

ISSN 0023-2912

Том 85, Номер 4

Июль - Август 2023



КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

www.sciencejourn.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 85, номер 4, 2023

Функциональные наночастицы: синтез и практические применения <i>Б. Н. Хлебцов</i>	399
Взаимодействие синтезированных на графите наночастиц платины с закисью азота <i>Д. Баймухамбетова, А. К. Гатин, С. А. Озерин, М. В. Гришин</i>	403
Влияние содержания магнетита и специфичности ионов никеля(II) на электрокинетические свойства композитов на основе пористых кремнеземных частиц <i>А. В. Волкова, Е. С. Лопатина, Е. В. Соловьева, Л. Э. Ермакова</i>	410
Наночастицы благородных металлов в биомедицинской термоплазмоне <i>О. В. Дементьева, М. Е. Карцева</i>	424
Бикомпонентные серебросодержащие наночастицы: связь морфологии и электрокинетического потенциала <i>М. И. Лернер, О. В. Бакина, С. О. Казанцев, Е. А. Глазкова, Н. В. Сваровская</i>	443
Стабилизация эмульсий пикеринга гетероагрегатами детонационных наноалмазов и наночастиц SiO ₂ <i>К. В. Паламарчук, Н. П. Паламарчук, Т. В. Букреева</i>	453
<i>In situ</i> капсуляция наночастиц никеля оболочкой полисахаридов при получении методом электрического взрыва проволоки <i>А. П. Сафронов, И. В. Бекетов, А. В. Багазеев, А. И. Медведев, А. М. Мурзакаев, Т. В. Терзиян, А. Ю. Зубарев</i>	463
Особенности сорбции борной кислоты анионообменным волокном ФИБАН А-5 в статических условиях <i>Е. А. Буцких, И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева, Г. В. Медяк, А. П. Поликарпов</i>	476
О влиянии эффекта релаксации вязкости жидкости на интенсивность электромагнитного излучения осциллирующей заряженной капли <i>А. И. Григорьев, Н. Ю. Колбнева, С. О. Ширяева</i>	483
Исследование свойств супергидрофобных покрытий на основе ПДМС и MQ-смолы на текстурированных поверхностях <i>Н. Денман, А. М. Емельяненко, О. А. Серенко, Л. Б. Бойнович</i>	502
Влияние гидродинамических условий синтеза коллоидной системы альгинат натрия–папаин на сорбционные свойства биокомпозита <i>С. А. Кокшаров, О. В. Лепилова, С. В. Алеева, Г. Е. Кричевский, Ю. С. Фидоровская, Н. Д. Олтаржевская</i>	511
Молекулярное моделирование структуры воды в узких щелевых порах <i>Ю. Д. Фомин, Е. Н. Циок, С. А. Бобков, В. Н. Рыжов</i>	526

УДК 544.77

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ: СИНТЕЗ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2023 г. Б. Н. Хлебцов*

Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов, ФИЦ “Саратовский научный центр РАН” (ИБФРМ РАН), пр. Энтузиастов, д. 13, Саратов, 410049 Россия

*e-mail: khlebtsov_b@ibppm.ru

Поступила в редакцию 06.06.2023 г.

После доработки 06.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

DOI: 10.31857/S0023291223600426, EDN: ЕКМККН

Дан краткий анализ современного состояния исследований в области формирования, изучения свойств и практического применения функциональных наночастиц. Основной акцент сделан на работах, проводимых российскими научными группами и опубликованных в “Коллоидном журнале” в последние два года.

Разработка новых типов функциональных материалов является одним из наиболее востребованных направлений современной химической науки. В последние десятилетия особый интерес прикован к использованию различных видов наночастиц как в фундаментальных исследованиях, так и в практических технологиях. Резко возросшее в последние годы количество работ в области химии структур и частиц с размерами от единиц до сотен нанометров связано с уникальными физико-химическими свойствами таких объектов. Чрезвычайно высокое отношение площади поверхности к объему и наличие большого количества активных атомов в приповерхностном слое делает химическую природу наночастиц принципиально отличной как от объемного образца, так и от отдельных атомов и молекул. Характерными примерами таких необычных свойств являются плазмонный резонанс металлических наночастиц и размерно-зависимая флуоресценция полупроводниковых квантовых точек.

Успехи коллоидной химии последних лет позволяют получать наночастицы из широчайшего круга материалов, включая керамику, металлы, полимеры, углерод, кремний, оксиды различных соединений, органические молекулы и многие другие. Существуют два основных подхода к получению наночастиц: “сверху–вниз” и “снизу–вверх”. В первом случае реализуются физические методы измельчения объемных образцов до наноразмеров, такие как лазерная абляция или перемалывание в шаровых мельницах. Преимуществом этих

подходов является возможность получения химически чистых образцов из широкого круга материалов и отсутствие загрязнения окружающей среды продуктами реакции. Однако проблемы контроля размеров и особенно формы получаемых частиц существенно ограничивают потенциал физических методов диспергирования объемных образцов. При реализации механизма “снизу–вверх” наночастицы получают методами коллоидной химии из молекулярных соединений-прекурсоров путем реакций восстановления, конденсации, гидролиза, замещения и других. Очевидно, что при синтезе в жидкой фазе наиболее вероятной формой наночастиц будет квазисферическая. Ключевым параметром для синтеза изодисперсных наночастиц заданной формы является выбор поверхностных лигандов. Лиганды играют множество ролей, начиная от регулирования растворимости и доступности активных компонентов во время синтеза и заканчивая постсинтетической минимизацией поверхностной энергии. С этой точки зрения исследование фундаментальных основ взаимодействия поверхности наночастиц с различными органическими соединениями является не менее важной задачей, чем разработка новых протоколов синтеза. Именно такие исследования открыли возможность получения всевозможных видов объектов: наносфер, нанокубов, наностержней, нанозвезд, нанопризм, нанопроволок и даже таких экзотических форм, как “наноожерелья” или “нанооригами”.

При разработке методов синтеза определенного вида частиц основной фокус исследования смещен на дизайн уникальных физических или химических свойств, а с точки зрения практических применений – на функции наночастиц. Следует отметить, что наночастицы сами по себе могут быть функциональными, например, хорошо известны плазмонно-резонансные, флуоресцентные и суперпарамагнитные наночастицы. С другой стороны, наночастицы могут выступать в

роли пассивных носителей, а соответствующие функции им придают адсорбированные или включенные внутрь молекулы. Процедуры инкорпорации или адсорбции активных молекул принято называть “функционализацией” наночастиц. Примером таких объектов могут служить силикатные наночастицы, допированные флуоресцентными молекулами. Популярным направлением современной нанотехнологии является получение так называемых многофункциональных наночастиц. Например, в биомедицине многообещающие результаты получены с использованием многофункциональных наноматериалов, соединяющих различные диагностические и терапевтические модальности в одной наночастице. В последние годы использование таких частиц в практике даже выделяется в отдельное направление — “тераностика”.

Предлагаемый вниманию читателей специальный выпуск Коллоидного журнала “Коллоидная химия функциональных наночастиц”, а также ряд наиболее интересных статей в Коллоидном журнале за 2021–2023 годы описывают вклад российской научной школы в развитие междисциплинарного подхода в области синтеза, функционализации и исследования физико-химических свойств наночастиц.

Несмотря на более чем вековую историю разработки методов синтеза серебряных наночастиц, простой и воспроизводимый протокол получения монодисперсных серебряных коллоидов остается актуальной задачей. В работе Урюпиной и соавт. [1] предложен способ синтеза серебряных наночастиц с использованием олигохитозана в качестве восстановителя и стабилизатора. В результате получались монодисперсные наночастицы с диаметрами от 45 до 90 нм. Полученные наночастицы содержат большое количество аминных групп на поверхности, что существенно облегчает их дальнейшую функционализацию биополимерами.

В работе Паламарчука и соавт. [2] разработан метод микрокапсуляции растительных масел с использованием наночастиц природного гидротермального кремнезема. Показано, что полученные эмульсии Пикеринга обладают большей механической устойчивостью по сравнению с модельным углеводородом за счет электростатического отталкивания наночастиц в составе оболочки.

Золотые наночастицы размером 1–3 нм, полученные по методу Даффа, представляют большой интерес для множества каталитических приложений. Хорошо известно, что стабилизированные фосфонием золотые нанокластеры при хранении увеличиваются в размере до десятков нанометров. В работе Карцевой и соавт. [3] исследованы особенности кинетики роста таких частиц в щелочных растворах аммиака. Показано, что, варьируя концентрацию аммиачной воды и время предварительной выдержки исходного золя, можно

управлять размером и степенью дисперсности итоговых частиц путем разрушения стабилизирующих фосфиновых комплексов золота с последующим формированием его аммиачных комплексов.

Работа Салаватова и соавт. [4] посвящена определению оптимальных параметров химической реакции для получения стабильных органометаллических функциональных оболочек на поверхности золотых наностержней. Основными факторами, обеспечивающими формирование однородных органометаллических оболочек заданной толщины, являются температура реакционной смеси (40°C), концентрация этанола (20%) и дробное добавление меркаптопропилтриметоксисилана. Показано, что полученные в результате наночастицы могут служить высокочастотными контейнерами для противоракового препарата цисплатина.

В работе Спирина и соавт. [5] исследуется метод синтеза золотых наностержней в бинарной смеси бромиды цетилтриметиламмония и бензилзамещенных ПАВ. Длина волны плазмонного резонанса полученных частиц была в диапазоне 750–1150 нм и зависела от молярного соотношения различных ПАВ. Показано, что при использовании бензилдиметилгексадециламмония хлорида выход наностержней в реакции был выше и достигал 95%, однако при использовании бензилдиметилтетрадециламмония хлорида удается синтезировать частицы с большим осевым отношением.

Работа Настулявичус и соавт. [6] посвящена анализу возможностей лазерных методов, которые позволяют одностадийно осуществлять одновременно создание и диспергирование частиц в жидкой среде, а также исследованию параметров лазерной абляции для получения коллоидов золота и серебра. Для построения полной картины физических процессов исследовались различные диапазоны длительностей, энергий и частоты следования импульсов. В качестве параметра, характеризующего эффективность абляции, было предложено использовать произведение объема коллоидного раствора на коэффициент экстинкции в области межзонных переходов. Следует отметить, что данный коэффициент пропорционален концентрации атомов металла и мало зависит от размеров и формы наночастиц. Наибольшая эффективность при сравнении субпико-, пико- и наносекундной лазерной генерации золотых наночастиц наблюдается для более длительных импульсов. Вместе с тем, эффективность на единицу энергии для пикосекундной генерации наночастиц, свободной от влияния нелинейных эффектов, оказывается выше на 1–2 порядка, чем для наносекундной. Исследованы устойчивость, размерные и электрохимические параметры золотых и серебряных наночастиц, генерируемых в деионизированной воде.

В работе Коваленко и соавт. [7] изучено взаимодействие с водной средой наночастиц оксидов железа, отвечающих составу твердых растворов магнетит-маггемитового ряда с различным соотношением катионов Fe^{2+}/Fe^{3+} . Наночастицы оксидов железа получали методами коллоидной химии при различных условиях, таких как барботирование аргоном, ультразвуковое воздействие, добавление поверхностно-активного вещества (олеиновой кислоты). Обнаружена зависимость размеров агрегатов наночастиц и их дзета-потенциала при разбавлении полученных нанопорошков до концентрации в диапазоне 100–0.001 мг/мл. Наблюдаемые эффекты объясняются тем, что поверхность нанопорошка, практически соответствующего фазовому составу магнетита, характеризуется преобладанием кислотных центров Льюиса, образованных катионами железа Fe^{3+} и обуславливающих резкое снижение рН при диспергировании порошка в воде. Для нанопорошков с большим содержанием Fe^{2+} характерны кислотные центры Бренстеда, соответствующие гидроксильным группам, и более плавное снижение рН.

Работа Сафронова и соавт. [8] посвящена синтезу магнитных наночастиц никеля методом электрического взрыва проволоки. Продемонстрирована возможность получения сферических наночастиц размерами 30–150 нм, покрытых углеродной и биополимерной оболочками толщиной около 4 нм. Исследованы концентрационные зависимости толщины полимерной оболочки для двух типов полисахаридов: агарозы и геллана. При формировании оболочки на основе агарозы рост концентрации полисахарида в модифицирующем растворе приводил к закономерному росту количества осаждаемого углерода. При использовании в качестве модификатора геллана рост концентрации полисахарида приводил сначала к росту, а потом к снижению количества осаждаемого углерода.

Работа Паламарчука и соавт. [9] является развитием методологии получения эмульсий Пикеринга, представленной в работе [2]. Для стабилизации масляной фазы применялся подход, основанный на использовании двух типов наночастиц с разными значениями дзета-потенциала, положительно заряженных наночастиц SiO_2/Al_2O_3 и отрицательно заряженных детонационных наноалмазов. Преимущество использования гетероагрегатов заключается в возможности регулировки размеров капель эмульсии, в том числе продемонстрировано получение капель субмикронных размеров без использования ПАВ в мягких условиях (рН 6–8).

Наночастицы платины являются одними из наиболее эффективных катализаторов при синтезе многих органических соединений, а также в реакциях окисления. Однако образование оксидных пленок на поверхности металла может снижать их функциональность. В работе Баймухамбетовой и

соавт. [10] исследовались продукты адсорбции азота на поверхности единичных наночастиц Pt, синтезированных на высокоориентированном пиролитическом графите. Исследования проводились методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, а также Оже-спектроскопии. Показано изменение локализации оксидной пленки на поверхности наночастиц платины при увеличении экспозиции образца в оксиде азота.

В работе Лернера и соавт. [11] исследовался электрокинетический потенциал и антибактериальные свойства ZnO/Ag, Cu/Ag и TiO_2/Ag наночастиц. Данные объекты были получены методом совместного электрического взрыва двух свитых проволок в инертной или кислородсодержащей атмосфере по аналогии с работой [8]. В зависимости от условий синтеза наночастицы имели морфологию янус-наночастиц или гетерофазных наночастиц с равномерным распределением компонентов. Показано, что гетерофазные наночастицы имеют высокий положительный электрокинетический потенциал, янус-наночастицы обладают невысоким положительным электрокинетическим потенциалом, а декорированные серебром наночастицы имеют высокий отрицательный потенциал по сравнению с механическими смесями наночастиц. Установлено, что антибактериальное действие выше у наночастиц с более положительным электрокинетическим потенциалом.

В работе Волковой и соавт. [12] восстановлением хлоридов железа в присутствии макропористого стекла получены порошки магнетита с различным содержанием Fe_3O_4 . Исследована морфология и состав магнитных наночастиц. Установлено, что специфичность катиона никеля к поверхности исследуемых оксидов приводит к появлению сложных зависимостей дзета-потенциала от кислотности и ионной силы раствора.

Статья Дементьевой и Карцевой [13] представляет собой обзор современного состояния исследований в области термоплазмоники с использованием золотых и серебряных наночастиц. Обсуждаются фундаментальные аспекты лазерного нагрева наночастиц, основные стратегии для получения металлических наночастиц с заданными размерами, формой и положением плазмонного резонанса. Анализируются экспериментальные и теоретические данные фотоконверсии для различных видов наночастиц и обсуждаются успехи в использовании фототермической терапии для лечения онкологических заболеваний, тераностики сердечнососудистых заболеваний, бактериальных инфекций, в области офтальмологии, болезней центральной нервной системы и для доставки лекарств.

Наконец, в нашей недавней работе [14] использован многостадийный метод Штобера для

получения монодисперсных силикатных наночастиц с контролируемым размером в диапазоне от 50 нм до 3 мкм. Показано, что методология постадийного доразраствивания “зародышевых” частиц позволяет получать функциональные наночастицы с включенными в силикатную матрицу флуоресцентными молекулами и репортерами гигантского комбинационного рассеяния.

Синтез, исследование физикохимических свойств и применение функциональных наночастиц требует междисциплинарного подхода и усилий специалистов в области химии, физики, материаловедения, медицины и других наук. Мы надеемся, что этот номер привнесет новые идеи, которые будут способствовать дальнейшему развитию и увеличению творческого потенциала российских ученых в данных областях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Хотелось бы выразить благодарность всем авторам статей, опубликованных в данном спецвыпуске “Коллоидного журнала”, рецензентам за уделенное время и ценные рекомендации, членам редколлегии за помощь при подготовке номера.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урюпина О.Я., Уродкова Е.К., Тихонов В.Е., Жаворонков Е.С., Сенчихин И.Н. Формирование наночастиц серебра в водных растворах олигохитозанов // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 1. С. 114–122. <https://doi.org/10.31857/S0023291221010146>
2. Паламарчук К.В., Букреева Т.В., Калашишникова И.В., Зеленков В.Н., Потапов В.В. Инкапсулирование масляных фаз различного состава в оболочку из наночастиц природного гидротермального кремнезема и полиэлектrolитных слоев // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 2. С. 197–204. <https://doi.org/10.31857/S0023291221020087>
3. Карцева М.Е., Шишмакова Е.М., Дементьева О.В., Рудой В.М. Рост фосфониевых наночастиц золота в щелочной среде: кинетика и механизм процесса // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 6. С. 644–650. <https://doi.org/10.31857/S0023291221060057>
4. Салаватов Н.А., Большакова А.В., Морозов В.Н., Колыванова М.А., Исагулиева А.К., Дементьева О.В. Золотые наностержни с функционализированной органомкремнеземной оболочкой: синтез и перспективы применения в тераностике опухолей // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 1. С. 97–104. <https://doi.org/10.31857/S0023291222010104>
5. Спиринов М.Г., Бричкин С.Б., Лизунова А.А., Разумов В.Ф. Синтез наностержней золота в бинарной смеси катионных поверхностно-активных веществ // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 1. С. 105–113. <https://doi.org/10.31857/S002329122201013X>
6. Настулявичус А.А., Кудряшов С.И., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Лазерная генерация коллоидных наночастиц в жидкостях: ключевые процессы лазерного диспергирования и основные характеристики наночастиц // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 2. С. 200–218. <https://doi.org/10.31857/S0023291223600037>
7. Коваленко А.С., Шилова О.А., Николаев А.М., Мякин С.В. Сравнительный анализ характеристик водных суспензий магнитных наночастиц оксидов железа различного фазового состава // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 3. С. 319–327. <https://doi.org/10.31857/S0023291223600116>
8. Сафронов А.П., Бекетов И.В., Багазеев А.В., Медведев А.И., Мурзакаев А.М., Терзиян Т.В., Зубарев А.Ю. *In situ* капсуляция наночастиц никеля оболочкой полисахаридов при получении методом электрического взрыва проволоки // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 4. С. 463–475.
9. Паламарчук К.В., Паламарчук Н.П., Букреева Т.В. Стабилизация эмульсий Пикеринга гетероагрегатами детонационных наноалмазов и наночастиц SiO₂ // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 4. С. 453–462.
10. Баймухамбетова Д., Гатин А.К., Озерин С.А., Гришин М.В. Взаимодействие синтезированных на графите наночастиц платины с записью азота // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 4. С. 403–409.
11. Лернер М.И., Бакина О.В., Казанцев С.О., Глазкова Е.А., Сваровская Н.В. Бикомпонентные сербросодержащие наночастицы: связь морфологии и электрокинетического потенциала // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 4. С. 443–452.
12. Волкова А.В., Лопатина Е.С., Соловьева Е.В., Ермакова Л.Э. Влияние содержания магнетита и специфичности ионов никеля(II) на электрокинетические свойства композитов на основе пористых кремнеземных частиц // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 4. С. 410–423.
13. Дементьева О.В., Карцева М.Е. Наночастицы благородных металлов в биомедицинской термоплазмонике // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 4. С. 424–442.
14. Хлебцов Б.Н., Бузов А.М. Синтез монодисперсных силикатных частиц методом контролируемого доразраствивания // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 3. С. 376–389. <https://doi.org/10.31857/S0023291223600293>

УДК 544.77+544.72

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ГРАФИТЕ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ С ЗАКИСЬЮ АЗОТА

© 2023 г. Д. Баймухамбетова^{1, 2}, А. К. Гатин¹, С. А. Озерин¹, М. В. Гришин¹, *

¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина 4, Москва, 119334 Россия

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Институтский пер. 9, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

*e-mail: mvgrishin68@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 18.05.2023 г.

Гетерогенные каталитические реакции с участием закиси азота (N_2O) представляют большой интерес для медицины, техники, экологии. Цель работы состояла в установлении особенностей адсорбции и последующего взаимодействия молекул N_2O с каталитической системой на основе металлических наночастиц при комнатной температуре. Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, а также Оже-спектроскопии определены результаты и продукты адсорбции закиси азота на поверхности единичных наночастиц Pt, синтезированных на высокоориентированном пиролитическом графите. Показано, что при малых экспозициях образовавшиеся в результате диссоциативной адсорбции атомы кислорода окисляли поверхность наночастиц только вблизи интерфейса платины и графита. По мере увеличения экспозиции оксидом покрывалась уже вся поверхность наночастиц. Таким образом, в работе показано, что адсорбционные свойства поверхности наночастиц платины на графите неодинаковы, что может позволить осуществлять различные химические реакции на различных участках, тем самым повышая эффективность каталитической системы в целом.

