление объяснить нельзя, так как даже в предельном случае кинетической энергии ядра отдачи (2.3 эВ) недостаточно для разрыва химической связи С–С ($E_{\text{C-C}} \approx 3\text{--}4 \text{ эВ}$, $E_{\text{C-COON}} \approx 2.7 \text{ эВ}$).

Определение необходимой величины повышающего коэффициента для поглощенной дозы, формируемой внешним рентгеновским излучением является вопросом дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана применимость медно-ферросульфатного дозиметра Фрикке для оценки дозовых коэффициентов таких терапевтических радионуклидов как ^{153}Sm и ^{177}Lu . Значения дозовых коэффициентов, полученных при анализе экспериментальных данных, с достаточной точностью совпадают с моделируемыми математически, а также, в случае ^{177}Lu согласуются с опубликованными ранее литературными данными. Анализ образцов препарата [^{177}Lu]Lu-PSMA-617 с одинаковой поглощенной дозой, инициированной в одном случае внешним рентгеновским излучением и собственным распадом радионуклида в другом показал схожие качественно, но различные количественно результаты радиолитической деградации векторной молекулы. При этом качественное совпадение профилей радиолитических примесей позволяет предположить, что, несмотря на различную природу ионизирующего излучения, в обоих случаях протекают химические реакции, приводящие к одинаковому качественному составу примесей. Данный факт свидетельствует в пользу использования метода внешнего облучения для моделирования дозовой нагрузки на радиофармпрепарат, при внесении в выражение для дозового коэффициента некоторой поправки на вид излучения и/или мощность дозы. Также метод внешнего облучения подходит для качественной оценки эффективности различных радиопротекторов на этапе первичного подбора состава радиофармпрепарата.

Упомянутые выше зависимости величины дозового коэффициента от геометрии и объема раствора, типа излучения и мощности дозы являются темой дальнейших исследований.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФМБА России (НИОКТР №122031100121-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dolgin E. // Nat. Biotechnol. 2018. V. 36. № 12. P. 1125–1127. <https://doi.org/10.1038/nbt1218-1125>
2. Hennrich U., Kopka K. // Pharmaceuticals. 2019. V. 12. № 3. P. 114. <https://doi.org/10.3390/ph12030114>
3. Novartis Pluvicto™ approved by FDA as first targeted radioligand therapy for treatment of progressive, PSMA positive metastatic castration-resistant prostate cancer | Novartis [Electronic resource]. URL: <https://www.novartis.com/news/media-releases/novartis-pluvictotm-approved-fda-first-targeted-radioligand-therapy-treatment-progressive-psma-positive-metastatic-castration-resistant-prostate-cancer> (accessed: 01.08.2022).
4. Baudhuin H., Cousaert J., Vanwolleghem P., Raes G., Caveliers V., Keyaerts M., Lahoutte T., Xavier C. // Pharmaceuticals. 2021. V. 14. № 5. P. 448 <https://doi.org/10.3390/ph14050448>
5. Mu L., Hesselmann R., Oezdemir U., Bertschi L., Blanc A., Dragic M., Löffler D., Smuda C., Johayem A., Schibli R. // Appl. Radiat. Isot. 2013. V. 76. P. 63–69 <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.07.022>
6. Martin S., Tönnemann R., Hierlmeier I., Maus S., Rosar F., Ruf J., Holland J.P., Ezziddin S., Bartholomä M.D. // J. Med. Chem. 2021. V. 64. № 8. P. 4960–4971 <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.1c00045>
7. Rothschild W.G., Allen A.O. // Radiat. Res. 1958. V. 8. № 2. P. 101. <https://doi.org/10.2307/3570600>
8. Hart E.J., Walsh P.D. // Radiat. Res. 1954. V. 1. № 4. P. 342–346.
9. Hart E.J. // Radiat. Res. 1955. V. 2. № 1. P. 33–46.
10. Bjergbakke E., Sehested K. // Radiation Chemistry / ed. Hart E.J. 1968. P. 579–584. <https://doi.org/10.1021/ba-1968-0081.ch040>
11. Sharpe P.H.G., Barrett J.H., Berkley A.M. // Int. J. Appl. Radiat. Isot. 1985. V. 36. № 8. P. 647–652. [https://doi.org/10.1016/0020-708X\(85\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0020-708X(85)90006-7)
12. Sharpe P.H.G., Sehested K. // Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part C. Radiat. Phys. Chem. 1989. V. 34. № 5. P. 763–768. [https://doi.org/10.1016/1359-0197\(89\)90281-6](https://doi.org/10.1016/1359-0197(89)90281-6)
13. Sharpe P., Miller A., Bjergbakke E. // Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part C. Radiat. Phys. Chem. 1990. V. 35. № 4–6. P. 757–761. [https://doi.org/10.1016/1359-0197\(90\)90311-5](https://doi.org/10.1016/1359-0197(90)90311-5)
14. Wang F., Li Z., Feng X., Yang D., Lin M. // Prostate Cancer Prostatic Dis. Springer US, 2022. V. 25. № 1. P. 11–26. <https://doi.org/10.1038/s41391-021-00394-5>
15. Kopka K., Benešová M., Bařinka C., Haberkorn U., Babich J. // J. Nucl. Med. 2017. V. 58. № Supplement 2. P. 17S–26S. <https://doi.org/10.2967/jnumed.116.186775>
16. Allison J., Amako K., Apostolakis J., Arce P., Asai M., Aso T., Bagli E., Bagulya A., Banerjee S., Barrand G., Beck B.R., Bogdanov A.G., Brandt D., Brown J.M.C., Burkhardt H., Canal P., Cano-Ott D., Chauvie S., Cho K., et al. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 2016. V. 835. P. 186–225. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.06.125>
17. Taschereau R., Chow P.L., Cho J.S., Chatziioannou A.F. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 2006. V. 569. № 2 SPEC. ISS. P. 373–377. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2006.08.038>
18. Khusnulina A. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2014. V. 66. № 1. P. 012032. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/66/1/012032>
19. Stabin M.G., Konijnenberg M.W. // J. Nucl. Med. 2000. V. 41. № 1. P. 149–160.
20. Radionuclide Decay Data [Electronic resource]. URL: <http://hps.org/publicinformation/radardecaydata.cfm> (accessed: 15.05.2022).

21. *Andersson M., Johansson L., Eckerman K., Mattsson S.* // EJNMMI Res. EJNMMI Research, 2017. V. 7. № 1. P. 88.
<https://doi.org/10.1186/s13550-017-0339-3>
22. *Goorley T., James M., Booth T., Brown F., Bull J., Cox L.J., Durkee J., Elson J., Fensin M., Forster R.A., Hendricks J., Hughes H.G., Johns R., Kiedrowski B., Martz R., Mashnik S., McKinney G., Pelowitz D., Prael R., et al.* // Nucl. Technol. 2012. V. 180. № 3. P. 298–315.
<https://doi.org/10.13182/NT11-135>
23. *de Blois E., Chan H.S., de Zanger R., Konijnenberg M., Breeman W.A.P.* // Appl. Radiat. Isot. Elsevier, 2014. V. 85. P. 28–33.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.10.023>
24. *de Blois E., Sze Chan H., Konijnenberg M., de Zanger R., A.P. Breeman W.* // Curr. Top. Med. Chem. 2013. V. 12. № 23. P. 2677–2685.
<https://doi.org/10.2174/1568026611212230005>
25. *Ruigrok E.A.M., Tamborino G., de Blois E., Roobol S.J., Verkaik N., De Saint-Hubert M., Konijnenberg M.W., van Weerden W.M., de Jong M., Nonnekens J.* // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. Springer Berlin Heidelberg, 2022. № 0123456789. P. 3627–3638.
<https://doi.org/10.1007/s00259-022-05821-w>
26. *Traino A.C., Marcatili S., Avigo C., Sollini M., Erba P.A., Mariani G.* // Med. Phys. 2013. V. 40. № 4. P. 042505.
<https://doi.org/10.1118/1.4794473>
27. PRODUCT MONOGRAPH LUTATHERA® [Electronic resource] // Toxicology. 2010. P. 1–55. URL: <https://www.samnordic.se/wp-content/uploads/2018/05/LUTATHERA-MONOGRAPH-120218.pdf>.
28. Dosing & Administration I PLUVICTO [Electronic resource]. URL: <https://www.hcp.novartis.com/products/pluvicto/psma-positive-mcrpc/dosing-and-administration/> (accessed: 01.08.2022).
29. *LnHB*. Nuclear data – Laboratoire National Henri Becquerel [Electronic resource]. URL: <http://www.lnhb.fr/nuclear-data/nuclear-data-table/> (accessed: 14.08.2022).
30. *de Zanger R.M.S., Chan H.S., Breeman W.A.P., de Blois E.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. Springer International Publishing, 2019. V. 321. № 1. P. 285–291.
<https://doi.org/10.1007/s10967-019-06573-y>

УДК 537.525

ИСПАРЕНИЕ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ УГЛЕРОДА В СЛАБОТОЧНОМ ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ С ГРАФИТОВЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ В АТМОСФЕРЕ ГЕЛИЯ

© 2023 г. А. И. Сайфутдинов^а, *, А. Р. Сорокина^а, В. К. Болдышева^а,
Э. Р. Латыпов^а, А. А. Сайфутдинова^а

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

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

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 15.07.2022 г.

В работе в рамках единой модели слабоочного разряда постоянного тока, описывающей процессы, протекающие в газоразрядном промежутке и в электродах, проведены численные расчеты по исследованию испарения атомов и молекул углерода с графитовых электродов в неравновесную плазму дугового разряда в гелии. Для различных значений плотности разрядного тока представлены распределения атомарного и молекулярного углерода и их ионов.

Ключевые слова: плазмохимический синтез, углерод, неравновесная плазма, атмосферное давление, дуговой разряд

DOI: 10.31857/S0023119322060171, **EDN:** DDHCAS

ВВЕДЕНИЕ

Широкий спектр применения углеродных наноматериалов, в том числе высокопрочных композиций, устройств накопления энергии, сенсоров и полупроводниковых устройств нанометрового размера является причиной возросшего интереса, как к фундаментальным вопросам физики неравновесной атмосферной плазмы, так и к задачам синтеза наноструктур [1, 2]. Разряды постоянного тока с графитовыми электродами являются одним из основных инструментов для получения углеродных наноструктур: фуллеренов, однослойных [3, 4] и многостенных углеродных нанотрубок [5, 6], nano- и микроалмазов [7, 8].

Для того, чтобы прогнозировать и управлять основными механизмами синтеза наноматериалов, необходимо в первую очередь разобраться с физическими и химическими процессами, протекающими в газоразрядной плазме, включая ее взаимодействие с электродами. Необходимо отметить, что экспериментальная диагностика неравновесной плазмы в условиях синтеза наноструктур является чрезвычайно сложной задачей [5, 6, 9–15]. В связи с этим недостающие экспериментальные данные могут быть восполнены с помощью численных экспериментов. При этом постановка задачи и формулировка модели должны учитывать достаточно большой спектр процессов, протекающих в газовом разряде в широком

диапазоне пространственных и временных масштабов.

В последние годы были сформулированы модели, направленные на единое самосогласованное описание разрядов постоянного тока в инертных и молекулярных газах, учитывающих процессы, протекающие как в газоразрядном промежутке, так и в электродах [16–19].

Однако до сих пор без должного внимания остается учет испарения материала электродов на распределения основных параметров плазмы в дуговых разрядах. С другой стороны, в случае графитовых электродов в дуговых разрядах, именно испарение углерода в неравновесную плазму является важнейшим этапом синтеза углеродных наноструктур.

В представленной работе в рамках единого самосогласованного описания газоразрядной плазмы и электродов проводятся численные исследования влияния испарения углерода с графитовых электродов в слабоочном дуговом разряде в гелии на распределение основных параметров плазмы. При этом особое внимание уделено пространственным распределениям концентраций атомов и молекул углерода, их ионов.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Единая, с точки зрения описания разрядного промежутка и электродов, самосогласованная модель [16–19], основана на расширенном гидродинамическом описании плазмы. Она включает k уравнений баланса концентраций для всех сортов рассматриваемых частиц (нейтральных, возбужденных частиц, электронов и ионов) n_k , уравнение баланса плотности энергии электронов n_e , два уравнения баланса энергий для тяжелой компоненты: для гелия и углерода, а также уравнение Пуассона для электрического потенциала φ :

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_k = \sum_{j=1}^{N_r} (a_{kj}^R - a_{kj}^L) k_j \prod_{k=1}^{N_s} n_k^{\nu_{kj}^L}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{Q}_e + e\mathbf{E} \cdot \Gamma_e = -Q_{el} - Q_{in}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} n_{He} k_B T \right) - \nabla \cdot \mathbf{q} + e\mathbf{E} \cdot \Gamma_{He} = Q_{el,He} - Q_{el,HeC}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} n_C k_B T_C \right) - \nabla \cdot \mathbf{q}_C + e\mathbf{E} \cdot \Gamma_{iC} = \\ = Q_{el,eC} + Q_{el,HeC} + Q_{chem} + Q_{rec}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\Delta \varphi = -\frac{e}{\epsilon_0} \left(\sum_{k=1}^N z_k n_k - n_e \right), \quad \mathbf{E} = -\nabla \varphi. \quad (5)$$

Здесь правая часть уравнения (1) описывает изменение числа частиц сорта k вследствие реакции j следующего вида $\sum_{k=1}^{N_s} a_{kj}^L [A]_k \rightarrow \sum_{k=1}^{N_s} a_{kj}^R [A]_k$, где a_{kj}^L и a_{kj}^R стехиометрические коэффициенты, и определяется через константу реакции k_j ; суммирование проводится по всем реакциям j , протекающим в разряде, а произведение — по всем сортам частиц, участвующим в реакции. \mathbf{E} — напряженность электрического поля, распределение которого определяется из связи с потенциалом φ , определяемым из уравнения Пуассона (3), e — заряд электрона и ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, z_k — безразмерное зарядовое число частицы сорта k . T — температура нейтральных, возбужденных и заряженных частиц гелия, T_C — температура нейтральных, возбужденных и заряженных частиц углерода. Плотность энергии электронов определяется как $n_e = n_e \bar{\epsilon}$, где n_e — концентрация электронов, $\bar{\epsilon}$ — средняя энергия всего ансамбля электронов. Под температурой электронов $T_e = 2/3 \bar{\epsilon}$ понимается $2/3$ средней энергии всего ансамбля $\bar{\epsilon}$. Потоки концентраций заряженных, возбужденных и нейтральных частиц Γ_k в уравнении (1), где $k = e, i, n$, а также поток плотности энергии электронов \mathbf{Q}_e в уравнении (2), соответственно, записаны в диффузионно-дрейфовом приближении

$$\Gamma_{e,i} = -D_{e,i} \nabla n_{e,i} + z_{e,i} \mu_{e,i} \mathbf{E} n_{e,i}, \quad (6)$$

$$\Gamma_n = -D_n \nabla n_n, \quad (7)$$

$$\mathbf{Q}_e = -D_e \nabla n_e - \mu_e \mathbf{E} n_e, \quad (8)$$

где D_e, D_i — коэффициенты диффузии электронов и ионов, D_n — коэффициенты диффузии возбужденных и нейтральных частиц плазмы, μ_e, μ_i — подвижности заряженных частиц в электрическом поле, μ_e — “энергетическая” подвижность, D_e — коэффициент энергетической диффузии электронов.

Слагаемое в (2) $Q_{el} = Q_{el,eHe} + Q_{el,eC}$ описывает энергообмен при упругих соударениях электронов с нейтральными частицами газа (гелия и углерода). Второе слагаемое в правой части (2) описывает изменение энергии вследствие неупругих столкновений электронов и тяжелых частиц плазмы и определяется следующим образом $Q_{in} = \sum_j \Delta \epsilon_j R_j$, где $\Delta \epsilon_j$ — доля энергии, теряемая (или приобретаемая, если $\Delta \epsilon_j < 0$) электроном в данной реакции и R_j — скорость реакции, которая определяется константой соответствующего неупругого процесса с участием электрона $R_j = k_j(T_e) n_e n_n$, где n_n — сорт нейтральной частицы.

Потоки, входящие в уравнения баланса энергии тяжелой компоненты плазмы (3) и (4), записывались в следующем виде

$$\mathbf{q} = \lambda_{He} \nabla T + \sum_k \lambda_{He}^{in} \nabla T^{in} + \sum_k h_k \mathbf{J}_k, \quad (9)$$

$$\mathbf{q}_C = \lambda_C \nabla T_C + \sum_k \lambda_{iC}^{in} \nabla T_C^{in} + \sum_k h_{kC} \mathbf{J}_{kC}. \quad (10)$$

Здесь λ_{He} и λ_C — теплопроводности гелия и углеродного газа, значения которых определялись как функции температуры [20]. Вторые слагаемые в правой части (9) и (10) описывают потоки тепла, обусловленные возбужденными состояниями гелия и углерода. Члены $\sum_k h_k \mathbf{J}_k$ и $\sum_k h_{kC} \mathbf{J}_{kC}$ в уравнениях (9) и (10) соответствует потокам энталпии, обусловленным диффузией молекул.

Последнее слагаемое в (3) $Q_{el,HeC}$ — представляет собой обмен энергией между гелием и углеродом, полученным для модели твердых сфер. Слагаемое Q_{chem} в (4) описывает энергию, потерянную или полученную углеродным газом в результате экзотермических и эндотермических химических реакций, а Q_{rec} относится к энергии, полученной в результате реакций диссоциативной рекомбинации.

Перейдем к описанию элементарных процессов в плазме дугового разряда. Плазмообразующим газом предполагался гелий. В табл. 1 представлены нейтральные, возбужденные и заряженные атомы и молекулы гелия, учитываемые в модели, а в табл. 2 набор плазмохимических процессов с их участием, взятый из работы [21].

Таблица 1. Учитываемые состояния атома гелия в плазме при среднем давлении

№	Обозначение	Энергия, эВ	Стат. вес	Компоненты эффективного уровня
1	He	0	1	1^1S_0
2	He ^T	19.8196	3	2^3S_1
3	He ^S	20.6157	1	2^1S_0
4	He*	23.02	36	$3^3S_0, 3^1S_1, 3^3P_2^0, 3^3P_1^0, 3^3P_0^0, 3^3D_3, 3^3D_2, 3^3D_1, 3^1D_2, 3^1P_1^0$
5	He ⁺	24.5874	1	He ⁺
6	He ₂ ⁺	22.24	1	He ₂ ⁺
7	He ₂ [*]	17.95	3	He ₂ [*]

Кроме того, учитывались реакции с атомами С и молекулами С₂ и С₃ углерода. В табл. 3 представлены учитываемые сорта частиц углерода. Видно, что, помимо атомарных С⁺ и молекулярных С₂⁺ и С₃⁺ ионов учитывались по одному возбужденному атомарному и молекулярному состоянию для каждого сорта частиц углерода на основе доминирующего перехода. Для атомарного углерода, используя данные о возбуждении из [22], доминирующим возбужденным энергетическим уровнем является $2p3p(^3P)$, для которого разность энергий от основного состояния составляет 8.846 эВ [23]. Для молекулярного углерода в литературе имеется лишь фрагментарная информация, в связи с этим были учтены следующие возбужденные состояния. Для С₂ полосы Свана обнаруживаются в углеродных дугах относительно высокого давления [24]. Излучение полос Свана, соответствующее переходу $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ является наиболее интенсивным излучением С₂ [25]. Разность энергий между указанными уровнями составляет 2.394 эВ [26]. Точно так же наиболее часто наблюдаемое излучение для С₃ – это излучение полосы Свинга [24], соответствующее переходу между $X^1\Sigma_g$ и $a^1\Pi_u$, поэтому последнее состояние считается возбужденным уровнем в модели с разностью энергий 3.061 эВ [27].

Сечение возбуждения С₂ взято из [28], а данные для С₃ взяты из [29]. Для обоих видов данные относятся только к энергии электронов ниже 10 эВ. Таким образом, данные были экстраполированы с использованием экспоненциальной аппроксимации до высоких значений энергии для расчета коэффициентов скоростей реакций. Для учета тушения или девозбуждения (деактивации) предполагался принцип детального равновесия для нахождения соответствующих сечений.

Кроме того, модель предполагала учет тушения из-за спонтанного излучения, например по-

лосы Свана и Свинга. Предполагалось, что значения частот составляет 7.14×10^6 Гц, которое оценено на основе времени жизни полос Свана высокого давления [24, 30]. В настоящей модели предполагалась оптически тонкая плазма, поэтому захват излучения не учитывался.

Экспериментальные данные для ионизации молекулярных частиц С₂ и С₃ недоступны, поэтому для получения этих данных были использованы результаты теоретических расчетов. Сечения ионизации электронным ударом для двухатомного и трехатомного углерода взяты из [31]. Для сечения ступенчатой ионизации атомарного углерода используется формула Вринса и Смитса [32]

$$\sigma(\epsilon) = \pi a_0^2 \frac{4R_y^2}{\epsilon + \alpha E_i} \left(\frac{5}{3E_i} - \frac{1}{\epsilon} - \frac{2E_i}{3\epsilon^2} \right), \quad (11)$$

где $a_0 = 5.29 \times 10^{-11}$ м – радиус Бора, $R_y = 13.605$ эВ – постоянная Ридберга, α – коэффициент, который предполагается равным $\alpha = 3.25$. Сечение $\sigma(\epsilon)$ дано в м². Из-за отсутствия данных по сечениям молекул С₂ и С₃ формула (11) использовалась для получения сечения ступенчатой ионизации молекулярных частиц углерода.

Трехчастичная рекомбинация учитывалась с помощью формулы [33],

$$k_{\text{rec}} = 8.75 \times 10^{-27} T^{-4.5}, \quad (12)$$

где размерность k_{rec} см⁶/с, и применялась ко всем типам ионов. Диссоциативная рекомбинация [33] ионов С₂⁺ и С₃⁺ также учитывалась в модели. Сечение диссоциативной рекомбинации $C_2^+ + e \rightarrow C + C$ было определено для электронной температуры от 0.01 эВ до 1.5 эВ [34] и экстраполировалось в область больших значений электронных температур. Ввиду отсутствия данных для диссоциативной рекомбинации с участием иона С₃⁺ сечение диссоциативной рекомбинации принималось

Таблица 2. Набор учитываемых плазмохимических процессов в гелии

№	Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с, или м ⁶ /с	Описание	
1	$e^- + He \rightarrow e^- + He$	$f_0(\sigma, w)$	Упругое рассеяние	
2	$e^- + He \rightarrow e^- + He^T$		Возбуждение	
3	$e^- + He \rightarrow e^- + He^S$			
4	$e^- + He \rightarrow e^- + He^*$			
5	$e^- + He \rightarrow 2e^- + He^+$			Прямая ионизация
6	$e^- + He^T \rightarrow 2e^- + He^+$			
7	$e^- + He^S \rightarrow 2e^- + He^+$			Ступенчатая ионизация
8	$e^- + He^T \rightarrow He + e^-$			
9	$e^- + He^S \rightarrow He + e^-$			Сверхупругие столкновения
10	$He^S + e \rightarrow He^T + e$			
11	$He^S + He \rightarrow 2He$	8×10^{-21}		Тушение
12	$He^* + He \rightarrow He_2^+ + 2e^-$	8×10^{-17}	Ассоциативная ионизация	
13	$He^T + 2He \rightarrow He_2^* + He$	1.94×10^{-43}	Конверсия	
14	$He^T + He^T \rightarrow He^+ + He + e^- \rightarrow He_2^+ + e^-$	1.5×10^{-15}	Пеннинговская ионизация*	
15	$He^S + He^S \rightarrow He^+ + He + e^- \rightarrow He_2^+ + e^-$	3.5×10^{-15}	Пеннинговская ионизация*	
16	$He^T + He^S \rightarrow He^+ + He + e^- \rightarrow He_2^+ + e^-$	3×10^{-15}	Пеннинговская ионизация*	
17	$He^T + He_2^* \rightarrow He^+ + 2He + e^- \rightarrow He_2^+ + He + e^-$	2.5×10^{-15}	Пеннинговская ионизация*	
18	$He^S + He_2^* \rightarrow He^+ + 2He + e^- \rightarrow He_2^+ + He + e^-$	3×10^{-15}	Пеннинговская ионизация*	
20	$He_2^* + He_2^* \rightarrow He^+ + 3He + e^- \rightarrow He_2^+ + He + e^-$	1.5×10^{-15}	Пеннинговская ионизация*	
19	$He^+ + 2He \rightarrow He_2^+ + He$	6.5×10^{-44}	Ионная конверсия	
21	$He_2^+ + 2e^- \rightarrow He^* + He + e^-$	4×10^{-32}	Диссоциативная рекомбинация	
22	$He^+ + 2e^- \rightarrow He^{**} + e^-$	6×10^{-32}	Рекомбинация	
23	$He_2^+ + e^- + He \rightarrow He_2^* + He$	5×10^{-39}	Рекомбинация	

* В процессах 14–19 ионы He^+ и He_2^+ рождаются с вероятностью 0.3 и 0.7 соответственно.

аналогичным, что и для C_2^+ . Константы скоростей диссоциативной рекомбинации определялись сверткой сечения с функцией распределения.

Реакции диссоциации могут оказывать значительное влияние на распределение концентрации частиц, поэтому они были также учтены в модели. Для констант скоростей диссоциации молеку-

лярных частиц углерода использовалась модель Блоттнера [35], которая была разработана для исследования состава марсианской атмосферы. Коэффициенты скоростей определяются следующим образом

$$k = \beta T^N \exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right), \quad (13)$$

где β , N и Θ – константы, а T – температура газа в Кельвинах. Обратите внимание, что единицы измерения – $(\text{см}^3/\text{моль})/\text{с}$ для реакций с участием двух реагентов и $(\text{см}^3/\text{моль})^2/\text{с}$ для реакций с участием трех реагентов.

Используя модель Блоттнера, в данной работе учитывались дополнительные реакции с участием ионов. Поскольку данные о реакциях диссоциации тяжелых частиц с участием ионов отсутствуют, предполагаются коэффициенты скоростей аналогичные коэффициентам с участием нейтральных частиц. Это связано с тем, что энергии диссоциации близки [36]. Таким образом, полный набор плазмохимических реакций с участием атомарных и молекулярных частиц углерода представлен в табл. 4.

Для уравнения неразрывности (1), записанного для атомарных и молекулярных частиц углерода, граничное условие на поток должно учитывать испарение материала. Предполагалось, что вблизи поверхности электрода существует слой Кнудсена с давлением паров $p_{\text{sat},C}$. Массоперенос материала электрода из твердой фазы в газообразную описывался с помощью уравнения Герца–Кнудсена–Ленгмюра [37]

$$\Gamma_{\text{vap}} = \sum_{i=1}^3 (p_{\text{sat},C_i}(T) - p_{C_i}) \sqrt{\frac{M_{C_i}}{2\pi k_B T}}, \quad (14)$$

где $p_{\text{sat},C_i}(T)$ – давления насыщенных паров атомов и молекул углерода, соответственно, $p_{C_i} = n_{C_i} k_B T$ – парциальные давления атомарного и молекулярных частиц углерода вблизи поверхности электрода; M_{C_i} – масса атома, и молекул углерода. Здесь учтен тот факт, что наличие фонового газа вблизи поверхности электрода будет препятствовать оттоку аблируемого материала с электрода, что приведет к его скоплению вблизи поверхности. Это создаст обратный поток аблированного материала к поверхности испарения, уменьшая тем самым абляционный поток. Очевидно, что фоновый газ может заметно влиять на суммарный абляционный поток за счет нарастания приповерхностного давления углерода p_{C_i} .

Давления насыщенных паров атомарных и молекулярных частиц углерода у поверхности электрода, определялись из соотношений вида [38, 39]

$$\log_{10}(p_1) = -\frac{37277.3}{T_{c,a}} + 8.143, \quad (15)$$

$$\log_{10}(p_2) = -\frac{42332.6}{T_{c,a}} + 9.693, \quad (16)$$

$$\log_{10}(p_3) = -\frac{40296.0}{T_{c,a}} + 9.811, \quad (17)$$

Таблица 3. Учитываемые состояния частиц углерода

Сорт частицы	Энергия уровня, эВ	Комментарий
C	0	–
C*	8.846	$2p3p(^3P)$
C ⁺	11.26	–
C ₂	0	–
C ₂ *	2.394	C ₂ * → C ₂ (полосы Свана)
C ₂ ⁺	11.79	–
C ₃	0	–
C ₃ *	3.062	C ₃ * → C ₃ (полосы Свинга)
C ₃ ⁺	12.00	–

где p_1, p_2, p_3 – парциальные давления паров C, C₂, C₃, T_C – температура материала электродов.

Граничные условия для уравнений (1)–(10) записывались аналогично работам [18, 19]. Пространственные распределения температур в катоде и аноде определялись из уравнений теплопроводности с учетом граничных условий, учитывающих различные каналы нагрева поверхности электродов, граничащих с плазмой [18, 19]. При этом учитывались дополнительные каналы охлаждения и нагрева поверхности электродов, за счет испарения материала электродов, фазового перехода и осаждения атомов и молекул углерода на поверхности электродов, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Численные исследования были проведены для разряда постоянного тока в широком диапазоне плотностей тока при давлении 760 Тор. Длина межэлектродного промежутка предполагалась равной 1 мм, а длины электродов 1 см. При определении плотностей потоков тепла в граничных условиях задавались площади поверхностей электродов, которые предполагались в виде окружностей: для катода радиус принимался равным 1.5 мм, а у анода 3 мм.

На рис. 1а представлена классическая картина зависимости напряжения на разряде от плотности тока. Наблюдаются различные режимы горения разряда: аномальный тлеющий разряд (GD), переход от тлеющего к дуговому разряду (GD to Arc) и непосредственно неравновесный дуговой

Таблица 4. Набор плазмохимических реакций с участием атомарных и молекулярных частиц углерода

	Реакция	Энергия, эВ	Скорость реакции	Комментарий
1	$C + e \rightarrow C + e$	–	$f(\sigma, E/N)$	Упругие столкновения
2	$C_2 + e \rightarrow C_2 + e$	–		
3	$C_3 + e \rightarrow C_3 + e$	–		
4	$C + e \rightarrow C^+ + e + e$	11.26		Ионизация
5	$C + e \rightarrow C^* + e$	8.85		Возбуждение
6	$C^* + e \rightarrow C + e$	–8.85		Девозбуждение
7	$C^* + e \rightarrow C^+ + e + e$	2.41		Ступенчатая ионизация
8	$C_2 + e \rightarrow C_2^+ + e + e$	11.8		Ионизация
9	$C_2 + e \rightarrow C_2^* + e$	2.39		Возбуждение
10	$C_2^* + e \rightarrow C_2 + e$	–2.39		Девозбуждение
11	$C_2^* + e \rightarrow C_2^+ + e + e$	9.41		Ступенчатая ионизация
12	$C_3 + e \rightarrow C_3^+ + e + e$	13		Ионизация
13	$C_3 + e \rightarrow C_3^* + e$	3.06		Возбуждение
14	$C_3^* + e \rightarrow C_3 + e$	–3.06		Девозбуждение
15	$C_3^* + e \rightarrow C_3^+ + e + e$	9.94		Ступенчатая ионизация
Реакции диссоциации				
16	$C_3 + C \rightarrow C_2 + C_2$	1.53	$1.7 \times 10^9 T^{1.5} \exp(-1.958 \times 10^4/T)$	Диссоциация с участием нейтральных частиц
17	$C_2 + C_2 \rightarrow C_3 + C$	–1.53	$5 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-3.02 \times 10^3/T)$	
18	$C_2 + M \rightarrow C + C + M$	6.08	$4.5 \times 10^{18} T^{-1} \exp(-7.093 \times 10^4/T)$	
19	$C + C + M \rightarrow C_2 + M$	–6.08	$1 \times 10^{16} T^{-0.5}$	
20	$C_3 + M \rightarrow C + C_2 + M$	7.61	$1.6 \times 10^{16} T \exp(-8.748 \times 10^4/T)$	
21	$C + C_2 + M \rightarrow C_3 + M$	–7.61	$1 \times 10^{16} T^{-0.5}$	
22	$C_3 + C^+ \rightarrow C_2^+ + C_2$	1.89	$1.7 \times 10^9 T^{1.5} \exp(-1.958 \times 10^4/T)$	Диссоциация с участием ионов
23	$C_2^+ + C_2 \rightarrow C_3 + C^+$	–1.89	$5 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-3.02 \times 10^3/T)$	
24	$C_3^+ + C \rightarrow C_2^+ + C_2$	1.41	$1.7 \times 10^9 T^{1.5} \exp(-1.958 \times 10^4/T)$	
25	$C_2^+ + C_2 \rightarrow C_3^+ + C$	–1.41	$5 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-3.02 \times 10^3/T)$	
26	$C_2^+ + M \rightarrow C^+ + C + M$	5.72	$4.5 \times 10^{18} T^{-1} \exp(-7.093 \times 10^4/T)$	
27	$C^+ + C + M \rightarrow C_2^+ + M$	–5.72	$1 \times 10^{16} T^{-0.5}$	

Таблица 4. Окончание

	Реакция	Энергия, эВ	Скорость реакции	Комментарий
28	$C_3^+ + M \rightarrow C^+ + C_2 + M$	7.12	$1.6 \times 10^{16} T \exp(-8.748 \times 10^4/T)$	Диссоциация с участием ионов
29	$C^+ + C_2 + M \rightarrow C_3^+ + M$	-7.12	$1 \times 10^{16} T^{-0.5}$	
30	$C_3^+ + M \rightarrow C + C_2^+ + M$	7.51	$1.6 \times 10^{16} T \exp(-8.748 \times 10^4/T)$	
31	$C + C_2^+ + M \rightarrow C_3^+ + M$	-7.51	$1 \times 10^{16} T^{-0.5}$	
Реакции рекомбинации				
32	$C^+ + 2e \rightarrow C^* + e$	-	$8.75 \times 10^{-27} T^{-4.5}$	Трехтельная рекомбинация
33	$C_2^+ + 2e \rightarrow C_2^* + e$	-	$8.75 \times 10^{-27} T^{-4.5}$	
34	$C_3^+ + 2e \rightarrow C_3^* + e$	-	$8.75 \times 10^{-27} T^{-4.5}$	
35	$C_2^+ + e \rightarrow C + C$	11.79	$f(\sigma, E/N)$	Диссоциативная рекомбинация
36	$C_3^+ + e \rightarrow C + C$	12.00	$f(\sigma, E/N)$	
37	$C_2^* \rightarrow C_2$	-	7.14×10^6	Излучение
38	$C_3^* \rightarrow C_3$	-	7.14×10^6	

разряд (Arc). Отметим, что в аномальном режиме тлеющий разряд становится затрудненным [33]. Также приведены зависимости температуры поверхности электродов от плотности тока. В тлеющем режиме и в режиме дугового разряда наблюдается более интенсивный нагрев анода по сравнению с катодом. В режиме перехода от тлеющего разряда к дуге наблюдается более интенсивный нагрев катода по сравнению с анодом.

На рис. 16 представлены усредненные значения концентраций электронов, атомарных и молекулярных ионов гелия, а также атомарных и молекулярных ионов углерода. Видно, что в режиме аномального тлеющего разряда и в режиме перехода от тлеющего разряда к дуге доминирующими ионами являются атомарные и молекулярные ионы гелия. При переходе к дуговому режиму концентрация атомарных ионов гелия начинает превышать концентрацию молекулярных ионов гелия. Также обращают на себя внимание высокие значения концентрации атомов и молекул углерода в переходном режиме от тлеющего разряда к дуге, что связано с низким потенциалом ионизации и возбуждения атомов углерода и высоким приведенным значением напряженности электрического поля и температуры электронов. В диапазоне плотностей тока от 8.6×10^4 А/м² до 4.4×10^5 А/м² наблюдается слабое снижение концентрации атомарных ионов углерода, что связано

со снижением приведенного значения напряженности электрического поля.

С увеличением значения плотности тока от 4.4×10^5 А/м² и выше наблюдается резкий рост концентраций атомарных и молекулярных ионов углерода. При значении плотности тока 2.0×10^6 А/м² доминирующим ионом становится ион атомарного углерода. Другими словами, наблюдается эффект смены плазмообразующего газа, что связано с высокими значениями концентраций атомарных частиц углерода и низким значением потенциала ионизации атомов углерода по сравнению с атомами гелия.

На рис. 1в представлены усредненные по разрядному промежутку значения испаренных атомов и молекул углерода от плотности тока. Видно, что в режиме перехода от тлеющего разряда к дуговому наблюдаются значительные концентрации атомов и молекул углерода: $\sim 10^{14} - 10^{16}$ м⁻³ для атомов С и $10^{11} - 10^{15}$ м⁻³ для C₂ и C₃ соответственно. Наибольшие значения концентрации испаренных атомов и молекул наблюдаются в дуговом режиме и составляют $10^{20} - 10^{21}$ м⁻³.

Необходимо отметить, что во всем диапазоне разрядных токов доминирующей испаренной частицей является атом углерода. Второй по значению является концентрация молекул углерода C₃ в диапазоне плотностей тока до 1.3×10^6 А/м².

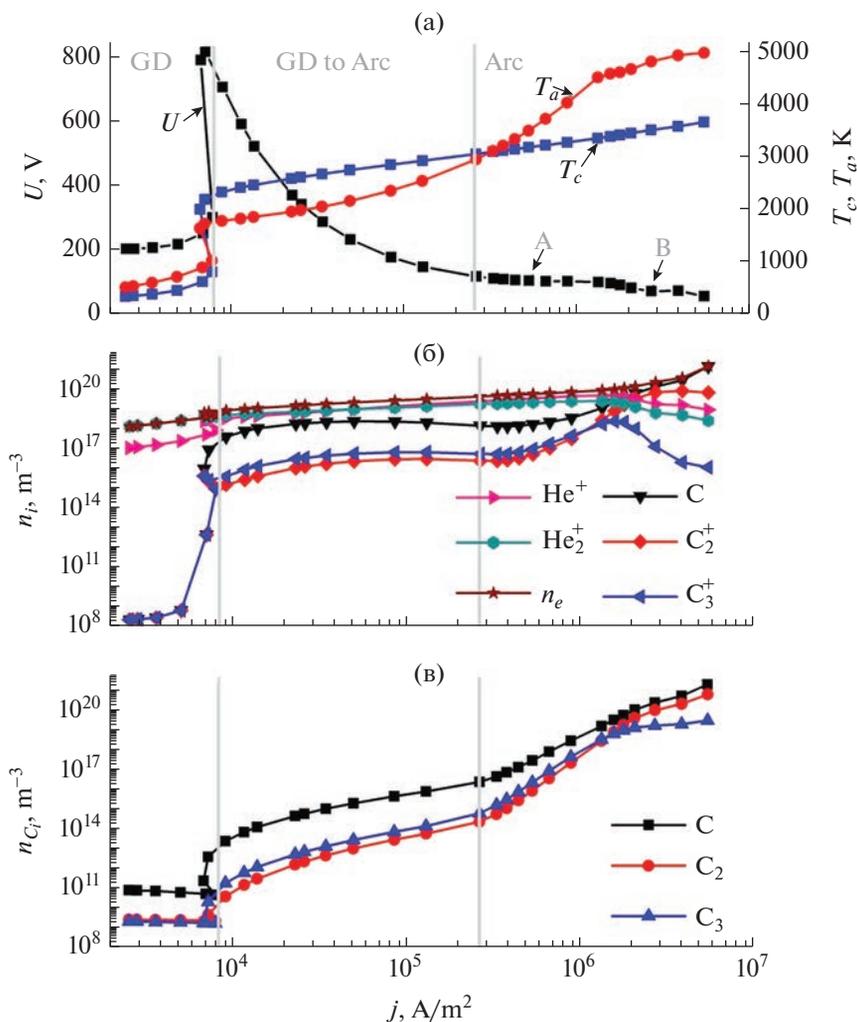


Рис. 1. Зависимости (а) напряжения на разряде, (б) заряженных частиц от плотности разрядного тока, (в) усредненных по разрядному промежутку концентраций атомов и молекул углерода.

При значениях плотности тока выше $1.3 \times 10^6 \text{ A/m}^2$ концентрация молекул C_2 начинает превышать концентрацию молекул C_3 .

На рис. 2 и 3 представлены распределения концентраций заряженных частиц и нейтральных атомов и молекул углерода вдоль разрядного промежутка для значений плотности тока $5.5 \times 10^5 \text{ A/m}^2$ и $2.7 \times 10^6 \text{ A/m}^2$ соответственно.

Видно, что при значении плотности тока $5.5 \times 10^5 \text{ A/m}^2$ максимумы концентраций заряженных частиц наблюдаются вблизи катода, а при плотности тока $2.7 \times 10^6 \text{ A/m}^2$ максимум концентраций электронов и ионов углерода смещается в центральную область разрядного промежутка. Максимумы концентраций ионов гелия наблюдаются вблизи катода, что связано с наличием катодного падения потенциала и высокого значе-

ния потенциала ионизации атомов гелия. В квазинейтральной плазме доминирующими ионами являются ионы углерода C^+ и C_2^+ . Максимумы нейтральных атомов и молекул углерода наблюдается вблизи катода и анода соответственно. При этом значения концентраций вблизи анода, выше, чем у катода, что также связано с высоким значением температуры поверхности анода, по сравнению с катодом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе в рамках самосогласованного единого описания газоразрядного промежутка и электродов проведены численные исследования процессов испарения атомов и молекул углерода в газоразрядный промежуток.

Показано, что уже в режиме перехода от аномального тлеющего разряда к дуговому наблюда-

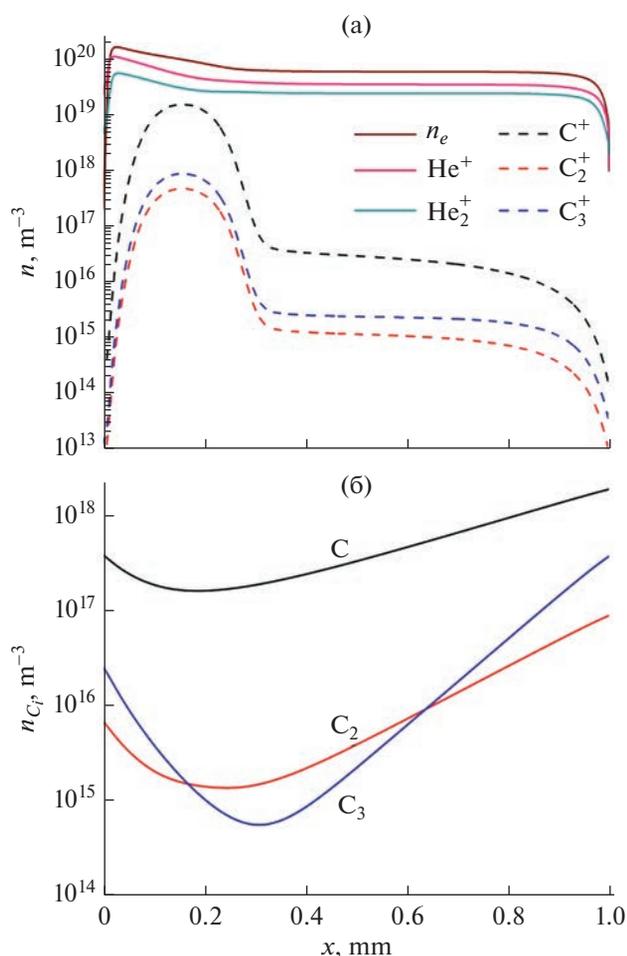


Рис. 2. Распределения концентраций (а) заряженных частиц и (б) атомов и молекул углерода вдоль разрядного промежутка для плотности тока $5.5 \times 10^5 \text{ А/м}^2$.

ется интенсивное испарение атомов и молекул углерода, что может быть эффективным в задачах синтеза наноструктур.

В дуговом режиме, при достижении и превышении поверхности анода температуры кипения, наблюдается смена плазмообразующего газа: доминирующим ионом становится ион углерода. При этом максимальные значения концентраций атомов и молекул углерода наблюдаются вблизи поверхности катода и анода. В центре разрядного промежутка наблюдается минимумы в концентрациях, что связано с учетом осаждения атомов и молекул углерода на поверхности электродов.

Разработанная модель и проведенные численные расчеты является удобным инструментом, позволяющим предварительно прогнозировать параметры плазмы разрядов постоянного тока в условиях синтеза наноструктур.

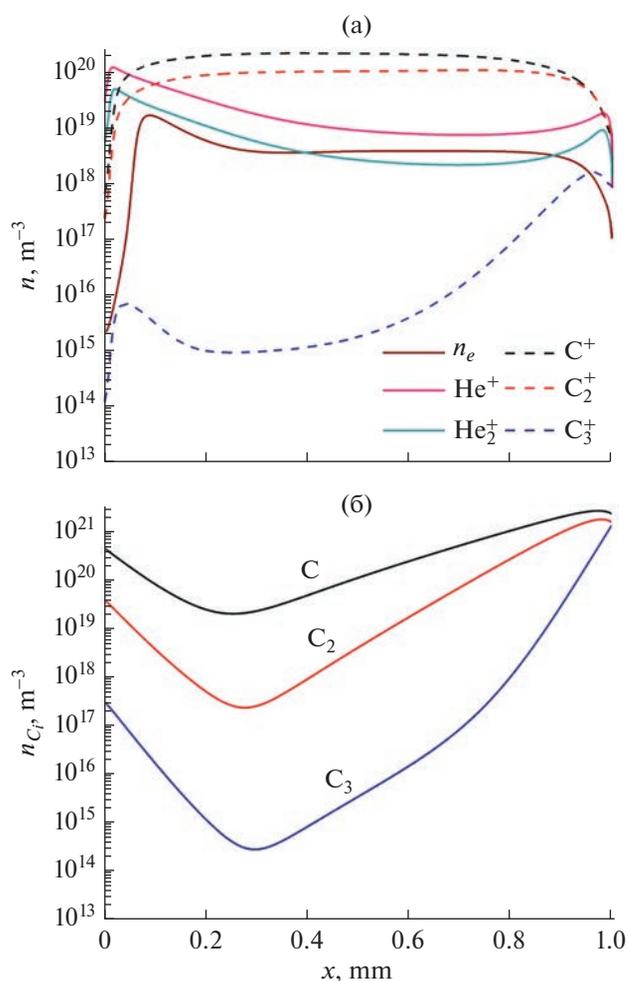


Рис. 3. Распределения концентраций (а) заряженных частиц и (б) атомов и молекул углерода вдоль разрядного промежутка для плотности тока $2.7 \times 10^6 \text{ А/м}^2$.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ и Кабинета Министров Республики Татарстан в рамках научного проекта № 22-22-20099.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iijima S.* // Nature. 1991. 354. 56–58
<https://doi.org/10.1038/354056a0>
2. *Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, Walt A de Heer* // Science. 2002. Aug 2;297(5582): 787–92.
<https://doi.org/10.1126/science.1060928>
3. *Journet C., Maser W., Bernier P. et al.* // Nature. 1997. 388. 756–758.
<https://doi.org/10.1038/41972>
4. *Ng J., Raitsev Y.* // Journal of Applied Physics. 2015. 117. 063303.
<https://doi.org/10.1063/1.4906784>

5. *Rodney Andrews, David Jacques, Dali Qian, Terry Rantell* // *Acc Chem Res.* 2002. Dec; 35(12): 1008–17.
<https://doi.org/10.1021/ar010151m>
6. *Antisari M.V., Marazzi R., Krsmanovic R.* // *Carbon.* 41. 2393–401
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00297-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00297-5)
7. *Timerkaev B.A., Kaleeva A.A., Timerkaeva D.B., Saifutdinov A.I.* // *High Energy Chemistry.* 2019. V. 53. № 5. P. 390–395.
<https://doi.org/10.1134/S0018143919050138>
8. *Kumar A., Lin P.A., Xue A., Hao B., Yap Y.Kh., Sankaran R.M.* // *Nature Communications.* 2013. 4. Article number: 2618.
<https://doi.org/10.1038/ncomms3618>
9. *Ostrikov K., Murphy B.J.* // *Phys. D. Appl. Phys.* 2007. 40 2223–41.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/8/S01>
10. *Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Amirov R.K. et al.* // *High. Energy Chem.* 2021. 55. 531–536.
<https://doi.org/10.1134/S001814392106014X>
11. *Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Amirov R.K. et al.* // *Plasma Phys. Rep.* 2021. 47. 1014–1020.
<https://doi.org/10.1134/S1063780X21100093>
12. *Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Bocharov A.N. et al.* // *Plasma Chem Plasma Process.* 2021. 41. 171–189.
<https://doi.org/10.1007/s11090-020-10133-8>
13. *Lebedev Y.A., Averin K.A., Borisov R.S. et al.* // *High Energy Chem.* 2018. 52. 324–329.
<https://doi.org/10.1134/S0018143918040100>
14. *Lebedev Y.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L.* // *Plasma Chem Plasma Process.* 2019. 39. 787–808.
<https://doi.org/10.1007/s11090-019-09975-8>
15. *Lebedev Y.A.* // *Polymers.* 2021. 13(11). 1678.
<https://doi.org/10.3390/polym13111678>
16. *Saifutdinov A.I., Fairushin I.I., Kashapov N.F.* // *JETP Letters.* 2016. 104. 180.
<https://doi.org/10.1134/S0021364016150145>
17. *Baeva M., Boretskij V.F., Gonzalez D. et al.* // *Journal of Physics D: Applied Physic.* 2021. 54(2). 025203.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/abba5d>
18. *Saifutdinov A.I., Timerkaev B.A., Saifutdinova A.A.* // *JETP Letters.* 2020. 112 (7). P. 405–412.
<https://doi.org/10.1134/S0021364020190091>
19. *Saifutdinov A.I.* // *Journal of Applied Physics.* 2021. 129 (9). № 093302.
<https://doi.org/10.1063/5.0033372>
20. *Wang W., Rong M., Murphy A.B., Wu Y., Spencer J.W., Yan J.D., Fang M.T.C.* // *Thermophysical properties of carbon–argon and carbon–helium plasmas.* *J. of Physics D: Applied Physics.* 2011. 44(35), 355207.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/35/355207>
21. *Kutasi K., Hartmann P., Donkó Z.* // *J. Phys. D.* 2001. 34. 3368–3377.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/23/308>
22. *Sasaki S., Ohkouchi Y., Takamura S., Kato T.* // *J. Phys. Soc. Japan.* 1994. 63. P. 2942–2954.
23. *Kramida A., Ralchenko Y.* // *Reader J. and NIST ASD Team 2018 NIST Atomic Spectra Database (Gaithersburg, MD:National Institute of Standards and Technology).*
24. *Weltner W., Van Zee R.J.* // *Chem. Rev.* 1989. 89 1713–47 (1989)
<https://doi.org/10.1021/cr00098a005>
25. *Fantz U., Meir S.* // *J. Nucl. Mater.* 2005. 337. 1087–91.
26. *Huber K.P., Herzberg G.* // *Constants of diatomic molecules NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology).* 2018
27. *Jacox M.* // *Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology).* 2018.
28. *Halmova G., Gorfinkiel J.D., Tennyson J.* // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2006. 39 2849.
29. *Munjal H., Baluja K.L.* // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2006. 39. 3185–98.
<https://doi.org/10.1016/j.adt.2006.01.001>
30. *Curtis L., Engman B., Erman P.* // *Phys. Scr.* 1976. 13. 270–4.
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/39/12/018>
31. *Deutsch H., Becker K., Mark T.D.* // *Eur. Phys. J. D.* 2000. 12. 283–7
<https://doi.org/10.1007/s100530070023>
32. *Vriens L., Smeets A.H.M.* // *Phys. Rev. A.* 1980. 22. 940–51.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.22.940>
33. *Райзер Ю.П.* // *Физика газового разряда – 3-е изд., перераб. и доп. Долгопрудный: Интеллект, 2009. 734 с.*
34. *Mul P., McGowan J.* // *Astrophys. J.* 1980. 237. 749.
35. *Blottner F.G.* // *NASA SP-252.* 1970. P. 219–40.
36. *Diaz-Tendero S., Sanchez G., Hervieux P.A., Alcami M., Martin F.* // *Braz. J. Phys.* 2006. 36. P. 529.
<https://doi.org/10.1590/S0103-97332006000400009>
37. *Langmuir I.* // *Phys. Rev.* 1913. 2. 329.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.2.329>
38. *Thorn R.J., Winslow G.H.* // *J. Chem. Phys.* 1957. 26. P. 186.
39. *Mansour A.R., Hara K.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2019. 52. 105204.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaf945>

УДК 544.653.3

ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© 2023 г. В. К. Кочергин^а*, Р. А. Манжос^а, Н. С. Комарова^а, А. С. Коткин^а, А. Г. Кривенко^а, И. Н. Крушинская^б, А. А. Пельменёв^б

^аФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бФГБУН Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, просп. Академика Семенова, 1/10, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: kocherginvk@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 13.07.2022 г.

На основании анализа спектров оптической и акустической генерации, формы осциллограмм тока и напряжения, наряду с данными по характеристике электронной микроскопией, РФЭ- и ИК-спектроскопией синтезированных малослойных графеновых структур, предложена эмпирическая модель одностадийного расщепления графита под воздействием импульсной амбиполярной электролизной плазмы.

Ключевые слова: электрохимическое расщепление графита, электролизная плазма, малослойные графеновые структуры

DOI: 10.31857/S0023119322060092, **EDN:** DDJBFJ

ВВЕДЕНИЕ

Неравновесная (холодная) плазма, в которой температура электронов может достигать 1000–100000 К (0.1–10 эВ), а температура газа может поддерживаться на уровне комнатной, широко используется во многих областях промышленности, таких как производство электронных устройств (плазменное травление, напыление, плазменное осаждение из газовой фазы и т.д.) и модификация и синтез органических и неорганических материалов [1, 2]. При этом механизмы физико-химических процессов, происходящих в газовой неравновесной плазме и на границе с поверхностью обрабатываемого материала, можно считать достаточно изученными [3, 4]. Также широко распространено практическое использование (модификация поверхности конструкционных материалов, синтез наночастиц, водоподготовка и т.д., см., например, обзоры [5–7]) жидкофазного варианта неравновесной плазмы, так называемой электролизной плазмы (ЭП), образующейся при подаче на находящиеся в растворе электроды высоковольтного напряжения. В то же время, в отличие от газовой плазмы, несмотря на большое количество научных публикаций, для ЭП отсутствует строгое понимание и кинетическая формализация физико-химических процессов, протекающих как в самой плазме, так и на границах раздела

плазма/электрод и плазма/жидкость вследствие их многообразия и малоизученности.