DOI: 10.31857/S0023291223600219, EDN: UDNXPG

ВВЕДЕНИЕ

Реакции с участием закиси азота (N_2O) представляют практический интерес, поскольку это вещество используется, например, в медицине [1] в качестве пропеллента [2], упаковочного газа [3], а также в ракетных двигателях как окислитель или монокомпонентное топливо [4]. Велика роль закиси азота в экологии, поскольку этот газ разрушает озоновый слой в атмосфере [5]. Следовательно, возникает практически важная задача регулирования концентрации закиси азота в окружающей среде. Один из способов ее решения состоит в использовании катализаторов, позволяющих превращать закись азота в безвредные химические соединения. Для этого предлагались различные каталитические системы на основе благородных (Au, Rh, Ru, Pd, Pt) и переходных (Fe, Cu, Co, Ni) металлов и их оксидов, нанесенных на различные подложки [6–13]. В цитированных выше работах превращение закиси азота, как правило, происходило при достаточно высоких температурах $T \geq 500$ К, что вызывает определенные технические трудности. Однако в [14] продемонстрировано, что на поверхности слоя Pt на окисленном кремнии наблюдалась диссоциатив-

ная адсорбция N_2O (с образованием адатомов кислорода) даже при $T = 363$ К. Таким образом, именно наночастицы платины можно рассматривать как перспективный катализатор для химических реакций с участием N_2O при сравнительно низких температурах.

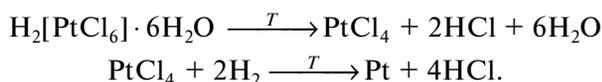
Во всех описанных выше процессах ключевой стадией взаимодействия газообразных молекул являлась адсорбция на катализаторе. По вопросу об адсорбции и взаимодействии платины с N_2O имеются довольно противоречивые сведения. В ряде работ отмечается, что закись азота адсорбируется на Pt только при низких температурах [15] либо не адсорбируется совсем [16]. В [17] сообщается о восстановлении закиси азота молекулярным водородом на наночастицах Pt размером порядка 1 нм при $T \approx 380$ К. Продемонстрирована кардинальная зависимость этого процесса от размера наночастиц. Цель настоящей работы состояла в установлении возможности и условий окисления наночастиц платины, нанесенных на поверхность графита, закисью азота – N_2O при $T = 300$ К.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве подложки, на которую наносили наночастицы, использовался высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) (НТ-МДТ, Россия). Поверхность ВОПГ инертна и характеризуется обширными атомно-гладкими террасами С(0001), мозаичность – $0.8 \pm 0.2^\circ$. Для синтеза наночастиц Pt использовался прекурсор – водный раствор гексахлорплатиновой кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ с концентрацией металла $(2\text{--}2.5) \times 10^{-5}$ г/мл (Sigma-Aldrich, США). Также применялись газообразные реагенты: молекулярный водород H_2 и закись азота N_2O . Оба газа соответствовали по чистоте марке В.Ч. (концентрация целевого газа – 99.999%) (ООО “БК Групп”, Россия).

Исследования проводились на сверхвысоковакуумной установке, созданной на базе УСУ-4 (Россия). Давление остаточных газов в установке не превышало 2×10^{-10} торр. В камере установки размещены сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) с варьируемой температурой образца Omicron VT STM (Германия), Оже-электронный спектрометр (ОЭС) Omicron CMA-100 (Германия), масс-спектрометр (МС) Hiden Analytical HAL-301 PIC (Великобритания), система запуска газов с натекателем Granvill-Phillips series 203 (США) и различные манипуляторы.

Нанесение наночастиц Pt на поверхность ВОПГ осуществляли методом пропитки. Для этого прекурсор наносили на графит, сушили, помещали в сверхвысоковакуумную установку и в течение 28–30 ч отжигали при $T = 750$ К, в том числе несколько часов при напуске молекулярного водорода. Разложение прекурсора при нагревании протекает по следующей схеме:



Мониторинг элементного состава поверхности образца осуществляли методами Оже-спектроскопии. Структура покрытия, форма, размеры и электронное строение единичных наночастиц определяли по данным СТМ. Для выявления локального электронного строения поверхности наночастиц Pt перед экспозицией в N_2O и после нее использовали метод сканирующей туннельной спектроскопии. Известно, что вольт-амперная характеристика (ВАХ) туннельного контакта СТМ определяется электронным строением зонда и образца [18]. Это означает, что с помощью туннельной сканирующей микроскопии можно наблюдать трансформацию электронного строения поверхности наночастиц Pt вследствие адсорбции и протекания химических реакций. Достоверность результатов, полученных в ходе спектроскопических измерений в СТМ на поверхности наночастиц, обеспечивается постоянным мониторингом состояния

зонда СТМ при сканировании бездефектного участка поверхности ВОПГ. Таким образом, в работе анализировали вольт-амперные зависимости туннельных контактов СТМ, содержащих наночастицы Pt (далее – ВАХ Pt), и туннельных контактов СТМ, образованных металлическим острием и бездефектным участком ВОПГ (далее – ВАХ графита).

В измерениях с помощью СТМ применяли острия, изготовленные из поликристаллической вольфрамовой проволоки путем электрохимического травления в водном растворе КОН и дополнительно обработанные пучком ионов аргона. В исследовании использовались только те острия, которые при измерении ВАХ графита демонстрировали S-образную зависимость тока от напряжения, характерную для туннельного контакта двух металлов.

Экспозиция образца в N_2O осуществлялась при давлении 1×10^{-7} торр. Контроль состава газовой среды в камере на всех этапах эксперимента осуществлялся по данным МС. Величина экспозиции образца определялась в Ленгмюрах, $1 \text{ Л} = 1 \times 10^{-6}$ торр с.

Для экспериментов были приготовлены три однотипных образца, содержавших платиновое наноструктурированное покрытие на ВОПГ. Топографические и спектроскопические измерения в СТМ проводились на нескольких удаленных друг от друга участках поверхности каждого образца, которые включали десятки наночастиц. Количество измеренных ВАХ на одном участке поверхности образца составляло порядка 2500 кривых, причем для каждой наночастицы были получены десятки зависимостей туннельного тока от напряжения, которые стали предметом дальнейшего анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения в СТМ показали, что после завершения синтеза на поверхности ВОПГ образовались многочисленные наночастицы, большинство из которых входило в состав группирующихся преимущественно вблизи границ террас скоплений (рис. 1а). Наночастицы имели форму сплюснутой полусферы с характерным латеральным диаметром 4–8 нм и высотой 1–2 нм (рис. 1б). Они покрывали не более 15% поверхности подложки.

Результаты спектроскопических исследований образца в СТМ показали, что полученные в разных точках поверхности наночастиц платины ВАХ практически полностью идентичны и близки к ВАХ графита. Усредненные по площади ВАХ графита и наночастиц (кривые А и В на рис. 1в) имели S-образную форму линии, характерную для образованного металлами туннельного контакта. Эти данные позволили заключить, что электронное строение поверхности наночастиц однородно и соответствует электронному строению металла, т.е. платина

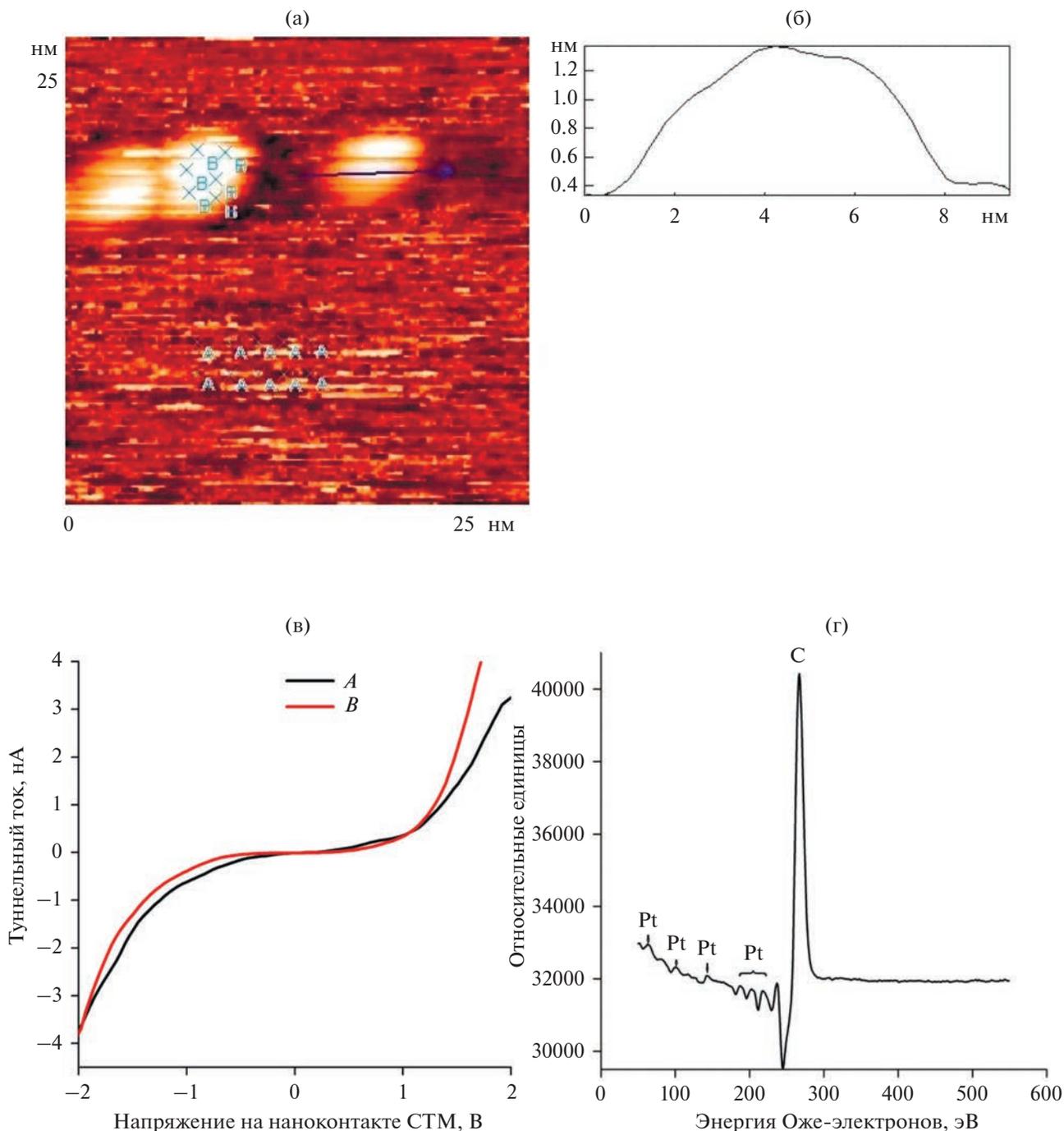


Рис. 1. Наночастицы платины на поверхности ВОПГ: а – топографическое изображение с указанием точек измерения ВАХ (A, B), б – профиль вдоль указанной линии; в – усредненные вольт-амперные зависимости (A – ВОПГ, B – Pt); г – Оже-спектр образца с указанием линий углерода (C) и платины (Pt).

свободна от оксида. Необходимо также отметить, что результаты измерений образца в ОЭС подтвердили этот вывод. Действительно, на Оже-спектре образца отчетливо наблюдаются линия углерода (272 эВ) и линии платины (в диапазоне 64–217 эВ), но отсутствуют линии хлора (181 эВ) и кислорода (510 эВ), см. рис. 1г.

Выдержка образца в N₂O (экспозиция – 40 Л, T = 300 К) привела к существенному изменению электронного строения наночастиц, см. рис. 2. На ВАХ Pt, усредненных по периферийной области наночастиц, т.е. вблизи интерфейса платины с ВОПГ и измеренных после удаления закиси азота из сверхвысоковакуумной камеры, появился уча-

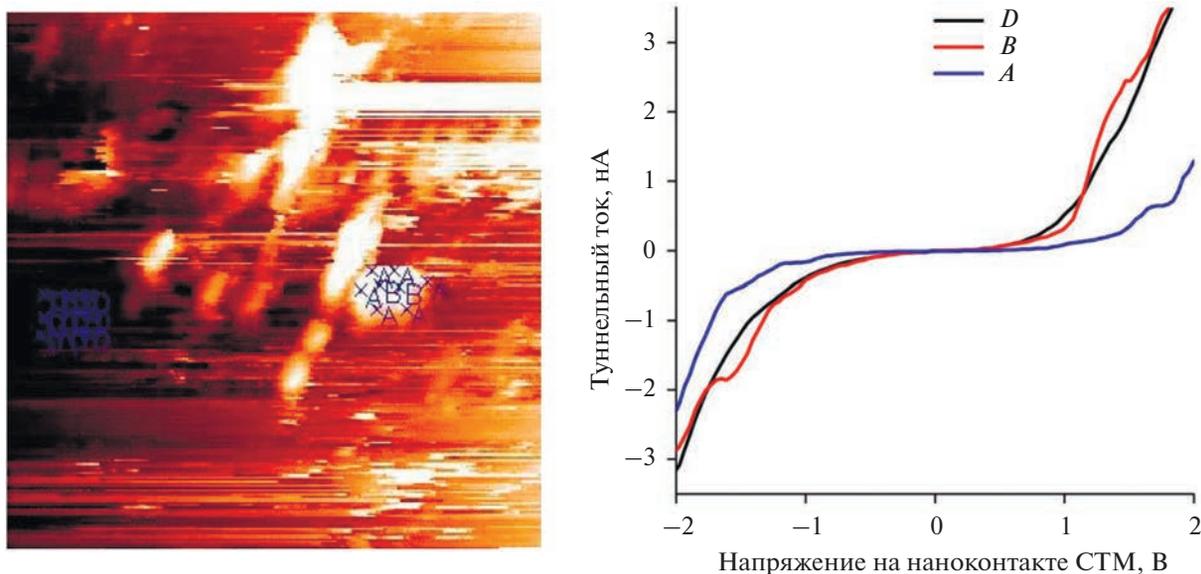


Рис. 2. Наночастицы Pt на поверхности ВОПГ после экспозиции 40 Л в N_2O : слева – топографическое изображение с указанием точек измерения ВАХ (*A*, *B*, *D*), справа – соответствующие усредненные вольт-амперные зависимости (*A* – периферийная область наночастицы Pt, *B* – вершина наночастицы Pt, *D* – ВОПГ).

сток нулевого тока шириной около 1 В (кривая *A* на рис. 2). В то же время форма усредненных кривых ВАХ графита осталась прежней, т.е. после экспозиции в N_2O металлическое электронное строение острия СТМ сохранилось (кривая *D* на рис. 2). Следовательно, на периферийной области наночастиц Pt образовался полупроводник с шириной запрещенной зоны 1 эВ. Известно, что оксид платины PtO_2 имеет запрещенную зону шириной 1.2–2.5 эВ [19–21]. В то же время, согласно [22, 23], расчетное значение ширины запрещенной зоны для оксида платины PtO составляет 0.86–0.87 эВ и снижается до 0.56 эВ при уменьшении содержания кислорода в системе на 10%. Для оксидов платины PtO_x , $1 < x < 2$, также наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны [21]. Таким образом, наиболее вероятно, что мы наблюдали образование на периферии наночастицы слоя оксида PtO_2 с дефицитом атомов кислорода.

Необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что наиболее удаленная от интерфейса с графитом область – вершина – сохранила свое электронное строение: ВАХ, усредненные по этой области наночастицы, демонстрировали S-образную форму (кривая *B* на рис. 2). Таким образом, адсорбционные свойства наночастиц Pt по отношению к N_2O оказались существенно различны для периферийной области и вершины. Подобное явление наблюдалось нами ранее при адсорбции H_2 на золотых наночастицах [24], окислении наночастиц Ni молекулярным кислородом [25] и восстановлении окисленных наночастиц Pt с помощью H_2 и CO [26]. По-видимому, эти резуль-

таты связаны с фундаментальными особенностями атомной структуры и электронного строения наночастиц, вызванного достаточно сильным взаимодействием с ВОПГ.

Дальнейшая выдержка образца в N_2O (суммарная экспозиция – 80 Л, $T = 300$ К) привела к количественному и качественному изменению электронного строения поверхности наночастиц платины при том, что электронное строение зонда СТМ не изменилось. Спектроскопическое исследование образца в СТМ было проведено после удаления закиси азота из сверхвысоковакуумной камеры. Усредненные ВАХ графита сохранили свой первоначальный вид. Ширина участка нулевого тока на ВАХ Pt, усредненных по периферийной области наночастиц, увеличилась до 1.3 В (кривая *B* рис. 3). В то же время ВАХ Pt, измеренные на вершинах наночастиц, потеряли однородность. На некоторых кривых также возник участок нулевого тока шириной 1.3 В, (кривая *E* на рис. 3), хотя их большая часть сохранила свое исходное металлическое состояние (кривая *D* рис. 3). Таким образом, установлено, что по-прежнему адсорбция атомов кислорода происходила в основном вблизи интерфейса Pt-ВОПГ, но небольшое количество адатомов кислорода появилось на вершине наночастицы.

Повышение суммарной экспозиции в N_2O до 200 Л привело к полному окислению поверхности наночастиц Pt, см. рис. 4. На усредненной ВАХ Pt наблюдался участок нулевого тока шириной около 2 В, что соответствовало полупроводнику с запрещенной зоной 2 эВ. Это значение близко к зна-

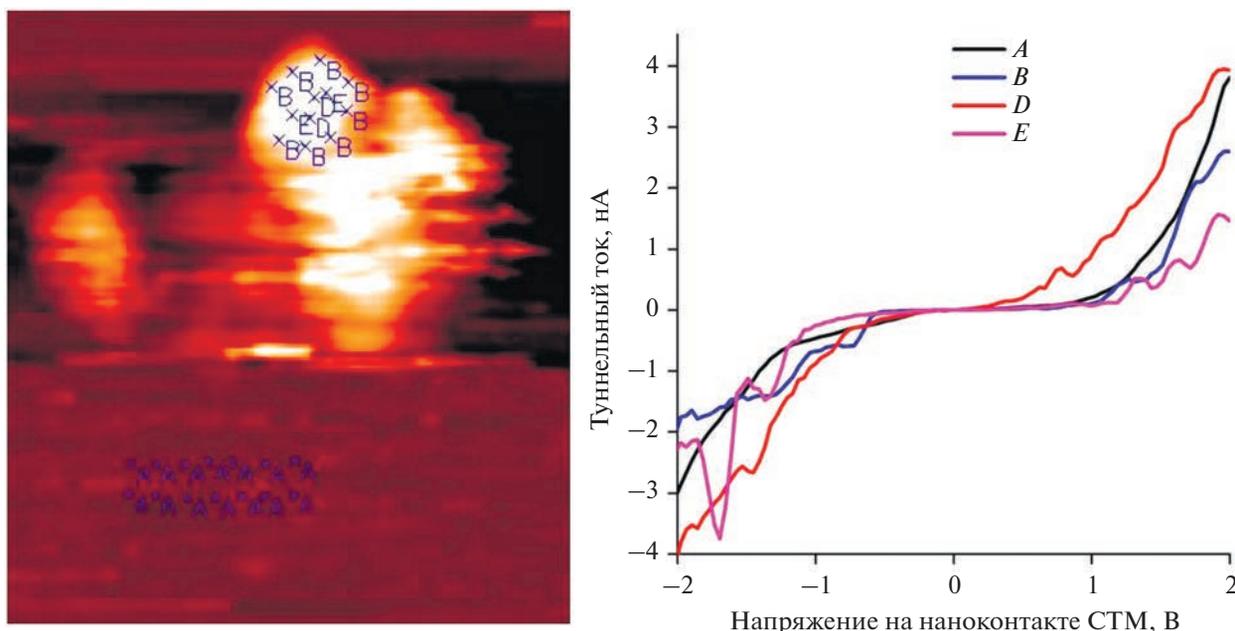


Рис. 3. Наночастицы Pt на поверхности ВОПГ после экспозиции в N_2O 80 Л: слева – топографическое изображение с указанием точек измерения ВАХ (*A*, *B*, *D*, *E*), справа – вольт-амперные зависимости (*A* – ВОПГ, *B* – периферийная область наночастицы Pt, *D* и *E* – вершина наночастицы Pt).

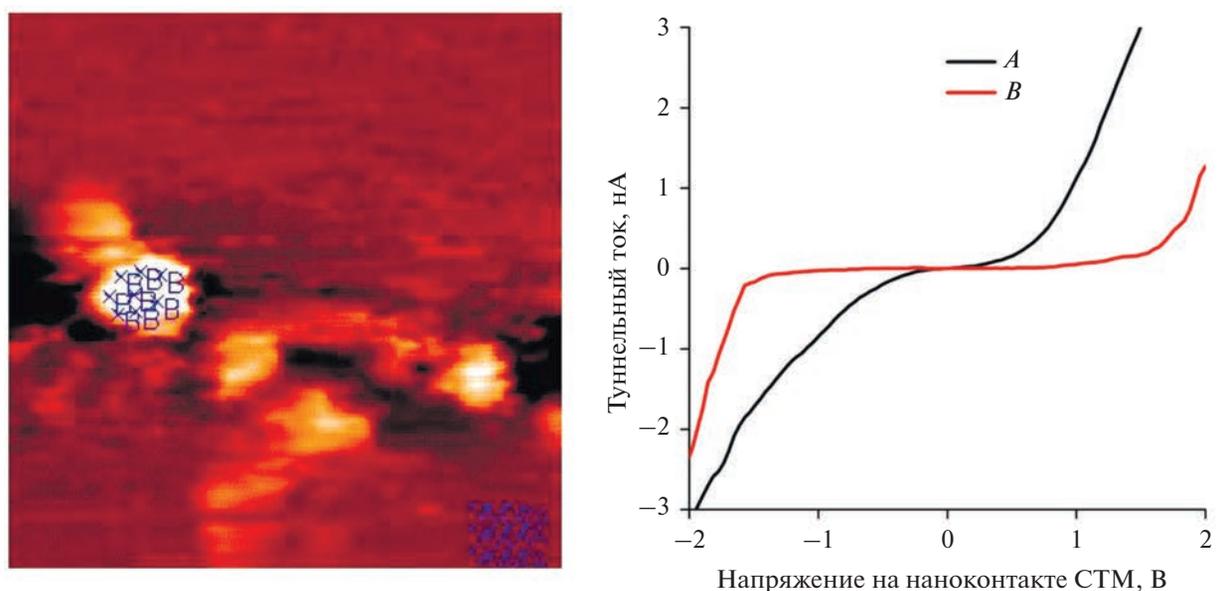


Рис. 4. Наночастицы Pt на поверхности ВОПГ после суммарной экспозиции 200 Л в N_2O : слева – топографическое изображение с указанием точек измерения ВАХ, справа – усредненные вольт-амперные зависимости (*A* – ВОПГ, *B* – наночастица Pt).

чению ширины запрещенной зоны оксида платины PtO_2 . По-прежнему усредненная ВАХ графита не претерпела заметных изменений. Таким образом, в результате экспозиции 200 Л в закиси азота образца, содержавшего наночастицы Pt, на поверхности

последних произошло образование практически стехиометрического оксида платины (IV).

Ранее мы исследовали восстановление различными газами окисленных наночастиц Pt [26]. При этом на предварительной стадии исследова-

ния окисление не содержащей примесей поверхности нанесенных наночастиц Pt проводилось молекулярным кислородом при $T = 750$ К и экспозиции 2000 Л. Экспозиция наночастиц платины в O_2 при комнатной температуре не приводила к образованию оксида на их поверхности.

То есть, яркими различиями окисления поверхности наночастиц Pt с помощью O_2 и N_2O являются, во-первых, более низкая температура, при которой происходит окисление при взаимодействии с N_2O по сравнению с O_2 (273 и 750 К), и, во-вторых, величина экспозиции, необходимой для полного окисления этой поверхности (200 и 2000 Л).

Такие отличия свидетельствуют о большей активности N_2O в указанных процессах. Действительно, высвобождение атома кислорода О из молекулы N_2O является энергетически более выгодным процессом, чем из молекулы O_2 [27]: величина энергии связи О—О в молекуле O_2 составляет 498 кДж/моль, в то время как в молекуле N_2O величина энергии связи N—О — 167 кДж/моль [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии установлено, что при комнатной температуре взаимодействие нанесенных на поверхность ВОПГ наночастиц платины с N_2O приводит к образованию на их поверхности оксида PtO_2 . Продемонстрировано, что на начальных стадиях окисления периферия и вершина наночастиц Pt проявляют различные адсорбционные и реакционные свойства по отношению к закиси азота. После экспозиции 40 Л в N_2O наличие оксида фиксируется только в периферийной области наночастиц, а вершина наночастицы остается свободной от оксида. После суммарной экспозиции образца в N_2O 80 Л начинается образование отдельных оксидных кластеров и на вершине наночастицы. При экспозициях 200 Л на всей поверхности наночастиц происходило образование оксида близкого по электронному строению к PtO_2 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 21-73-20010).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Knuf K., Maani C.V. Nitrous Oxide. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK532922>.
2. Murray M.J., Murray W.J. Nitrous oxide availability // The Journal of Clinical Pharmacology. 1980. V. 20. № 4. P. 202–205. <https://doi.org/10.1002/j.1552-4604.1980.tb01697.x>
3. Wang Z.-C., Yan Y., Fang Z., Nisar T., Sun L., Guo Y., Xia N., Wang H., Chen D.-W. Application of nitric oxide in modified atmosphere packaging of tilapia (*Oreochromis niloticus*) fillets // Food Control. 2019. V. 98. P. 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.11.043>
4. Zakirov V., Sweeting M., Lawrence T., Sellers J. Nitrous oxide as a rocket propellant // Acta Astronautica. 2001. V. 48. № 5–12. P. 353–362. [https://doi.org/10.1016/S0094-5765\(01\)00047-9](https://doi.org/10.1016/S0094-5765(01)00047-9)
5. Müller R. The impact of the rise in atmospheric nitrous oxide on stratospheric ozone // Ambio. 2021. V. 50. № 1. P. 35–39. <https://doi.org/10.1007/s13280-020-01428-3>
6. Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide // Applied Catalysis B: Environmental. 1996. V. 9. № 1–4. P. 25–64. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(96\)90072-7](https://doi.org/10.1016/0926-3373(96)90072-7)
7. Centi G., Perathoner S., Vazzana F., Marella M., Tomaselli M., Mantegazza M. Novel catalysts and catalytic technologies for N_2O removal from industrial emissions containing O_2 , H_2O and SO_2 // Advances in Environmental Research. 2000. V. 4. № 4. P. 325–338. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(00\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(00)00032-0)
8. Santiago M., Hevia M.A.G., Pérez-Ramírez J. Evaluation of catalysts for N_2O abatement in fluidized-bed combustion // Applied Catalysis B: Environmental. 2009. V. 90. № 1–2. P. 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.02.017>
9. Li Yu., Armor J.N. Catalytic decomposition of nitrous oxide on metal exchanged zeolites // Applied Catalysis B: Environmental. 1992. V. 1. № 3. P. L21–L29. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(92\)80019-V](https://doi.org/10.1016/0926-3373(92)80019-V)
10. Centi G., Galli A., Montanari B., Perathoner S., Vaccaria A. Catalytic decomposition of N_2O over noble and transition metal containing oxides and zeolites. Role of some variables on reactivity // Catalysis Today. 1997. V. 35. № 1–2. P. 113–120. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00137-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00137-X)
11. Liu Z., Amiridis M.D., Chen Y. Characterization of CuO supported on tetragonal ZrO_2 catalysts for N_2O decomposition to N_2 // The Journal of Physical Chemistry B. 2005. V. 109. № 3. P. 1251–1255. <https://doi.org/10.1021/jp046368q>
12. Xu X., Xu H., Kapteijn F., Moulijn J.A. SBA-15 based catalysts in catalytic N_2O decomposition in a model tail-gas from nitric acid plants // Applied Catalysis B: Environmental. 2004. V. 53. № 4. P. 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.023>
13. Smeets P.J., Sels B.F., van Teeffelen R.M., Leeman H., Hensen E.J.M., Schoonheydt R.A. The catalytic performance of Cu-containing zeolites in N_2O decomposition and the influence of O_2 , NO and H_2O on recombination of oxygen // Journal of Catalysis. 2008. V. 256. № 2. P. 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.03.008>
14. Kim M.H., Ebner J.R., Friedman R.M., Vannice M.A. Dissociative N_2O adsorption on supported Pt // Jour-

- nal of Catalysis. 2001. V. 204. P. 348–357.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2001.341>
15. *Habraken F.H.P.M., Kieffer E.P., Bootsma G.A.* A study of the kinetics of the interactions of O₂ and N₂O with a Cu(111) surface and of the reaction of CO with adsorbed oxygen using aes, LEED and ellipsometry // *Surface Science*. 1979. V. 83. № 1. P. 45–59.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(79\)90479-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90479-5)
 16. *Avery N.R.* An EELS study of N₂O adsorption on Pt(111) // *Surface Science*. 1983. V. 131. № 2–3. P. 501–510.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(83\)90294-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90294-7)
 17. *Kim M.H., Kim D.H.* Low-temperature reduction of N₂O by H₂ over Pt/SiO₂ catalysts // *Journal of Environmental Science International*. 2013. V. 22. № 1. P. 73–81.
<https://doi.org/10.5322/JES.2013.22.1.73>
 18. *Guntherodt H.-J., Wiesendanger R.* Scanning Tunneling Microscopy I: General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-covered Surfaces. Berlin: Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1992.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-97343-7>
 19. *Jin Z., Xi C., Zeng Q., Yin F., Zhao J., Xue J.* Catalytic behavior of nanoparticle α -PtO₂ for ethanol oxidation // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2003. V. 191. № 1. P. 61–66.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00029-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00029-8)
 20. *Canart-Martin M.C., Delrue J.P., Laude L.D., Wautelet M.* Electronic structure and reduction processes in PtO_x films // *Chemical Physics*. 1980. V. 48. № 2. P. 283–288.
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)80058-9](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)80058-9)
 21. *Neff H., Henkel S., Hartmannsgruber E., Steinbeiss E., Michalke W., Steenbeck K., Schmidt H.* Structural, optical, and electronic properties of magnetron-sputtered platinum oxide films // *Journal of Applied Physics*. 1996. V. 79. № 10. P. 7672–7675.
<https://doi.org/10.1063/1.362341>
 22. *Uddin J., Peralta J.E., Scuseria G.E.* Density functional theory study of bulk platinum monoxide // *Physical Review B*. 2005. V. 71. № 15. P. 155112.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.155112>
 23. *Kaewmaraya T., Ramzan M., Sun W., Sagynbaeva M., Ahuja R.* Atomistic study of promising catalyst and electrode material for memory capacitors: Platinum oxides // *Computational Materials Science*. 2013. V. 79. P. 804–810.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.07.021>
 24. *Gatin A.K., Grishin M.V., Dokhlikova N.V., Sarvadii S.Yu., Shub B.R.* Hydrogenation of HOPG-supported gold nanoparticles: Features of initial stages // *Crystals*. 2019. V. 9. № 7. P. 350.
<https://doi.org/10.3390/cryst9070350>
 25. *Gatin A.K., Sarvadii, S.Y., Dokhlikova N.V., Kharitonov V.A., Ozerin S.A., Shub B.R., Grishin M.V.* Oxidation of supported nickel nanoparticles at low exposure to O₂: Charging effects and selective surface activity // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 7. P. 1038.
<https://doi.org/10.3390/nano12071038>
 26. *Гатин А.К., Дохликова Н.В., Мухутдинова Р.Г., Озерин С.А., Гришин М.В.* Особенности взаимодействия окисленных наночастиц платины с молекулярным водородом и монооксидом углерода // *Коллоид. журн.* 2022. Т. 84. № 6. С. 705–714.
<https://doi.org/10.31857/S0023291222600110>
 27. *Дубков К.А., Панов Г.И., Пармон В.Н.* Оксид азота(I) как селективный окислитель в реакциях кетонизации двойных связей С=C органических соединений // *Успехи химии*. 2017. Т. 86. № 6. С. 510–529.
<https://doi.org/10.1070/RCR4697?locatt=label:RUS-SIAN>
 28. *Haynes W.M.* CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th ed. CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2016.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАГНЕТИТА И СПЕЦИФИЧНОСТИ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ ЧАСТИЦ

© 2023 г. А. В. Волкова¹, *, Е. С. Лопатина¹, Е. В. Соловьева¹, Л. Э. Ермакова¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб. 7-9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: anna.volkova@spbu.ru

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

После доработки 27.05.2023 г.

Принята к публикации 30.05.2023 г.

Получены порошки магнетита и его композитов на основе частиц макропористого высококремнеземного стекла с различным содержанием Fe_3O_4 . Методами РФА, РФЭС и спектроскопии КРС подтверждено образование фазы магнетита во всех железосодержащих образцах. Методами СЭМ и ЭДС исследована морфология и элементный состав поверхности композитных пористых частиц. Установлено, что наблюдается различная степень модифицирования внешней поверхности пористых кремнеземных частиц. Показано, что в растворах индифферентного электролита положение изоэлектрической точки (ИЭТ) и значения дзета-потенциала композитов совпадают. Для композитных частиц наблюдаются две изоэлектрические точки на зависимостях дзета-потенциала от pH растворов хлорида никеля. В разбавленных растворах, содержащих специфически сорбирующийся ион никеля, и значениях pH меньше $\text{pH}_{\text{ИЭТ-2}}$ на электрокинетические свойства композитных частиц в первую очередь оказывает влияние содержание фазы магнетита в композитном порошке, а при достаточно высоких концентрациях ионов Ni^{2+} их специфичность по отношению к оксидным поверхностям.

DOI: 10.31857/S0023291223600323, EDN: ALPSDK

ВВЕДЕНИЕ

Решение требующих все более пристального внимания природоохранных задач, таких как очистка водных ресурсов от различного рода загрязнителей (органических соединений, ионов тяжелых металлов), насущных проблем медицины и биохимии, разноплановых аналитических задач определяет потребность в получении новых универсальных и экологически безопасных материалов, которые могут быть использованы в качестве сорбентов, химических и биологических сенсоров, фотокатализаторов, материалов для адресной доставки лекарственных веществ и т.д. Среди получаемых материалов для решения существующих проблем оксидные наночастицы и их дисперсии вызывают повышенный и неослабевающий интерес. Однако, несмотря на то, что функциональность индивидуальных наночастиц достаточно высока, ее существенно ограничивает их склонность к агрегации в жидких средах. Этот недостаток может быть устранен путем иммобилизации наночастиц

на различных матрицах, часто пористых ввиду высоких значений удельной поверхности.

В качестве неорганических матриц наиболее востребованы пористые материалы на основе диоксида кремния (в основном в виде частиц – силикагель, мезопористые кремнеземы и т.д.), что обусловлено уникальным комплексом свойств SiO_2 : химической устойчивостью в широком диапазоне pH, биосовместимостью, низкой токсичностью и стоимостью [1–3]. Возможность направленного модифицирования диоксида кремния широким рядом химических соединений и биомолекул увеличивает селективность композитов, наличие свободного порового пространства позволяет, например, использовать пористые частицы оксида кремния как носители лекарственных средств, что значительно расширяет возможности применения композитов на их основе для решения задач аналитики, биотехнологий, медицины. В качестве пористой кремнеземной матрицы успешно используются и пористые стекла (ПС) – продукты химической проработки двухфазных щелоч-

ноборосиликатных (ЩБС) стекол [4–6]. ПС обладают всеми необходимыми для матрицы характеристиками, такими как механическая прочность, химическая, термическая и микробиологическая устойчивость, стабильность свойств во времени, способность к регенерации, большой объем сквозных разветвленных наноразмерных пор (от единиц до сотен нанометров) [7–9].

В последние годы большое внимание уделяется магнитным наночастицам, повышенный интерес среди которых вызывают частицы магнетита Fe_3O_4 благодаря их низкой токсичности, биосовместимости, хорошим сорбционным свойствам в сочетании с суперпарамагнетизмом, что дает возможность управлять их перемещением под действием постоянного магнитного поля. Наночастицы Fe_3O_4 находят широкое практическое применение в качестве сорбентов для очистки воды от ионов тяжелых металлов [10] и различных органических соединений (красителей, лекарственных средств, пестицидов и т.д.) [11], катализатора в гетерогенном Фентон-процессе (в том числе, фото-Фентон процессе) [1, 12, 13], в биомедицинских приложениях, таких как гипертермия при лечении рака, селективное разделение белков, клеток, ДНК, адресная доставка лекарств, в качестве контрастного агента для магнитно-резонансной томографии [14–17], для решения аналитических задач (определения, концентрирования, выделения анализируемых соединений), в том числе с помощью активно развивающегося метода магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ), в котором отделение наносорбента происходит с помощью внешнего магнитного поля вместо традиционного центрифугирования и фильтрования, что значительно упрощает, ускоряет и удешевляет процесс [15].

Получение композиционных материалов на основе пористых кремнеземных частиц и магнетита позволяет не только решить проблему агрегации последних в жидких средах, но и получить композиты с улучшенными или новыми функциональными свойствами по сравнению с исходными материалами, что обуславливает перспективность их успешного практического применения в качестве магнитных высокоэффективных сорбентов [18–21], катализаторов [22], носителей лекарственных средств, контрастных агентов [23, 24] и т.д.

Наиболее часто композиционные магнетитсодержащие материалы на основе пористых кремнеземных частиц получают кристаллизацией частиц Fe_3O_4 непосредственно в порах [25–29]. Основным методом получения таких композитов является пропитка мезопористой матрицы водными растворами или расплавами солей железа(III) с последующим термолизом и частичным восстановлением оксида железа(III) до оксида железа(II). При этом морфология синтезируемых

в порах частиц определяется параметрами пористой структуры. Как видно, в таких системах магнитная компонента введена в пористую матрицу, а на поверхности композитной частицы содержатся только силанольные группы, наличие которых отвечает за возможность функционализации поверхности различными органическими соединениями, определяет функциональные свойства таких материалов в жидких средах.

По сравнению с количеством работ по получению частиц магнетита в порах кремнеземных матриц лишь единичные работы посвящены синтезу композитных частиц на основе Fe_3O_4 и пористых силикатов по типу “ядро–оболочка”, полученных локализацией наночастиц магнетита на поверхности пористых частиц SiO_2 . Такого типа материалы обычно получают либо добавлением порошков пористых кремнеземов к дисперсиям предварительно синтезированных наночастиц магнетита [30, 31], либо в процессе совместного гидролиза солей железа(II) и (III) в щелочной среде в присутствии пористых частиц SiO_2 [32]. При этом вопрос о влиянии соотношения компонентов на степень модифицирования поверхности кремнеземных частиц, а, следовательно, и на их электроповерхностные свойства в жидких средах, которые в значительной мере определяют функциональные свойства подобных материалов, не обсуждается и остается открытым.

Следует также учитывать, что электроповерхностные свойства, помимо состава и структуры синтезируемых материалов, определяются составом дисперсионной среды, в том числе растворов электролитов, содержащих многозарядные неорганические или органические ионы, способные к специфической сорбции. Так, например, при использовании частиц в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов (никеля(II), свинца(II), железа(III) и т.д.) при подборе оптимальных условий сорбции необходимо учитывать влияние концентрации и специфичности этих ионов на положение изоэлектрической точки (ИЭТ) и точки нулевого заряда (ТНЗ), величину и знак дзета-потенциала и заряда поверхности. В связи с вышесказанным представляет как фундаментальный, так и практический интерес исследование комплексного влияния состава поверхности композитных частиц и специфичности многозарядного катиона на примере ионов никеля на электроповерхностные свойства частиц $\text{SiO}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4$.

Таким образом, целью работы было получение магнетитсодержащих материалов на основе частиц пористого стекла по типу “ядро–оболочка” и исследование влияния содержания железосодержащей фазы (степени покрытия пористых кремнеземных частиц магнетитом) и специфичности катиона на их электрокинетические свойства в рас-

творях хлорида натрия и никеля в широкой области значений рН и ионной силы электролита.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве пористой кремнеземной матрицы для синтеза магнетитсодержащих композитов был выбран порошок макропористого стекла, полученного из двухфазного щелочноборосиликатного стекла марки ДВ-1 ($7\text{Na}_2\text{O}-23\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2$ (мол. %)). Порошок магнетита был получен гидролизом смеси 5×10^{-3} М раствора хлорида железа(II) $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Carl Roth) и 10^{-2} М раствора хлорида железа(III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich), взятых в стехиометрическом соотношении 1 : 2 в щелочной среде (рН изменяли, добавляя по каплям раствор гидроксида аммония до достижения неизменного значения рН 10–11). Синтез проводился при комнатной температуре при постоянном перемешивании с помощью механической мешалки. После достижения постоянного значения рН дисперсию магнетита перемешивали в течение 60 мин. Далее полученную дисперсию отмывали деионизированной водой до нейтрального значения рН (5.6–5.8), сушили при 80°C до полного испарения воды и последовательно термообработывали в течение 1 часа при температурах 120 и 200°C по аналогии с режимом сушки пористого стекла. Практический выход магнетита составил 1.2 г/л. Для получения композитных порошков с содержанием магнетита 5, 10 и 20 мас. % (FeПС-5, FeПС-10, FeПС-20, соответственно) с учетом практического выхода по Fe_3O_4 к раствору хлоридов железа(II) и (III) до начала гидролиза были при перемешивании добавлены соответствующие по массе навески пористого стекла. Полученная дисперсия перемешивалась при помощи механической мешалки в течение 30 мин. Далее процедура синтеза композитов была аналогична получению порошка магнетита. Таким образом, при различных массовых соотношениях оксидов вследствие гетероадагуляции синтезируемых нанодисперсных частиц магнетита на поверхности пористых частиц SiO_2 были получены композиционные материалы по типу “ядро–оболочка”.

Общая пористость (W) исходного ПС определялась весовым методом. Для этого навеска порошка ПС (m_c), высушенного при 200°C , заливалась водой. По прошествии двух дней воду сливали, а избыток воды с порошка убирали фильтровальной бумагой. Полученный таким образом влажный образец взвешивали (m_m). Величину общей пористости рассчитывали по формуле (1):

$$W = \frac{m_m - m_c}{m_m - m_c + m_c/\rho_{\text{ст}}}, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{ст}}$ — плотность скелета ПС, принималась равной 2.18 г/см^3 .

Удельная поверхность исследованных образцов S_0 была определена методом БЭТ по тепловой десорбции азота с хроматографической регистрацией. Из значений S_0 были также найдены величины средних радиусов пор ПС по формуле (2):

$$r = \frac{2W}{(1 - W)\rho_{\text{ст}}S_0} \quad (2)$$

и среднего размера частиц магнетита по формуле (3):

$$d = \frac{6}{\rho S_0}, \quad (3)$$

где плотность магнетита ρ принималась равной 5.2 г/см^3 .

Морфология и структура полученных материалов были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Содержание и распределение атомов железа в композитных порошках были определены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). В этих исследованиях, проводившихся в Междисциплинарном ресурсном центре по направлению “Нанотехнологии” Научного парка СПбГУ, использовался сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Merlin (Carl Zeiss Merlin, Германия) с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Oxford Instruments INCAx-act (Великобритания).