Целью представленной работы является изучение механизма расщепления графита под воздействием ЭП, образующейся при подаче на электрод импульсов напряжения амплитудой 150–300 В и высокой скоростью нарастания $\sim 3 \times 10^8$ В/с. В таких условиях к ключевым процессам, происходящим на и вблизи интерфейса графит/раствор, можно отнести взрывное выделение газообразных продуктов электродных реакций и инъекцию их активных интермедиатов (ИМ) в поверхность электрода, вскипание перегретой жидкости и образование парогазовой оболочки (ПГО), ионизацию газа в этой оболочке и создание вокруг электрода неравновесной низкотемпературной плазмы, а также вполне вероятное наличие значимых кавитационных, электрофлотационных и гидродинамических эффектов. В данной работе на основании анализа спектров оптической и акустической генерации, формы осциллограмм тока и напряжения, наряду с данными по характеристике электронной микроскопией, РФЭ- и ИК-спектроскопией, синтезированных малослойных графеновых структур (МГС), предложена феноменологическая модель, в первом приближении описывающая одностадийное плазмоэлектрохимическое расщепление графита с образованием графеновых наноструктур, функционализированных различными кислород-

содержащими группами. Необходимо отметить, что, как правило, имеющиеся в литературе экспериментальные результаты и модельные представления, тем или иным образом связанные с ЭП, в отличие от нашего случая относятся только к стационарным или квазистационарным условиям наложения потенциала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по расщеплению графита осуществляли в водных растворах 0.3–1 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на управляемой компьютером установке собственной конструкции, которая позволяет подавать на графитовые электроды, погруженные в раствор электролита, заданную последовательность импульсов напряжения амплитудой до 300 В с временем нарастания ~ 1 мкс и длительностью 10 мс. В качестве электродов использовали два стержня реакторного графита ГР-280 одинаковой длины и разным сечением – 10×10 мм и 2×2 мм, см. рис. 1. При использовании существенно отличающихся по размерам электродов образование ЭП происходит при достижении высокой плотности тока (> 20 А/см²) на электроде меньшего размера. В зависимости от полярности импульсов напряжения добивались образования либо катодной ($U = -150$ В), либо анодной ($U = 300$ В) электролизной плазмы. Подробное описание установки приведено в [8]. Использование столь короткого времени нарастания импульсов высокого напряжения (~ 1 мкс) обусловлено пористой природой графитовых электродов, что с неизбежностью приводит к неравнодоступности для приложенного потенциала разных областей электрода по мере удаления от его поверхности. За время ~ 1 мкс электрическое поле не успевает проникнуть в глубину пор графитового электрода, вследствие чего ток распределяется крайне неравномерно по его толщине. В результате импульсного воздействия локальная плотность тока имеет максимальную величину вблизи поверхности электрода, где облегчена подача компонентов в зону реакции и минимальны омические потери в электролите. Таким образом, совокупность физико-химических процессов, приводящих к расщеплению графита, локализована в узком поверхностном слое, что и приводит к малой толщине отщепляющихся МГС (3–5 нм) [9].

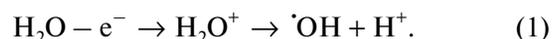
Спектры излучения при генерации анодной и катодной плазмы регистрировались с помощью высокоскоростного оптоволоконного спектрометра AvaSpec-ULS-2048XL-UA50-USB2 со спектральным диапазоном 200–1100 нм и разрешением 2.0 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены типичные осциллограммы зависимостей напряжения и тока от времени ($U(t)$ – кривая 1 и $I(t)$ – кривая 2 соответственно),

зарегистрированные в процессе расщепления графитовых электродов под воздействием электролизной плазмы. На диаграмме $I(t)$ (рис. 2б) можно достаточно четко выделить три участка – первый (I) практически линейный рост тока до максимального значения за ~ 1 мкс синхронно с ростом потенциала, второй (II) квазистационарный, на котором ток примерно постоянен, длительностью ~ 0.5 –1.0 мс и третий (III) участок падения тока до нуля с характерным временем спада ~ 1.5 мс. Важно отметить, что при этом $U(t)$ имеет форму практически идеального прямоугольного импульса длительностью около 10 мс, т.е. практически нулевой ток через ячейку наблюдается при разности потенциалов электрода ~ 300 В для времени более 2 мс.

Можно предположить, что при расщеплении под действием анодной ЭП на первом этапе (участок I, рис. 2б) вследствие высокой скорости нарастания напряжения в поверхностном слое графита происходит интенсивная генерация ИМ электролиза воды, наиболее активными из которых являются радикалы $\cdot\text{OH}$, образующиеся на поверхности анода в результате одноэлектронного окисления воды в соответствии с приведенной схемой:



Образующиеся $\cdot\text{OH}$ -радикалы атакуют sp^2 -гибридизованные атомы углерода на поверхности и краевых участках базальных плоскостей графита [10], в результате чего, как правило, образуются вицинальные группы –ОН (стадия I, рис. 3). В дальнейшем (стадия II) такие функциональные группы могут рекомбинировать в эпоксидные группы (реакция IIa), а также подвергаться химическому или электрохимическому окислению с последующим образованием карбонильных (реакция IIb) и карбоксильных (реакция IIc) кислородсодержащих функциональных групп (КФГ).

Что касается расщепления графита в режиме катодной электролизной плазмы, то можно предположить, что физические аспекты его механизма в общем аналогичны таковым для анодной плазмы, на что указывает практическое совпадение $I(t)$ -зависимостей для обоих случаев (рис. 2б).

В то же время необходимо отметить важный фактор, различающий эти режимы. На первой стадии расщепления графита основными продуктами, образующимися в приэлектродном пространстве катода в результате восстановления воды, являются гидроксид-ионы OH^- , и H-атомы, которые рекомбинируют с образованием молекулярного водорода:



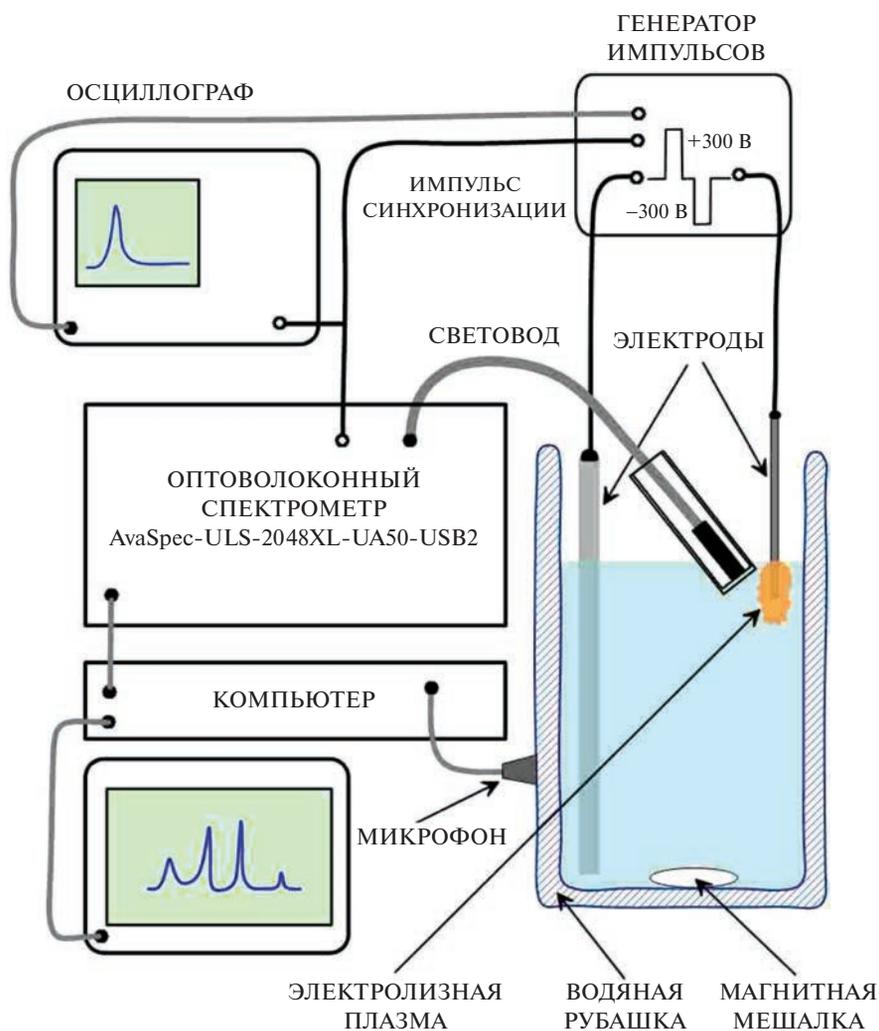
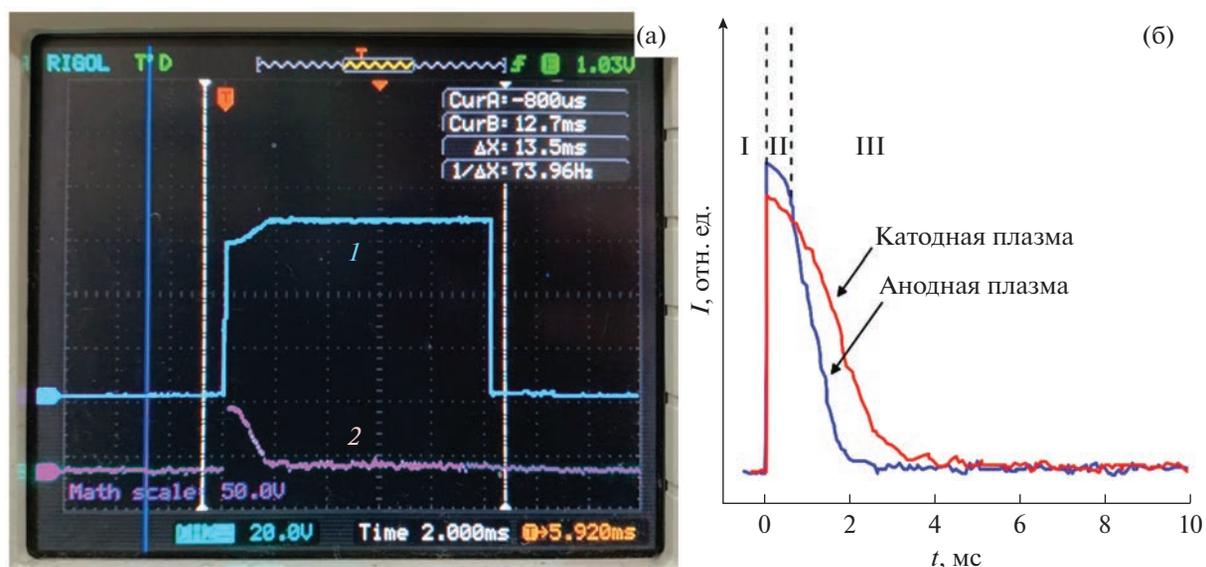


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Рис. 2. Типичные зависимости $U(t)$ (кривая 1) и $I(t)$ (кривая 2) при плазмоэлектрохимическом расщеплении графита (а); диаграмма тока, протекающего через ячейку в режиме анодной и катодной плазмы (б).

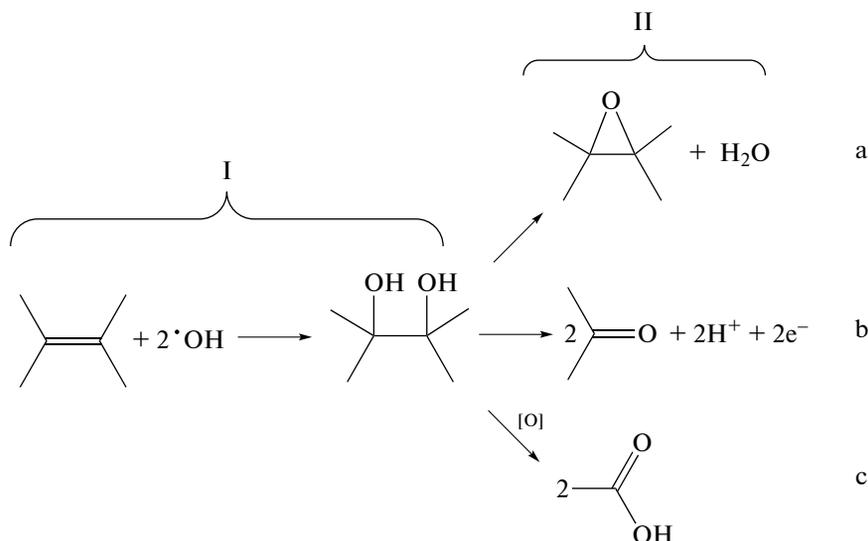


Рис. 3. Схема электрохимического расщепления графита.

Важно отметить, что по реакционной способности $\cdot\text{H}$ заметно уступает $\cdot\text{OH}$ [11], который является основным интермедиатом при расщеплении графита в режиме анодной плазмы. Наличие различных КФГ на поверхности или на краевых участках образующихся графеновых структур было подтверждено методами ИК- и РФЭ-спектроскопии [8, 12]. Следует заметить, что в режиме расщепления графита под воздействием анодной электролизной плазмы на поверхности синтезированных наночастиц наблюдается более высокое содержание кислорода с преобладанием карбонильных групп, чем для режима катодной плазмы [12]. Это связано, во-первых, с высокой окислительной способностью различных интермедиатов (главным образом радикалов $\cdot\text{OH}$), а во-вторых, с присутствием молекул газообразного кислорода, выделяющихся в процессе электролиза воды. В противоположность этому, преобладающими КФГ на поверхности МГС, синтезированных в режиме катодной ЭП, являются эпоксидные группы. Можно предположить, что после образования вицинальных групп на краях базальных плоскостей вследствие взаимодействия с OH^- [8] и их рекомбинации до эпоксидных групп (реакция IIa, рис. 3), последующее окисление (реакции IIb и IIc) происходит лишь в малой степени. Это является отличительной особенностью расщепления в режиме катодной плазмы, при котором практически отсутствуют ИМ, обладающие окислительной способностью.

Функционализация приводит к увеличению расстояния и ослаблению Ван-дер-Ваальсового притяжения между базальными плоскостями краевых участков графита, в результате чего облегчается проникновение сульфат-анионов SO_4^{2-}

и молекул воды в межплоскостное пространство, что способствует расслаиванию графита на графеноподобные структуры. Следует отметить, что образование газообразных веществ в результате электролиза также благоприятствует отщеплению графеновых структур от материкового графитового электрода.

На этапе II (рис. 2б) происходит образование сплошной, но неустойчивой ПГО и формируется однородное свечение на поверхности электрода в результате образования дуговых микроразрядов. Вследствие малой толщины этой оболочки, напряженности электрического поля достаточно для ионизации компонентов электролита и молекул кислорода, т.е. образования низкотемпературной неравновесной плазмы. В работе [13] было показано, что вклад в образование ПГО помимо выделяющихся газообразных веществ, также вносят газообразные продукты, преимущественно водяной пар, образующийся в результате локального вскипания электролита в приэлектродной области. В прохождении электрического тока через ПГО участвуют два вида носителей заряда. Это анионы, эмитированные из электролита под действием электрического поля или, собственно, сам электролит, периодически контактирующий с анодом. Наличие $\cdot\text{OH}$, возбужденных Н-атомов и других активных частиц подтверждается результатами спектрального анализа наблюдаемого свечения анодной и катодной плазмы (рис. 4). Спектр излучения состоит из суперпозиции континуума и спектральных линий, которые относятся к промежуточным соединениям, где наиболее интенсивный пик наблюдается для радикалов $\cdot\text{OH}$, наряду с возбужденными атомами Н, О и С.

Наблюдаемое свечение представляет собой люминесценцию, вызванную релаксацией воз-

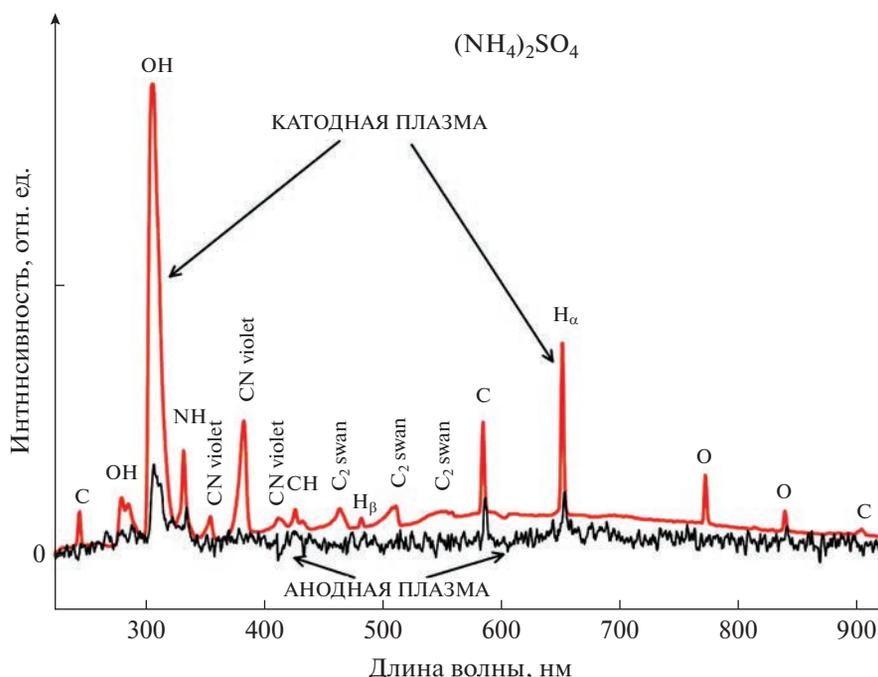
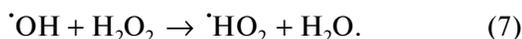
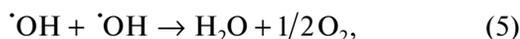
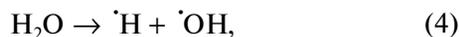


Рис. 4. Спектр излучения при генерации анодной и катодной плазмы.

бужденных частиц на поверхности электрода. В согласии с современными представлениями, в водных растворах для электролизной плазмы характерен ряд радикальных и ион-радикальных реакций между ИМ (реакции (3)–(7)), образованными в результате диссоциации водяного пара в электрическом разряде [14, 15].



Таким образом, в электролизной плазме содержатся те же активные ИМ, что и на поверхности графитового электрода при окислении и восстановлении воды. Не вызывает сомнения, что поверхность отщепленных от материкового графита МГС будет так же подвергаться функционализации во время их нахождения в объеме плазмы. При этом наблюдается интересная особенность плазмоэлектрохимического синтеза, состоящая в том, что при одинаковых экспериментальных условиях расщепление в режиме катодной электролизной плазмы сопровождается существенно более интенсивной световой и акустической генерацией по сравнению с расщеплением в режиме анодной ЭП. Этот вывод следует как из сравнения интенсивностей свечения различных видов плазмы, приведенных на рис. 5, так и из отношения сигнал/шум регистрируемых при одинаковых усло-

виях спектров на рис. 4. Представляется вполне вероятным, что это обусловлено импульсным горением молекулярного водорода, образующегося при рекомбинации $\cdot\text{H}$ в ПГО. По этой причине спектр катодной плазмы существенно богаче, чем анодной и содержит интенсивные атомарные и молекулярные линии. Наблюдаются атомарные линии кислорода O (777 и 844 нм), серии Бальмера водорода H_α (656 нм), H_β (486 нм) и углерода C (427.8 и 909.4 нм) [16]. Также присутствуют в спектре характерные для лазерной плазмы графена полосы Свана молекул углерода (C_2 Swan, $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$, $\Delta v = 0, -1, +1$) [3], фиолетовой системы цианогена (CN violet , $\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+$, $\Delta v = 0, -1, +1$) [4], имидогена NH ($\text{A}^3\Pi_i - \text{X}^3\Sigma^-$, $\Delta v = 0$) и CH ($\text{A}^2\Delta - \text{X}^2\Pi$, $\Delta v = 0$) [17]. Полоса радикала $\cdot\text{OH}$ ($\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$) (0–0) при ~309 нм оказывается относительно самой сильной группой линий.

Ключевым процессом этапа III (рис. 2б) является интенсивное выделение тепла в ПГО, обусловленное ее существенно большим электрическим сопротивлением по сравнению с сопротивлением графита и электролита. При достижении определенной температуры происходит взрывное вскипание раствора, приводящее к кардинальному расширению ПГО и сопровождающееся интенсивной акустической генерацией, максимум интенсивности которой приходится на время окончания импульса тока, см. рис. 5в.

Представляется очевидным, что звуковая генерация порождается гидроударом в растворе электролита, близким по своему воздействию на электрод к

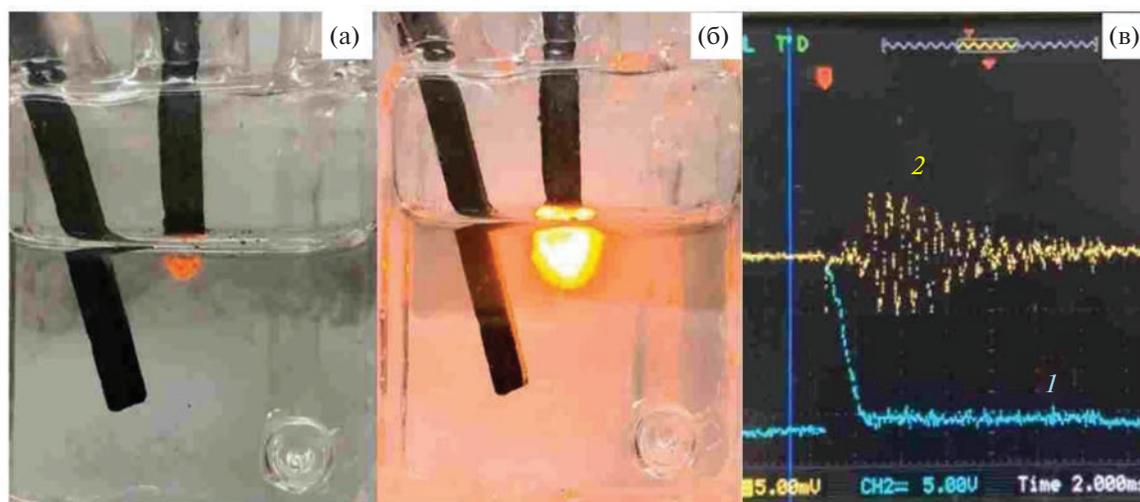


Рис. 5. Изображение анодной (а) и катодной (б) плазмы и зависимости тока (кривая 1) и акустического сигнала (кривая 2) от времени при плазмоэлектрохимическом расщеплении графита (в).

ультразвуковому излучению. При этом напряженности поля уже недостаточно для ионизации ПГО, что приводит к изоляции электрода от раствора электролита, следствием чего является падение тока до близких к нулю величин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках предложенной модели можно сделать следующие качественные выводы о специфике процессов расщепления при импульсном плазмоэлектрохимическом воздействии.

1. Расщепление графита сопровождается модификацией его поверхности и, соответственно, поверхности отщепляемых наноструктур в результате химических и электрохимических реакций высокоактивных радикалов, ион-радикалов, возбужденных атомов и молекул.

2. Высокая скорость нарастания импульсного напряжения приводит к двум специфическим эффектам: наличию гидроудара при взрывном вскипании электролита, способствующем отщеплению графеновых структур, и незначительной глубине проникновения электрического поля в графитовый электрод, обеспечивающей малую толщину синтезируемых частиц.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по темам Государственного задания АААА-А19-119061890019-5 и АААА-А18-118112290069-6 с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Научного центра РАН в Черноголовке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu C.J., Vissokov G.P., Jang B.W.L. // *Catal. Today*. 2002. V. 72. № 3–4. P. 173.

2. Kizling M.B., Jaras S.G. // *Appl. Catal.*, A. 1996. V. 147. № 1. P. 1.
3. Lebedev V.F., Rabchinskii M.K., Kozlyakov M.S., Stepanov D.N., Shvidchenko A.V., Nikonorov N.V. and Vul A.Y. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2018. V. 33. P. 240.
4. Mousavi S.J., Farsani M.H., Darbani S.M.R., Asadorian N., Soltanolkotabi M., Majd A.E. // *Appl. Opt.* 2015. V. 54. № 7. P. 1713.
5. Belkin P.N., Kusmanov S.A. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2021. V. 57 №. 1. P. 19.
6. Sikdar S., Menezes P.V., Maccione R., Jacob T., Menezes P.L. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. №. 6. P. 1375.
7. Кравченко А.В., Кублановский В.С., Пивоваров А.А., Пустовойтенко В.П. // *Низкотемпературный плазменный электролиз: теория и практика*. М.: Днепропетровск ООО «Акцент ПП», 2013. 222 с.
8. Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Piven N.P. // *Instrum. Sci. Technol.* 2019. V. 47. P. 535.
9. Kotkin A.S., Kochergin V.K., Kabachkov E.N., Shulga Y.M., Lobach A.S., Manzhos R.A., Krivenko A.G. // *Mater. Today Energy*. 2020. V. 17. P. 100459.
10. Parvez K., Wu Z.S., Li R.J., Liu X.J., Graf R., Feng X.L., Mullen K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 16. P. 6083.
11. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. V. 17. № 2. P. 513.
12. Vasiliev V.P., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Manzhos R.A., Krivenko A.G. // *J. Electroanal. Chem.* 2019. V. 851. P. 113440.
13. Belkin P.N., Kusmanov S.A. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2016. V. 52. № 6. P. 531.
14. Sengupta S.K., Singh R., Srivastava A.K. // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. № 7. P. 2209.
15. Engel A. Von // *Ionized Gases*. Oxford: Clarendon Press, 1965. P. 222.
16. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9), <https://physics.nist.gov/asd>
17. Ferus M., Kubelik P., Knížek A., Pastorek A., Sutherland J., Civiš S. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7 № 1. P. 1.

УДК 537.525

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ ЭТАНОЛА В АРГОНЕ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2023 г. А. И. Сайфутдинов^а *, Н. П. Германов^а, А. А. Сайфутдинова^а, А. Р. Сорокина^а

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

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

Поступила в редакцию 17.07.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

В работе проведены исследования плазмохимической конверсии малых примесей этанола в аргоне в неравновесном тлеющем разряде атмосферного давления. Результаты моделирования показали, что доминирующими частицами в результате конверсии этанола являются CO, H₂ и H, CH₄, C₃H₃, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₅. Кроме того, показано формирование молекулярных частиц углерода, и значительные значения концентраций радикалов CH₃ и CH₂, которые являются прекурсорами наноалмазов.

Ключевые слова: плазмохимический синтез, углерод, радикалы, тлеющий разряд, неравновесная плазма, атмосферное давление

DOI: 10.31857/S0023119323010114, **EDN:** DDNJHO

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наноматериалы активно исследуются многими научными и инженерными сообществами. Уникальные оптические, электронные и механические свойства этих материалов очень привлекательны для множества потенциальных приложений [1–5]. В связи с этим представляет большой интерес, связанный с исследованием эффективных путей синтеза и модификации наноматериалов. На сегодняшний день можно смело утверждать, что использование неравновесной газоразрядной плазмы в качестве рабочей среды по синтезу наноструктур является одним из “золотых стандартов”. Это связано с высокой пропускной способностью, селективностью, коротким временем роста наноструктур, оптимизированными свойствами материала и низкой стоимостью по производству наноматериалов [6–9].