Качественный и количественный анализы, изучение электронной структуры и валентно-координационного состояния железа на поверхности частиц магнетита и железосодержащих композитов были выполнены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием комплексного фотоэлектронного и растрового оже-электронного спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific, Великобритания) в Ресурсном центре Научного парка СПбГУ “Физические методы исследования поверхности”.

Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный анализы (РСА) полученных железосодержащих материалов были выполнены в Ресурсном центре Научного парка СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования” с использованием настольного порошкового дифрактометра Bruker “D2 Phaser” (Bruker AXS, Германия) и программного обеспечения TOPAS и PDXL 2.0.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) зарегистрированы на спектрометре LabRam-HR 800 (Horiba Jobin-Yvon, Франция) в Ресурсном центре Научного парка СПбГУ “Оптические и лазерные методы исследования вещества”. Для возбуждения спектров была использована линия с длиной волны 632.8 нм He-Ne лазера. Мощност лазерного излучения на образце составляла 1 мВт.

Определение электрокинетических свойств частиц полученных порошков (электрофоретическая подвижность (U_e) и зета-потенциал (ζ)) было выполнено методом лазерного доплеровско-

го электрофореза на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) при предварительном термостатировании в течение 2 мин при 20°C в универсальной капиллярной U-образной кювете (DTS1070) с интегрированными потенциальными электродами. В первом приближении электрокинетический потенциал частиц рассчитывался по уравнению Смолуховского:

$$\zeta^S = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} U_e, \quad (4)$$

где η – динамическая вязкость среды, ϵ , ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость среды и вакуума, соответственно. Электрокинетические свойства частиц всех исследованных порошков определяли на фоне 10^{-2} М хлорида натрия, а также в растворах хлорида никеля с ионной силой 10^{-6} – 10^{-1} М в широкой области значений pH (1–8). Содержание магнетита в приготовленных для электрофоретических измерений дисперсиях составляло 1 г/л, пористого стекла и композитов на его основе 2 г/л.

Размер частиц ПС и композитов на его основе, участвовавших в электрофоретических измерениях, не превышал 1 мкм.

Для синтеза железосодержащих образцов и приготовления растворов электролитов использовалась деионизированная вода, удельная электропроводность которой не превышала $1.5 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (система очистки воды Аквалаб AL Plus). pH растворов электролитов задавали с помощью 3×10^{-2} и 10^{-1} М растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. Определение pH среды проводили на pH-метре SevenMulti (Mettler Toledo).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура, морфология, элементный и фазовый состав исследуемых материалов

СЭМ изображения исходного пористого стекла приведены на рис 1. Как видно из рис. 1а и 1б, порошок ПС полидисперсен, средний размер ча-

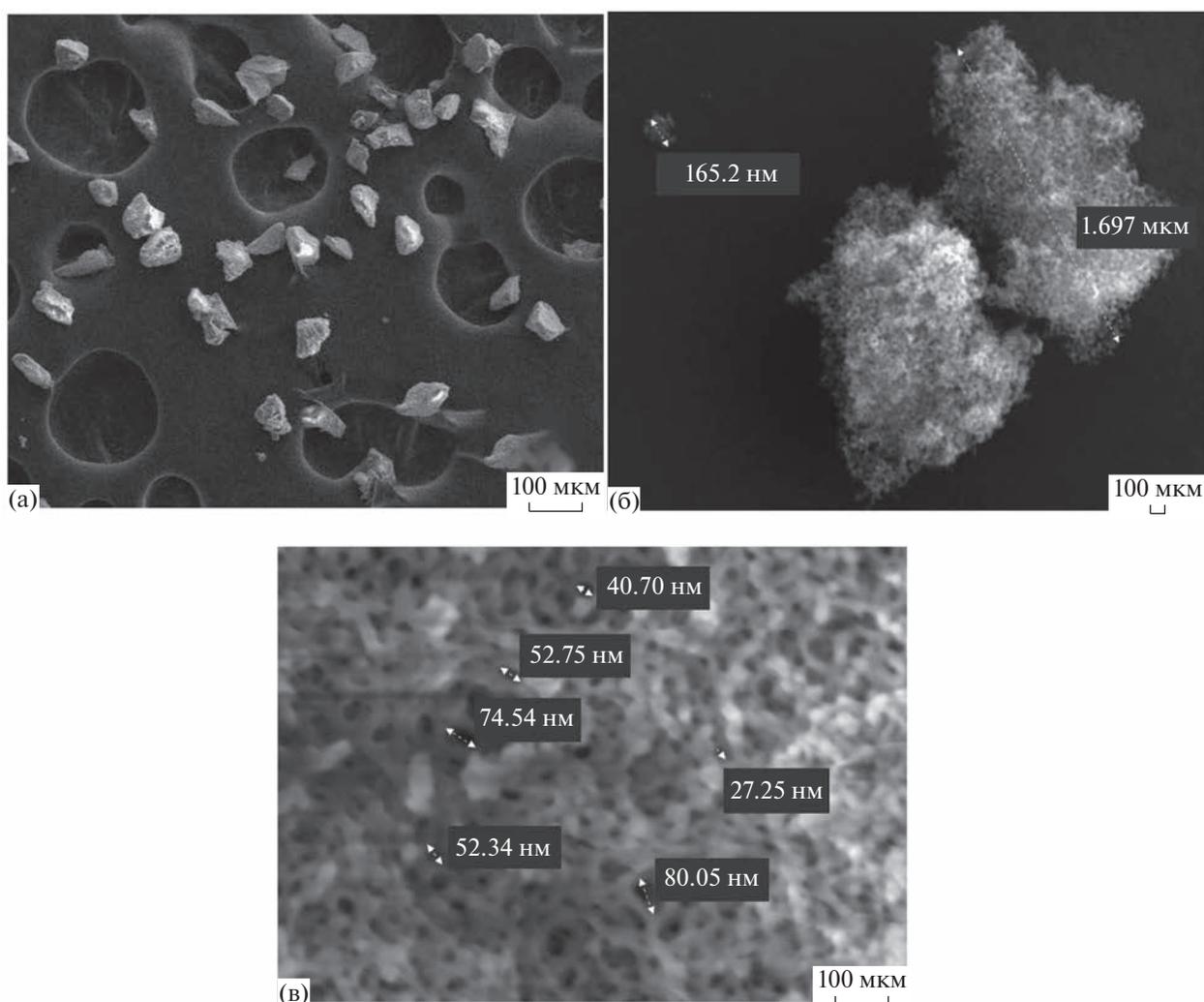


Рис. 1. СЭМ изображения частиц исходного пористого стекла.

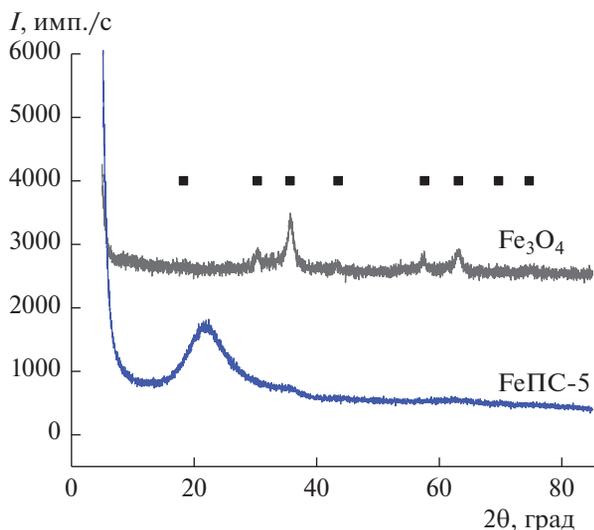


Рис. 2. Рентгенограмма полученных образцов магнетита и композита на основе ПС, содержащего 5 мас. % железосодержащей фазы.

стиц варьируется от 150 нм до 200 мкм. Результаты определения структурных характеристик частиц пористого стекла показали, что объемная пористость составила 0.76, величина удельной поверхности 100 м²/г, а средний радиус пор, рассчитанный по уравнению (2), составил 29 нм. Полученные данные согласуются с результатами исследования структуры методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1в).

Результаты рентгенофазового анализа некомпозитного железосодержащего порошка свидетельствовали об образовании фазы магнетита (рис. 2). Средний размер кристаллита Fe₃O₄, определенный методом рентгеноструктурного анализа, составил 6.7 нм. Рентгенограммы композитных образцов (в качестве примера на рис. 2 приведена рентгенограмма для композита FeПС-5) соответствуют рентгеноаморфным образцам, что, по-видимому, свидетельствует о том, что размер частиц железосодержащей фазы в композитах менее 5 нм. Следует, однако, отметить, что при значениях $2\theta = 35.68^\circ$ (относительная интенсивность пика магнетита 100%) на рентгенограммах композитных образцов наблюдаются слабые пики, отвечающие за наличие в них железосодержащей фазы.

На рис. 3 приведен рентгеновский фотоэлектронный спектр Fe2p для синтезированного Fe₃O₄, представляющий собой типичный для фазы магнетита асимметричный дублет с максимальными значениями энергии связи 2p_{3/2} и 2p_{1/2} 711.9 и 725.3 эВ, соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [33, 24]. Результаты аппроксимации пиков с помощью функции Гаусса показали, что в Fe2p спектре помимо пиков, соответствующих состояниям Fe³⁺ и Fe²⁺ в магне-

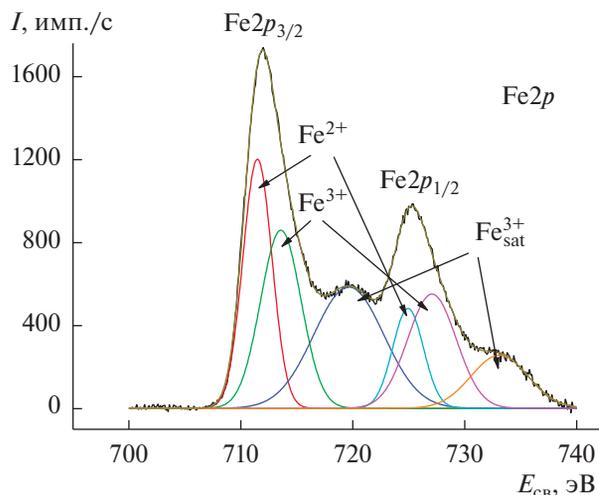


Рис. 3. Спектр РФЭС 2p-электронов железа в порошке магнетита.

тите, наблюдаются сателлитные пики Fe³⁺, что, по-видимому, свидетельствует о наличии на поверхности магнетита примесного количества фазы Fe₂O₃ вследствие частичного окисления Fe²⁺.

Об образовании фазы магнетита в композитных порошках также свидетельствуют результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Видно (рис. 4), что спектры Fe2p для композитных материалов полностью соответствуют таковому для синтезированного порошка магнетита. Анализ результатов деконволюции пика O1s РФЭ спектра композита FeПС-5 (рис. 5а) и сравнение O1s спектров для всех композиционных образцов (рис. 5б) также свидетельствуют о наличии фазы магнетита в композитах. Энергия связи 530.9 эВ (малиновый пик для FeПС-5 и черный для магнетита (рис. 5а)) соответствует значению связи (E_{св}) Fe–O в магнетите [33, 34]. Пики при энергиях 533.0 и 533.6 эВ, по всей видимости, соответствуют энергиям связи Si–O–Si и Si–O–H соответственно [35, 36].

Формирование фазы магнетита во всех железосодержащих образцах было также подтверждено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, являющейся высокоинформативным методом идентификации оксидов железа и их различных кристаллических модификаций. Из полученных спектров КР (рис. 6) магнетита и композита FeПС-20 (аналогичного спектрам FeПС-5 и FeПС-10) видно, что об образовании фазы магнетита в образцах свидетельствует характеристическая полоса 668 см⁻¹, которая является его главным маркером [37, 38]. При этом полоса 700 см⁻¹ говорит о наличии магнетита (γ-Fe₂O₃) на поверхности железосодержащих частиц. Вероятно, именно он является той примесной фазой желе-

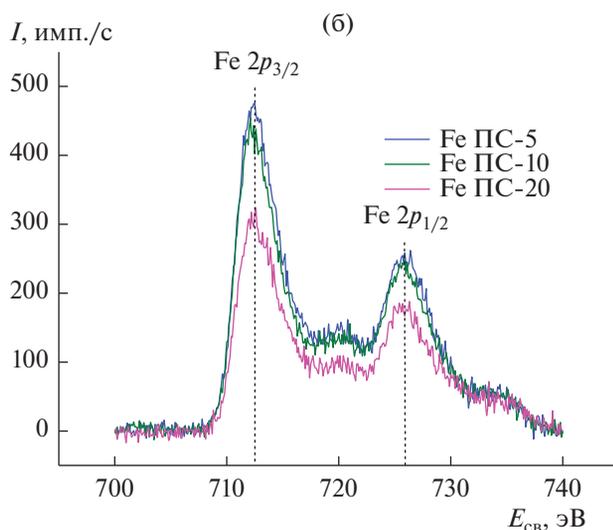
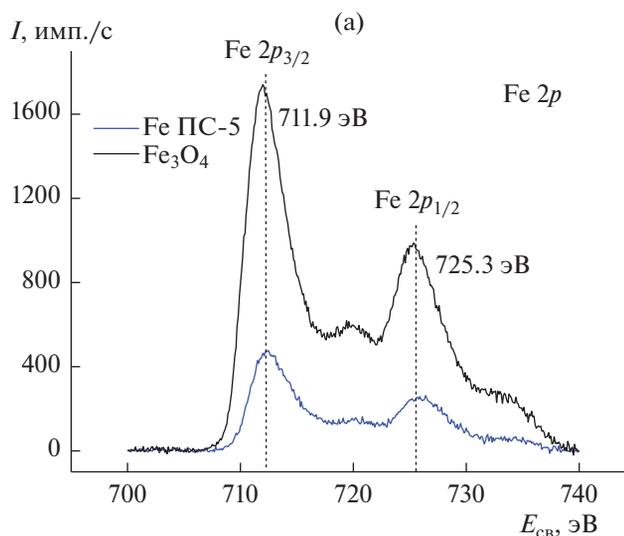


Рис. 4. Спектр РФЭС $2p$ -электронов железа в магнетите (а) и его композитах на основе ПС с содержанием Fe_3O_4 : 5 а, б), 10 (б) и 20 мас. % (б).

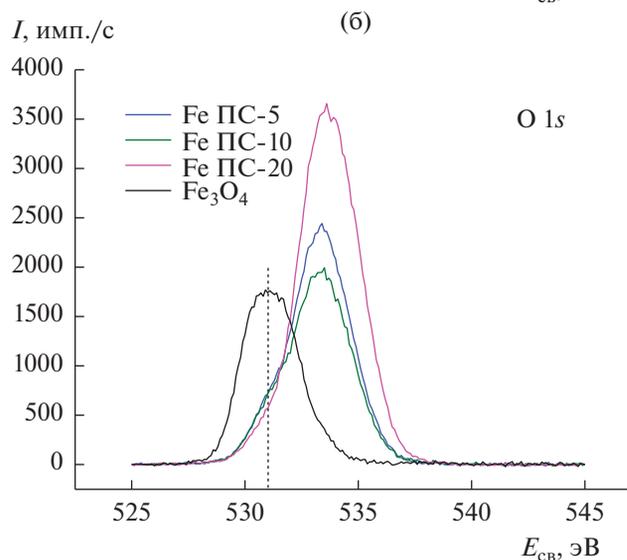
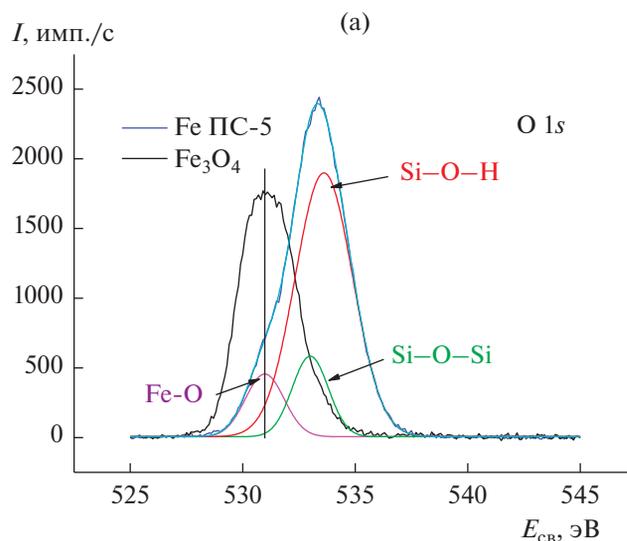


Рис. 5. Рентгеновский фотоэлектронный спектр $\text{O} 1s$ в магнетите и его композитах на основе частиц ПС.

за, окисленного до Fe^{3+} , которая определена в спектрах РФЭС. Следует отметить, что более интенсивная базовая линия в спектре FeПС-20 в сравнении со спектром Fe_3O_4 говорит о меньшем размере железосодержащих частиц в композите, так как рэлеевское рассеяние, определяющее фоновый сигнал,

Таблица 1. Удельная поверхность всех исследованных образцов

Образец	S_0 , $\text{м}^2/\text{г}$
ПС	100
FeПС-5	116
FeПС-10	138
FeПС-20	153
Fe_3O_4	197

проявляется сильнее. Это подтверждает данные рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов. Следует также отметить, что в спектре синтезированного Fe_3O_4 присутствуют две интенсивные компоненты в области $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$, соответствующие фазе гематита. Подобный фазовый переход характерен для магнетита, подверженного длительному лазерному воздействию в процессе съемки спектров КР, вследствие нагрева образца [39].

Результаты определения удельной поверхности всех исследованных образцов показали (табл. 1), что значения удельной поверхности композиционных материалов FeПС лежат между величинами S_0 для исходного стекла ($100\text{ м}^2/\text{г}$) и магнетита ($197\text{ м}^2/\text{г}$) и растут по мере увеличения содержания фазы Fe_3O_4 в композите. Из величины удель-

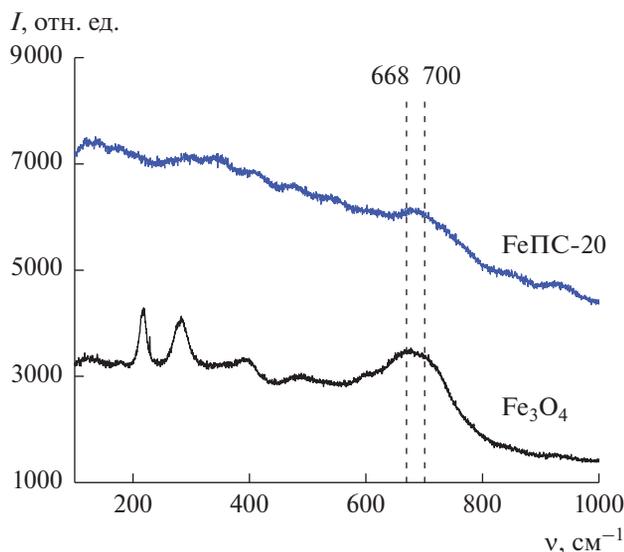


Рис. 6. КР спектры полученных образцов магнетита и композита на основе ПС, содержащего 20 мас. % железосодержащей фазы.

ной поверхности магнетита был рассчитан средний размер частиц по формуле (3), который составил 5.8 нм. Данное значение хорошо согласуется с размерами частиц, определенными методами рентгеноструктурного анализа, а также сканирующей электронной микроскопии (рис. 7а).

На рис. 7б–7г приведены СЭМ изображения поверхности частиц пористого стекла, модифицированного магнетитом, при различном содержании железосодержащей фазы в композитных порошках. Видно, что частицы магнетита находятся, главным образом, на внешней поверхности пористых частиц, которая, в свою очередь, покрыта ими неравномерно. Методом СЭМ было установлено, что в композиционных порошках, независимо от содержания Fe_3O_4 , степень покрытия частиц ПС различна – от практически немодифицированной поверхности до практически полностью покрытой магнитной фазой. Это подтверждали и результаты ЭДС анализа (табл. 2), и визуально определенное различие в скорости движения частиц композитов в постоянном магнитном поле. Анализ всех полученных СЭМ изображений образцов FePC показал, что синтезируемая железосодержащая фаза преимущественно покрывает внешнюю поверхность частиц пористого стекла. Следует отметить, что отдельных агрегатов магнетита в порошках методами СЭМ и ЭДС обнаружено не было.

Электрокинетические свойства частиц магнетита, ПС и композитов на их основе

Зависимости величин электрокинетического потенциала частиц всех исследуемых образцов от

pH на фоне 10^{-2} М растворов хлорида натрия приведены на рис. 8. Видно, что значение ИЭТ ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 4.2 \pm 0.1$) практически не зависит от содержания в композитах железосодержащей фазы и занимает промежуточное положение между $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ для ПС ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}} \cong 0.5$) и магнетита ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 6.1 \pm 0.1$). Видно также, что в растворе индифферентного электролита абсолютные величины дзета-потенциала частиц композитных образцов совпадают в пределах погрешности эксперимента во всем исследованном интервале pH. Следует отметить, что в электрофоретическом движении участвовала только самая высокодисперсная фракция исходных и композитных пористых частиц с размером не более 1 мкм.

Из рис. 9 видно, при постоянной ионной силе раствора электролита (10^{-2} М) высокая специфичность катиона Ni^{2+} по сравнению с ионом натрия приводит к появлению более сложных зависимостей дзета-потенциала частиц всех исследуемых образцов от pH. Как известно, специфическая сорбция катионов смещает положение ТНЗ в сторону меньших, а ИЭТ – в сторону больших значений pH по сравнению с их значениями в индифферентном электролите. Высокой специфичностью иона никеля к поверхности магнетита и сдвигом ИЭТ от значения 6.1 ед. pH в более щелочную область, видимо, и обусловлено наблюдаемое постоянство достаточно высоких положительных значений дзета-потенциала частиц магнетита во всей исследованной области pH (рис. 9, кривая 1).

Согласно данным работы [40], для натриево-боросиликатных ПС в растворах хлорида никеля характерно наличие двух изоэлектрических точек. ИЭТ-1 лежит в области pH 0.5–1.5 и соответствует положению изоэлектрической точки для ПС в растворах индифферентных электролитов, что согласуется с данными, приведенными на рис. 8 для исследуемого в данной работе ПС. По-видимому, в области малых значений поверхностного заряда двухзарядный ион не проявляет своей специфичности и ведет себя как индифферентный. Как видно из рис. 9 (кривая 2), при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ИЭТ-1}}$ наблюдается область отрицательных значений дзета-потенциала. Однако по мере роста pH растет значение заряда поверхности и, по-видимому, специфичность ионов Ni^{2+} к силикатной поверхности, что, в свою очередь, приводит к перезарядке в слое Штерна и появлению ИЭТ-2 при $\text{pH} = 6.3 \pm 0.1$.

Для композитов “пористое стекло–магнетит” также характерно наличие двух изоэлектрических точек на зависимостях средних значений дзета-потенциала композитных частиц от pH при $I(\text{NiCl}_2) = 10^{-2}$ М, значения которых приведены в табл. 3. Из данных табл. 3 также видно, что с увеличением содержания магнетита значение

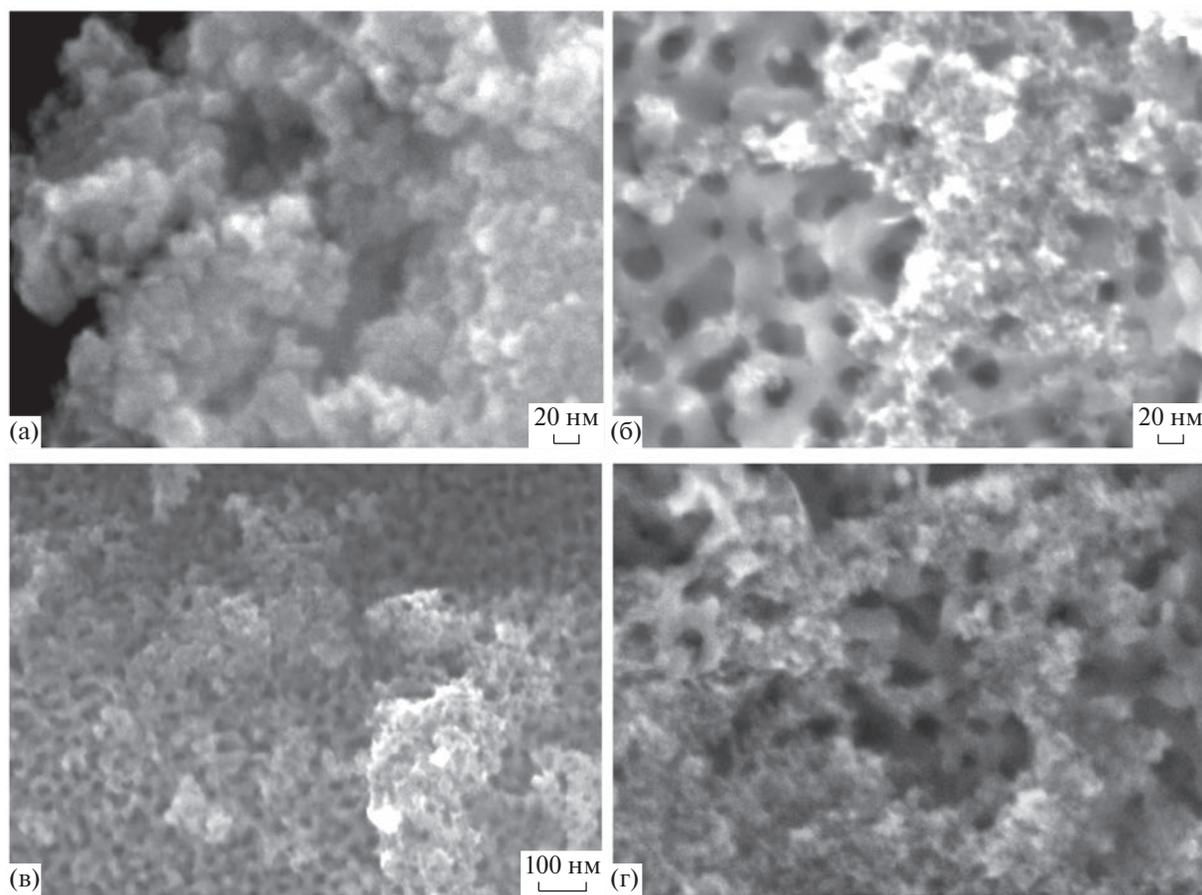


Рис. 7. СЭМ изображения полученных образцов: магнетит (а); внешняя поверхность композитных частиц FePC с различным общим содержанием железосодержащей фазы в порошках: 5 (б), 10 (в), 20 мас. % (г).

$\Delta rH_{\text{ИЭТ}}$ ($\Delta rH_{\text{ИЭТ}} = rH_{\text{ИЭТ-2}} - rH_{\text{ИЭТ-1}}$), т.е. область отрицательных значений дзета-потенциала уменьшается, по-видимому, вследствие более полного покрытия поверхности частиц ПС, участвующих в электрофоретическом движении, железосодержащей фазой. Из рис. 9 также видно, что при $rH < rH_{\text{ИЭТ-2}}$ средние значения абсолютной величины электрокинетического потенциала занимают, как правило, промежуточное положение между таковыми для исходного ПС и магнетита, причем при $rH < rH_{\text{ИЭТ-1}}$, чем выше содержание магнетита в композите, тем больше положительное значение дзета-потенциала при $rH = \text{const}$. Следует отметить, что для композита FePC-20 при $rH \leq 3.2$ значения дзета^S-потенциала совпадают в пределах погрешности эксперимента с таковыми для магнетита.

Видно также, что при $rH > rH_{\text{ИЭТ-2}}$ для FePC-5 и FePC-10 зависимости дзета-потенциала от rH близки к таковым для исходного ПС, тогда как для FePC-20, как и при $rH < rH_{\text{ИЭТ-2}}$, занимают промежуточное значение между величинами электрокинетического потенциала частиц исходного ПС и магнетита. По-видимому, при $rH > rH_{\text{ИЭТ-2}}$

и содержании Fe_3O_4 до 10 мас. % электрокинетическое поведение композитных частиц определяется уже, главным образом, специфичностью ионов никеля к силикатной поверхности, а не содержанием железосодержащей фазы на поверхности частиц. Следует отметить, что при $rH \sim 7$ значения дзета-потенциала частиц магнетита, ПС и композитов совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Анализ экспериментальных данных также показал, что на кривых распределения дзета-потенциала частиц композитных образцов в ряде случаев наблюдались два максимума, значения которых приведены на рис. 9 в виде незакрашенных точек. По всей видимости, это свидетельствует о различной степени покрытия поверхности пористых стеклянных частиц магнетитом, что заметным образом проявляется в электрокинетическом поведении композитных систем в растворах, содержащих специфически сорбирующийся ион никеля, при достаточно высоком содержании Fe_3O_4 (композиты FePC-10 и FePC-20, кривые 4' и 5' соответственно). Совпадение максимальных значений дзета-потенциала частиц композитного порошка FePC-20 с таковыми для магнетита при

Таблица 2. Результаты ЭДС анализа спиртовых дисперсий композитов с различным содержанием магнетита (кремниевая подложка, содержание элементов в ат. %)

FeПС-5			
Спектр	С	О	Fe
1	20.93	72.76	6.30
2	18.83	76.98	4.19
3	15.32	84.68	0.00
4	22.67	71.98	5.36
5	21.18	73.05	5.77
6	14.37	85.63	—
7	9.28	90.72	—
8	12.45	87.55	—

FeПС-10			
Спектр	С	О	Fe
1	28.27	56.60	15.14
2	22.94	66.64	10.42
3	23.96	62.32	13.72
4	21.41	70.04	8.55
5	21.98	72.18	5.83
6	16.37	80.06	3.57
7	21.48	70.76	7.76

FeПС-20			
Спектр	С	О	Fe
1	28.15	67.08	4.77
2	29.18	64.53	6.30
3	22.24	77.76	—
4	24.08	75.92	—
5	23.23	76.77	—

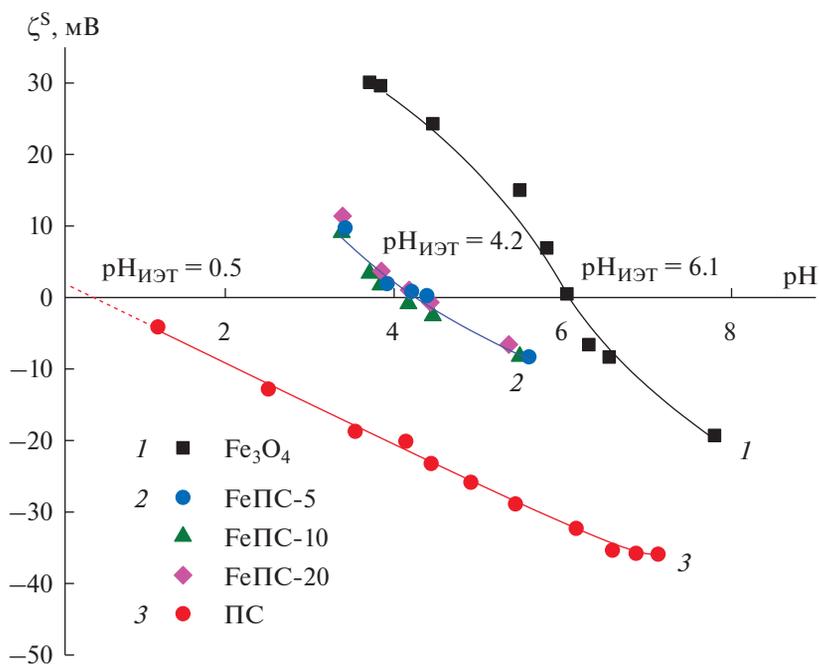


Рис. 8. Зависимость электрокинетического потенциала ζ^S частиц всех исследованных образцов от рН на фоне 10^{-2} М раствора NaCl.

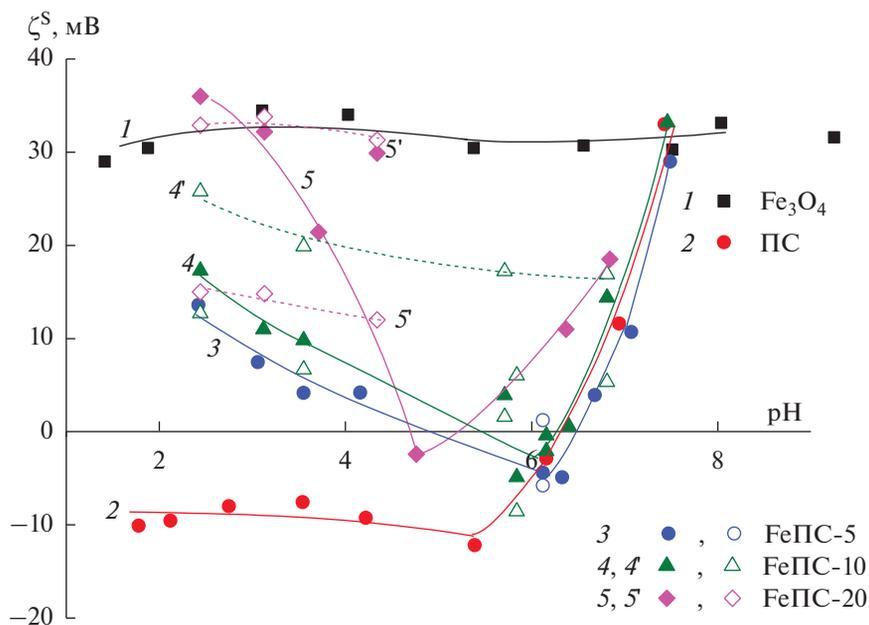


Рис. 9. Зависимость электрокинетического потенциала частиц исследованных образцов от рН при ионной силе 10^{-2} М раствора NiCl_2 (закрашенные точки – средние значения дзета-потенциала, незакрашенные точки – значения пиков на кривой распределения дзета-потенциала).

$\text{pH} < 5$ может свидетельствовать как о высокой степени модифицирования поверхности части пористых частиц магнитной фазой, так и наличием в композитном порошке отдельных агрегатов наночастиц Fe_3O_4 .

На рис. 10 приведены зависимости дзета-потенциала частиц магнетита и ПС, а также их композитов от ионной силы растворов хлорида никеля при естественном значении рН (рис. 11). Видно, что электрокинетический потенциал частиц

Таблица 3. Значения рН изоэлектрических точек ПС и композитов на его основе в растворах хлорида никеля

Образец	$\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$	$\Delta\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$
ПС	0.5	5.8
	6.3	
FeПС-5	4.9	1.6
	6.5	
FeПС-10	5.5	0.8
	6.3	
FeПС-20	4.7	0.5
	5.2	

магнетита положителен и практически не зависит от ионной силы растворов NiCl_2 , при этом значения рН дисперсий совпадают в пределах погрешности с таковыми для исходных растворов (за исключением $I = 10^{-1}$ М). Специфичность ионов никеля к поверхности стекла приводит к изменению знака потенциала двойного электрического слоя в слое Штерна и появлению ИЭТ при ионной силе раствора хлорида никеля 3.5×10^{-3} М. Как видно из рис. 10, заметные различия в значениях дзета-потенциала частиц композитов, а именно уменьшение абсолютных величин $|\zeta^S|$ при увеличении содержания Fe_3O_4 при $I = \text{const}$, наблюдаются в растворах хлорида никеля с ионной силой 10^{-6} – 10^{-3} М. При дальнейшем увеличении ионной силы раствора NiCl_2 значения дзета-потенциала частиц композитов, независимо от содержания железосодержащей фазы, практически совпадают. Изоэлектрическое состояние для композитных систем достигается при $I = 5 \times 10^{-2}$ М. Таким образом, вид-

но, что при достаточно высокой концентрации ионов никеля при 3.5×10^{-3} М $< I < 5 \times 10^{-2}$ М значения дзета-потенциала частиц ПС и магнетита положительны, а частиц композитов – отрицательны. Принимая во внимания значения рН дисперсий (рис. 11) в исследованном интервале ионной силы растворов хлорида никеля, видно, что полученные результаты согласуются с результатами, приведенными на рис. 9.

Анализ изменений рН дисперсий по сравнению с величинами рН растворов NiCl_2 показывает (рис. 11), что при $I = 10^{-1}$ М поверхность магнетита заряжена отрицательно (рН дисперсии меньше, чем рН фонового раствора), причем его поверхностный заряд существенно превышает по абсолютной величине заряд кремнеземной поверхности. Видно, что при одинаковом соотношении суммарной площади поверхности навески и объема фонового раствора величина рН дисперсии магнетита снизилась на единицу, тогда как рН суспензии ПС и фонового раствора практически совпадали в пределах погрешности эксперимента. Видно также, что во всей исследованной области составов растворов NiCl_2 поверхностный заряд полученных композитов отрицателен, причем его абсолютная величина максимальна для композита FeПС-20. По-видимому, в растворах хлорида никеля и в области рН 5.7–5.9 магнетит заряжен отрицательно, что означает существенное смещение точки нулевого заряда Fe_3O_4 в кислую область по сравнению с индифферентным электролитом NaCl .

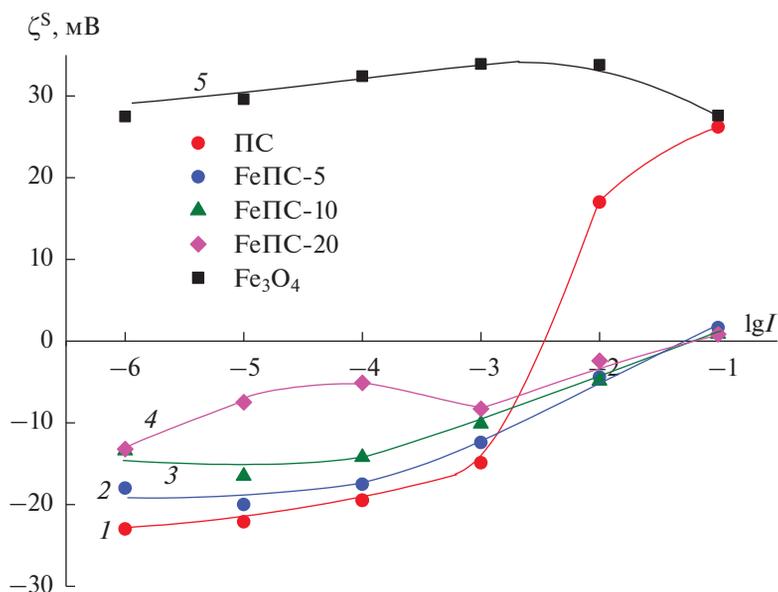


Рис. 10. Зависимость электрокинетического потенциала частиц исследованных образцов от ионной силы растворов хлорида никеля при естественном значении рН.

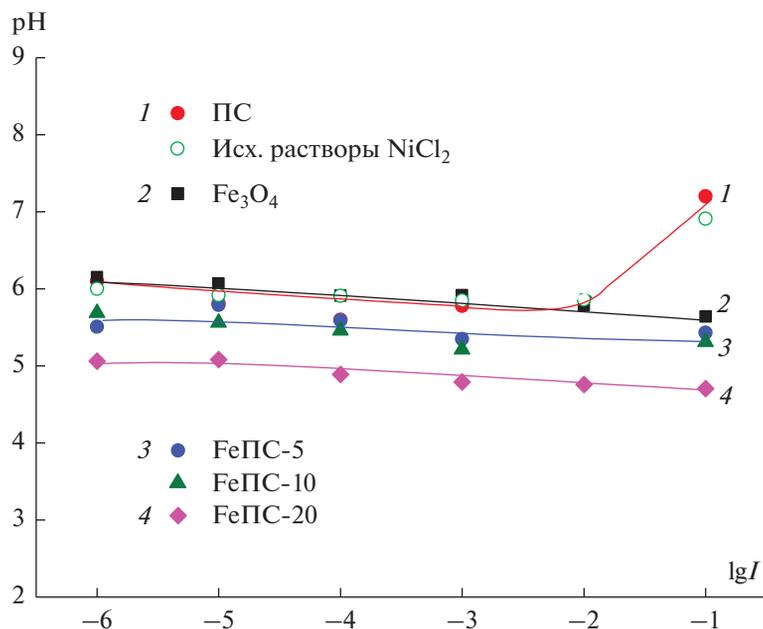


Рис. 11. Зависимость равновесных значений pH дисперсионной среды от ионной силы растворов хлорида никеля после 30 мин их контакта с твердой фазой.

Таким образом, из анализа полученных результатов видно, что по изменению электрокинетических свойств композитных частиц по сравнению с исходными материалами можно косвенно судить о степени модифицирования поверхности, причем влияние количественного состава композита наиболее выражено в растворах, содержащих специфически сорбирующийся ион, что, несомненно, следует учитывать при возможном использовании данных композитных материалов в сорбционных и каталитических процессах очистки воды от ионов тяжелых металлов и органических загрязнителей, при решении аналитических задач по выделению, концентрированию и разделению различных органических веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены порошки магнетита и магнетитсодержащих композитных материалов с различным содержанием железосодержащей фазы (5–20 мас. %) на основе частиц высококремнеземного макропористого стекла. Образование фазы магнетита и формирование композиционных частиц подтверждено методами РФА, РФЭС, спектроскопии КРС, СЭМ, ЭДС.

Установлено, что в растворе индифферентного электролита (NaCl) $pH_{ИЭТ} = 4.2$ и значения дзета-потенциала композитных частиц практически не зависят от содержания магнетита. Специфичность катиона Ni^{2+} к поверхности исследуемых оксидов приводит к появлению сложных зависимостей дзета-потенциала всех исследуемых ча-

стиц от pH и ионной силы растворов $NiCl_2$. В растворах хлорида никеля электрокинетические свойства композитных частиц зависят как от общего содержания железосодержащей фазы в композите, так и степени покрытия поверхности пористых стеклянных частиц Fe_3O_4 . На зависимостях дзета-потенциала композитных частиц от pH появляются две изоэлектрические точки. С увеличением содержания магнетита в композитном порошке область отрицательных значений дзета-потенциала сужается, по-видимому, вследствие более полного покрытия поверхности частиц ПС железосодержащей фазой. При естественном pH наблюдаемая специфичность ионов никеля к поверхности стекла приводит к перезарядке в слое Штерна и появлению ИЭТ при $I = 3.5 \times 10^{-3}$ М. Изоэлектрическое состояние для композитных систем, независимо от содержания, магнетита достигается в более концентрированном растворе $NiCl_2$ ($I = 5 \times 10^{-2}$ М).