В работах [10–15] были синтезированы наноструктуры в дуговом и СВЧ разрядах. В работе [16] была продемонстрирована возможность синтеза наноалмазов путем диссоциации паров этанола в плазме тлеющего микроразряда в потоке аргона при атмосферном давлении и температуре газа не превышающей 100°C. Результаты экспериментальных исследований показали, что синтезированные наночастицы имели диаметр от 2 до 5 нм и кристаллическую структуру кубического алмаза, n-алмаза и лонсдейлита.

Несмотря на значительный прогресс в плазменном наносинтезе, механизмы роста наноструктур в плазменной и газовой фазах до сих пор плохо изу-

чены, как на микроскопическом, так и на атомистическом уровне. Это связано с невозможностью отслеживать ключевые этапы процессов синтеза, включая зародышеобразование и рост. Основная часть понимания механизмов наносинтеза исходит из оценки наноструктур, наночастиц и связанных примесей после выращивания (*ex-situ*) с использованием различных методов лазерной и рентгеновской спектроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения [17–19] совместно с экспериментальным процессом проб и ошибок: изменение катализатора [20], исходного сырья [21], состава фонового газа [22, 23] и других параметров [24].

С другой стороны стремительное развитие вычислительных возможностей привело к развитию физико-математических моделей газовых разрядов, позволяющих прогнозировать физико-химические процессы, протекающие в неравновесной плазме.

В связи с вышесказанным, целью представленной работы было проведение численных расчетов по исследованию конверсии этанола в аргоне в неравновесной плазме тлеющего микроразряда при атмосферном давлении по условиям экспериментов, проведенных в [16].

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В плазме, генерируемой в смеси газов аргон–этанол возможно протекание огромного числа элементарных плазмохимических реакций. Учет всех этих реакций в плазме тлеющего микрораз-

ряда в рамках даже одномерной геометрии является затруднительной задачей. В связи с этим, как правило, формулируется нульмерная или глобальная (Global) модель плазмы. В такой модели предполагается, что мощность, вкладываемая в разряд, распределяется внутри камеры равномерно, а плазма пространственно однородна, т.е. пространственные профили частиц существенно не изменяются по сравнению с их средними значениями по объему. Модель основана на дифференциальных уравнениях, описывающих баланс частиц для различных сортов частиц. Электронная плотность рассчитывается из предположения квазинейтральности.

Уравнения баланса концентраций n_i для каждого сорта частиц i , включая ионы, записывается в следующем виде

$$\frac{dn_i}{dt} = S_i, \quad (1)$$

где S_i – источник, который определяет генерацию и сток частиц в объеме плазмы и на ее границах (стенках разрядной камеры). В объеме плазмы источник определяется химическими реакциями между частицами, а на границе – стенкой камеры и переносом частиц. Для обозначения этих двух типов источников мы будем использовать нижние индексы V и S , которые обозначают, соответственно, объем и поверхность. Область определения реакций, в которых происходит генерация частиц будем обозначать $\{P\}$, а сток частиц – $\{D\}$. Исходя из этих обозначений, источник записывается следующим образом

$$S_i = \sum_{j \in \{P\}} R_i^j \Big|_{V,S} - \sum_{j \in \{D\}} R_i^j \Big|_{V,S}, \quad (2)$$

где j представляет собой рассматриваемую реакцию, а R_i^j – скорость реакции с участием частиц сорта i .

Объемные реакции состоят из химических взаимодействий между отдельными частицами плазмы, и их скорость определяется реагентами. Для объемной реакции j скорость выражается соотношением

$$R^j \Big|_V = \sum_j k^j \prod_i n_i^{a_{ji}}, \quad (3)$$

где k^j – константа реакции, a_{ji} – стехиометрический коэффициент i -го реагента. Константа реакции зависит либо от температуры электронов T_e , либо от температуры газа T . Константы скоростей реакций для частиц с участием электронов определяются путем свертки сечения процесса σ_i с функцией распределения $f(w)$

$$k_j = \left(\frac{2}{m_e}\right)^2 \int_0^\infty w \sigma_i(w) f(w) dw. \quad (4)$$

Функция распределения электронов определялась из локального кинетического уравнения Больцмана [25].

В отличие от объемных реакций, реакции на границах индуцируются стенками камеры и эффективно зависят от переноса частиц. Эти реакции однозначно определяются зарядом и состоянием частицы. Положительные ионы рекомбинируют на стенке и возвращаются обратно в плазму в виде нейтралов. Нейтральные частицы диффундируют к границе, где они рекомбинируют или девозбуждаются на стенке камеры и отражаются обратно в объем. В дополнение к этим процессам может быть учтен процесс с массопереносом за счет конвекции: выноса одних частиц из плазмы и поступления плазмообразующего газа.

Для положительных ионов (с индексом p), поток на стенку разрядной камеры определяется скоростью Бомы $u_B = (eT_e/m_p)$ следующим выражением $n_p u_B$, где m_p обозначает массу иона. В предположении, что каждый ион, столкнувшийся со стенкой, нейтрализуется, скорость ухода иона на стенку выражается соотношением

$$R_p \Big|_S = u_B n_p \frac{A_{ef,p}}{V}, \quad (5)$$

где $V = \pi R^2 L$ – объем плазмы, $A_{ef,p} = 2\pi(R^2 + RL)$ – эффективная площадь стенки разрядной камеры.

Сток нейтральных частиц на границе плазмы определяется диффузионным потоком. Их столкновения со стенкой вызывают реакции, уникальные для каждого сорта, и последующие продукты возвращаются в плазму. Для обозначения их скоростей введем верхний индекс N , тогда для нейтральной частицы сорта i скорость реакции на стенке определится выражением [26]

$$R_i^N \Big|_S = n_i \left(\frac{\Lambda^2}{D_i} + \frac{2V(2 - \gamma_i)}{A \gamma_i \langle v_i \rangle} \right)^{-1}, \quad (6)$$

где D_i – коэффициент диффузии [4], $\langle v_i \rangle$ – средняя скорость нейтральной частицы, γ_i – вероятность реакции на стенке. Эффективная диффузионная длина Λ для цилиндра равна [25]

$$\Lambda^2 = \left[\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2.405}{R}\right)^2 \right]^{-1}. \quad (7)$$

Прокачка газа через разрядную камеру определяется притоком и оттоком. Скорость притока плазмообразующего газа определяется соотношением

Таблица 1. Набор учитываемых плазмохимических процессов с участием плазмообразующего газа – аргона

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с, или м ⁶ /с	Описание
$e + Ar \rightarrow e + Ar$		Упругое рассеяние
$e + Ar \leftrightarrow e + A^*$	Определялась сверткой сечения реакции с функцией распределения электронов, полученной из кинетического уравнения, м ³ /с	Возбуждение
$e + Ar \rightarrow 2e + Ar^+$		Прямая ионизация
$e + Ar^* \rightarrow 2e + Ar^+$		Ступенчатая ионизация
$2e + Ar \rightarrow e + Ar$		$8.75 \times 10^{-39} T_e^{-4.5} \text{ м}^6/\text{с}$
$e + Ar_2^+ \rightarrow e + Ar^*$	$8.5 \times 10^{-19} (T_e^{-4.5} [\text{K}/300])^{-0.67} \text{ м}^6/\text{с}$	
$2 Ar + Ar^+ \rightarrow Ar + Ar_2^+$	$2.25 \times 10^{-43} (T/300)^{-0.4} \text{ м}^6/\text{с}$	Ионная конверсия
$Ar^* + 2 Ar \rightarrow 3 Ar$	$1.4 \times 10^{-43} \text{ м}^6/\text{с}$	Девозбуждение
$Ar^* + Ar^* \rightarrow Ar + Ar^+ + e$	$6 \times 10^{-16} (T/300)^{0.5} \text{ м}^3/\text{с}$	Пеннинговская ионизация
$Ar_2^+ + Ar \rightarrow Ar^+ + 2 Ar$	$6.06 \times 10^{-6} / \text{Texp}(-15130/T) \text{ м}^3/\text{с}$	Ионная конверсия

$$R_{Ar, C_2H_5OH}^{in} \Big|_S = CQ \frac{P_{atm}}{Vk_B T_{in}}, \quad (8)$$

$$\frac{E}{N} = \frac{V_{DC}}{LN + eRSn_e (\mu N)}. \quad (12)$$

где $C = 1.667 \times 10^{-8}$ – коэффициент перевода из единиц SCCM в м³/с, Q – массовый расход в единицах SCCM, P_{atm} – атмосферное давление, $T_{in} = 300$ К – температура газа на входе камеры. Аналогичным образом скорость ухода частицы сорта i

$$R_i^{out} \Big|_S = CQ \frac{P_{atm} T}{Vk_B T_{in}} n_i. \quad (9)$$

Приведенное электрическое поле, заданное в качестве входных данных, определяется из уравнения цепи

$$V_p = V_{DC} - RI_p, \quad (10)$$

где V_p – потенциал плазмы, V_{DC} – приложенное напряжение, R – сопротивление цепи. Ток в плазме I_p вычисляется из соотношения

$$I_p = eSn_e (\mu N) \left(\frac{E}{N} \right), \quad (11)$$

где S – площадь поперечного сечения плазмы, μN – приведенная подвижность электронов, E/N – приведенное электрическое поле, N – плотность газа. Из (10) и (11), получаем

Для описания плазмохимических реакций в смеси газов аргон-этанол за основу были взяты элементарные процессы из работ [27–30]. Полный набор плазмохимических реакций представлен в табл. 1–3.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Численные расчеты были проведены по условиям экспериментального синтеза наноалмазов в плазме тлеющего разряда в аргоне с примесью этанола 180 ppm в потоке с расходом 100 SCCM. Значение напряжения на источнике было постоянным и равнялось 1000 В. Мощность, вводимая в разряд, регулировалась изменением балластного сопротивления. Рассмотрим некоторые результаты численных расчетов. На рис. 1 представлена временная динамика напряжения на разрядном промежутке и тока в цепи для балластного сопротивления 2.5×10^5 Ом, что соответствует разрядному току 3.6 мА. Видно, что пробой и установление напряжения в разряде происходит на временах нескольких микросекунд.

На рис. 2 представлена динамика концентраций электронов, атомарных и молекулярных ионов аргона и концентрации ионов этанола. Видно, что заряженные частицы начинают гене-

Таблица 2. Набор реакции конверсии этанола и его продуктов с участием электронов

Реакция	Порог, эВ	Константа реакции k_j , м ³ /с
$C_2H_5OH + e \rightarrow C_2H_5 + OH + e$	7.90	4.7×10^{-10}
$C_2H_5OH + e \rightarrow C_2H_4OH + H + e$	7.82	1.0×10^{-9}
$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_3CHOH + H + e$	7.82	1.0×10^{-9}
$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_3CH_2O + H + e$	7.82	1.0×10^{-9}
$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_2OH + CH_3 + e$	7.38	1.8×10^{-9}
$OH + e \rightarrow O + H + e$	8.80	2.8×10^{-10}
$H_2 + e \rightarrow H + H + e$	9.00	3.0×10^{-10}
$HO_2 + e \rightarrow O_2 + H + e$	4.00	3.1×10^{-9}
$HO_2 + e \rightarrow OH + O + e$	5.60	1.7×10^{-9}
$H_2O_2 + e \rightarrow OH + OH + e$	4.44	2.4×10^{-9}
$H_2O_2 + e \rightarrow HO_2 + H + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$CO_2 + e \rightarrow CO + O + e$	10.00	5.2×10^{-11}
$HCO + e \rightarrow CO + H + e$	1.60	2.1×10^{-9}
$CH_4 + e \rightarrow CH_3 + H + e$	4.50	2.8×10^{-9}
$CH_2O + e \rightarrow HCO + H + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$CH_2O + e \rightarrow CO + H_2 + e$	7.66	4.9×10^{-9}
$CH_3O + e \rightarrow CH_2O + H + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$C_2H_4 + e \rightarrow C_2H_3 + H + e$	10.00	5.7×10^{-10}
$C_2H_5 + e \rightarrow C_2H_4 + H + e$	3.38	1.6×10^{-10}
$C_2H_5 + e \rightarrow CH_3 + CH_2 + e$	8.64	9.2×10^{-9}
$C_2H_6 + e \rightarrow CH_3 + CH_3 + e$	7.66	4.9×10^{-9}
$C_2H_6 + e \rightarrow C_2H_5 + H + e$	8.51	5.7×10^{-9}
$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H + H + e$	10.30	6.6×10^{-10}
$C_2H_3 + e \rightarrow C_2H_2 + H + e$	3.48	1.8×10^{-9}
$CH_2CHO + e \rightarrow CH_2CO + H + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$CH_2CO + e \rightarrow HCCO + H + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$CH_2OH + e \rightarrow CH_2O + H + e$	3.18	8.1×10^{-9}
$CH_3OH + e \rightarrow CH_3 + OH + e$	7.94	4.7×10^{-9}
$CH_3OH + e \rightarrow CH_2OH + H + e$	8.28	5.0×10^{-9}
$CH_3OH + e \rightarrow CH_3O + H + e$	8.28	5.0×10^{-9}

Таблица 2. Окончание

Реакция	Порог, эВ	Константа реакции k_j , м ³ /с
$\text{CH}_3\text{CHO} + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO} + e$	7.04	3.6×10^{-9}
$\text{CH}_3\text{CHO} + e \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H} + e$	7.60	3.9×10^{-9}
$\text{CH}_3\text{CHO} + e \rightarrow \text{CH}_2\text{CHO} + \text{H} + e$	7.60	3.9×10^{-9}
$\text{CH}_3\text{CO} + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO} + e$	1.04	3.9×10^{-9}
$\text{CH}_3\text{CO} + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO} + e$	3.60	7.6×10^{-9}
$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + e \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H} + e$	10.00	7.2×10^{-10}
$\text{CH}_3\text{CHOH} + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + e$	5.12	1.4×10^{-9}
$\text{CH}_3\text{CHOH} + e \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H} + e$	8.80	1.0×10^{-9}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} + e$	10.00	7.2×10^{-10}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + e$	5.12	1.4×10^{-9}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + e \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H} + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$\text{C}_3\text{H}_4 + e \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H} + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$\text{C}_3\text{H}_5 + e \rightarrow \text{H} + \text{C}_3\text{H}_4 + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$\text{C}_3\text{H}_5 + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 + e$	5.12	1.4×10^{-9}
$\text{C}_3\text{H}_6 + e \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H} + e$	7.48	4.9×10^{-9}
$\text{C}_3\text{H}_6 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 + e$	7.34	5.8×10^{-9}
$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{OH} + \text{H} + e$	7.00	3.6×10^{-10}
$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O} + \text{O} + e$	6.00	1.4×10^{-9}

рироваться на временах порядка нескольких десятков наносекунд, при этом равновесные значения устанавливаются на временах нескольких микросекунд. Доминирующим ионом является молекулярный ион аргона. Концентрация иона этанола резко возрастает к моменту времени 2 мкс и затем падает. К моменту времени 0.1 с ионов этанола практически не наблюдается.

На рис. 3 представлены неорганические продукты конверсии этанола в тлеющем разряде. Видно, что доминирующими частицами являются CO , H_2 и H . Их концентрации составляют $6.5 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$, $4.67 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ и $4.1 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ соответственно. Концентраций H_2O , OH и O образуется меньше ~2 порядка и составляет $2.04 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$, $3.42 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$ и $5.8 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$ соответственно. Менее всего из неорганических соединений наблюдается образование CO_2 и HO_2 .

Из рис. 4 видно, что образуется достаточно большие концентрации углеводородов в результате конверсии примеси этанола в аргоне в плазме тлеющего разряда. Доминирующими частицами являются CH_4 с концентрацией $6.3 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ к моменту времени 0.1 с, $\text{C}_3\text{H}_3 - 3.36 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$, $\text{CH}_3 - 2.1 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$, $\text{CH}_2 - 8.6 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$, $\text{C}_2\text{H}_2 - 4.03 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$, $\text{C}_2\text{H}_4 - 1.97 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$ и $\text{C}_2\text{H}_5 - 8.38 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$. Радикалы CH_2 и CH_3 являются предшественниками формирования кристаллических наноалмазов.

На рис. 5 представлена динамика концентрации этанола и его производных: муравьиной кислоты, альдегидов и пр. Доминирующим сортом частиц является пары метилового спирта CH_3OH с концентрацией $1.0 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$. Концентрации остальных веществ менее $1.0 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$.

Таблица 3. Набор реакции конверсии этанола и его продуктов без участия электронов

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$3.55 \times 10^{-16} T^{1.52} \exp(-1736/T)$
$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$1.62 \times 10^{-10} \exp(-7476/T)$
$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$8.40 \times 10^{-20} T^{2.62} \exp(-3167/T)$
$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	7.51×10^{-11}
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3.54 \times 10^{-4} T^{-4.83} \exp(-1762/T)$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.51 \times 10^{-9} \exp(-5520/T)$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$2.49 \times 10^{-10} \exp(-503/T)$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$1.10 \times 10^{-10} \exp(-1070/T)$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$5.0 \times 10^{-11} \exp(-866/T)$
$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	5.4×10^{-11}
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$5.93 \times 10^{-20} T^{-2.40} \exp(-1063/T)$
$\text{H} + \text{H} + \text{Ar} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Ar}$	$2.76 \times 10^{-30} T^{-1.0}$
$\text{H} + \text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2$	$2.54 \times 10^{-31} T^{-0.6}$
$\text{H} + \text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.65 \times 10^{-28} T^{-1.25}$
$\text{H} + \text{OH} + \text{Ar} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$	$6.09 \times 10^{-26} T^{-2.00}$
$\text{H} + \text{O} + \text{Ar} \rightarrow \text{OH} + \text{Ar}$	$1.3 \times 10^{-29} T^{-1.00}$
$\text{O} + \text{O} + \text{Ar} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Ar}$	$5.21 \times 10^{-35} \exp(-900/T)$
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$6.97 \times 10^{-10} \exp(-6032/T)$
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.16 \times 10^{-13} \exp(-820/T)$
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$2.06 \times 10^{-10} T^{-0.37}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$3.29 \times 10^{-18} T^{2.00} \exp(-1226/T)$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$5.10 \times 10^{-11} \exp(-2123/T)$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	$1.59 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-1999/T)$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.66×10^{-12}
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$9.63 \times 10^{-10} \exp(-4813/T)$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1.53 \times 10^{-7} T^{-1.17} \exp(-320/T)$
$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$	$3.55 \times 10^{-9} T^{-0.4}$
$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$3.65 \times 10^{-20} T^{3.00} \exp(-4405/T)$
$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$6.96 \times 10^{-18} T^{2.00} \exp(-1282/T)$
$\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$1.15 \times 10^{-15} T^{1.56} \exp(-4272/T)$

Таблица 3. Продолжение

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$1.86 \times 10^{-11} \exp(-12405/T)$
$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	1.16×10^{-11}
$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$	4.98×10^{-12}
$\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	1.33×10^{-10}
$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	$2.41 \times 10^{-11} \exp(-14705/T)$
$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$4.17 \times 10^{-13} \exp(-7370/T)$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	1.66×10^{-11}
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	1.66×10^{-11}
$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HCOH} + \text{H}_2$	$1.66 \times 10^{-14} \exp(-209/T)$
$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4.98 \times 10^{-18} T^{2.00} \exp(-1259/T)$
$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	$1.49 \times 10^{-10} \exp(-7602/T)$
$\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{M}$	$1.15 \times 10^{-9} \exp(-41518/T)$
$\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H} + \text{M}$	$3.16 \times 10^{-8} \exp(-46020/T)$
$\text{CH}_3 + \text{OH}(+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(+\text{M})$	$1.44 \times 10^{-10} T^{0.10}$
$\text{CH}_3\text{OH}(+\text{M}) \rightarrow \text{HCOH} + \text{H}_2(+\text{M})$	$4.20 \times 10^9 T^{1.12} \exp(-43096/T)$
$\text{CH}_3\text{OH}(+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2(+\text{M})$	$2.03 \times 10^9 T \exp(-46036/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$4.33 \times 10^{-19} T^{2.18} \exp(-677/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$4.35 \times 10^{-18} T^{2.06} \exp(-461/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	$6.44 \times 10^{-19} T^{2.50} \exp(-1551/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	$2.82 \times 10^{-17} T^{2.10} \exp(-2451/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	$7.04 \times 10^{-18} T^{2.10} \exp(-2451/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$	$5.30 \times 10^{-23} T^{3.17} \exp(-3610/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$	$2.41 \times 10^{-23} T^{3.10} \exp(-3491/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1.60 \times 10^{-13} \exp(-6332/T)$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}(+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}(+\text{M})$	$8.97 \times 10^{-13} T^{0.45} \exp(-1309/T)$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}(+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}(+\text{M})$	$8.97 \times 10^{-13} T^{0.45} \exp(-1812/T)$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_4$	1.99×10^{-11}
$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	3.32×10^{-11}
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	3.32×10^{-11}

Таблица 3. Продолжение

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.66×10^{-11}
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.66×10^{-11}
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.66×10^{-11}
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.66×10^{-11}
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1.05 \times 10^{-13} \exp(-1309/T)$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	$7.77 \times 10^{-22} T^{3.16} \exp(-2708/T)$
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2.61 \times 10^{-9} T^{-1.00}$
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1.20 \times 10^{-10} \exp(-1801/T)$
$\text{HCOH} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	3.32×10^{-11}
$\text{HCOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	3.32×10^{-10}
$\text{HCOH} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{OH} + \text{H}$	1.33×10^{-10}
$\text{HCOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH} + \text{OH}$	1.66×10^{-11}
$\text{HCOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.66×10^{-11}
$\text{HCOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$	$2.10 \times 10^{19} T^{-3.07} \exp(-15959/T)$
$\text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2$	$1.79 \times 10^{-10} \exp(-1566/T)$
$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.88 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-1510/T)$
$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	4.15×10^{-11}
$\text{CH}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	$1.83 \times 10^{-13} \exp(-503/T)$
$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	8.30×10^{-11}
$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	4.98×10^{-11}
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}$	$5.46 \times 10^{-3} T^{-3.30} \exp(-1444/T)$
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H} + \text{H}$	$5.46 \times 10^{-3} T^{-3.30} \exp(-1444/T)$
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$1.68 \times 10^{-3} T^{-3.30} \exp(-759/T)$
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.21 \times 10^{-4} T^{-2.54} \exp(-911/T)$
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	$2.14 \times 10^{-4} T^{-3.30} \exp(-143/T)$
$\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	6.64×10^{-11}
$\text{CH}_2 + \text{HCCO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$	4.98×10^{-11}
$\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{O}$	5.48×10^{-11}
$\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}$	9.47×10^{-11}
$\text{CH} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$	4.98×10^{-11}

Таблица 3. Продолжение

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$\text{CH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{CO}$	$5.65 \times 10^{-12} \exp(-347/T)$
$\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$1.94 \times 10^{-9} T^{-0.75}$
$\text{CH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	$1.57 \times 10^{-10} \exp(-259/T)$
$\text{CH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	4.98×10^{-11}
$\text{CH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	9.96×10^{-11}
$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$5.70 \times 10^{-15} T^{1.18} \exp(-225/T)$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$	$3.64 \times 10^{-16} T^{1.77} \exp(-1510/T)$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	$5.50 \times 10^{-8} \exp(-40778/T)$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	$2.99 \times 10^{-11} \exp(-1551/T)$
$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	$1.26 \times 10^{-11} \exp(-206/T)$
$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$3.09 \times 10^{-7} T^{-1.00} \exp(-8558/T)$
$\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	1.66×10^{-10}
$\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$1.98 \times 10^{-11} T^{0.25}$
$\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	4.98×10^{-11}
$\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	4.98×10^{-11}
$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$1.56 \times 10^{-20} T^{2.25} \exp(-1184/T)$
$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$	$1.70 \times 10^{-33} \exp(-1510/T)$
$\text{CO} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$	$4.20 \times 10^{-12} \exp(-24008/T)$
$\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	$9.63 \times 10^{-11} \exp(-11546/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH} (+\text{M})$	$5.94 \times 10^{23} T^{-1.68} \exp(-45895/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} (+\text{M})$	$1.25 \times 10^{23} T^{-1.54} \exp(48332/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} (+\text{M})$	$2.79 \times 10^{13} T^{0.09} \exp(-33295/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H}_2 (+\text{M})$	$7.24 \times 10^{11} T^{0.10} \exp(-45816/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$2.89 \times 10^{-13} T^{0.27} \exp(-302/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}$	$7.70 \times 10^{-13} T^{0.15}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1.24 \times 10^{-12} T^{0.30} \exp(-823/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2$	$2.04 \times 10^{-17} T^{1.80} \exp(-2567/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2$	$4.28 \times 10^{-17} T^{1.65} \exp(-1423/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$2.49 \times 10^{-17} T^{1.60} \exp(-1529/T)$

Таблица 3. Продолжение

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$C_2H_5OH + O \rightarrow C_2H_4OH + OH$	$1.56 \times 10^{-16} T^{1.70} \exp(-2748/T)$
$C_2H_5OH + O \rightarrow CH_3CHOH + OH$	$3.12 \times 10^{-17} T^{1.85} \exp(-918/T)$
$C_2H_5OH + O \rightarrow CH_3CH_2O + OH$	$2.62 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-2239/T)$
$C_2H_5OH + CH_3 \rightarrow C_2H_4OH + CH_4$	$3.64 \times 10^{-22} T^{3.18} \exp(-4844/T)$
$C_2H_5OH + CH_3 \rightarrow CH_3CHOH + CH_4$	$1.21 \times 10^{-21} T^{2.99} \exp(-4001/T)$
$C_2H_5OH + CH_3 \rightarrow CH_3CH_2O + CH_4$	$2.41 \times 10^{-22} T^{2.99} \exp(-3851/T)$
$C_2H_5OH + HO_2 \rightarrow CH_3CHOH + H_2O_2$	$1.36 \times 10^{-20} T^{2.55} \exp(-5412/T)$
$C_2H_5OH + HO_2 \rightarrow C_2H_4OH + H_2O_2$	$2.04 \times 10^{-20} T^{2.55} \exp(-7929/T)$
$C_2H_5OH + HO_2 \rightarrow CH_3CH_2O + H_2O_2$	$4.15 \times 10^{-12} \exp(-12082/T)$
$CH_3CH_2O + M \rightarrow CH_3HCO + H + M$	$1.93 \times 10^{11} T^{-5.89} \exp(-12724/T)$
$CH_3CH_2O + M \rightarrow CH_3 + CH_2O + M$	$2.24 \times 10^{14} T^{-6.96} \exp(-11982/T)$
$CH_3CH_2O + O_2 \rightarrow CH_3HCO + HO_2$	$6.64 \times 10^{-14} \exp(-554/T)$
$CH_3CH_2O + CO \rightarrow C_2H_5 + CO_2$	$7.77 \times 10^{-22} T^{3.16} \exp(-2708/T)$
$CH_3CH_2O + H \rightarrow CH_3 + CH_2OH$	4.98×10^{-11}
$CH_3CH_2O + H \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	4.98×10^{-11}
$CH_3CH_2O + OH \rightarrow CH_3HCO + H_2O$	1.66×10^{-11}
$CH_3CHOH + O_2 \rightarrow CH_3HCO + HO_2$	$8.00 \times 10^{-10} \exp(-2526/T)$
$CH_3CHOH + O_2 \rightarrow CH_3HCO + HO_2$	$1.40 \times 10^{-8} T^{-1.20}$
$CH_3CHOH + CH_3 \rightarrow C_3H_6 + H_2O$	1.66×10^{-11}
$CH_3CHOH + O \rightarrow CH_3HCO + OH$	1.66×10^{-10}
$CH_3CHOH + H \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	4.98×10^{-11}
$CH_3CHOH + H \rightarrow CH_3 + CH_2OH$	4.98×10^{-11}
$CH_3CHOH + HO_2 \rightarrow CH_3HCO + OH + OH$	6.64×10^{-11}
$CH_3CHOH + OH \rightarrow CH_3HCO + H_2O$	8.30×10^{-12}
$CH_3CHOH + M \rightarrow CH_3HCO + H + M$	$1.66 \times 10^{-10} \exp(-12586/T)$
$CH_3HCO + OH \rightarrow CH_3CO + H_2O$	$1.53 \times 10^{-17} T^{1.50} \exp(-484/T)$
$CH_3HCO + OH \rightarrow CH_2HCO + H_2O$	$2.86 \times 10^{-19} T^{2.40} \exp(-410/T)$
$CH_3HCO + OH \rightarrow CH_3 + HCOOH$	$4.98 \times 10^{-9} T^{-1.08}$
$CH_3HCO + O \rightarrow CH_3CO + OH$	$2.94 \times 10^{-6} T^{-1.90} \exp(-1498/T)$
$CH_3HCO + O \rightarrow CH_2HCO + OH$	$6.18 \times 10^{-11} T^{-0.20} \exp(-1790/T)$

Таблица 3. Продолжение

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2$	$7.74 \times 10^{-11} T^{-0.35} \exp(-1504/T)$
$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}_2$	$3.07 \times 10^{-12} T^{0.40} \exp(-2698/T)$
$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_4$	$6.48 \times 10^{-31} T^{5.80} \exp(-1108/T)$
$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{CH}_4$	$4.07 \times 10^{-23} T^{3.15} \exp(-2883/T)$
$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$3.98 \times 10^{-5} T^{-2.20} \exp(-7063/T)$
$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$3.85 \times 10^{-13} T^{0.40} \exp(-7483/T)$
$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{HO}_2$	$1.66 \times 10^{-10} \exp(-21245/T)$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$9.13 \times 10^{-25} T^{4.00} \exp(-4179/T)$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$1.91 \times 10^{-16} T^{1.90} \exp(-3791/T)$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	$4.98 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-2575/T)$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$1.20 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-435/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$2.08 \times 10^{-10} \exp(-4027/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	4.98×10^{-11}
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	4.98×10^{-11}
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	6.64×10^{-11}
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	1.66×10^{-10}
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$	4.98×10^{-12}
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	4.98×10^{-11}
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	$4.80 \times 10^{-4} T^{-5.40} \exp(-3819/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH}$	$8.14 \times 10^{-13} T^{-0.48} \exp(-4207/T)$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}(+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}(+\text{M})$	$3.98 \times 10^{-6} T^{-2.30}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$3.35 \times 10^{-11} \exp(-2988/T)$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$	$1.69 \times 10^{-17} T^{1.88} \exp(-90/T)$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}$	$5.63 \times 10^{-18} T^{1.88} \exp(-90/T)$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	$1.10 \times 10^{-23} T^{3.70} \exp(-4783/T)$
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$2.20 \times 10^{-18} T^{2.53} \exp(-6162/T)$
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4(+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})$	$8.97 \times 10^{-13} T^{0.45} \exp(-916/T)$
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}(+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(+\text{M})$	$1.01 \times 10^{-11} T^{0.27} \exp(-141/T)$
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	4.98×10^{-11}
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	$2.82 \times 10^5 T^{-5.31} \exp(-3272/T)$

Таблица 3. Продолжение

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$C_2H_3 + O_2 \rightarrow CH_2HCO + O$	$9.13 \times 10^{-10} T^{-0.61} \exp(-2648/T)$
$C_2H_3 + CH_3 \rightarrow C_3H_6$	$7.41 \times 10^{32} T^{-13.00} \exp(-6980/T)$
$CH_2HCO + H \rightarrow CH_3 + HCO$	8.30×10^{-11}
$CH_2HCO + H \rightarrow CH_2CO + H_2$	3.32×10^{-11}
$CH_2HCO + O \rightarrow CH_2O + HCO$	1.66×10^{-10}
$CH_2HCO + OH \rightarrow CH_2CO + H_2O$	4.98×10^{-11}
$CH_2HCO + O_2 \rightarrow CH_2O + CO + OH$	4.98×10^{-14}
$CH_2HCO + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + CO + H$	$8.14 \times 10^{-10} T^{-0.50}$
$CH_2HCO + HO_2 \rightarrow CH_2O + HCO + OH$	1.16×10^{-11}
$CH_2HCO + HO_2 \rightarrow CH_3HCO + O_2$	4.98×10^{-12}
$CH_2HCO \rightarrow CH_3 + CO$	$1.17 \times 10^{43} T^{-9.83} \exp(-22028/T)$
$CH_2HCO \rightarrow CH_2CO + H$	$1.81 \times 10^{43} T^{-9.61} \exp(-23092/T)$
$CH_2CO + O \rightarrow CO_2 + CH_2$	$2.91 \times 10^{-12} \exp(-680/T)$
$CH_2CO + H \rightarrow CH_3 + CO$	$4.50 \times 10^{-20} T^{2.75} \exp(-359/T)$
$CH_2CO + H \rightarrow HCCO + H_2$	$3.32 \times 10^{-10} \exp(-4027/T)$
$CH_2CO + O \rightarrow HCCO + OH$	$1.66 \times 10^{-11} \exp(-4027/T)$
$CH_2CO + OH \rightarrow HCCO + H_2O$	$1.66 \times 10^{-11} \exp(-1007/T)$
$CH_2CO + OH \rightarrow CH_2OH + CO$	$6.19 \times 10^{-12} \exp(-510/T)$
$CH_2CO(+M) \rightarrow CH_2 + CO(+M)$	$3.00 \times 10^{14} \exp(-35734/T)$
$C_2H + O \rightarrow CH + CO$	8.30×10^{-11}
$C_2H + OH \rightarrow HCCO + H$	3.32×10^{-11}
$C_2H + O_2 \rightarrow CO + CO + H$	$1.50 \times 10^{-11} \exp(230/T)$
$HCCO + O \rightarrow H + CO + CO$	1.33×10^{-10}
$HCCO + O \rightarrow CH + CO_2$	$4.90 \times 10^{-11} \exp(-560/T)$
$HCCO + O_2 \rightarrow HCO + CO + O$	$4.15 \times 10^{-16} T$
$HCCO + O_2 \rightarrow CO_2 + HCO$	$3.99 \times 10^{-13} \exp(430/T)$
$HCCO + OH \rightarrow C_2O + H_2O$	4.98×10^{-11}
$C_2O + H \rightarrow CH + CO$	1.66×10^{-11}
$C_2O + O \rightarrow CO + CO$	8.30×10^{-11}
$C_2O + OH \rightarrow CO + CO + H$	3.32×10^{-11}

Таблица 3. Продолжение

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$C_2O + O_2 \rightarrow CO + CO + O$	3.32×10^{-11}
$C_3H_6 \rightarrow C_2H_2 + CH_4$	$2.50 \times 10^{12} \exp(-35240/T)$
$C_3H_6 + O \rightarrow C_2H_5 + HCO$	$2.62 \times 10^{-17} T^{1.76} \exp(612/T)$
$C_3H_6 + H \rightarrow C_2H_4 + CH_3$	$1.20 \times 10^{-11} \exp(-655/T)$
$C_3H_2 + H_2 \rightarrow HCCO + CO + H$	$3.32 \times 10^{-12} \exp(-503/T)$
$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H + H$	$3.32 \times 10^{-10} \exp(-5532/T)$
$CH + C_2H_2 \rightarrow C_3H_2 + H$	1.66×10^{-10}
$CH + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H$	6.64×10^{-11}
$C_2H_4 (+M) \rightarrow C_2H_2 + H_2 (+M)$	$1.80 \times 10^{14} \exp(-43799/T)$
$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	1.49×10^{-10}
$C_2H_3 + O_2 \rightarrow C_2H_2 + HO_2$	$2.22 \times 10^{-18} T^{1.61} \exp(193/T)$
$C_2H_3 + OH \rightarrow C_2H_2 + H_2O$	3.32×10^{-11}
$C_2H_3 + C_2H \rightarrow C_2H_2 + C_2H_2$	4.98×10^{-11}
$C_2H_3 + CH \rightarrow CH_2 + C_2H_2$	8.30×10^{-11}
$C_2H_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_2 + CH_4$	3.32×10^{-11}
$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	$5.60 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-7048/T)$
$C_2H_2 + OH \rightarrow CH_2CO + H$	$3.62 \times 10^{-28} T^{4.50} \exp(503/T)$
$C_2H_2 + OH \rightarrow CH_2CO + H$	3.32×10^{-13}
$C_2H_2 + OH \rightarrow CH_3 + CO$	$8.02 \times 10^{-28} T^{4.00} \exp(1007/T)$
$C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	$1.02 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-957/T)$
$C_2H_2 + O \rightarrow HCCO + H$	$2.38 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-957/T)$
$O + C_2H_2 \rightarrow OH + C_2H$	$7.64 \times 10^{-5} T^{-1.41} \exp(14574/T)$
$C_2H_2 + CH_3 \rightarrow C_2H + CH_4$	$3.01 \times 10^{-13} \exp(-8704/T)$
$C_2H_2 + O_2 \rightarrow HCCO + OH$	$6.64 \times 10^{-17} T^{1.50} \exp(-15153/T)$
$H + C_2H (+M) \rightarrow C_2H_2 (+M)$	$1.66 \times 10^{-7} T^{-1.00}$
$H + C_2H_2 (+M) \rightarrow C_2H_3 (+M)$	$9.30 \times 10^{-12} \exp(-1208/T)$
$C_2H + H_2 \rightarrow C_2H_2 + H$	$6.79 \times 10^{-19} T^{2.39} \exp(-435/T)$
$HCCO + CH \rightarrow C_2H_2 + CO$	8.30×10^{-11}
$HCCO + HCCO \rightarrow C_2H_2 + CO + CO$	1.66×10^{-10}
$C_3H_2 + O \rightarrow C_2H_2 + CO$	1.66×10^{-10}

Таблица 3. Окончание

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$C_3H_2 + OH \rightarrow C_2H_2 + HCO$	8.30×10^{-11}
$C_2H + OH \rightarrow C_2 + H_2O$	$\min(6.64 \times 10^{-17} T^2 \exp(-4027/T), 5 \times 10^{-11})$
$C + OH \rightarrow CO + H$	8.30×10^{-11}
$C + O_2 \rightarrow CO + O$	$1.99 \times 10^{-10} \exp(-2014/T)$
$C + CH_2 \rightarrow C_2H + H$	8.30×10^{-11}
$C_2 + H_2 \rightarrow C_2H + H$	$1.10 \times 10^{-10} \exp(-4002/T)$
$C_2 + O \rightarrow C + CO$	5.98×10^{-10}
$C_2 + O_2 \rightarrow CO + CO$	$1.49 \times 10^{-11} \exp(-493/T)$
$C_2 + OH \rightarrow C_2O + H$	8.30×10^{-11}
$H_2O + C \rightarrow CH + OH$	$1.30 \times 10^{-12} T^{0.67} \exp(-19785/T)$
$CH + CH \rightarrow C_2 + H_2$	8.30×10^{-12}
$CH_2 + M \rightarrow C + H_2 + M$	$2.66 \times 10^{-10} \exp(-32220/T)$
$CH + O \rightarrow C + OH$	$2.52 \times 10^{-11} \exp(-2381/T)$
$CH + H \rightarrow C + H_2$	$1.31 \times 10^{-10} \exp(-81/T)$
$C + CH_3 \rightarrow C_2H_2 + H$	8.30×10^{-11}
$C + C + M \rightarrow C_2 + M$	$8.27 \times 10^{-34} \exp(503/T)$
$C + CH \rightarrow C_2 + H$	8.30×10^{-11}

На рис. 6 представлена динамика концентраций атомарного и молекулярного углерода в разряде. Видно, что максимальные значения концентраций достигают к моменту времени 1–2 мс и составляют 1.95×10^{17} м⁻³ атомарного углерода и 8.61×10^{17} м⁻³ молекулярного углерода. Далее наблюдается спад концентраций до значений 3.75×10^{12} и 5.33×10^{13} м⁻³ соответственно. Во всем временном промежутке наблюдается доминирование молекулярного углерода над атомарным, что свидетельствует о более вероятном зародышеобразовании кристаллических наноалмазов по сравнению с сажей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе сформулирована глобальная модель тлеющего микроразряда атмосферного давления в аргоне с малыми примесями этанола. В сформулированной модели проведен

подробный численный кинетический анализ конверсии примеси этанола по условиям экспериментов, проведенных в работе [16]. Набор учитываемых плазмохимических элементарных процессов включает в себя более 50 реакций с участием электронов и более 255 реакций с участием тяжелых частиц.

Результаты моделирования показали, что доминирующими частицами в результате конверсии этанола являются CO, H₂ и H, CH₄, C₃H₃, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₅. Кроме того, показано формирование молекулярных частиц углерода, и значительные значения концентраций радикалов CH₃ и CH₂, которые являются прекурсорами наноалмазов.

Сформулированная модель и проведенные численные эксперименты являются важнейшим этапом в прогнозировании плазмохимических реакций, протекающих в тлеющем разряде в смеси газов Ar + C₂H₅OH в условиях синтеза на-

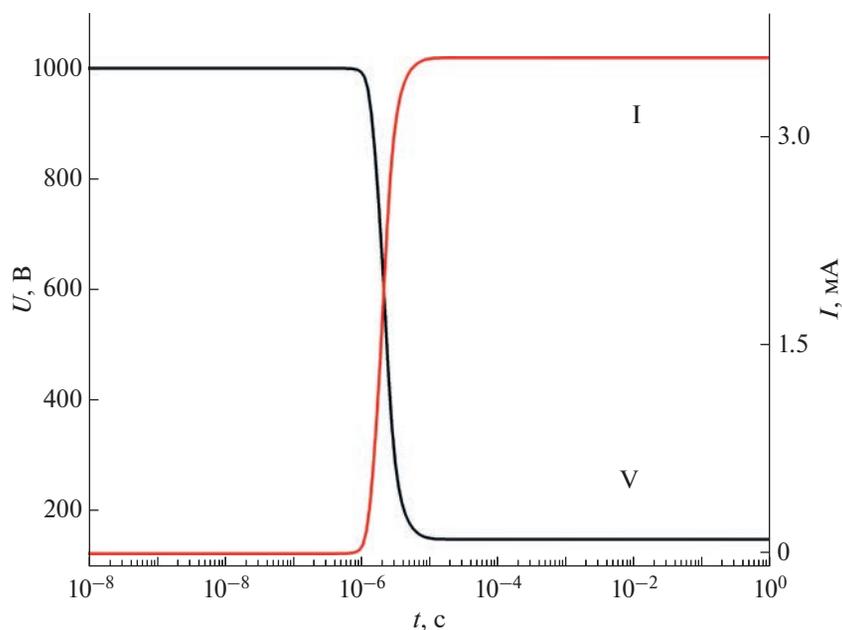


Рис. 1. Временные зависимости тока и напряжения на разряде в смеси газов аргон—этанол.

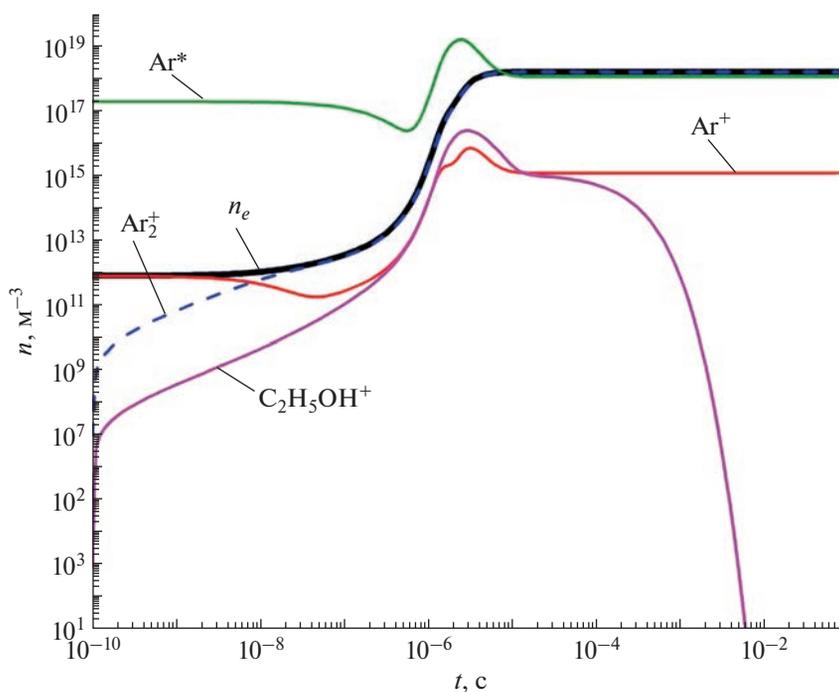


Рис. 2. Динамика концентраций заряженных и возбужденных частиц в тлеющем разряде в смеси газов аргон—этанол.

ноалмазов, формирования основных характеристик плазмы в тлеющем разряде в смеси газов и прогнозировании зарождения и роста наноструктур.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Кабинета Министров Республики Татарстан в рамках научного проекта № 22-22-20099.

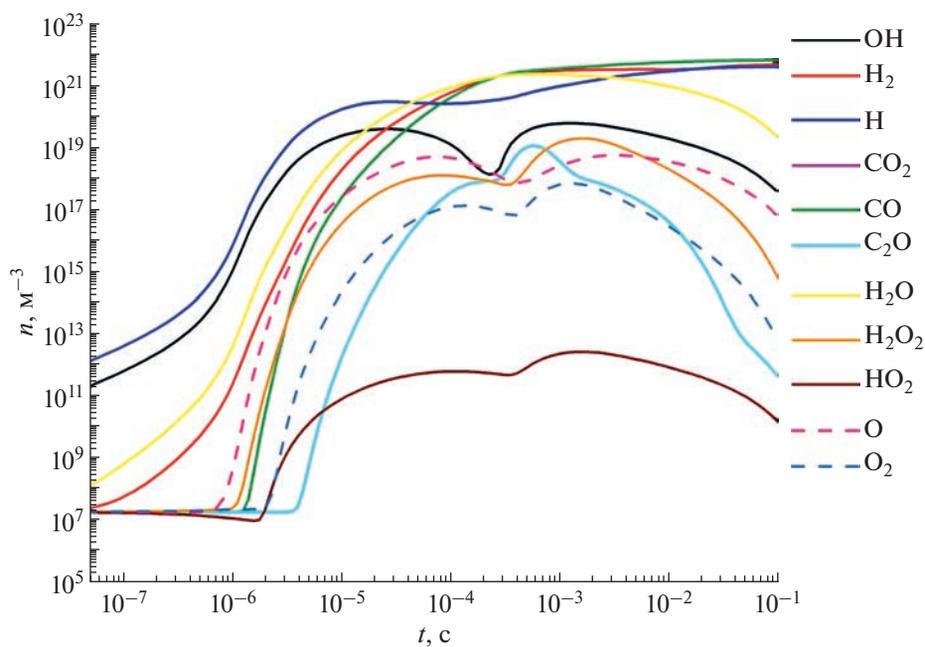


Рис. 3. Динамика концентраций неорганических соединений в тлеющем разряде в смеси газов аргон—этанол.

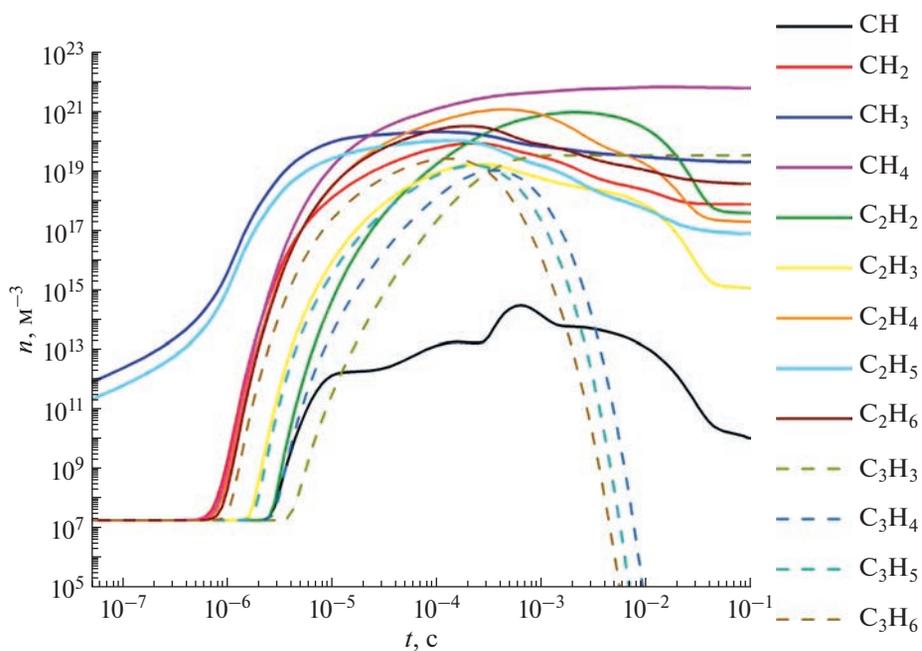


Рис. 4. Динамика концентраций углеводородов и радикалов в тлеющем разряде в смеси газов аргон—этанол.

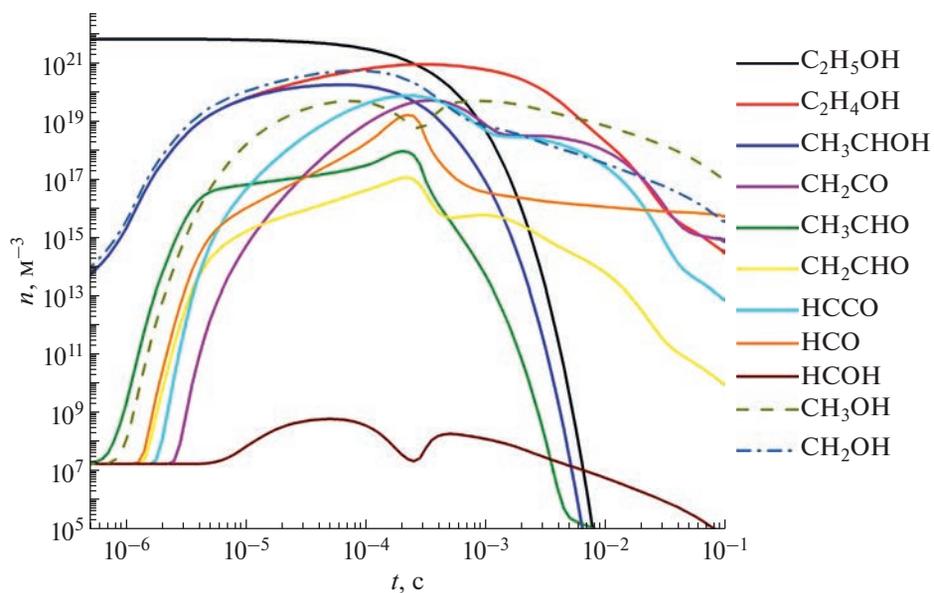


Рис. 5. Динамика концентраций этанола и его производных в тлеющем разряде в смеси газов аргон–этанол.

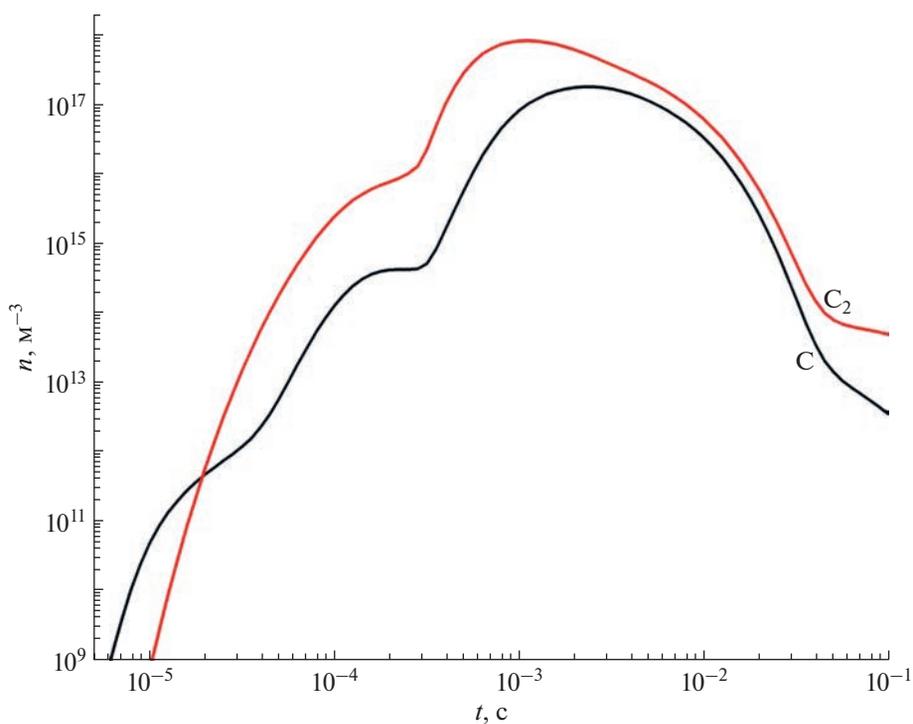


Рис. 6. Динамика концентраций атомарного и молекулярного углерода в тлеющем разряде в смеси аргон–этанол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ariyaratna I.R., Rajakaruna R.M.P.I., Karunaratne D. Nedra* // *Food Control*. 2017. V. 77. P. 251–259.
2. *Dastjerd R., Montazer M.* // *Colloids Surf. B*. 2010. V. 79. P. 5–18.
3. *Chu H., Wei L., Cui R., Wang J., Li Y.* // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. P. 1117–1134.
4. *Lohse S.E. and Murphy C.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. P. 15607–15620.
5. *Kim T. and Hyeon T.* // *Nanotechnology*. 2014. V. 25. P. 012001–012015.
6. *Porto C.Lo., Palumbo F., Palazzo G., and Favia P.* // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 1746–1749.
7. *Heyse P., Hoeck A.V., Roeyffers M.B.J., et al.* // *Plasma Process. Polym.* 2011. V. 8. P. 965–974 (2011).
8. *Koga K., Dong X., Iwashita S., Czarnetzki U., Shiratani M.* // *J. Phys Conf. Ser.* 2014. V. 518. P. 012020–012026.
9. *Kortshagen U., Sankaran R.M., Pereira R., Girshick S., Wu J., and Aydil E.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 11061–11127.
10. *Vekselman V., Raitzes Y., Shneider M.N.* Growth of nanoparticles in dynamic plasma *PHYSICAL REVIEW E*. 2019. V. 99. № 063205. P. 1–5.
11. *Timerkaev B.A., Kaleeva A.A., Timerkaeva D.B., Saifutdinov A.I.* // *High Energy Chemistry*. 2019. V. 53. № 5. P. 390–395.
12. *Timerkaev B.A., Shakirov B.R., Kaleeva A.A., Saifutdinov A.I.* // *High Energy Chemistry*. 2021. V. 55. № 5. P. 402–406
13. *Lebedev Y.A., Averin K.A., Borisov R.S. et al.* // *High Energy Chem.* 2018. V. 52. № 324. P. 324–329.
14. *Averin K.A., Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V.* // *High Energy Chem.* 2019. V. 53. № 4. P. 331–335.
15. *Saifutdinova A.A., Sofronitskiy A.O., Timerkaev B.A., Saifutdinov A.I.* // *Russian Physics Journal*. 2020. V. 62. № 11. P. 2132–2136.
16. *Kumar A., Lin P.A., Xue A., Hao B., Yap Y.Kh., Sankaran R.* // *Nature Communications*. 2013. V. 4. № 2618. P. 1–8.
17. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., and Jorio A.* // *Phys. Rep.* 409, 47–49 (2005).
18. *Peña-Álvarez M., Corro E., Langua F., Baonza V.G., Taravillo M.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 49543–49550.
19. *Ferrari A.C. and Robertson J.* // *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2004. V. 362. P. 2477–2512.
20. *Saito Y., Okuda M., and Koyama T.* // *Surf. Rev. Lett.* 1996. V. 3. P. 863–867.
21. *Williams K., Tachibana M., Allen J., et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 310. P. 31–37.
22. *Farhat S., Chapelle M. L., Loiseau A., et al.* // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. P. 6752–6759.
23. *Grebenyukov V.V., Obratsova E.D., Pozharov A.S., Arutyunyan N.R., Romeikov A.A., Kozyrev I.A.* // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* 2008. V. 16. P. 330–334.
24. *Das R., Shahnavaz Z., Md Eaqub Ali, Moinul Islam M., Bee Abd Hamid S.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V. 11. P. 510–533.
25. *Паўсер Ю.П.* Физика газового разряда, 3-е изд., перераб. и доп., Долгопрудный: Интеллект, 2009. 734 с.
26. *Thorsteinsson E.G., Gudmundsson J.T.* // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2010. V. 43 № 115201. P. 1–12.
27. *Tsyganov D., Bundaleska N., Tatarova E., Dias A., Henriques J., Rego A., Ferraria A., Abrashev M.V., Dias F.M., Luhrs C.C., Phillips J.* // *Plasma Sources Science and Technology*. 2015. V. 25. № 015013. P. 1–22.
28. *Marinov N.M.* // *Int. J. Chem. Kinet.* 1999. V. 31. P. 183–220.
29. *Napalkov O.G., Saifutdinov A.I., Saifutdinova A.A. et al.* // *High Energy Chem.* 2021. V. 55. P. 525–530.
30. *Levko D.S., Tsybalyuk A.N., Shchedrin A.I.* // *Plasma Phys. Rep.* 2012. V. 38. P. 913–921.

ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ СТИРОЛ-МЕТАКРИЛАТНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2023 г. Н. В. Бузин^а, Г. М. Мухаметова^а, С. Н. Холуйская^а,
А. В. Киселев^а, В. Н. Калинин^б, А. А. Гриднев^{а, *}

^аФедеральный исследовательский центр институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

^бИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

*E-mail: 99gridnev@gmail.com

Поступила в редакцию 02.02.2022 г.

После доработки 03.09.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Исследованы различные стирол-метакрилатные композиты с минеральными наполнителями в качестве подложки при нанесении медных дорожек на поверхностях после лазерной абляции. Показано, что как недостаточный нагрев лазером подложки с нанесенным лаком, так и ее перегрев, негативно сказывается на проведении химического меднения. Применение сшитых стирол-метакрилатных полимеров позволяет достигать устойчивого меднения обработанной лазером поверхности подложки с нанесенным лаковым слоем. Показано, что при целесообразном подборе параметров абляции в качестве наполнителя лака можно использовать такие мелкодисперсные минералы как тальк, селадонит, аквамарин, шунгит, оксиды хрома и железа (охра) для проведения химического меднения обработанных лазером частей подложки.

Ключевые слова: лазерная абляция, химическое меднение, сшитый полимер, тальк, минеральные наполнители

DOI: 10.31857/S0023119323010023, **EDN:** DDSTZI

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается растущий интерес к применению лазеров для производства электронных компонентов и интегрированных монтажных плат с целью упрощения производства и снижения веса электронных приборов. Предложенный десять лет назад немецкой компанией LPKF [1] метод прямого лазерного структурирования (DLS) нашел широкое применение в электронике для создания антенн в мобильных устройствах и трехмерных проводящих структур на литых монтажных основаниях (3D-MID).

Под методом прямого лазерного структурирования понимается нанесение токопроводящих дорожек на диэлектрики при помощи лазера. Сущность его заключается в покрытии поверхности подложки, обычно литьевого полимера, композитным лаком с последующим нанесением лазером необходимого рисунка/структуры. Лазерный луч разлагает и испаряет органическую компоненту лака, обнажая неорганическую составляющую с активатором меднения. После этого изделие химически меднят в результате чего на поверхности диэлектрика образуются токопроводящие дорожки. Условия и состав меднящего раствора подбира-

ются таким образом, чтобы меднение протекало только в местах травления лазером [2].

Метод прямого лазерного структурирования содержит значительное ноу-хау. Достаточно сказать, что патентная заявка метода составлена из одних общих деклараций без единого примера. Несколько публикаций на тему прямого лазерного структурирования от компании LPKF [3] не содержат подробных деталей. С подборкой этих публикаций можно ознакомиться на сайте компании LPKF [4]. Не содержит технических деталей и другая патентная заявка [5].

Поскольку этот метод, по сведениям компании LPKF, используется для создания примерно половины всех трехмерных проводящих структур на литых монтажных основаниях, разными исследователями были предприняты определенные попытки исследовать метод прямого лазерного структурирования и его усовершенствовать. В основном, были предложены различные композиционные материалы в качестве подложки, такие как полиамиды, поликарбонаты, полистирол-малеиновый агидрид, полифениленсульфид, полипропилен и другие полимеры. Эти материалы были экструзионно наполнены такими неорганическими наполнителями, как титан, алюминий,

медный порошок, стеклянные волокна, соли меди [6–11].

Введение наполнителей в подложку предполагает использование лазера как для удаления органической компоненты из материала подложки при нагревании лазером, так и для одновременной модификации неорганической компоненты. Кроме того, одной из причин введения различных добавок в матрицу является исключение операции травления подложки солями палладия после обработки лазером. Металлизация обработанных лазером панелей в литературе описана недостаточно. Обычно при этом происходит либо использование коммерческих смесей, либо меднение проводится сторонней организацией [12, 6]. Только некоторые исследователи детально описывают процесс меднения [13, 14], причем применяются достаточно многокомпонентные химические системы.

В литературе приведены энергетические параметры для луча лазера, но не обсуждается химизм разложения полимерной матрицы, который, как показывают тестовые эксперименты, существенно влияет на свойства поверхности подвергшейся воздействию лазера. Лазерный луч вызывает очень быстрый разогрев пластика. Ударная тепловая обработка поверхности приводит к образованию продуктов разложения, состав и свойства которых зависят от состава исходного пластика. Температура пластика под действием лазерного луча может достигать, по-видимому, нескольких сотен градусов. При таких температурах часть продуктов разложения подложки может быть летучей, но часть может оставаться жидкой, особенно в областях непосредственно прилегающих к точке применения лазерного теплового удара. Таким образом, помимо частично испаренной полимерной матрицы при лазерной абляции возможно образование большого количества продуктов частичной карбонизации.

Многочисленные данные по термогравиметрическому анализу очень условно могут быть полезны в предсказании поведения материала подложки под ударным нагреванием лучом лазера из-за временной разницы этих двух аспектов разложения полимера подложки. Если в термогравиметрическом анализе скорость нагревания достигает, примерно, $10^{\circ}/\text{мин}$, то при абляции лазером скорость нагрева в точке применения лазера на подложке на несколько порядков выше. Таким образом, при использовании термогравиметрического анализа, в отличие от лазерной обработки, весьма возможно протекание вторичных реакций конденсации и образования частично карбонизированных нелетучих продуктов, устойчивых к дальнейшему разложению. При ударном термоллизе при лазерной абляции более вероятно испарение полимерной подложки после ее деструкции. При этом важ-

нейшими показателями должны быть, во-первых, легкость деструкции полимера до мелких фрагментов, и, во-вторых, полнота удаления таких фрагментов.

На это косвенно указывают результаты работы исследовательской группы Zhou [14], в которой исследовалось применение метода прямого лазерного структурирования, где в качестве подложки использовалась экструдированная смесь пластика акрилонитрил-бутадиен-стирола (АБС) с хромитом меди. В работе [14] представлены фотографии поверхности подложки после обработки лазером, на которых видно, что поверхность представляет собой сетчатую (сотовую) структуру с черными обугленными доменами, появившимися в результате проколов поверхности пульсирующим лазерным лучом. В центре этих доменов спорадически проявляются точки восстановленной меди. Большая часть доменов покрыта обуглившимися остатками подложки. Для сравнения были использованы подложки композитного материала изготовленными из АБС-пластика с наполнителем CuO . После обработки лазером на их поверхности также образуется сетчатая структура карбонизированного пластика, но без вкрапленных металлических меди. Эти образцы не покрываются медью при химическом меднении. Вероятно, что продукты лазерного разложения пластика покрывают остатки CuO или ее возможной восстановленной формы, препятствуя тем самым дальнейшему осаждению меди на этих участках.

Подобные результаты получены и с композитом пластика АБС с гидрофосфатом меди(I) [10] и оксалатом меди [14]. Можно заметить, что медь во всех этих соединениях должна под действием лазерного облучения восстанавливаться до металлической меди, особенно в оксалате (температура разложения 304°C) [15]. Однако образование меди не наблюдается вне полимерной матрицы при действии лазера на оксалат меди. Это указывает на то, что либо температура подложки под воздействием лазерного луча не поднимается существенно выше 350°C , либо повышение температуры было слишком кратковременным.

Цель работы – исследование характеристик стирол-метакрилатных полимеров в качестве связующего для неорганического наполнителя при нанесении токопроводящих дорожек на подложки под действием лазера. В отличие от используемого некоторыми авторами подхода получения подложки посредством экструзионного наполнения, в данной работе для создания поверхности абляции был использован композитный лак. Стирол-метакрилатный лак, содержащий неорганический наполнитель, наносился на поверхность полимерных пластин (АБС-пластик). Такой подход, на наш взгляд, имеет определенные преимущества по сравнению с экструзионным

наполнением. Во-первых, он позволяет использовать любую литую монтажную плату, что удешевляет производство. Во-вторых, использование лака позволяет легко менять поверхностные свойства подложки посредством изменения состава лака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лазерную абляцию проводили с помощью итербиевого лазера GARD MINI 20 (Garden Technology Co.) с длиной волны 1064 нм и максимальной мощностью излучения 15 Вт. Тип излучателя – CNI, управляющая линза – CINO-GALVO. Управляющая программа – EzCAD. Абляцию проводили при скорости луча 500–2000 мм/с, расстояние между дорожками 5–20 мкм, мощность луча 1.5–10 Вт. Удельное электрическое сопротивление ρ измеряли с помощью миллиметра СТ-2258С (Suzhou Jingge Electronic Co., Ltd) с помощью четырехточечного зонда с расстоянием между контактами 2 мм.

Диспергирование проводили с помощью диспергатора Стеглер DG-360 (Stegler Co.) с диаметром ротора 10 мм при 20000 об./мин. Лак наносили на пластины АБС-пластика методом распыления аэрографом JAS-1146 (Jas Co.) при давлении 1 атм (толщина слоя лака 20–30 мкм) или поливом (толщина слоя лака 100–130 мкм). Фигуры абляции (прямоугольник) имели размеры шириной 8–15 мм и длиной 8–50 мм.

В качестве наполнителя использовали тальк марок МТ-ЭГС (ГОСТ 19284-79), Т-20 (ТУ 5727-001-49439345-02), ТМО (ГОСТ 2135-75). Тальк взбалтывали в этилацетате и пропускали через стеклянный фильтр с маркировкой ПОР160 под вакуумом. Фильтрат сушили на воздухе до постоянного веса. Пигменты шунгит, селадонит, оксид хрома(III), охра красная приобретали в ООО “Натуральные пигменты”. Все реактивы, используемые для синтеза полимера (Aldrich, США), применяли без дополнительной очистки.

В качестве связующих были использованы следующие системы несшитых сополимеров: метилметакрилат : бутилметакрилат = 2 : 1; фенилэтилметакрилат : бутилметакрилат = 18 : 14; бутилметакрилат : стирол = 14 : 18; метилметакрилат : альфа-метилстирол = 1 : 1; стирол : бутилметакрилат : гидроксиэтилметакрилат = 20 : 14 : 13; фенилэтилметакрилат : бутилметакрилат : гидроксиэтилметакрилат = 19 : 11 : 7; стирол : бутилметакрилат : акриловая кислота : гидроксиэтилметакрилат = 20 : 7 : 3 : 13. Состав дан по объемному соотношению мономеров перед полимеризацией. Кроме того, в качестве связующего была использована система полиизоцианатнеопентилгликоль : изофорондиизоцианат = 1 : 1.

Полимер для приготовления лака синтезировали по следующей методике. В 100 мл колбу помещали 0.8 г АИБН (азо-бис(изобутиронитрил), ДИНИЗ) и 50 мл толуола. После растворения АИБН при комнатной температуре последовательно добавляли 2 мл метилметакрилата и 1 мл бутилметакрилата, продували раствор азотом и грели 4 ч при 75°C, затем 4 ч при 80°C, 3 ч при 85°C, 1.5 ч при 90°C и 1 ч при 100°C. Вязкий раствор выливали в стакан с 300 мл гексана и перемешивали шпателем 0.5 ч. Полимер отделяли и сушили в чашках Петри при 100–120°C до постоянного веса.

Сшитый полимер получали следующим образом. Навеску полимера массой 1.3 г растворяли в 20 мл смеси этилацетат–бутилацетат (в соотношении 2 : 1). После растворения полимера к раствору добавляли 0.18 г талька и гомогенизировали 6 мин при 20000 об./мин. К получившейся суспензии добавляли 0.3 мл олигомера гексаметилендиизоцианата (биурет) и 0.6 мл раствора дибутилоловодилаурата в этилацетате (0.0025 мл/мл). Затем перемешивали 5 мин на магнитной мешалке и наносили поливом или распыляли на пластину из АБС-пластика и сушили в течение суток при комнатной температуре.

Химическое меднение образцов согласно [15] осуществляли после предварительной сенсибилизации. Для сенсибилизации предварительно подвергнутые абляции пластины погружали на 2 мин в аммиачный раствор серебра, затем образцы промывали дистиллированной водой и обсушивали фильтровальной бумагой. Аммиачный раствор для активации готовили следующим образом. К 1 г нитрата серебра в 70 мл дистиллированной воды добавляли по каплям водный аммиак до растворения образовавшегося осадка, затем доводили объем дистиллированной водой до 100 мл.

Для меднения готовили раствор следующего состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 30 г/л; NaOH – 50 г/л; Na_2CO_3 – 20 г/л; $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Na}_2$ – 85 г/л; KSCN – 0.003 г/л; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 10 г/л; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – 0.5 г/л; CH_2O – 20 мл/л. Реакцию химического меднения проводили на воздухе при повышенной температуре (30–40°C) в течение 40 мин при постоянном перемешивании. После окончания меднения пластину подложки протирают под струей воды губкой или ватным тампоном для удаления рыхлого слоя меди, образующейся на необработанной лазером поверхности. Удаление меди на обработанной лазером поверхности указанным способом невозможно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении лазерной обработки очень важно правильно подобрать фокусное расстояние линзы. Фокусировку лазера проводили по результатам абляции и химического меднения обработан-

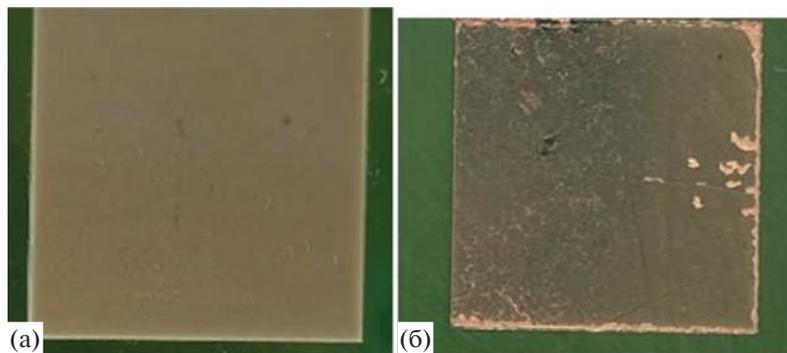


Рис. 1. Результаты меднения обработанной лазером пластины: (а) до меднения; (б) после меднения. Связующее фенолэтилметакрилат : бутилметакрилат = 18 : 14. Наполнитель – оксид хрома(III). Толщина слоя лака l – 30 мкм, мощность лазера I – 12 Вт, расстояние между дорожками d – 0.02 мм, скорость луча v – 2 м/с.

ной подложки. При низком расположении фокуса управляющей линзы происходит расплавление и термодеструкция подложки под нанесенным лаковым слоем. Лаковый слой в этом случае вспучивается. При проведении меднения на этих участках не происходит осаждения меди. При слишком высоком расположении фокуса обработка лазерным лучом приводит к потемнению верхнего слоя, на котором медь также не осаждается. При оптимальном положении фокуса управляющей линзы на поверхности лака, содержащего тальк, после обработки лазером образуется слой светло-серого, практически белого цвета, слегка шероховатый на ощупь.

Попытки применить схему прямого лазерного структурирования с использованием синтезированных полимеров в качестве связующих дает неудовлетворительную воспроизводимость результатов. Причем плохая воспроизводимость наблюдалась в случае лаков с разными минеральными наполнителями и разными связующими. Часто наблюдалось частичное омеднение обработанных лазером фигур (рис. 1б – омеднение произошло только по краям квадрата).

Оказалось, что результаты обработки лазером поверхности подложки сильно зависят не только от мощности лазера, скорости луча лазера, но и от траектории лазера и расстояния между дорожками,

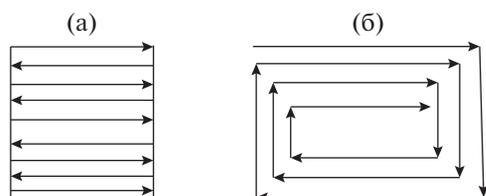


Рис. 2. Траектории лазерного луча при обработке площадных элементов: (а) последовательно-параллельные линии; (б) “по улитке” от периферии к центру.

выжигаемыми лазерным лучом. Термодеструкция полимерного связующего под действием лазера определяется скоростью нагрева и диссипацией энергии в не нагретой области поверхностного слоя. Если при гравировке линий последние два параметра не имеют значения, то при обработке лазерным лучом по площади они оказываются решающими. На рис. 2а и рис. 2б показаны два вида штриховки лазером площадных деталей. Одна из них “последовательно параллельные линии” (рис. 2а) и вторая “по улитке” (рис. 2б).

В случае со штриховкой последовательно-параллельными линиями (на рис. 2а) в обрабатываемой площади наблюдается равновесие между нагреванием и диссипацией энергии равномерно по всей фигуре, за исключением очень небольших по площади краевых областей. В случае штриховки “по улитке” диссипация энергии по краям фигуры будет максимальной, но будет уменьшаться по мере продвижения луча к центру, поскольку при равномерном движении луча в центральной части параллельные лучи будут чаще проходить рядом друг с другом, по сравнению с периферией. В результате области прямоугольника прогреваются тем сильнее, чем ближе они к центральной части.

Для образца на рис. 3а скорость лазерного луча в два раза больше по сравнению со скоростью луча для образца на рис. 3б. То есть, плотность теплового потока на подложку для образца на рис. 3а в 2 раза меньше, чем для образца, представленного на рис. 3б. По-видимому, именно это приводит к тому, что на образце, представленном на рис. 3б, наблюдается частичное омеднение центральной части прямоугольника. Если же в условиях теплового потока для образца (рис. 3б) изменить штриховку с “по улитке” на параллельно последовательную, т.е. уменьшить диссипацию энергии, передаваемую лазером на обрабатываемую поверхность и, соответственно, приблизить условия абляции к условиям центральной части, то это приводит к полной активации поверхности.

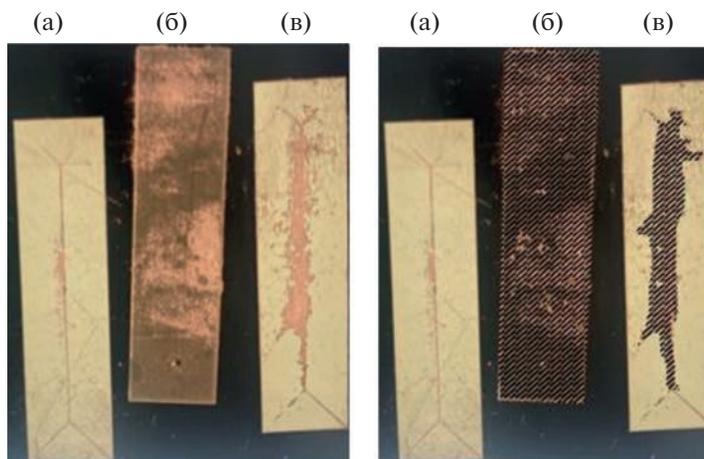


Рис. 3. Влияние параметров обработки лазером площадной фигуры на меднение. Слева – фотография омедненной после обработки лазером пластины АБС-пластика; (а) и (в) – обработка лазером “по улитке”; (б) – последовательно-параллельная обработка. Справа – косой штриховкой выделена область меднения. Связующее – сополимер фенилэтилметакрилат : бутилметакрилат = 18 : 14. Наполнитель – тальк МТ-ЭГС. Мощность лазера $I = 4.5$ Вт, расстояние между линиями луча лазера $d = 5$ мкм, скорость луча v для (а) – 2 м/с, (б) и (в) – 1 м/с.

На рис. 3 представлен случай, когда мощности лазера недостаточно для полного обнажения минерального наполнителя подложки, обработанной “по улитке”, но вполне достаточно при обработке лазерным лучом последовательно-параллельными линиями. Если слегка увеличить интенсивность нагрева пластины АБС-пластика лазером, то наблюдается ситуация, когда обработка “по улитке” приводит к лучшим результатам при меднении, чем обработка последовательно параллельными линиями (рис. 4б по сравнению с рис. 4д). По-видимому, это происходит из-за того, что при перегреве пластины АБС-пластика выделяются продукты пиролиза, которые закрывают поверхность наполнителя, препятствуя осаждению активатора. При последовательно-параллельном ходе луча лазера (рис. 4г, 4д) показан описанный случай.

При этом после обработки “по улитке” (рис. 4а) меднится почти вся периферийная часть квадрата (рис. 4б). В центральной части квадрата нагрев избыточен – происходит образование черного налета. Хорошо видно, что темная окраска сгущается по мере движения луча лазера к центру. Таким образом, на рис. 4а наличествуют сразу три области возможного результата абляции – недогрев (правая часть рис. 4а), достаточный нагрев (левая часть рис. 4а) и перегрев (центральная часть рис. 4а). Применение последовательно-параллельной штриховки приводит к равномерному перегреву по всему квадрату (рис. 4г), на что указывает серый цвет обработанной лазером поверхности на рис. 4г, по сравнению с практически белой поверхностью образца на рис. 4а.

Применение всех указанных в экспериментальной части связующих на примере композитов с тальком показало плохую воспроизводимость

результатов лазерной абляции по вышеуказанным причинам. При использовании всех систем несшитых полимерных связующих лака наблюдаются эффекты аналогичные показанным на рис. 3 и 4. При этом примерно в половине случаев после лазерной абляции меднения не происходит, т.е. можно констатировать плохую предсказуемость получения токопроводящих дорожек. На соотношение подаваемой лазером энергией и ее диссипацией подложкой, по-видимому, влияют не только траектория луча лазера, но и другие параметры: материал лака и наполнителя, а также характер распределения наполнителя в лаке, причем последнее зависит от способа нанесения лака и скорости седиментации. В случае, когда “перегрев” лазером можно сразу распознать по появлению темного цвета на обработанных лазером местах, то в случае с “недогревом” сделать это до проведения меднения сложнее.

Преодолеть эффект “перегрева” удалось применением сшитого связующего. Для этого стирол-метакрилатный сополимер, содержащий гидроксильные группы, сшивали с помощью олигомера гексаметилендиизоцианата (олигомер биуретного типа). Помимо стирол-метакрилатного сополимера, аналогичные положительные результаты показали метакрилатный сополимер фенилэтилметакрилат : бутилметакрилат : гидроксизтилметакрилат = 19 : 11 : 7. Уменьшение содержания изоцианатного отвердителя приводит к уменьшению твердости покрытия.

Полученный сшитый лак оказался значительно менее подверженным вариациям энергетического параметра лазерного луча и способам нанесения рисунка. Устойчивое медное покрытие на обработанных пластинах наблюдалось при значениях

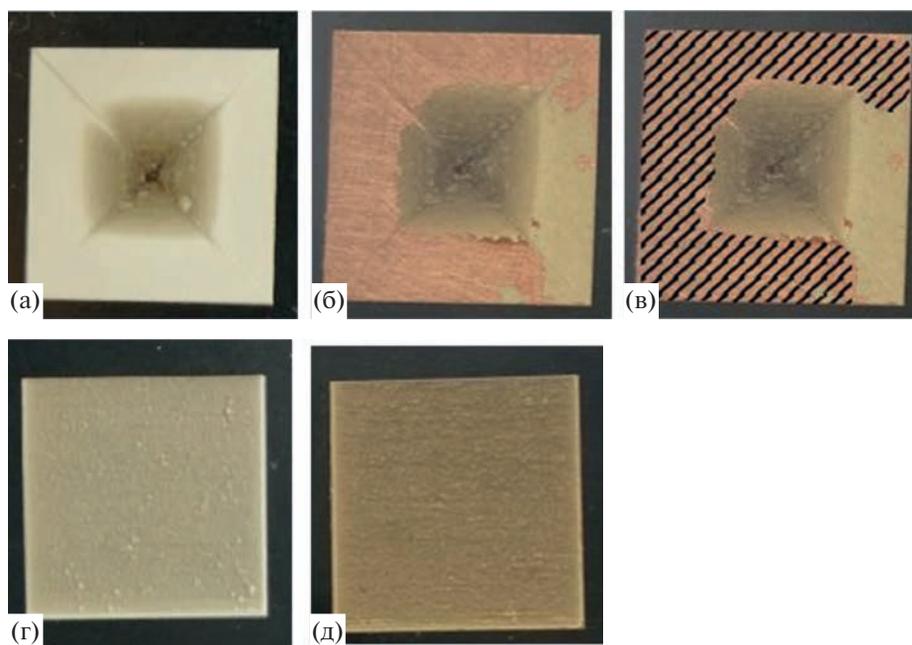


Рис. 4. Влияние способа штриховки площадной фигуры лазером на качество химического меднения: (а)–(в) обработка лазером “по улитке”; (а) до меднения; (б), (в) после меднения. Косой штриховкой на (в) выделена зона покрытая слоем меди. (г), (д) – обработка последовательно-параллельными линиями: (г) до меднения; (д) после меднения. Полимер – метилметакрилат : бутилметакрилат = 2 : 1. Наполнитель – тальк Т-20. Мощность лазера $I = 4.5$ Вт, расстояние между линиями $d = 10$ мкм, скорость луча $v = 2$ м/с.