При значениях ионной силы растворов хлорида никеля выше 10^{-2} М или при $pH > pH_{ИЭТ-2}$ при прочих равных условиях электрокинетические свойства исходных и композитных пористых частиц определяются в первую очередь специфичностью ионов никеля к кремнеземной поверхности. Определяющее влияние содержания железосодержащей фазы на коллоидно-химические свойства композитов возрастает по мере удаления от положения $pH_{ИЭТ-2}$ в сторону меньших значений pH и уменьшении ионной силы растворов хлорида никеля.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Д.А. Александрова за выполнение измерений удельной поверхности. Исследования проведены с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного центра Научного парка СПбГУ по направлению “Нанотехнологии”, Ресурсных центров Научного парка СПбГУ “Оптическое и лазерные методы исследования вещества”, “Физические методы исследования поверхности”, “Рентгенодифракционные методы исследования”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект № 94031307).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Feijoo S., González-Rodríguez J., Fernández L. et al.* Fenton and photo-Fenton nanocatalysts revisited from the perspective of life cycle assessment // *Catalysts*. 2020. V. 10. № 1. P. 23. <https://doi.org/10.3390/catal10010023>
2. *Shariatinia Z., Esmaeilzadeh A.* Hybrid silica aerogel nanocomposite adsorbents designed for Cd(II) removal from aqueous solution // *Water Environment Research*. 2019. V. 91. № 12. P. 1624–1637. <https://doi.org/10.1002/wer.1162>
3. *Kondrashova N.B., Shamsutdinov A.S., Batueva T.D. et al.* Preparation and properties of iron oxide doped mesoporous silica systems // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020. V. 30. P. 2081–2088. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01370-2>
4. *Viter R., Geveluk S., Smytyna V., Doycho I.* Optical properties of nanoporous glass filled with TiO₂ nanostructures // *Optica Applicata*. 2012. V. XLII. № 2. P. 307–313. <https://doi.org/10.5277/oa120208>
5. *Zapotoczny B., Dudek M.R., Guskos N. et al.* FMR study of the porous silicate glasses with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles fillers // *Journal of Nanomaterials*. 2012. V. 2012. P. 341073. <https://doi.org/10.1155/2012/341073>
6. *Burak Ertuş E., Vakifahmetoglu C., Öztürk A.* Enhanced methylene blue removal efficiency of TiO₂ embedded porous glass // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. V. 41. № 2. P. 1530–1536. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.047>
7. *Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В.* Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Ленинград: Наука, 1991. 276 с.
8. *Enke D., Janowski F., Schwieger W.* Porous glasses in the 21st century—a short review // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. V. 60. № 1–3. P. 19–30. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00329-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00329-9)
9. *Inayat A., Reinhardt B., Herwig J. et al.* Recent advances in the synthesis of hierarchically porous silica materials on the basis of porous glasses // *New Journal of Chemistry*. 2016. V. 40. № 5. P. 4095–4114. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03591K>
10. *Konate A., He X., Zhang Z. et al.* Magnetic (Fe₃O₄) nanoparticles reduce heavy metals uptake and mitigate their toxicity in wheat seedling // *Sustainability*. 2017. V. 9. № 5. P. 790. <https://doi.org/10.3390/su9050790>
11. *Makarchuk O.V., Dontsova T.A., Astrelin I.M.* Magnetic nanocomposites as efficient sorption materials for removing dyes from aqueous solutions // *Nanoscale Research Letters*. 2016. V. 11. P. 161. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1364-2>
12. *Nidheesh P.V.* Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review // *RSC Advances*. 2015. V. 5. № 51. P. 40552–40577. <https://doi.org/10.1039/C5RA02023A>
13. *Rehman A., Daud A., Warsi M.F. et al.* Nanostructured maghemite and magnetite and their nanocomposites with graphene oxide for photocatalytic degradation of methylene blue // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. V. 256. P. 123752. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123752>
14. *Arsalani S., Guidelli E.J., Silveira M.A. et al.* Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles coated by natural rubber latex as MRI contrast agent // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. V. 475. P. 458–464. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.132>
15. *Толмачева В.В., Аняри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г.* Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений // *Журнал аналитической химии*. 2016. Т. 71. № 4. С. 339–356. <https://doi.org/10.1134/S1061934816040079>
16. *Першина А.Г., Сазонов А.Э., Мильто И.В.* Использование магнитных наночастиц в биомедицине // *Бюллетень сибирской медицины*. 2008. № 2. С. 70–78.
17. *Zhao D.L., Zhang H.L., Zeng X.W. et al.* Inductive heat property of Fe₃O₄/polymer composite nanoparticles in an ac magnetic field for localized hyperthermia // *Biomed. Materials*. 2006. V. 1 № 4. P. 198–201. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/1/4/004>
18. *Yiu H.H.P., Keane M.A., Lethbridge Z.A.D. et al.* Synthesis of novel magnetic iron metal-silica (Fe-SBA-15) and magnetite-silica (Fe₃O₄-SBA-15) nanocomposites with a high iron content using temperature-programed reduction // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. № 25. P. 255606. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/25/255606>
19. *Juang R.-S., Chien C.-C., Yao C.-L. et al.* Preparation of magnetically recoverable mesoporous silica nanocomposites for effective adsorption of urea in simulated serum // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018. V. 91. P. 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.tice.2018.05.022>
20. *Kim J.H., Cha B.J., Kim Y.D., Seo H.O.* Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on the Fe-oxide nanoparticles embedded in the mesoporous

- SiO₂ // *Advanced Powder Technology*. 2020. V. 31. № 2. P. 816–826.
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.11.036>
21. Hong Y., Cha B.J., Kim Y.D., Seo H.O. Mesoporous SiO₂ particles combined with Fe oxide nanoparticles as a regenerative methylene blue adsorbent // *ACS Omega*. 2019. V. 4. № 6. P. 9745–9755.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00726>
22. Mazilu I., Ciotonea C., Chiriac A. et al. Synthesis of highly dispersed iron species within mesoporous (Al-)SBA-15 silica as efficient heterogeneous Fenton-type catalysts // *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. V. 241. P. 326–337.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.12.024>
23. Tao C., Zhu Y. Magnetic mesoporous silica nanoparticles for potential delivery of chemotherapeutic drugs and hyperthermia // *Dalton Transactions*. 2014. V. 43. № 41. P. 15482–15490.
<https://doi.org/10.1039/c4dt01984a>
24. El-Boubbou K., Ali R., Al-Zahrani H. et al. Preparation of iron oxide mesoporous magnetic microparticles as novel multidrug carriers for synergistic anticancer therapy and deep tumor penetration // *Scientific Reports*. 2019. V. 9. P. 9481.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-46007-z>
25. Huang H., Ji Y., Qiao Z. et al. Preparation, characterization, and application of magnetic Fe-SBA-15 mesoporous silica molecular sieves // *J. Autom. Methods Manage. Chem.* 2010. V. 2010. P. 323509.
<https://doi.org/10.1155/2010/323509>
26. Стювьяга Е.Ю., Еуров Д.А., Курдюков Д.А. и др. Синтез кластеров оксидов железа в мезопорах монодисперсных сферических частиц кремнезема // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. № 8. С. 1598–1603.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2017.08.44764.439>
27. Surowieca Z., Wiertel M., Budzynski M. et al. Magnetite nanowires in MCM-41 type mesoporous silica templates // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. V. 354. № 35–39. P. 4271–4274.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.032>
28. Napolsky K., Eliseev A., Knotko A. Preparation of ordered magnetic iron nanowires in the mesoporous silica matrix // *Materials Science and Engineering: C*. 2003. V. 23. № 1–2. P. 151–154.
[https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(02\)00252-7](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(02)00252-7)
29. Cuello N.I., Oliva M.I., Rodriguez Torres C.E. et al. Study on magnetite nanoparticles embedded in mesoporous silica obtained by a straightforward and biocompatible method // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2020. V. 145. P. 109535.
<https://doi.org/10.1016/j.jpics.2020.109535>
30. Карсакова Ю.В., Тихомирова Т.И. Магнитные сорбенты на основе химически модифицированных кремнеземов: получение и свойства // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 6. С. 846–852.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/612>
31. Munasir N., Setyaningsih S., Yanasin et al. Phase and magnetic properties of Fe₃O₄/SiO₂ natural materials-based using polyethylene glycol media // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019. V. 515. № 1. P. 012017.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/515/1/012017>
32. Богачев Ю.В., Гареев К.Г., Матюшкин Л.Б. и др. Исследование суспензии наночастиц магнетита методами фотометрии и ЯМР-релаксометрии // *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55. № 12. С. 2313–2317.
33. Elmi Ch., Brigatti M.F., Guggenheim S. et al. Crystal chemistry and surface configurations of two polyolithionite-1M crystals // *American Mineralogist*. 2014. V. 99. № 10. P. 2049–2059.
<https://doi.org/10.2138/am-2014-4908>
34. Zhu Y., Yue M., Natarajan V. et al. Efficient activation of persulfate by Fe₃O₄@β-cyclodextrin nanocomposite for removal of bisphenol A // *RSC Advances*. 2018. V. 8. № 27. P. 14879–14887.
<https://doi.org/10.1039/C8RA01696H>
35. Chi Y., Yuan Q., Li Y. et al. Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂-Ag magnetic nanocomposite based on small-sized and highly dispersed silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012. V. 383. № 1. P. 96–102.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.06.027>
36. Choi Y., Kim T., Lee H. et al. Bottom-up plasma-enhanced atomic layer deposition of SiO₂ by utilizing growth inhibition using NH₃ plasma pre-treatment for seamless gap-fill process // *Scientific Reports*. 2022. V. 12. P. 15756.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-20201-y>
37. Shebanova O.N., Lazor P. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): A new assignment for the vibrational spectrum // *Journal of Solid State Chemistry*. 2003. V. 174. № 2. P. 424–430.
[https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00294-9](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00294-9)
38. Slavov L., Abrashev M.V., Merodiisk T. et al. Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. V. 322. № 14. P. 1904–1911.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.01.005>
39. Testa-Anta M., Ramos-Docampo M.A., Comesana-Hermo M.A. et al. Raman spectroscopy to unravel the magnetic properties of iron oxide nanocrystals for biorelated applications // *Nanoscale Advances*. 2019. V. 1. № 6. P. 2086–2103.
<https://doi.org/10.1039/C9NA00064J>
40. Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В., Волкова А.В. Структурные и электрокинетические характеристики высококремнеземных пористых стекол в растворах хлорида никеля // *Коллоидный журнал*. 2021 Т. 83. № 4. С. 394–403.
<https://doi.org/10.31857/S0023291221030046>

НАНОЧАСТИЦЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В БИМЕДИЦИНСКОЙ ТЕРМОПЛАЗМОНИКЕ

© 2023 г. О. В. Дементьева¹, *, М. Е. Карцева¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: dema_ol@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

После доработки 06.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Уникальные свойства наночастиц (НЧ) металлов, обусловленные наличием у них локализованного поверхностного плазмонного резонанса, привели к появлению и бурному развитию целого ряда перспективных научных направлений. К их числу относится термоплазмоника, базирующаяся на способности таких НЧ эффективно трансформировать излучение оптического диапазона в тепло. В обзоре обсуждаются оптические свойства НЧ благородных металлов, основные коллоидно-химические подходы к их получению, а также последние достижения термоплазмоники в области биомедицины. Основное внимание уделено фототермической диагностике и терапии (тераностике) различных заболеваний. При этом помимо тераностики опухолей проанализированы перспективы применения плазмонных НЧ в кардиологии, офтальмологии, при борьбе с бактериальными и вирусными инфекциями и в других областях.

DOI: 10.31857/S0023291223600384, EDN: TKJJNG

1. ВВЕДЕНИЕ

Эффект локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР), присущий наночастицам (НЧ) металлов, и связанные с ним широкие утилитарные возможности относятся к числу самых “горячих” тем, обсуждаемых в научно-техническом сообществе в последние 20–30 лет. Этот эффект возникает при совпадении частоты колебаний электронов проводимости в НЧ с частотой падающего излучения и проявляется в виде интенсивного пика в спектре экстинкции частиц.

В рамках теории Ми, описывающей взаимодействие НЧ металлов с электромагнитным излучением, полное сечение экстинкции индивидуальной НЧ (C_{ext}) является суммой вкладов поверхностного плазмонного поглощения (C_{abs}) и рассеяния (C_{sca}) [1]. Резонансное возрастание этих величин в полосе ЛППР приводит к тому, что значения эффективностей рассеяния (Q_{sca}) и поглощения (Q_{abs}) частицами излучения этой резонансной длины волны, рассчитываемые как отношения C_{sca} и C_{abs} к геометрическому сечению НЧ, могут достигать 10 и более. Этот факт имеет принципиальное значение для решения самых разных практических задач [2–4]. Так, способность плазмонных НЧ к рассеянию излучения, а также к усилению электромагнитного поля в непосредственной близости от их поверхности

не только открывает возможность создания высокочувствительных сенсоров, светоизлучающих устройств, средств диагностики различных опасных заболеваний [2–4], но и позволяет управлять потоками оптического излучения на наноуровне [5]. В то же время поглощение НЧ металлов излучения с длиной волны, отвечающей ЛППР, приводит к их сильному разогреву. Эта их особенность привела к появлению термоплазмоники – нового научного направления, объединяющего использование НЧ в биомедицине, нанофлюидике, катализе и других областях науки и техники. В последнее десятилетие наблюдается активное развитие этого направления. Об этом свидетельствует резкое увеличение числа экспериментальных работ, посвященных анализу фототермической эффективности (ФтЭ) плазмонных частиц и поиску новых путей их применения, а также появление монографий и обзоров в ведущих научных журналах [6–9]. Отметим, что в этих обзорах, как правило, обсуждается применение НЧ золота, тогда как НЧ серебра уделяется заметно меньше внимания.

В данном обзоре наряду с кратким анализом данных, касающихся регулирования морфологии, оптических характеристик и фототермической эффективности НЧ на основе Au и Ag, будут обсуждены последние достижения термоплазмоники в области лечения различных опасных забо-

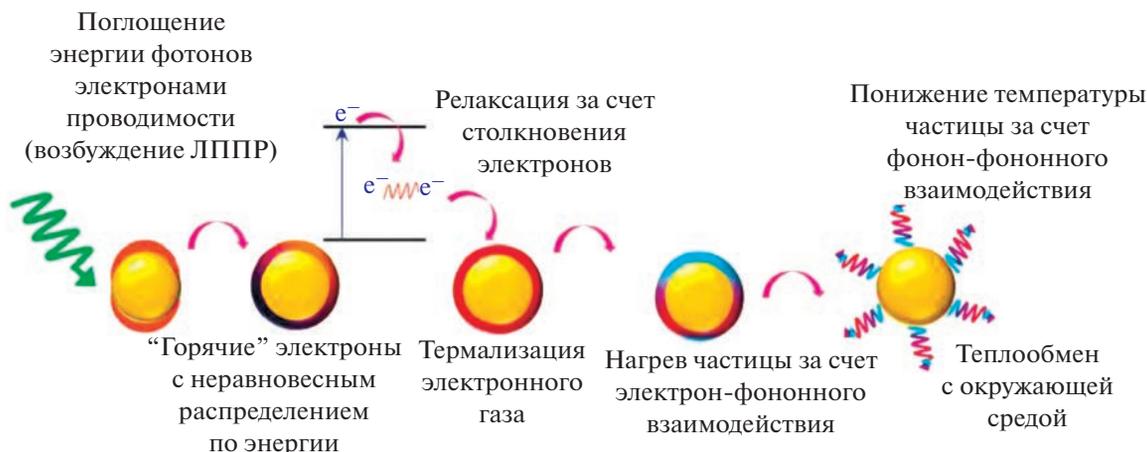


Рис. 1. Основные стадии трансформации поглощенного плазмонными НЧ излучения в тепло [10].

леваний и определены наиболее перспективные ее приложения с использованием частиц этих двух металлов.

Для получения достаточно полной картины, прежде всего, обратимся к классическим представлениям о закономерностях поведения плазмонных НЧ при поглощении ими лазерного излучения и об основных факторах, определяющих ФТЭ частиц.

2. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПОВЕДЕНИИ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Следует подчеркнуть, что большинство работ, посвященных исследованию разогрева плазмонных НЧ под действием лазерного излучения, выполнены с использованием в качестве моделей НЧ золота. В значительной мере это связано с тем, что такие частицы активно изучаются в качестве термосенсibilизаторов при лазерной гипертермии злокачественных новообразований (см, например, [7–10]). Естественно, что все закономерности, установленные для НЧ золота, в равной степени применимы и к НЧ других металлов.

При воздействии на плазмонные НЧ лазерного излучения, длина волны генерации которого совпадает с резонансной, часть энергии фотонов поглощается электронами проводимости (рис. 1), что приводит к резкому увеличению их кинетической энергии [8, 9, 11, 12]. Эти высокоэнергетические “горячие” электроны, имеющие изначально неравновесное распределение по энергии, релаксируют за счет столкновения с “холодными” электронами зоны проводимости; характерное время релаксации составляет от 10 до 100 фс [9, 12]. На этой стадии практически нет обмена энергией между свободными электронами и ионным остовом (“решеткой”). Как следствие, температура электронно-

го газа (T_e) в зависимости от условий лазерного воздействия может составлять от нескольких сотен до нескольких тысяч градусов Кельвина, тогда как температура ионного остова (T_p) не изменяется.

В дальнейшем происходит разогрев самой частицы за счет взаимодействия электронов с ионами кристаллической решетки. Скорость этого процесса практически не зависит от размера НЧ (за исключением частиц, диаметр которых меньше 5 нм) и в зависимости от первоначального значения T_e время их разогрева составляет от 2 до 50 пс [13, 14]. На этой стадии внутри НЧ достигается равновесная температура ($T_e = T_p$), тогда как температура окружающей среды остается неизменной и равной ее исходному значению.

На заключительной стадии имеет место охлаждение НЧ за счет теплообмена с окружающей средой. Характерное время установления равновесия на границе частицы с окружающей средой зависит от размера НЧ, природы окружающей среды и условий лазерного воздействия. В частности, в водных дисперсиях оно может варьироваться от 100 пс до 1 нс [13]. Увеличение температуры в непосредственной близости от НЧ может составлять от нескольких десятков до нескольких сотен градусов Кельвина и сопровождаться протеканием тех или иных процессов в окружающей среде [15–17].

Так, результаты выполненного в работе [17] моделирования временной эволюции температуры внутри золотой НЧ (диаметром $d = 55$ нм) и в окружающей ее водной среде при поглощении импульса фемтосекундного лазера с длиной волны генерации 400 нм свидетельствуют, что при таком воздействии температура электронов достигает примерно 8000 К, а температура ионного остова — примерно 3000 К. Водная среда в непосредственной близости от НЧ нагревается до ≈ 550 К, что приводит к ее мгновенному (“взрывному”) испарению с образованием пузырьков пара. Рост или кол-

лапс этих пузырьков может приводить к формированию в окружающей среде акустических (а в ряде случаев и ударных) волн [15]. (Отметим, что механизм взрывного испарения воды активно обсуждается применительно к использованию плазмонных НЧ для фототермической терапии злокачественных новообразований [15, 18, 19].)

Лазерный нагрев НЧ и ее охлаждение за счет теплообмена с окружающей средой, естественно, являются конкурирующими процессами. Если скорость нагрева существенно превосходит скорость охлаждения, то накапливающийся в НЧ избыток тепла обуславливает ее плавление, а также протекание других процессов, таких как испарение НЧ, генерация плазмы и фрагментация (“кулоновский взрыв”), которые могут сопровождаться возникновением в окружающей среде ударных волн. Закономерности протекания этих процессов подробно рассмотрены в обзорах [11, 15, 18, 20].

В заключение этого раздела подчеркнем, что существуют два возможных режима лазерного нагрева НЧ. Первый из них реализуется под действием непрерывного излучения, когда время воздействия много больше времени теплопередачи, а второй — в результате импульсного облучения, когда эти времена соизмеримы. Оба варианта активно применяются как в лабораторных экспериментах, так и в практических приложениях. Однако, механизмы, обуславливающие протекание того или иного процесса, и, как следствие, эффективность НЧ могут значительно различаться.

3. ВЗАИМОСВЯЗЬ МОРФОЛОГИИ, ПЛАЗМОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ФОТОТЕРМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ

Фототермическая эффективность НЧ, т.е. их способность трансформировать лазерное излучение в тепло зависит от их материала, размера и структуры [21–33]. Согласно теоретическим оценкам одним из наиболее перспективных материалов в этой связи является серебро [22–25]. На это указывают его существенно более высокие (по сравнению с золотом) значения Q_{abs} и числа Джоули, характеризующего способность НЧ к генерации тепла под действием излучения с длиной волны, отвечающей максимуму ЛППР [22, 34]. Следует, однако, учитывать, что из-за высокой реакционной способности этого металла может иметь место окисление поверхности НЧ и, как следствие, снижение их ФТЭ.

Варьирование размера, формы и структуры НЧ позволяет регулировать не только положение плазмонного пика, настраивая его на требуемую длину волны, но и соотношение вкладов рассеяния и поглощения в спектр экстинкции частиц.

3.1. Влияние природы и морфологии НЧ на их плазмонные характеристики

Увеличение размера сферических НЧ приводит к батохромному сдвигу положения ЛППР [26, 27], однако величина этого сдвига не превышает 150–200 нм. Так, плазмонный пик золотых НЧ смещается примерно от 520 до 700–750 нм при увеличении их диаметра примерно от 10 до 180 нм [26]. Сдвиг ЛППР сопровождается постепенным уширением плазмонного пика, а затем и его расщеплением, обусловленным возбуждением в частицах, размер которых больше длины свободного пробега электрона, резонансов более высоких порядков, например, квадрупольного, максимум которого находится вблизи 550 нм. Аналогичная картина наблюдается и для сферических частиц серебра [27]: с ростом их размера ЛППР смещается от 400 до ≈ 600 нм. С увеличением размера НЧ их способность поглощать и рассеивать падающее излучение возрастает [11], однако одновременно существенно возрастает и вклад рассеяния в спектр экстинкции, что приводит к снижению ФТЭ частиц (см. ниже).