параметров мощности от 3 до 8 Вт, скорости луча 2 м/с, при расстоянии между дорожками 10 мкм. Медное покрытие на обработанной лазером поверхности шитого лака имело удельное сопротивление около 6 мОм см^{-1} . Трехкратное последовательное меднение приводило к снижению удельного сопротивления полученного медного слоя до $1.4\text{--}1.6 \text{ мОм см}^{-1}$.

Поскольку указанный выше сшитый лак содержит в своем составе все компоненты несшитого лака (сополимеры стирола и метакрилатов, полиуретан), то можно заключить, что повышенная пригодность шитого лака для лазерной абляции вызвана его неспособностью мигрировать на поверхность минерального наполнителя при нагревании лазерным лучом. Поверхность талька под действием лазерного луча, таким образом, после лазерной абляции остается непокрытой ни органическим полимером, ни продуктами его термодеструкции. В результате этого в местах, подвергнувшихся воздействию лазера, образуется поверхность, имеющая свойства отличные от свойств исходного лака и легко сорбирующая серебро, что, в свою очередь, приводит к прочному сцеплению минерального наполнителя с осаждаемой медью.

В качестве минерального наполнителя, кроме талька, успешно использовался селадонит, аквамарин, охра (оксиды железа), оксид хрома(III), шунгит. При использовании аквамарина осаждения меди на обработанную лазером поверхность

не происходило. По-видимому, за исключением аквамарина, все перечисленные пигменты способны адсорбировать серебро, которое активирует поверхность для последующего химического меднения. Кроме того, эти эксперименты показывают, что нет необходимости применять минеральный наполнитель, поглощающий свет в области рабочей частоты лазера, как об этом неоднократно сообщали другие авторы до этого.

Размеры частиц минерального наполнителя сказываются на гладкости медного слоя. Для того чтобы добиться образования гладкого медного слоя необходимо уменьшить размеры частиц наполнителя. Для этого тальк взбалтывался в этилацетате и пропускался через стеклянный фильтр под вакуумом. Другим методом получения мелкодисперсного наполнителя является обработка суспензии механическим диспергатором. Ультразвуковой диспергатор оказался менее эффективным. Образовавшаяся суспензия довольно быстро осаждалась, в результате чего распыление приводило к неравномерному распределению минерального наполнителя на подложке. На скорость осаждения талька сильно влияет химический состав полимерного связующего. Полимер, содержащий кислотные группы, приводит к заметно большей стабильности суспензии, особенно в тяжелых растворителях типа тетрахлорэтана или тетрахлорэтилена.

Проведенная оптимизация состава раствора для химического меднения показала, что часто применяемые компоненты можно исключить из состава раствора. Наличие в растворе для меднения хлорида никеля, также часто рекомендуемого в литературе, не приводит к увеличению проводимости слоя меди (5.58 и 5.51 мОм см⁻¹ в присутствии и без добавления хлорида никеля соответственно). Добавление в раствор гексацианоферрата калия и роданида калия также не привело к получению медного покрытия с высоким значением электропроводимости. Таким образом, значительно упрощается состав раствора для химического меднения по сравнению с составами, описанными в литературных методиках.

После меднения типичные значения удельного сопротивления составили 5.5 – 6.5 мОм см⁻¹. Медный слой представляет собой покрытие красного или коричневого цвета, покрытый микробугорками (матовость) и легко разглаживается шпателем до появления характерного зеркального медного блеска. Удельное электрическое сопротивление при этом не изменяется, что указывает на то, что цвет и матовость не влияют на целевой параметр – удельную проводимость токопроводящего слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При нанесении токопроводящих дорожек на диэлектрик принципиально важны не только энергетические параметры лазера (мощность лазера, фокусировка, скорость перемещения луча), но и геометрические параметры обрабатываемой фигуры и ход луча лазера. Для получения готовых изделий, таким образом, нужно применять параметры лазерной абляции в зависимости от геометрии фигуры – узкие дорожки требуют большего подвода тепла лазером, чем площадные фигуры. После проведения лазерной абляции поверхность минерального наполнителя не должна иметь видимых темных пятен карбонизированных фрагментов связующего или подложки.

При проведении химического меднения важна доступность минерального наполнителя для адсорбции активаторов меднения. Как неполное удаление полимерного связующего, закрывающего центры активации (недогрев), так и покрытие центров активации продуктами пиролиза (перегрев), препятствуют осаждению меди на обработанную лазером поверхность.

В качестве связующего для метода прямого лазерного структурирования рекомендовано использовать стирол–метакрилатные сополимеры. Применение шшитых сополимеров метакрилатов резко уменьшает влияние перегрева поверхностного слоя подложки. Показано, что метод химического меднения можно упростить по сравнению с методом, описанным в литературе.

Показано, что целый ряд минеральных наполнителей, не имеющих высокое поглощение в области рабочей частоты лазера, можно использовать в качестве наполнителя для формирования токопроводящих дорожек с помощью лазера.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Госзадания 0082-2019-0003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adelaar H.* A method for plating a copper interconnection circuit on the surface of a plastic device. Pat. 2267184 EP. 2010.
2. *Heininger N.* // J. Microwave. 2012. V. 6. № 1. P. 46.
3. *Huske M., Kickeilhaim J., Muller J., Eber G.* // Mater. Sci. 2002. V. 38. № 8. P. 51.
4. URL: https://www.lpkfusa.com/products/mid/articles_and_technical_papers/ сайт фирмы “LKPF”, 2021 (дата обращения: 23.08.2021).
5. *Goosey M.* Laser-activated dielectric material and method for using the same in an electroless deposition process. Pat. 0212632 GB. 2003.
6. *Balzereit S., Proes F., Altstadt V., Emmelmann C.* // Mater. Sci. 2018. V. 23. P. 347. doi: 10-1016/j-addma.2018.08.016
7. *Schrauwen B.A.G.* Polycarbonate Composition for laser direct structuring. Pat. 3898808A1 EP. 2020.
8. *Yu Z., Wang J.H., Li Y., Li Y.* // Polym. Eng. Sci. 2020. V. 60. № 4. P. 860. <https://doi.org/10.1002/pen.25345>
9. *Kim K., Lee J., Ryua S. Kim J.* // RSC Advances. 2018. V. 8. № 18. P. 9933. <https://doi.org/10.1039/c8ra00967h>
10. *Jiratti T., Mavinkere R.S., Suchart S., Catalin I.P.* // Polymers. 2020. V. 12. № 6. P. 1408. <https://doi.org/10.3390/polym12061408>
11. *Xu H., Zhang J., Feng J., Zhou T.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. № 24. P. 8821. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01668>
12. *Rytlewski P., Jagodzinski B., Karasiewicz I.N., Augustyn P., Kaczor D., Malinowski R., Szablinski K., Mazurkiewicz M., Moraczewski K.* // Materials. 2020. V. 13. № 10. P. 2224. <https://doi.org/10.3390/ma13102224>
13. *Zhang J., Zhou T., Wen L., Zhang A.* // ACS App. Mater. Inter. 2016. V. 8. № 49. P. 33999. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11305>
14. *Zhang J., Zhou T., Wen Y.* // ACS App. Mater. Inter. 2017. V. 9. № 10. P. 8996. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15828>
15. *Пивоваров Д.А., Голубчикова Ю.Ю., Ильин А.П.* // Изв. Томск. политех. университета // 2012. Т. 321. № 3. С. 11.

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗАЦИИ И СПИНОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ДЕЛОКАЛИЗАЦИЮ ЭЛЕКТРОНОВ В МОЛЕКУЛАХ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. С. Ю. Кетков^а *, Е. А. Рычагова^а

^аИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук,
Нижний Новгород, 603950 Россия

*E-mail: sketkov@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 08.07.2022 г.

После доработки 02.09.2022 г.

Принята к публикации 04.09.2022 г.

В рамках модели электронной плотности делокализованных связей проведено квантово-химическое исследование строения симметричных сэндвичевых комплексов $3d$ металлов с бензолными и циклопентадиенильными лигандами. Рассмотрены нейтральные и ионизированные молекулы в различных спиновых состояниях. Показано, что последовательное заполнение d -электронной оболочки при варьировании атома металла в ряду однотипных комплексов, как правило, ведет к уменьшению степени делокализации электронной плотности. Отрыв электрона от нейтральных молекул также снижает число делокализованных электронов в сэндвичевой системе, однако вклад атома металла в делокализацию в большинстве случаев при этом возрастает. Синглет-триплетные переходы в металлоценах и бис-бензолных комплексах понижают электронную плотность делокализованных связей, но в меньшей степени чем в свободных лигандах $C_5H_5^-$ и C_6H_6 .

Ключевые слова: сэндвичевые комплексы, ароматичность, квантово-химические расчеты, электронная плотность

DOI: 10.31857/S0023119323010072, EDN: DDWGZK

ВВЕДЕНИЕ

В 2022 г. отмечается 70-летний юбилей установления сэндвичевой структуры ферроцена [1, 2], которое открыло новую эпоху в области металлоорганической химии [3, 4]. В настоящее время металлоцены и родственные им бис-ареновые комплексы переходных металлов составляют один из важнейших классов металлоорганических соединений. Заметно возросший в последние годы интерес к сэндвичевым системам связан с их уникальными физико-химическими свойствами, открывающими широкие перспективы для использования в таких актуальных наукоемких областях, как катализ [5], наноэлектроника [6], биомедицина [7] и молекулярные машины [8]. Один из наиболее интересных аспектов строения и реакционной способности сэндвичевых соединений связан с представлениями об их ароматичности. Само название “ферроцен” было предложено группой Р. Вудворта на основе аналогии с аценами, чтобы подчеркнуть ароматические свойства сэндвичевого комплекса [9]. Сэндвичевые соединения сыграли ключевую роль в исследованиях природы делокализованных связей металл-лиганд [10, 11].

Концепции ароматичности и электронной делокализации имеют ключевое значение в современной химии, объясняя относительную стабильность и особенности химического поведения систем с сопряженными связями [12]. В состав сэндвичевых молекул входят два циклических лиганда, которые можно рассматривать как отдельные ароматические фрагменты [13]. Однако электронное сопряжение охватывает и всю сэндвичевую систему в целом, что приводит к способности таких комплексов служить “проводниками” ароматичности при их введении в качестве мостиков в макроциклы большего размера [14, 15].

Металлоцены и родственные соединения представляют собой очень удобные модели для изучения влияния состава и строения металлоорганических молекул на делокализацию электронов, поскольку можно изменять электронную конфигурацию системы, замещая центральный атом металла или карбоциклический лиганд. Кроме того, большинство сэндвичевых комплексов легко окисляются, образуя соответствующие катионы, а близкие энергии верхних занятых молекулярных орбиталей (МО) обеспечивают наличие низлежащих электронных состояний различной

мультиплетности. Очевидно, что ионизация сэндвичевых молекул и спиновые переходы, приводящие к изменению заселенностей МО, должны влиять на степень делокализации электронов. Несмотря на огромное количество публикуемых статей, посвященных строению и свойствам металлосенов и их аналогов, систематические исследования такого влияния, по нашим данным, пока не проводились.

В настоящей работе для оценки влияния отрыва электрона и изменения спиновой мультиплетности на характер распределения электронов в сэндвичевых молекулах, содержащих циклопентадиенильные или бензолные лиганды, использован предложенный недавно подход, основанный на анализе электронной плотности делокализованных связей (electron density of delocalized bonds, EDDB) [16, 17]. К преимуществам данного метода можно отнести отсутствие необходимости построения искусственных модельных систем, независимость рассчитываемых параметров от размера циклов, удобную визуализацию (граничные поверхности или контурные карты, описывающие делокализованную электронную плотность) и интерпретацию (количество электронов, участвующих в делокализации) результатов расчета, а также короткое время, требуемое для вычислений. В качестве объектов были выбраны нейтральные комплексы $3d$ -металлов $(\text{Cr})_2\text{M}$ ($\text{Cr} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) и $(\text{BZ})_2\text{M}$ ($\text{BZ} = \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$, $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$), а также катионы $(\text{Cr})_2\text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) и $(\text{BZ})_2\text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$). Все они представляют собой известные системы, полученные ранее экспериментально [3, 11, 18].

РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Вычисление молекулярных параметров в рамках модели EDDB [16, 17] основано на использовании результатов DFT-расчетов, включающих анализ естественных связывающих орбиталей (NBO) [19]. Поэтому после оптимизации геометрии каждой сэндвичевой молекулы в заданном зарядовом и спиновом состоянии с помощью программного пакета Gaussian 09 [20] проводился NBO-анализ. Для того, чтобы оценить влияние выбора функционала и базисного набора на результаты, в расчетах использовались гибридный функционал B3PW91 и метагибридные функционалы M06-2X, M06 в сочетании с трехкратно расщепленными (triple- ζ) базисными наборами TZVP, def2-TZVP и 6-311+G(d,p), включенными в пакет Gaussian 09.

Функционал B3PW91 и базис TZVP ранее хорошо зарекомендовали себя при моделировании отрыва электрона от сэндвичевых молекул [21–24]. Вклады Хартри–Фока в функционалы B3PW91

(20%) и M06 (27%) сравнительно близки, тогда как в случае M06-2X этот вклад значительно больше (57%). Функционал M06-2X изначально разрабатывался для соединений непереходных элементов и не предназначался для расчетов комплексов переходных металлов [25]. Из-за большого вклада Хартри–Фока модели связывания, рассчитанные на основе M06-2X, содержат повышенную ионную составляющую. Тем не менее оказалось, что применение данного функционала дает хорошие результаты при оценке энергетических параметров реакций с участием цирконосенов [26]. Поэтому он был использован в данной работе для исследования влияния повышенного вклада Хартри–Фока на результаты расчетов делокализованной электронной плотности в сэндвичевых молекулах.

Матрица плотности в базисе естественных атомных орбиталей, полученная после NBO-анализа, была использована для расчета функций EDDB(\mathbf{r}) с помощью кода RunEDDB [27]. В соответствии с рекомендациями авторов метода, вычислялись функции, описывающие электронную плотность делокализованных связей без участия атомов водорода (EDDB_H(\mathbf{r})) и делокализованную плотность электронов вдоль циклического контура, соответствующего 5- или 6-членному карбоциклу, (EDDB_P(\mathbf{r})). Для сравнения с сэндвичевыми комплексами были рассчитаны функции EDDB(\mathbf{r}) для свободных органических молекул и ионов C_5H_5^- , C_5H_5^+ , C_6H_6 и C_6H_6^+ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно общепринятому подходу, при расчете формального числа валентных электронов “классических” сэндвичевых соединений $3d$ -элементов с двумя плоскими параллельными карбоциклическими лигандами учитываются $4s$ - и $3d$ -электроны атома металла и π -электроны карбоциклов. Поэтому ферроцен $(\text{Cr})_2\text{Fe}$ и бис(η^6 -бензол)хром $(\text{BZ})_2\text{Cr}$ рассматриваются как “18-электронные” комплексы. В соответствии с “правилом 18 электронов” [28], они характеризуются повышенной устойчивостью. d -Электронная конфигурация сэндвичевых молекул в общем случае имеет вид $[e_2(d_{xy,x^2-y^2}/\pi)]^m [a_1(d_z^2)]^n \times [e_1(d_{xz,yz}/\pi)]^k$ ($m = 2-4$, $n = 0-2$, $k = 0-2$). Для обозначения симметрии МО здесь, как и в большинстве других работ, используются неприводимые представления точечных групп D_5 (металлоцены) и D_6 (бис-бензолные комплексы). МО a_1 представляет собой несвязывающую d_{z^2} орбиталь металла, тогда как орбитали e_2 и e_1 содержат вклад π -уровней лигандов.

Из-за близких энергий верхних заполненных МО изоэлектронные сэндвичевые комплексы могут

Таблица 1. Формальное количество валентных электронов (N_e^V), заряды (q), d -электронные конфигурации и спиновая мультиплетность ($2S + 1$) металлоценов с указанием общего количества делокализованных электронов N_e^{tot} , рассчитанных по функциям $\text{EDDB}_H(r)$ жирным шрифтом на уровнях DFT B3PW91/TZVP и M06-2X/def2-TZVP. Приведены вклады атома металла (N_e^M), атома углерода (N_e^C) и циклопентадиенильного лиганда в целом (N_e^L). Для сравнения представлены значения, рассчитанные для свободного C_5H_5 в анионной и нейтральной формах

Молекула	$N_e^V (q)$	d -электронная конфигурация	$2S + 1$	$N_e^{\text{tot}} (N_e^M, N_e^C, N_e^L)$ B3PW91/TZVP	$N_e^{\text{tot}} (N_e^M, N_e^C, N_e^L)$ M06-2X/def2-TZVP
(Cp) ₂ Co	19 (0)	$[e_2]^4[a_1]^2[e_1]^1$	2 ^a	10.77 (2.08, 0.87, 4.35)	10.77 (1.36, 0.94, 4.71)
(Cp) ₂ Fe	18 (0)	$[e_2]^4[a_1]^2$	1 ^a	11.29 (2.72, 0.86, 4.29)	10.95 (1.79, 0.92, 4.58)
(Cp) ₂ Fe	18 (0)	$[e_2]^3[a_1]^2[e_1]^1$	3	10.79 (1.74, 0.91, 4.53)	10.70 (1.45, 0.93, 4.63)
(Cp) ₂ Fe ⁺	17 (+1)	$[e_2]^3[a_1]^2$	2 ^a	10.74 (2.84, 0.79, 3.95)	10.90 (2.35, 0.86, 4.28)
(Cp) ₂ Co ⁺	18 (+1)	$[e_2]^4[a_1]^2$	1 ^a	10.61 (2.77, 0.78, 3.92)	10.85 (2.33, 0.85, 4.26)
(Cp) ₂ Co ⁺	18 (+1)	$[e_2]^3[a_1]^2[e_1]^1$	3	9.72^b (2.10, 0.76^b , 3.81^b)	9.38^b (1.32, 0.81^b , 4.03^b)
(Cp) ₂ Mn	17 (0)	$[e_2]^4[a_1]^1$	2	11.37 (2.81, 0.86, 4.28)	11.25 (2.01, 0.92, 4.62)
(Cp) ₂ Mn	17 (0)	$[e_2]^2[a_1]^1[e_1]^2$	6 ^a	10.72 (0.83^b , 0.99^b , 4.95^b)	10.88 (0.75^b , 1.01^b , 5.07^b)
(Cp) ₂ Mn ⁺	16 (+1)	$[e_2]^4$	1	10.89 (2.94^b , 0.80, 3.98)	11.13 (2.47^b , 0.87, 4.33)
(Cp) ₂ Mn ⁺	16 (+1)	$[e_2]^3[a_1]^1$	3 ^a	11.08 (2.55, 0.85, 4.27)	11.08 (2.14, 0.89, 4.47)
(Cp) ₂ Cr	16 (0)	$[e_2]^4$	1	11.66^b (2.09, 0.96, 4.79)	11.60^b (2.30, 0.93, 4.65)
(Cp) ₂ Cr	16 (0)	$[e_2]^3[a_1]^1$ or $[e_2]^2[a_1]^2$	3 ^a	11.80 (2.42, 0.94, 4.69) ^г	10.86 (1.31, 0.96, 4.78) ^д
C ₅ H ₅ ⁻	6 (-1)	—	1 ^a	5.94 (—, 1.19, —)	5.96 (—, 1.19, —)
C ₅ H ₅ ⁻	6 (-1)	—	3	2.10 (—, 0.42, —)	2.01 (—, 0.40, —)
C ₅ H ₅	5 (0)	—	2 ^a	3.09 (—, 0.62, —)	3.14 (—, 0.63, —)

^a — Основное электронное состояние. ^b — Минимальная делокализованная электронная плотность. ^б — Максимальная делокализованная электронная плотность. ^г — Электронная конфигурация близка к $[e_2]^3[a_1]^1$. ^д — Электронная конфигурация близка к $[e_2]^2[a_1]^2$.

иметь различную электронную конфигурацию и разную спиновую мультиплетность [10, 18]. Например, “17-электронные” молекулы $(\text{BZ})_2\text{Cr}^+$, $(\text{Cp})_2\text{Fe}^+$ и $(\text{BZ})_2\text{V}$ находятся в низкоспиновом ($2S + 1 = 2$) основном состоянии, а изоэлектронный манганоцен — в высокоспиновом ($2S + 1 = 6$) [18]. При этом электронные конфигурации ионов различаются. В катионе $(\text{BZ})_2\text{Cr}^+$ неспаренный электрон заселяет МО a_1 , а в $(\text{Cp})_2\text{Fe}^+$ — e_2 . Как отрыв электрона от сэндвичевой молекулы, так и спиновые переходы приводят к изменению заселенностей МО, что должно влиять на характер делокализации электронов. Это подтверждают квантово-химические исследования, проведенные в настоящей работе.

Расчеты функций $\text{EDDB}_H(r)$ с использованием функционалов B3PW91 и M06 приводят к очень близким характеристикам делокализации электронов. Так, общее число делокализованных электронов N_e^{tot} для $(\text{BZ})_2\text{Cr}$, вычисленное на

уровнях B3PW91/TZVP и M06/def2-TZVP, составляет 14.55 и 14.58 соответственно, для $(\text{Cp})_2\text{Co}$ — 10.77 и 10.77 соответственно. Замена базисного набора def2-TZVP на 6-311+G(d,p) также не привела к существенным изменениям расчетных параметров. Однако при переходе к функционалу M06-2X с повышенным вкладом Хартри–Фока характеристики делокализации для некоторых комплексов заметно меняются. Поэтому результаты для полного ряда исследованных объектов были сопоставлены по расчетам на уровнях B3PW91/TZVP и M06-2X/def2-TZVP (табл. 1, 2).

Как правило, при переходе к M06-2X наблюдается уменьшение значений N_e^{tot} и вкладов атома металла N_e^M в функцию $\text{EDDB}_H(r)$. Это можно объяснить более ионным характером связей в молекулярных моделях, построенных с помощью этого функционала. В ряде триплетных систем (например, $(\text{Cp})_2\text{Cr}$, $(\text{BZ})_2\text{Cr}$, $(\text{BZ})_2\text{Mn}^+$) увеличение вклада Хартри–Фока в функционал приводит

Таблица 2. Формальное количество валентных электронов (N_e^V), заряды (q), d -электронные конфигурации и спиновая мультиплетность ($2S + 1$) бис-бензольных комплексов с указанием общего количества делокализованных электронов N_e^{tot} , рассчитанного по функциям $\text{EDDB}_H(\mathbf{r})$ жирным шрифтом на уровнях DFT B3PW91/TZVP и M06-2X/def2-TZVP. Приведены вклады в делокализованную электронную плотность атома металла (N_e^M), атома углерода (N_e^C) и бензольного лиганда в целом (N_e^L). Для сравнения представлены значения, рассчитанные для свободного C_6H_6 в нейтральной и катионной формах

Молекула	N_e^V (q)	d -электронная конфигурация	$2S + 1$	N_e^{tot} (N_e^M, N_e^C, N_e^L) B3PW91/TZVP	N_e^{tot} (N_e^M, N_e^C, N_e^L) M06-2X/def2-TZVP
$(\text{BZ})_2\text{Cr}$	18 (0)	$[e_2]^4[a_1]^2$	1 ^a	14.55 (3.36, 0.93, 5.60)	14.27 (3.08, 0.93, 5.60)
$(\text{BZ})_2\text{Cr}$	18 (0)	$[e_2]^4[a_1]^1[e_1]^1$ or $[e_2]^3[a_1]^2[e_1]^1$	3	14.29 (2.74, 0.96, 5.78) ^b	13.42 (1.85, 0.96, 5.79) ^b
$(\text{BZ})_2\text{Cr}^+$	17 (+1)	$[e_2]^4[a_1]^1$	2 ^a	13.85 (3.37, 0.87, 5.24)	13.60 (2.70, 0.91, 5.45)
$(\text{BZ})_2\text{Mn}^+$	18 (+1)	$[e_2]^4[a_1]^2$	1 ^a	13.61 (3.25, 0.86^f , 5.18^f)	12.79 (2.24, 0.88^f , 5.28^f)
$(\text{BZ})_2\text{Mn}^+$	18 (+1)	$[e_2]^4[a_1]^1[e_1]^1$ or $[e_2]^3[a_1]^2[e_1]^1$	3	13.18^f (2.48, 0.89, 5.35) ^b	12.25^f (1.49^f , 0.90, 5.38) ^b
$(\text{BZ})_2\text{V}$	17 (0)	$[e_2]^4[a_1]^1$	2 ^a	15.02 (3.23, 0.98, 5.90)	14.77 (2.85, 0.99, 5.96)
$(\text{BZ})_2\text{V}^+$	16 (+1)	$[e_2]^4$	1	14.57 (3.56^d , 0.92, 5.51)	14.44 (3.09^d , 0.95, 5.68)
$(\text{BZ})_2\text{V}^+$	16 (+1)	$[e_2]^3[a_1]^1$	3 ^a	13.65 (2.59, 0.92, 5.53)	13.02 (1.93, 0.93, 5.55)
$(\text{BZ})_2\text{Ti}$	16 (0)	$[e_2]^4$	1 ^a	15.36^d (3.10, 1.02^d , 6.13^d)	15.49^d (2.92, 1.05^d , 6.29^d)
$(\text{BZ})_2\text{Ti}$	16 (0)	$[e_2]^3[a_1]^1$	3	14.06 (2.29^f , 0.98, 5.89)	14.13 (2.13, 1.00, 6.00)
$(\text{BZ})_2\text{Ti}^+$	15 (+1)	$[e_2]^3$	2 ^a	13.96 (2.64, 0.94, 5.66)	14.01 (2.35, 0.97, 5.83)
C_6H_6	6 (0)	—	1 ^a	5.60 (—, 0.93, —)	5.60 (—, 0.93, —)
C_6H_6	6 (0)	—	3	3.01 (—, 0.50, —)	1.71 (—, 0.29, —)
C_6H_6^+	5 (+1)	—	2 ^a	4.08 (—, 0.68, —)	3.36 (—, 0.56, —)

^a – Основное электронное состояние. ^b – Электронная конфигурация близка к $[e_2]^4[a_1]^1[e_1]^1$. ^B – Электронная конфигурация близка к $[e_2]^3[a_1]^2[e_1]^1$. ^f – Минимальная делокализованная электронная плотность. ^d – Максимальная делокализованная электронная плотность.

к инверсии заселенностей МО, что также влияет на делокализацию электронов (табл. 1, 2). В этих молекулах триплетные состояния характеризуются более низкой симметрией, что приводит к смешиванию близких по энергии МО a_1 и e_2 . Поэтому описание электронных конфигураций с использованием данных обозначений МО в этих случаях весьма условно.

Несмотря на заметные различия в отдельных параметрах, полученных из $\text{EDDB}_H(\mathbf{r})$, расчеты на уровнях B3PW91/TZVP и M06-2X/def2-TZVP выявляют схожие тенденции в изменении числа делокализованных электронов. Так, наибольшее и наименьшее значение N_e^{tot} в ряду металлоценов отвечает нейтральному $(\text{Cr})_2\text{Cr}$ и катиону $(\text{Cr})_2\text{Co}^+$ соответственно (табл. 1), а в ряду бис-ареновых комплексов – нейтральному $(\text{BZ})_2\text{Ti}$ и катиону $(\text{BZ})_2\text{Mn}^+$ соответственно (табл. 2). Оба уровня расчета указывают на уменьшение степени делокализации при увеличении атомного номера металла (и, соответственно, числа электронов на

МО $a_1(d_{z^2})$ и $e_1(d_{xz,yz}/\pi)$) в рядах низкоспиновых комплексов одного типа. Эта тенденция наиболее отчетливо проявляется на значениях N_e^{tot} для металлоценов (рис. 1). С увеличением заселенности a_1 - и e_1 -орбиталей, как правило, уменьшается и вклад лиганда N_e^L в $\text{EDDB}_H(\mathbf{r})$, что особенно хорошо видно на примере низкоспиновых бис-бензольных комплексов (рис. 2).

Данные, приведенные в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2, показывают, что при ионизации сэндвичевых молекул делокализованная электронная плотность обычно уменьшается, но изменение значения N_e^{tot} , как правило, меньше 1. Исключение составляют $(\text{BZ})_2\text{V}$ и $(\text{BZ})_2\text{Ti}$, ионизация которых приводит к уменьшению N_e^{tot} на ~ 1.5 , что приближается к аналогичной величине для свободного бензола (табл. 2). Следует отметить, что взаимодействие карбоциклического лиганда с металлом кардинально изменяет топологию функции $\text{EDDB}_H(\mathbf{r})$. Если в свободных лигандах C_5H_5 и C_6H_6 присут-

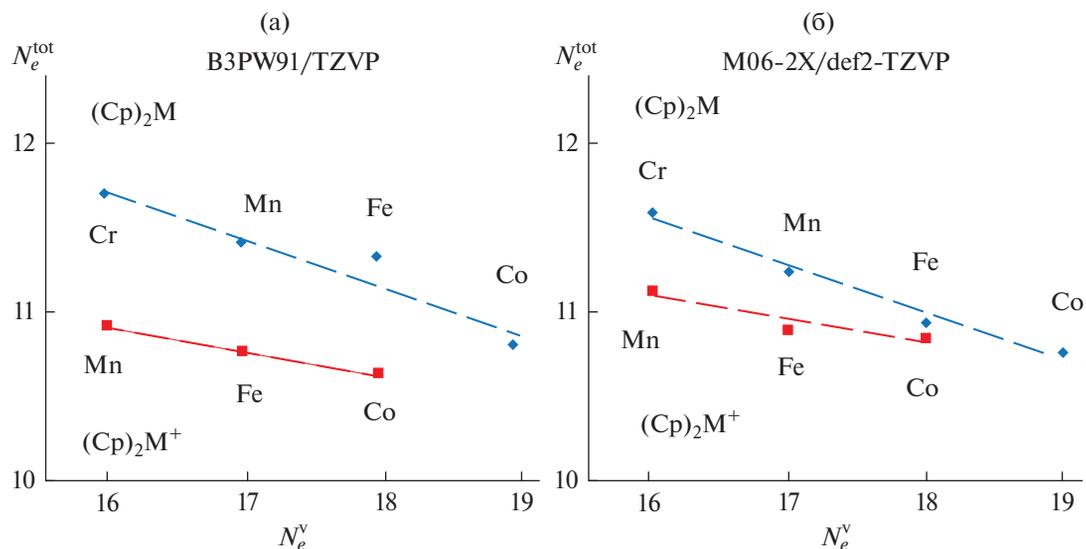


Рис. 1. Общее количество делокализованных электронов N_e^{tot} в нейтральных молекулах и ионах металлоценов в низкоспиновых состояниях с различным формальным числом валентных электронов N_e^{V} , рассчитанное на уровнях DFT B3PW91/TZVP (а) и M06-2X/def2-TZVP (б).

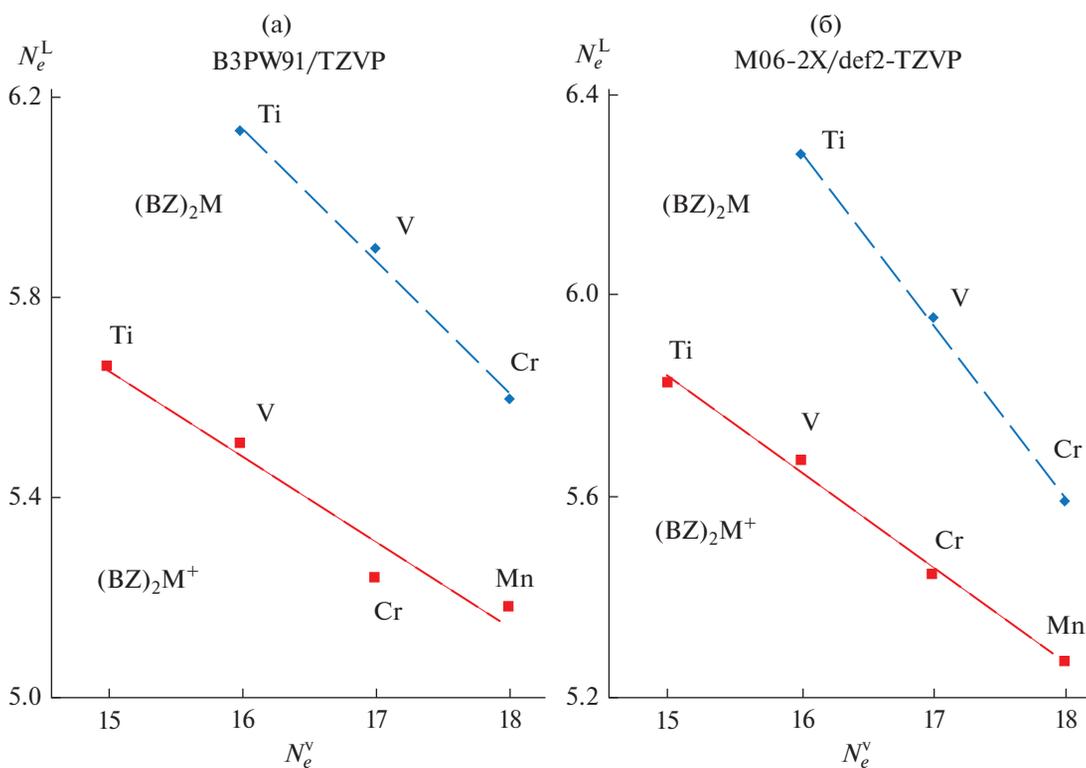


Рис. 2. Вклады бензольного лиганда N_e^{L} в общее число делокализованных электронов N_e^{tot} в комплексах $(\text{BZ})_2\text{M}$ и $(\text{BZ})_2\text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$) в низкоспиновых состояниях с различным формальным числом валентных электронов N_e^{V} , рассчитанные на уровнях DFT B3PW91/TZVP (а) и M06-2X/def2-TZVP (б).

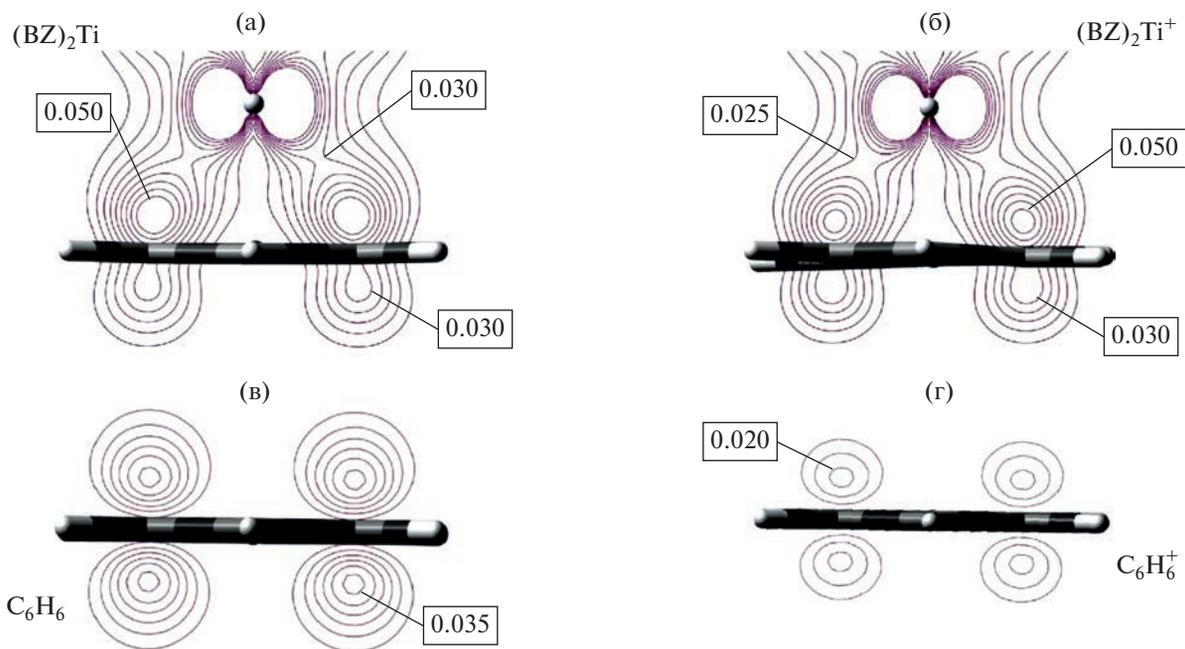


Рис. 3. Контурные карты функции $EDDB_H(\mathbf{r})$ для $(BZ)_2Ti$ (а), $(BZ)_2Ti^+$ (б), C_6H_6 (в) и $C_6H_6^+$ (г) в плоскости, перпендикулярной карбоциклам и проходящей через центр связи С–С. Интервал значений $EDDB_H(\mathbf{r})$ 0.01–0.05 ат. ед., шаг 0.005 ат. ед. Обозначены максимальные значения функции в области экстремумов. Для титановых комплексов показан один из бензольных лигандов. Уровень расчета ВЗРW91/TZVP.

ствуют две отдельные области, разделенные плоскостью карбоцикла, то в нейтральных и катионных сэндвичевых комплексах $EDDB_H(\mathbf{r})$ образует единую область, охватывающую всю молекулу (рис. 3, 4).

При ионизации сэндвичевых молекул $EDDB_H(\mathbf{r})$ изменяется неоднородно. В частности, отрыв электрона от $(BZ)_2Ti$ приводит к некоторому уменьшению этой функции в окрестностях атома металла и около плоскости бензольного кольца в межлигандном пространстве (рис. 3а, б). В то же время с внешней стороны плоскости карбоцикла делокализованная плотность даже несколько увеличивается. Совершенно иное поведение функции $EDDB_H(\mathbf{r})$ характерно для свободных лигандов, когда при ионизации происходит просто сильное уменьшение ее значений с обеих сторон от плоскости цикла (рис. 3в, г). Такое сильное различие связано с особенностями ионизации сэндвичевых комплексов, где отрывается электрон, находящийся на МО с большим d -вкладом атома металла. Интересно, что, несмотря на такой тип ионизации и уменьшение значения N_e^{tot} , вклад атома металла в $EDDB_H(\mathbf{r})$ для сэндвичевых катионов, как правило, выше, чем для нейтральных молекул (табл. 1, 2). Это обусловлено переносом электронной плотности с лиганда на металл при релаксации сэндвичевой молекулы после отрыва электрона [24]. Соответственно, вклад лигандов в электронную плотность делокализованных свя-

зей в сэндвичевых катионах уменьшается, а вклад металла возрастает (табл. 1, 2). Разная природа ионизируемых МО в свободных лигандах и сэндвичевых комплексах приводит к тому, что в первом случае при отрыве электрона циклическая π -ароматическая система распадается на фрагменты, а во втором таких драматических изменений не происходит (рис. 4).

При спиновых переходах с увеличением мультиплетности, как и при ионизации, число делокализованных электронов в большинстве исследованных сэндвичевых комплексов несколько снижается, причем происходит это в основном из-за уменьшения вклада металла N_e^M (табл. 1, 2). Наибольшее изменение значения N_e^M отмечается при дублет-секстетном переходе в молекуле $(Cr)_2Mn$ (табл. 1), для которой высокоспиновое состояние характеризуется повышенной степенью ионности связи металл-лиганд [29]. Типичная картина изменения пространственного распределения функции $EDDB_H(\mathbf{r})$ при синглет-триплетном переходе в сэндвичевой молекуле показана на примере ферроцена (рис. 5). Делокализованная электронная плотность существенно уменьшается в окрестностях атома железа и в области между металлом и лигандом. При этом с внешней стороны карбоцикла $EDDB_H(\mathbf{r})$ несколько возрастает. В целом, функция $EDDB_H(\mathbf{r})$ в сэндвичевом комплексе изменяется не столь существенно, как при

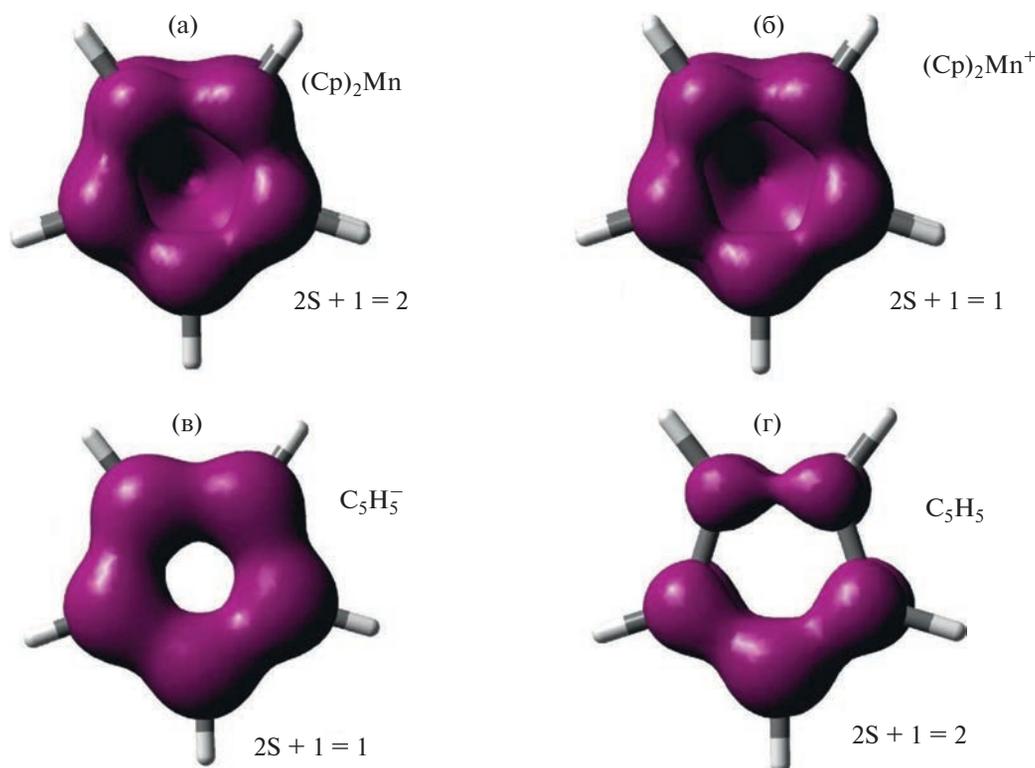


Рис. 4. Граничные поверхности $EDDB_H(r)$ для низкоспиновых $(Cp)_2Mn$ (а) и $(Cp)_2Mn^+$ (б) в сравнении с анионом $C_5H_5^-$ (в) и радикалом $C_5H_5^\cdot$ (г). Уровень расчёта ВЗРW91/TZVP. Значение функции 0.02 ат. ед.

синглет-триплетном переходе в свободном анионе $C_5H_5^-$, где в триплетном состоянии очень сильно искажается молекулярная геометрия, а ароматическая π -система распадается (рис. 5). Бензол, который при переходе в триплетное состояние становится антиароматическим [30], также характеризуется более резким уменьшением числа делокализованных электронов по сравнению с бис-бензолными комплексами (табл. 2).

Значения N_e^L , описывающие вклад лиганда в делокализацию электронной плотности, для металлоценов всегда ниже, чем величина N_e^{tot} для свободного ароматического аниона $C_5H_5^-$ (табл. 1). В отличие от этого, для комплексов $(BZ)_2M$ вклады лиганда в делокализованную электронную плотность близки к значению N_e^{tot} для молекулы бензола, а в случае производных ванадия и титана превосходят эту величину (табл. 2). На первый взгляд, такие значения N_e^L могут говорить о большей степени ароматичности лигандов в молекулах $(BZ)_2Ti$ и $(BZ)_2V$ по сравнению с бензолом. Однако более подробный анализ показал, что делокализация электронов в карбоциклах сэндвичевых комплексов во многом обусловлена взаимодей-

ствиями не внутри карбоциклического фрагмента, а между металлом и лигандом (рис. 3, 5).

Расчет функции $EDDB_p(r)$ [16, 17], описывающей делокализацию электронной плотности вдоль циклического пути, в случае свободного бензола не приводит к заметному изменению числа делокализованных электронов. В то же время, для $(BZ)_2Ti$ количество электронов, участвующих в делокализации по карбоциклическому контуру в соответствии с $EDDB_p(r)$ (3.04), существенно меньше вклада лиганда, рассчитанного на уровне ВЗРW91/TZVP из $EDDB_H(r)$ (6.13). Таким образом, делокализованная электронная плотность, обусловленная взаимодействиями внутри карбоциклического фрагмента, заметно уменьшается при переходе от свободного ароматического лиганда к сэндвичевому комплексу, что отражается на граничных поверхностях $EDDB_p(r)$ (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование метода электронной плотности делокализованных связей (EDDB) в исследовании строения сэндвичевых соединений открывает новые аспекты влияния природы металла и лиганда, а также ионизации и спиновых переходов на характер делокализации электронной плотности в металлоорганических молекулах. Выпол-

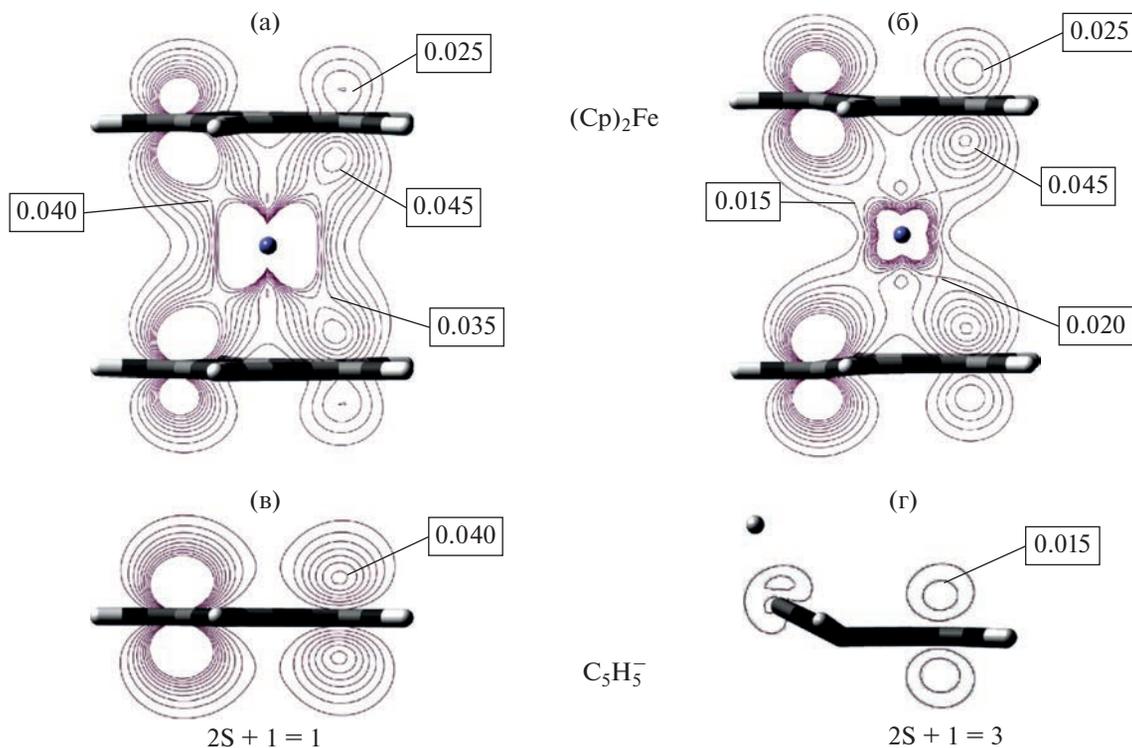


Рис. 5. Контурные карты функции $EDDB_H(\mathbf{r})$ для $(Cp)_2Fe$ в синглетном (а) и триплетном (б) электронном состоянии. Сечение проходит в плоскости $CFeC$, перпендикулярной карбоциклам. Для сравнения приведены аналогичные карты для иона $(C_5H_5)^-$ в синглетном (в) и триплетном (г) электронном состоянии. Интервал значений $EDDB_H(\mathbf{r})$ 0.01–0.05 ат. ед., шаг 0.005 ат. ед. Обозначены максимальные значения в области экстремумов. Уровень расчета ВЗРW91/TZVP.

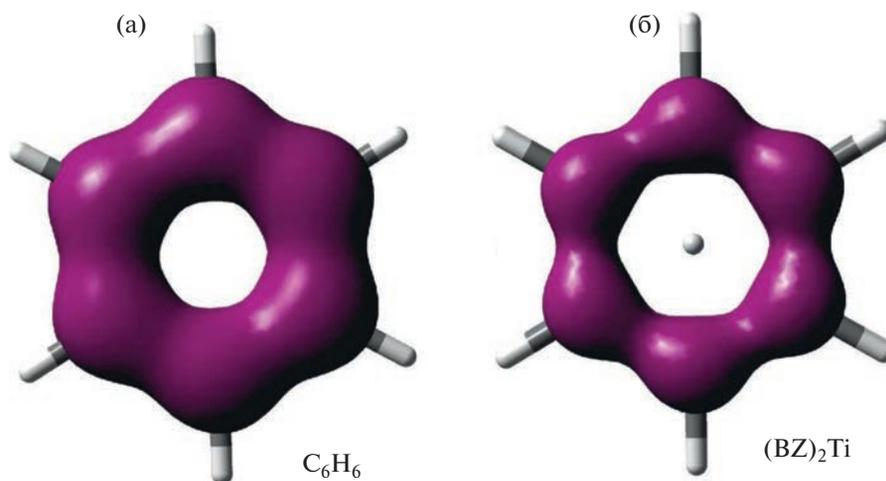


Рис. 6. Граничные поверхности $EDDB_P(\mathbf{r})$ вдоль замкнутого контура карбоцикла для бензола (а) и $(BZ)_2Ti$ (б) в основном электронном состоянии. Уровень расчета ВЗРW91/TZVP. Значение функции 0.015 ат. ед.

ненные в настоящей работе расчеты функций $EDDB_H(\mathbf{r})$ и $EDDB_P(\mathbf{r})$ выявили принципиальные различия природы взаимодействий, влияющие на число делокализованных электронов в сэндвичевых системах и свободных лигандах. В металлокомплексах ключевое значение для участия

карбоциклов в делокализации имеют взаимодействия металл-лиганд. Последовательное заполнение d -электронной оболочки при увеличении атомного номера металла в ряду однотипных комплексов, как правило, ведет к монотонному уменьшению степени делокализации электрон-

ной плотности. Ионизация нейтральных молекул также снижает число делокализованных электронов в сэндвичевых системах, но при этом вклад атома металла в делокализацию в большинстве случаев возрастает. Синглет-триплетные переходы в металлоценах и бис-бензолных комплексах понижают электронную плотность делокализованных связей, но в меньшей степени, чем в свободных лигандах $C_5H_5^-$ и C_6H_6 . В отличие от ионизации, такие переходы обычно приводят к уменьшению вклада атома металла в делокализованную электронную плотность. Различные механизмы делокализации электронов в сэндвичевых молекулах и свободных лигандах необходимо учитывать при анализе свойств металлоценов и родственных соединений в рамках современных теорий ароматичности.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект РНФ 18-13-00356).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M.C., Woodward R.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 2125.
2. *Fischer E.O., Pfab W.* // Z. Naturforsch. 1952. V. 7. P. 377.
3. *Comprehensive Organometallic Chemistry II: a Review of the Literature 1982–1994* / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Oxford, N.Y.: Pergamon, 1995. Vols. 5–9.
4. *Laszlo P., Hoffmann R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 123.
5. *Bochman M.* // Organometallics and Catalysis: An Introduction. Oxford: Oxford University Press. 2015, 432 p.
6. *Plachida P., Evans D.R., Solanki R.* / In: *Nanoelectronic Device Applications Handbook*. Eds. *Morris J. E., Iniewski K.* Boca Raton: CRC Press, 2013, pp. 409–420.
7. *Ihara T.* / In: *Advances in Bioorganometallic Chemistry*. Eds. *Hirao T., Moriuchi T.* Elsevier, Amsterdam, 2019. Chapter 14. pp. 277–303.
8. *Scottwell S.O., Barnsley J.E., McAdam C.J., Gordon K.C., Crowley J.D.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 7628.
9. *Woodward R.B., Rosenblum M., Whiting M.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 3458.
10. *Clack D.W., Warren K.D.* // Struct. Bond. 1980. V. 39. P. 1.
11. *Elschenbroich C.* Organometallics. 3rd edn. Wiley-VCH, Weinheim, 2006. Chapter 15, pp. 528–549.
12. *Aromaticity: Modern Computational Methods and Applications* / Ed. *Fernandez I.* Elsevier Science, 2021. 499 p.
13. *Bean D.E., Fowler P.W., Morris M.J.* // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. P. 2093.
14. *Grocka I., Latos-Grazynski L., Stepien M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 1044.
15. *Valiev R.R., Kurten T., Valiulina L.I., Ketkov S.Y., Cherepanov V.N., Dimitrova M., Sundholm D.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 1666.
16. *Szczepanik D.W., Zak E.J., Dyduch K., Mrozek J.* // Chem. Phys. Lett. 2014. V. 593. P. 154.
17. *Szczepanik D.W., Andrzejak M., Dominikowska J., Pawelek B., Krygowski T.M., Szatylowicz H., Sola M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 28970.
18. *Green J.C.* // Struct. Bond. 2019. V. 181. P. 81.
19. *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 899.
20. *Frisch M.J. et al.* GAUSSIAN 09 (Revision D.01), Gaussian Inc., Wallingford CT. 2010.
21. *Ketkov S.Y., Selzle H.L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 11527.
22. *Ketkov S.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 569.
23. *Ketkov S.Y., Rychagova E.A., Zhigulin G.Y., Tzeng S.Y., Tzeng W.B.* // High Energ. Chem. 2020. V. 54. P. 414.
24. *Ketkov S.Y., Tzeng S.Y., Rychagova E.A., Markin G.V., Makarov S.G., Tzeng W.B.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 10729.
25. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215.
26. *Sun Y., Chen H.* // J. Chem. Theory Comput. 2013. V. 9. P. 4735.
27. *Szczepanik D.W.* RunEDDB. Available at: <http://www.eddb.pl>
28. *Rasmussen S.C.* // ChemTexts. 2015. V. 1. № 1. Article 10.
29. *Layfield R.A.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 1098.
30. *Baird N.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 4941.