Для частиц более сложной структуры и/или формы наблюдается значительное батохромное смещение ЛППР относительно характерного для сфер положения. В качестве примера на рис. 2 представлены спектры водных дисперсий основных типов НЧ золота, характеризующихся варьируемым в широком диапазоне ЛППР, а также их микрофотографии, полученные методами просвечивающей или сканирующей электронной микроскопии. В ряде случаев в спектрах отчетливо регистрируются несколько пиков. В частности, для золотых наностержней (ЗНС) наблюдаются два резонансных пика (рис. 2в). Первый из них с λ_{max} вблизи 500 нм отвечает колебаниям электронов поперек наностержня, а второй, в области больших λ — вдоль него. Положение этого продольного резонанса сильно зависит от осевого отношения наностержней (т.е. от отношения длины ЗНС к их диаметру), смещаясь в красную область по мере увеличения этого отношения (рис. 3). Отметим, что для НЧ звездчатой и призматической форм величина батохромного сдвига ЛППР также возрастает по мере увеличения степени анизотропии частиц (рис. 2а и 2б).

В то же время, в случае металлических наноболочек (как полых, так и сформированных на ядрах той или иной природы) причина сдвига ЛППР иная. Оптические свойства таких НЧ наиболее корректно описываются с помощью теории гибридизации плазмонов, являющейся своеобразным аналогом теории молекулярных орбиталей [31, 35–37]. В рамках этой теории резонансные свойства металлической наноболочки могут быть рассмотрены как результат взаимодействия (“гибридизации”) плазмонов на ее внешней и внутренней границах. В случае сферических частиц

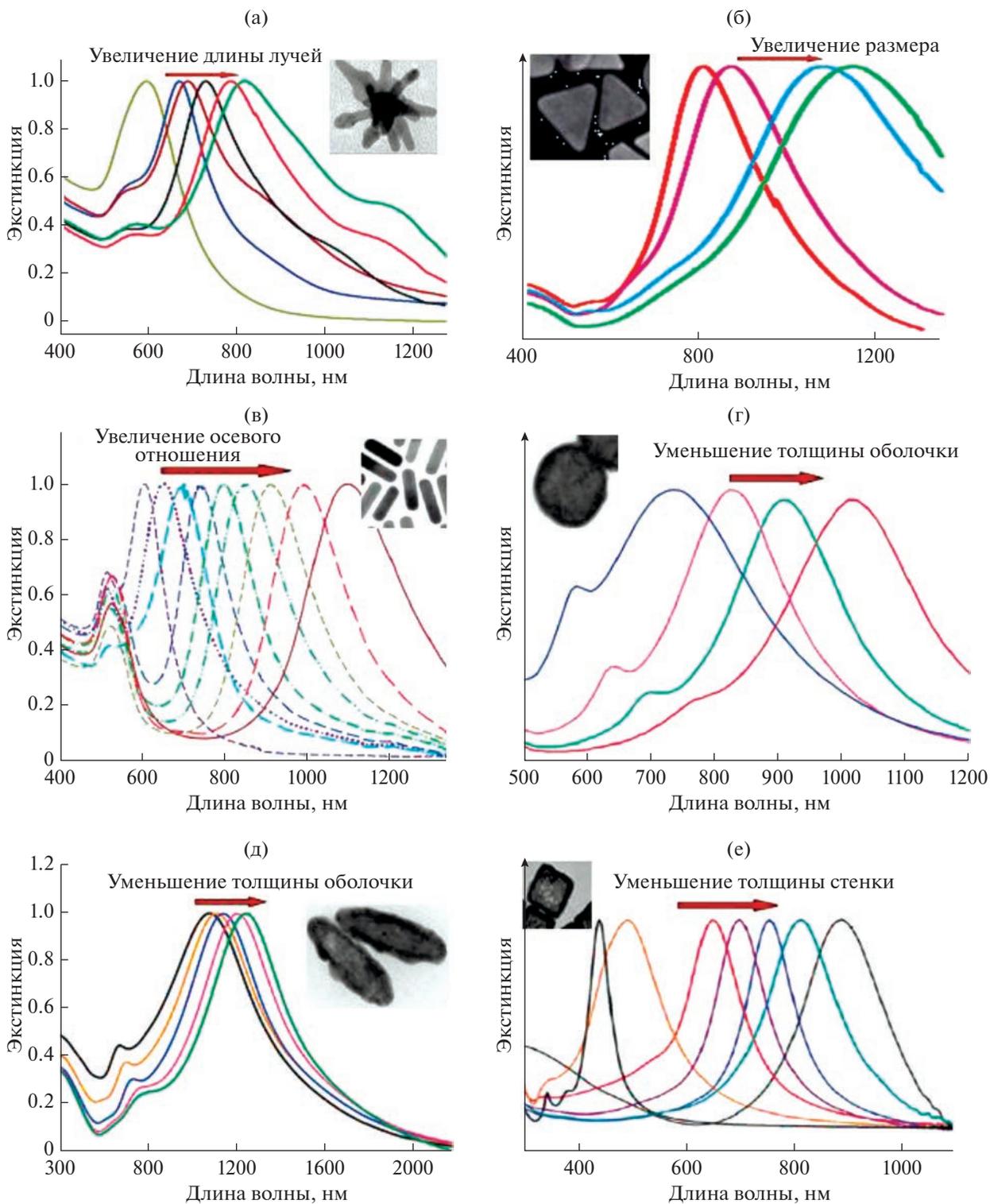


Рис. 2. Спектры экстинкции коллоидных растворов золотых нанозвезд (а) [10], нанопризм (б) [28], наностержней (в) [29], структур с диэлектрическим ядром и Au-оболочкой (г, д) [31, 32] и золотых наноклеток (е) [33]. На вставках показаны типичные микрофотографии таких частиц.

такая гибридизация приводит к возникновению двух плазмонных резонансов. Первый из них — симметричный, или “связывающий” (по анало-

гии со связывающей молекулярной орбиталью), характеризуется меньшей энергией, большим дипольным моментом и сильно взаимодействует с

падающим излучением. Именно он отвечает за появление интенсивной полосы поглощения в длинноволновой области спектра. Второй резонанс – антисимметричный (“несвязывающий”) обладает большей энергией, однако довольно слабо взаимодействует с падающим излучением. Как следствие, присущий этому резонансу коротковолновый пик очень слабо выражен в спектре наноболочек (в случае золотых оболочек он полностью скрыт областью межзонных переходов). Степень гибридизации плазмонов зависит от их энергий на внешней и внутренней поверхностях оболочки и ее толщины [35, 36]. Эта теория может быть применена и для описания резонансов наноболочек другой формы, однако в этом случае картина гибридизации становится более сложной [7, 31, 36, 37]. Так, ЛППР веретенообразной наноболочки представляется как результат гибридизации плазмонов сплошного металлического эллипсоида и полости такого же размера, что и “ядро”, в объеме блочного металла. Для таких структур характерно наличие двух резонансов – поперечного и продольного, положение которых зависит от отношения длины эллипсоида к его максимальному диаметру [31, 36].

Настройка ЛППР наноболочек на заданную длину волны осуществляется за счет изменения отношения характерного размера “ядра” (или внутренней полости) к толщине оболочки. Чем больше это отношение, тем больше батохромный сдвиг ЛППР относительно положения, присущего сферам (рис. 2г–2е). В свою очередь добротность ЛППР и соотношение сечений рассеяния и поглощения таких частиц сильно зависят не только от упомянутого отношения, но и от их размера в целом [38–40]. Увеличение размера приводит к увеличению вклада рассеяния и уширению плазмонного пика. Последний эффект обусловлен появлением резонансов более высокого порядка и фазовым сдвигом, возникающим, когда размер частиц становится сопоставим с длиной волны падающего излучения [41].

Систематический анализ плазмонных свойств ЗНСт и сферических частиц SiO₂-ядро/Au-оболочка в сравнении со свойствами наносфер Au был выполнен в работе [39]. При этом в случае ЗНСт авторы использовали понятие эффективного радиуса НЧ (R_{eff}), равного радиусу (R) сферической НЧ того же объема, что и наностержень, и рассчитываемого по формуле

$$R_{\text{eff}} = (3V/4\pi)^{1/3},$$

где V – объем частицы. Это позволяло сопоставлять эффективность рассеяния и поглощения излучения частицами разной формы.

Основное внимание в работе [39] уделено плазмонным НЧ, максимум ЛППР которых находится в ближней инфракрасной области ($\lambda_{\text{max}} = 800–1100$ нм). Именно этот диапазон, отвечаю-

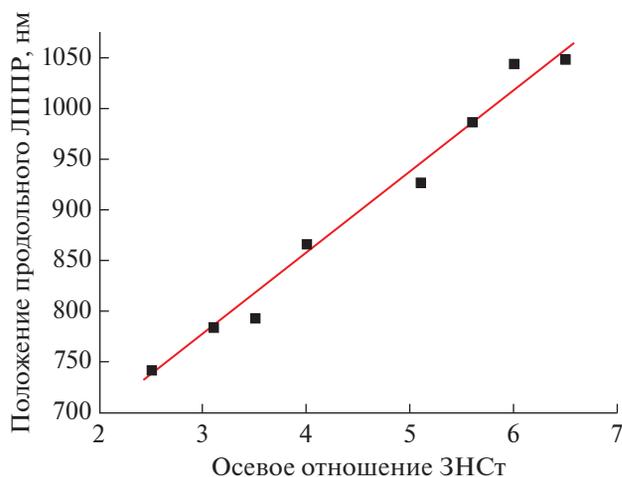


Рис. 3. Типичная зависимость положения продольного ЛППР золотых наностержней от их осевого отношения [30].

щий максимальному пропусканию биологических тканей, представляет наибольший интерес применительно к биомедицинскому использованию НЧ. Как показали расчеты, значения Q_{ext} , Q_{abs} и Q_{sca} наностержней в максимуме ЛППР оказываются значительно более высокими, чем для сферических НЧ и частиц ядро/оболочка. С увеличением R_{eff} способность ЗНСт рассеивать и поглощать падающее излучение, а также относительный вклад рассеяния в спектр экстинкции возрастают¹. Величина этого вклада зависит как от объема ЗНСт, так и от их диаметра при постоянном объеме [39]. Как будет показано ниже, изменение соотношения Q_{abs} и Q_{sca} существенно сказывается на ФтЭ частиц.

3.2. Синтез НЧ с заданным положением ЛППР

Для получения НЧ с требуемой морфологией используют коллоидно-химические методы, основанные на восстановлении ионов соответствующего металла в жидкой (чаще всего, водной) среде [26, 27, 42–59]. Как правило, в реакционную систему дополнительно вводят органические соединения, выполняющие роль стабилизаторов образующихся НЧ. Эти стабилизаторы могут не только обеспечивать требуемый размер НЧ, но и задавать их форму за счет преимущественной адсорбции на тех или иных кристаллографических гранях растущих НЧ.

Наиболее простой задачей является синтез сферических НЧ золота [26, 42]. Основным способом их получения является так называемый “цитратный” синтез, подразумевающий использование цитрата натрия в качестве восстановите-

¹ Эта тенденция характерна для частиц всех типов.

ля ионов Au(3+). Показано (см. обзор [42] и приведенные в нем ссылки), что, варьируя соотношение прекурсор/восстановитель, можно получать практически монодисперсные НЧ диаметром от ≈ 10 до ≈ 100 нм. Кроме того, введение в систему дополнительных порций прекурсора и восстановителя позволяет увеличить размер НЧ до 200–300 нм [26].

Что касается получения НЧ с настраиваемым в широком диапазоне положением ЛППР, то в полной мере эту задачу можно считать решенной только применительно к НЧ золота (в значительной мере это связано с его высокой химической инертностью). На сегодняшний день разработано достаточное количество воспроизводимых и масштабируемых методов получения не только НЧ разных размера и формы, но и композитных структур с диэлектрическим ядром и золотой оболочкой. Подробный анализ этих методов проведен в появившихся относительно недавно обзорах [42, 45, 47].

В первом приближении их можно разделить на две группы. Одна из них включает методы, основанные на доразивании (укрупнении) ультрамалых сферических НЧ золота (так называемых затравочных НЧ) в водном или неводном растворе, содержащем ионы этого металла, слабый восстановитель, а в ряде случаев и добавки, способствующие анизотропному росту частиц. Эти методы активно используются как для синтеза анизотропных НЧ различной формы (звездообразной, призматической, стержневидной), так и для формирования золотых нанооболочек на поверхности сферических или анизотропных НЧ-ядер (например, из кремнезема или оксида железа²) [31, 32, 42–45]. Их общим серьезным недостатком является высокая чувствительность процесса к качеству затравочных частиц [42, 45–47]. Именно поэтому в последнее время появились и начали завоевывать популярность так называемые беззатравочные (или одностадийные) методы синтеза звездообразных и стержневидных НЧ Au [30, 42, 48]. Помимо простоты исполнения эти методы позволяют получать частицы малого размера, характеризующиеся более высокой ФтЭ.

Вторая из упомянутых групп включает методы, основанные на гальваническом замещении менее благородного металла (например, серебра) более благородным — золотом, и дает возможность формировать полые нанооболочки сферической, кубической и другой формы [42, 49–52]). Для этого к коллоидному раствору, содержащему НЧ Ag той или иной формы, добавляют раствор золотохлористоводородной кислоты. Процесс описывается следующей реакцией:



² Отметим, что аналогичным образом могут быть получены и серебряные нанооболочки на частицах-ядрах разной природы [53, 55].

Она протекает и в отсутствие восстановителя, однако, согласно данным некоторых авторов (см., например, [51]), его введение позволяет лучше контролировать скорость восстановления ионов золота и получать более однородные полые НЧ. Как было показано в работе [52] на примере синтеза золотых наноклеток, к аналогичному эффекту приводит и введение в реакционную систему хлорида цетилтриметиламмония.

Следует подчеркнуть, что варьирование размера, формы и структуры (т.е. положения ЛППР) НЧ Ag — значительно более сложная задача. Как свидетельствует анализ литературных данных [53–59], практически все предложенные методики синтеза несферических НЧ Ag не только плохо масштабируются, но и очень чувствительны к чистоте используемых реагентов.

Наиболее распространенным способом получения анизотропных частиц серебра является так называемый полиольный синтез, основанный на восстановлении ионов металла в среде многоатомных спиртов в присутствии поливинилпирролидона, выступающего в качестве стабилизатора (см., например, обзор [58] и приведенные в нем ссылки). Следует, однако, учитывать, что размер формирующихся при этом частиц, как правило, достаточно велик. Это приводит к значительному преобладанию Q_{sca} над Q_{abs} и делает малоэффективным применение таких частиц в термоплазмонике. Практически единственным исключением являются серебряные нанокубы. Так, в частности, в работах [56, 60] была продемонстрирована возможность получения монодисперсных серебряных нанокубов с размером грани от 30 до 60 нм, которые затем служили “жертвенными” (т.е. растворяющимися) темплатами при синтезе золотых наноклеток. В дальнейшем было показано, что такие кубические НЧ серебра могут быть получены и в водной среде [52]. В этом случае стабилизатором образующихся частиц служил хлорид цетилтриметиламмония.

3.3. Фототермическая эффективность плазмонных НЧ разной морфологии

Несмотря на то, что для частиц разных типов ЛППР находится практически в одном и том же спектральном диапазоне, значения добротности их резонансных пиков существенно различаются. То же самое можно сказать и о вкладах поглощения и рассеяния в спектр экстинкции НЧ, а также об эффективности трансформации ими энергии лазерного излучения в тепловую. (Отметим, что при использовании непрерывного излучения эта эффективность определяется удельным поглощением коллоида.)

На сегодняшний день существует достаточно большое количество работ, посвященных теоретической и экспериментальной оценке ФтЭ плаз-

Таблица 1. Эффективность фототермической конверсии для некоторых типов плазмонных НЧ при воздействии на них излучения непрерывного лазера с длиной волны ≈ 800 нм

Тип НЧ	Размеры, нм	Эффективность фототермической конверсии, %
Золотые наностержни	$d \times l = 10 \times 38$	92 [21], 95 [61]
	$d \times l = 13 \times 44$	55 [62]
	$d \times l = 17 \times 56$	22 [63]
	$d \times l = 16 \times 60$	83 [21]
	$d \times l = 20 \times 70$	79 [21]
Золотые нанокубы	Длина грани 45 нм, толщина стенки 5 нм	63.6 [63]
Золотые нанобипирамиды	49×127	60 [21]
	61×154	45 [21]
Золотые нанозвезды	$d = 85$	38 [64]
Золотые наноцветы	$d \approx 150$ нм	74 [65]
SiO ₂ -ядро/Au-оболочка	$d \approx 120, h \approx 12-14$	39 [66], 25 [67]
Наноматрешки Au/SiO ₂ /Au	$d_{Au} = 42, h_{SiO_2} = 10, h_{Au} = 13$	63 [66]
Стержневидные частицы со структурой Au-ядро/SiO ₂ -оболочка	$d \times l = 8 \times 32, h = 13$	18.56 [68]
Серебряные нанопризмы	Длина грани 44 нм, толщина стенки 3 нм	30.4 [69]

монных НЧ (см., например, [21–33, 61–69]), однако проводить количественное сопоставление полученных в них результатов крайне сложно из-за различия в условиях экспериментов, методах измерения и подходах, использованных авторами при обработке данных. Следует подчеркнуть, что подавляющее большинство этих работ выполнено с использованием НЧ золота разных размера и формы. В значительной мере это связано со сложностью получения НЧ Ag, с положением ЛППР, настраиваемым в ближней ИК-области, представляющей наибольший интерес с точки зрения биомедицины.

В табл. 1 приведены данные о ФтЭ нескольких основных типов плазмонных НЧ при воздействии на них лазерного излучения с $\lambda_{max} \approx 800$ нм. Видно, что способность трансформировать падающее излучение в тепловую энергию у металлических НЧ, в целом, заметно выше, чем у композитных частиц со структурой ядро/оболочка. Некоторым исключением являются так называемые наноматрешки – сферические частицы с золотым ядром и чередующимися концентрическими оболочками из кремнезема и золота. Вследствие сильной гибридизации плазмонов ядра и золотой оболочки такие частицы очень эффективно поглощают падающее излучение [66].

Наибольшей эффективностью среди перечисленных в табл. 1 частиц характеризуются ЗНСт минимального размера, что вполне ожидаемо с учетом выполненных в [39] оценок. Увеличение размера ЗНСт (т.е. R_{eff}) приводит к уменьшению их способности трансформировать падающее излучение в тепло из-за возрастания относительно вклада рассеяния в спектр экстинкции (как

уже отмечалось, такая тенденция характерна для частиц всех типов).

Более высокие значения Q_{abs} серебра по сравнению с золотом должны способствовать достаточно высокой ФтЭ частиц на основе этого металла. Согласно нашим данным, для структур SiO₂-ядро/Ag-оболочка она оказывается несколько выше регистрируемой для ЗНСт. Видно (рис. 4), что нагрев дисперсии ЗНСт под действием лазера ближнего ИК-диапазона происходит с большей скоростью, чем дисперсии частиц SiO₂/Ag, однако достигаемая при этом температура примерно на 5°C ниже³.

Возвращаясь к фототермической эффективности ЗНСт, подчеркнем, что она существенно зависит от ориентации частиц в электромагнитном поле падающей волны, возрастая в случае их ориентации вдоль поля [13, 62]. Следует учитывать, что ЗНСт достаточно легко изменяют свою форму под действием лазерного излучения; аналогичная ситуация наблюдается и для золотых нанозвезд и нанокубов. В основе этого процесса, особенности которого подробно обсуждаются в обзорах [7, 8, 11], лежит плавление (а в ряде случаев и фрагментация частиц) под действием высокоэнергетического лазерного импульса. Это приводит к уменьшению осевого отношения НЧ и сильному гипсохромному сдвигу их ЛППР (вплоть до 520–530 нм), что значительно снижает эффективность поглощения излучения ближнего ИК-диапазона. Создание на поверхности НЧ оболочки из полупроводника или диэлектрика затрудняет

³ Концентрация Au и Ag в исследуемых дисперсиях составляла ≈ 0.4 и ≈ 0.15 мМ соответственно. Как следствие, в расчете на единицу массы металла различие ФтЭ частиц двух указанных типов будет еще более существенным.

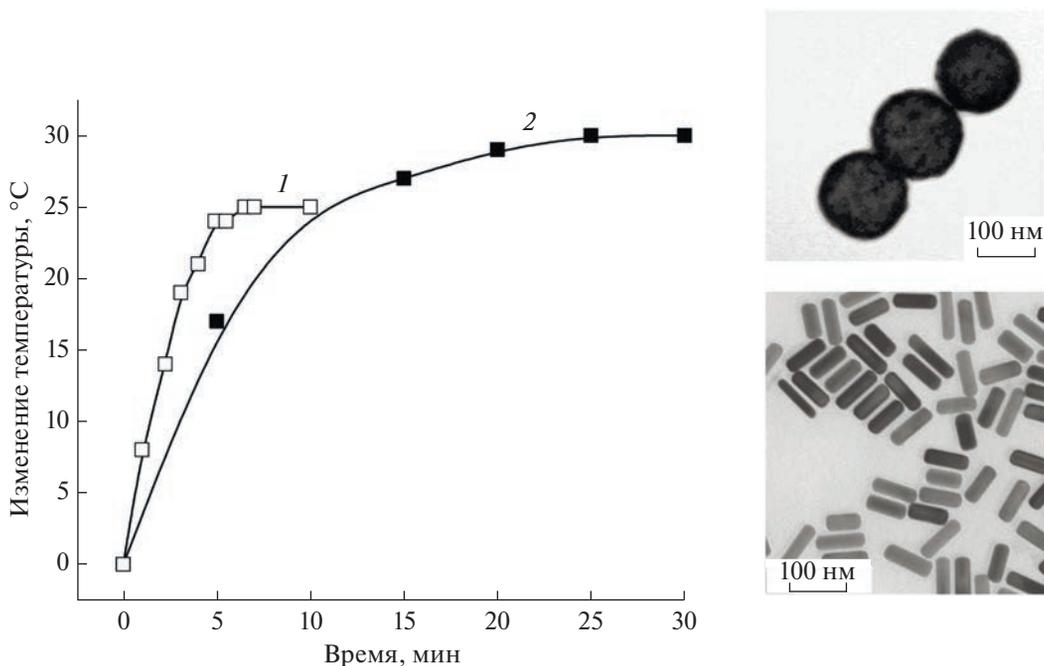


Рис. 4. Изменение температуры дисперсий, содержащих ЗНСт ($d \times l = 11 \times 30$ нм) (1) и частицы SiO₂-ядро/Ag-оболочка ($d \approx 120$ нм, $h \approx 5$ нм) (2), под действием излучения непрерывного лазера с длиной волны генерации 808 нм (наши неопубликованные данные). На вставке приведены микрофотографии частиц обоих типов.

такую их трансформацию [70, 71]. Тем не менее, с увеличением продолжительности и/или энергии лазерного воздействия имеет место постепенное разрушение как ядра, так и оболочки, причем, как было показано относительно недавно, последний процесс может достаточно интенсивно протекать даже под действием излучения непрерывного лазера малой мощности [72].

Отметим, что в ряде случаев оболочка способствует повышению ФТЭ частиц [61, 73]. Так, согласно [61], наличие на поверхности сферических НЧ золота полупроводниковых оболочек из сульфидов цинка или серебра приводит к сильному (от 500 до примерно 800 нм) батохромному сдвигу их ЛППР, обусловленному изменением диэлектрической проницаемости вблизи поверхности частиц. Как следствие, температура нагрева соответствующих дисперсий под действием лазера с длиной волны 808 нм повышается в несколько раз. Аналогичный эффект повышения ФТЭ наблюдается и для НЧ золота, покрытых оксидом графена, сульфидом меди или слоем красителя индоцианинового зеленого [73].

В то же время для частиц с диэлектрической оболочкой из кремнезема результаты достаточно противоречивы. Так, по оценкам авторов [68] ФТЭ наностержней, покрытых такой оболочкой, составляет 18.56%, что заметно ниже регистрируемой для “голых” ЗНСт близкого размера (табл. 1). Однако результаты наших экспериментов свидетельствуют о том, что наличие на поверхности ЗНСт оболочки из органокремнезема практиче-

ски не влияет на кинетику нагрева соответствующей дисперсии и максимальную достигаемую температуру [74].

4. НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ТЕРМОПЛАЗМОНИКЕ

Наночастицы благородных металлов относятся к числу самых востребованных объектов термоплазмоники и применяются для решения широкого круга задач, включая фототермический катализ [8, 75–77], солнечную энергетику [8, 78–80], лазерное инициирование энергетических материалов [81–85], различные биомедицинские приложения и др. [6–9].

Как уже отмечалось, главной целью данного обзора является анализ современного состояния исследований в области биомедицинских приложений термоплазмоники и, в первую очередь, ее применения для лечения различных заболеваний.

4.1. Фототермическая терапия опухолей

Возможность деструкции опухоли за счет локального разогрева введенных в нее композитных плазмонных частиц SiO₂-ядро/Au-оболочка под действием лазерного излучения⁴ была впервые продемонстрирована проф. Н. Халас с соавт. в 2003 г. [86].

⁴ ЛППР частиц совпадал с длиной волны генерации лазера и находился в ближнем ИК-диапазоне, отвечающем наибольшей проницаемости (“окну прозрачности”) биологических тканей.

Успех этих экспериментов обусловил появление и быстрое развитие одного из самых актуальных направлений термоплазмоники – фототермической тераностики, включающей как саму фототермическую терапию (ФТТ) злокачественных новообразований (в данном обзоре речь пойдет именно о ней), так и методы их диагностики, основанные на взаимодействии плазмонных НЧ с лазерным излучением [45, 87]. Достаточно подробный анализ этих методов (в первую очередь, оптической когерентной и фотоакустической томографии) проведен сразу в нескольких обзорах, появившихся в последнее время (см., например, [7, 45, 54, 87]).

Помимо способности трансформировать энергию поглощенного излучения в тепло, обеспечивая гибель опухолевых клеток вследствие некроза или апоптоза, плазмонные НЧ могут селективно накапливаться в опухоли при их внутривенном введении по механизмам “пассивной” или “активной” адресной доставки.

В основе первого из них лежит эффект повышенной проницаемости и удержания обусловленный повышенной васкуляризацией и проницаемостью эндотелия кровеносных сосудов и капилляров в опухоли по сравнению с их эндотелием в здоровых тканях, а также дефектность лимфатической системы опухоли [38, 88]. В свою очередь, активный транспорт НЧ обеспечивается за счет их функционализации с помощью биологически активных молекул (антител, аптамеров, фолиевой кислоты и др.), способных тем или иным образом распознавать опухолевые клетки, или элементов клеточных мембран, а также за счет использования для доставки частиц некоторых типов клеток (макрофагов, лейкоцитов, эритроцитов и др.) [88]. Показано, в частности [89], что загрузка НЧ золота в мезенхимальные стволовые клетки приводит к очень существенному (в 37 раз) увеличению содержания частиц в опухоли и, как следствие, к более выраженному терапевтическому эффекту.

На сегодняшний день в области ФТТ опухолей накоплен огромный объем экспериментальных данных [42, 45, 87–102], свидетельствующих о перспективности этого подхода, а также о возможности его сочетания с химио-, фотодинамической, лучевой и другими видами терапии⁵. Наибольший интерес вызывает использование ФТТ для подавления метастазирования опухолей [91]. Одними из первых возможность такого подавления продемонстрировали М. Эль-Сайед с соавт. в ходе ФТТ рака молочной железы у кошек и собак [92]. Механизм наблюдаемого эффекта до сих пор неясен, однако, по мнению авторов, одной из его причин может быть ремоделирование цитоскеле-

та раковых клеток и уменьшение их подвижности [91, 93].

Сочетание ФТТ с иммунотерапией также позволяет ингибировать образование метастазов [42, 91, 94]. Так, показано, что ФТТ с использованием золотых нанозвезд в сочетании с последующим введением антител PD-L1 способствует не только значительному повышению эффективности лечения глиобластомы, но и препятствует повторному появлению этой опухоли [94].

Подавляющее большинство работ по ФТТ опухолей выполнено с использованием НЧ золота⁶ и, в первую очередь, ЗНСт (см., например, [87–99]), тогда как частицы серебра применяются сравнительно редко [69, 100–103]. Это связано как со сложностью получения серебряных НЧ с настраиваемым в ближней ИК-области положением ЛППР, так и с общепринятым мнением о значительно более высокой токсичности этого металла⁷. Одной из ее основных причин считается индуцирование образования активных форм кислорода [104].

На наш взгляд, негативное отношение к НЧ серебра, базирующееся на представлении о его токсичности, нуждается в серьезном переосмыслении. Так, их способность продуцировать активные формы кислорода, вызывая окислительный стресс, может приводить к активации врожденной иммунной системы и увеличению эффективности противоопухолевой терапии. Об этом свидетельствуют, в частности, результаты работ [105, 106], посвященных использованию НЧ серебра при лечении лейкемии и меланомы. Показано также, что НЧ серебра проявляют селективную цитотоксичность по отношению к клеткам трижды негативного рака молочной железы – наиболее агрессивной формы этого заболевания [107]. Это способствует уменьшению их выживаемости как при лучевом воздействии [107], так и в ходе сочетанной лучевой и фототермической терапии [102, 107]; в последнем случае в экспериментах использовались серебряные нанопризмы с максимумом ЛППР вблизи 800 нм.

Кроме того, согласно нашим данным [101], композитные частицы с серебряной оболочкой обеспечивают более высокий противоопухолевый эффект (по сравнению с аналогичными структурами на основе Au) в ходе ФТТ саркомы S-57 у мышей с использованием импульсного лазера, длина волны генерации которого (1064 нм) находится в диапазоне, соответствующем второму

⁶ Строго говоря, все эти частицы (за исключением структур ядро/оболочка) состоят скорее из золотосеребряных сплавов, поскольку одним из компонентов при их синтезе является нитрат серебра.

⁷ Подчеркнем, что работ, в которых проводилось бы систематическое сопоставление токсичности НЧ этих двух металлов (особенно с учетом их размера и химии поверхности), практически нет.

⁵ Подробному описанию возможностей и преимуществ мультимодальной терапии посвящен обзор [90].

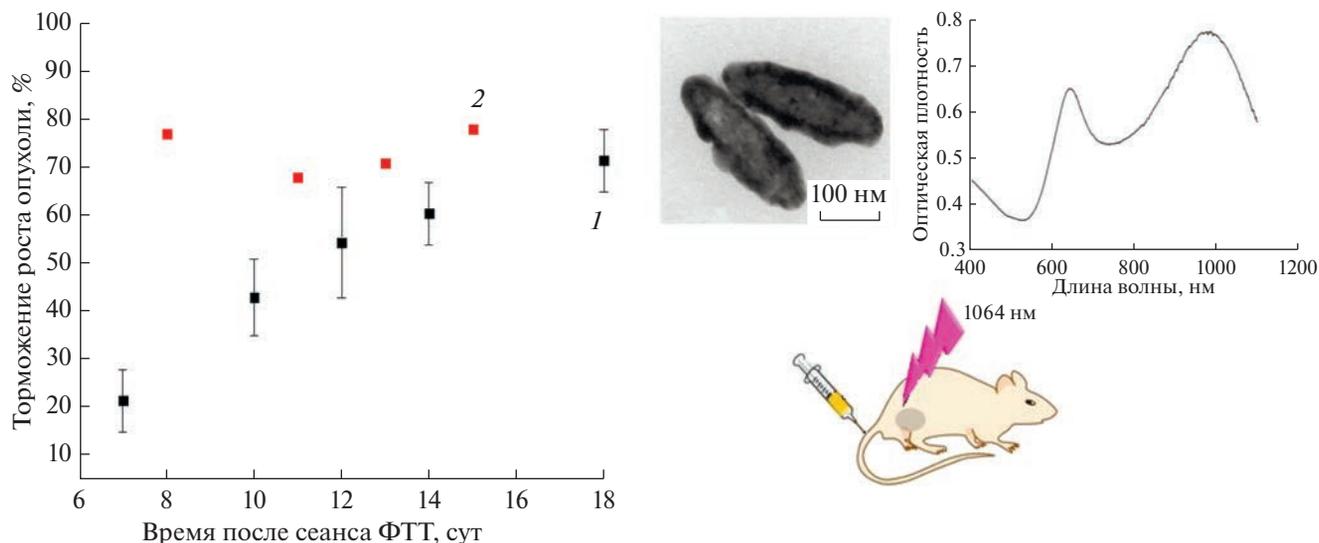


Рис. 5. Эффективность ФТТ с использованием композитных частиц с ядром из оксигидроксида железа и золотой (1) или серебряной (2) оболочкой, введенных в дозе 15 и 7 мг/кг соответственно. На вставках приведены типичные микрофотография и спектр экстинкции частиц, а также схема эксперимента (по материалам работы [101]).

окну прозрачности биологических тканей. Видно (рис. 5), что для частиц обоих типов наблюдается примерно одинаковое торможение роста опухоли, тогда как их доза различается примерно в два раза. Отметим, что длительные (до 9 мес.) наблюдения за животными после внутривенного введения им дисперсии композитных частиц с серебряной оболочкой в весьма большой дозе (из расчета 45 мг серебра на 1 кг веса⁸) не выявили сколько-нибудь заметного изменения в их состоянии или поведении. В первом приближении это свидетельствует о достаточно низкой токсичности таких частиц.

В заключение этого раздела отметим, что в настоящее время наблюдается отчетливая тенденция к переходу от фундаментальных исследований к доклиническим и клиническим испытаниям. (При этом основной акцент делается на внутривенное или интратуморальное введение частиц.) Первым сравнительно удачным примером такого перехода является препарат *AuroShell*, разработанный компанией *AuroLase* и представляющий собой дисперсию сферических композитных частиц SiO₂-ядро/Au-оболочка. Как свидетельствуют результаты первой фазы клинических испытаний, этот препарат проявляет достаточно высокую эффективность в лечении рака простаты [99, 108]. К сожалению, процесс внедрения термоплазмоники в клиническую практику заметно осложняется отсутствием полной информации о системной и хронической токсичности НЧ, а также общих представлений как об их оптимальной

структуре и наиболее чувствительных типах опухоли, так и о стандартах проведения ФТТ, включая способ введения частиц, условия облучения и др. К числу наиболее серьезных проблем можно отнести быстрое аккумулярование НЧ в печени и/или почках при их внутривенном введении. Еще одним серьезным ограничением является достаточно высокая стоимость препаратов на основе золота.

Мы полагаем, что часть перечисленных проблем может быть в значительной мере снята за счет применения альтернативных способов введения НЧ (в первую очередь, трансдермального и интраназального) и разработки соответствующих лекарственных форм. О перспективности этих подходов свидетельствуют, в частности, результаты работ [109, 110]. Так, показано, что использование полилактидных микроигольных патчей, покрытых ЗНСт, позволяет обеспечить достаточно эффективную ФТТ эпидермальной карциномы человека [109].

4.2. Фототермическая терапия сердечно-сосудистых заболеваний

Сердечно-сосудистые заболевания являются наиболее распространенной причиной смертности в мире, что делает весьма актуальными задачи, связанные с разработкой способов их диагностики и лечения. Использовать с этой целью НЧ золота и серебра начали сравнительно недавно. К числу первых исследований в этой области можно отнести работы [111, 112].

Работа [111] посвящена изучению возможности использования композитных частиц ядро/оболочка для фототермического разрушения атеросклер-

⁸ В шесть с лишним раз выше использованной в экспериментах [101] терапевтической дозы.

ротических бляшек. При этом были сопоставлены два подхода. Первый из них заключался в наложении на артерию патча, содержащего частицы SiO_2 -ядро/ Au -оболочка, и последующем облучении бляшки введенным в сосуд лазером с длиной волны генерации в ближнем ИК-диапазоне. В рамках второго подхода частицы Fe_3O_4 -ядро/ SiO_2 -оболочка/ Au -оболочка загружали в створчатые клетки, а затем вводили в коронарную артерию через катетер; для облучения использовали наружный лазер. Оказалось, что оба подхода приводят к значительному уменьшению объема бляшки [111]. Этот вывод был подтвержден и в ходе клинических испытаний [113].

В свою очередь, авторы [112] продемонстрировали возможность обнаружения атеросклеротических бляшек методом фотоакустической томографии как на фантомах, так и на сосудах *ex vivo*. При этом в качестве контрастирующих агентов были использованы ЗНСт с кремнеземной оболочкой. Результаты дальнейших экспериментов в этой области свидетельствуют о перспективности применения плазмонных НЧ разных размера и формы для фототермической тераностики атеросклероза и др. заболеваний [114–118]. Так, согласно данным [115] композитные частицы с магнитным ядром из оксида железа и серебряной оболочкой позволяют обеспечить не только эффективную диагностику тромба *in vivo*, но и его фототермический лизис. Кроме того, показано [118], что введение ЗНСт в левый шейный нервный узел собак с последующим лазерным воздействием, позволяет обратимо подавлять активность нейронов, снижая, таким образом, вероятность возникновения желудочковой аритмии, вызванной инфарктом миокарда.

Результаты процитированных выше работ, в первую очередь [113, 118], внушают сдержанный оптимизм по поводу возможностей ФТТ как одного из методов малоинвазивной терапии сердечно-сосудистых заболеваний.

4.3. Применение термоплазмоники для борьбы с бактериальными и вирусными инфекциями

Направление термоплазмоники, связанное с использованием НЧ золота и серебра для диагностики и/или терапии бактериальных и вирусных инфекций, можно отнести к одному из наиболее перспективных как с точки зрения достигаемых эффектов, так и возможностей внедрения результатов лабораторных исследований в клиническую практику.

Ярким примером такого внедрения является использование НЧ золота и композитных структур на их основе для создания фотонных термоциклов, позволяющих значительно повысить скорость определения возбудителей инфекции методом полимеразной цепной реакции [7, 119–122].

Впервые возможность такого повышения была продемонстрирована в 2015 г. на примере тонкой золотой пленки [119]. В настоящее время ведется активная разработка миниатюрных устройств, позволяющих проводить диагностику заболеваний в местах оказания медицинской помощи в режиме реального времени. Острую необходимость такой диагностики выявила пандемия SARS-CoV-2.

Способность НЧ золота и серебра к фототермическому подавлению жизнедеятельности бактерий и вирусов представляет значительный интерес при решении широкого круга задач, связанных со стерилизацией защитных масок, медицинских инструментов и имплантов [123–125], созданием новых перевязочных материалов (в том числе для лечения инфицированных ран) [126–130] и др. [131–133]. При этом в случае НЧ серебра можно ожидать дополнительного эффекта, обусловленного действием ионов этого металла (см., например, обзор [123] и приведенные в нем ссылки).

Результаты экспериментов [126–130] свидетельствуют, что введение НЧ Au или Ag в матрицу биосовместимого полимера позволяет получать перевязочные материалы или темплаты для тканевой инженерии, позволяющие эффективно подавлять инфекции (в том числе вызванные бактериями, устойчивыми к действию антибиотиков) как *in vitro*, так и *in vivo*. Воздействие излучения лазера с длиной волны генерации, расположенной в окне прозрачности ткани, способствует фототермической гибели бактерий, а в ряде случаев и усилению пролиферации клеток здоровых тканей, ускоряя заживление ран.

В последнее время стали появляться работы, посвященные использованию плазмонных НЧ для борьбы с инфекциями дыхательных путей или центральной нервной системы (ЦНС). Так, по мнению проф. Эль-Сайеда с соавт. бронхоскопическое введение ЗНСт, способных специфически связываться с S-белком на поверхности SARS-CoV-2 (в сочетании с последующим сеансом ФТТ), может стать новой S парадигмой лечения пациентов с тяжелым поражением легких, вызванным этим вирусом [131].

В свою очередь, данные [132] указывают на то, что сферические НЧ золота со сформированным на их поверхности смешанным монослоем из четвертичного аммониевого соединения и красителя индоцианинового зеленого могут послужить эффективным средством сочетанной терапии⁹ при поражении ЦНС стафилококком, устойчивым к действию метициллина. При этом воздействие лазера не только способствует фототермической гибели бактерий, но и позволяет управлять проходимостью гематоэнцефалического барьера.

⁹ Речь идет о сочетании ФТТ с лекарственным и фотодинамическим воздействием.

В заключение этого раздела остановимся на перспективах использования ФТТ при лечении угревой сыпи (акне). Это, казалось бы, несерьезное заболевание может стать причиной ряда проблем психологического характера. Анализ литературы [133–136] свидетельствует, что ФТТ с помощью плазмонных НЧ может приводить как к уничтожению *Propionibacterium acnes*, являющихся возбудителями акне, так и к фототермической абляции сальных желез. Наибольшую эффективность показала ФТТ с использованием импульсного миллисекундного лазера с длиной волны генерации 800 или 1064 нм и сферических композитных частиц с ядром из кремнезема ($d \approx 120$ нм) и золотой оболочкой толщиной около 15 нм [134, 136]. В случае монотерапии рецидивов акне не наблюдается в течение, как минимум, трех месяцев, тогда как сочетание ФТТ с лекарственной терапией, направленной на регулирование микробиоты кишечника, позволяет продлить этот период до двух лет [136]. В 2018 г. лекарственный препарат на основе частиц SiO_2/Au под товарным названием *Sebacia microparticles*, произведенный компанией *Sebacia*, прошел клинические испытания и получил одобрение Управления по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США [137]. Наиболее широко этот метод лечения акне используется в странах Азии.

4.4. Применение термоплазмоники в офтальмологии

Использование плазмонных НЧ в офтальмологии позволяет решить ряд проблем, связанных с терапией и диагностикой глазных заболеваний (в особенности возникающих в задней части глаза). Такие НЧ могут служить контрастирующими агентами при оптической когерентной или компьютерной томографии, а также выступать в качестве радиосенсибилизаторов, средств доставки лекарственных препаратов и генного материала и т.д. [138].

Способность НЧ трансформировать энергию поглощенного излучения в тепло активно используется для лечения помутнения стекловидного тела [139], послеоперационных осложнений при катаракте или глаукоме [140–142], а также для устранения синдрома сухого глаза [143].

Так, в экспериментах *in vitro* и *in vivo* показано, что интравитреальное введение сферических НЧ золота, модифицированных гиалуроновой кислотой, и красителя индоцианинового зеленого с последующим облучением импульсным лазером способствует механическому разрушению коллагеновых сгустков, являющихся причиной помутнения стекловидного тела [139]. Такое разрушение происходит под действием наноразмерных пузырьков пара, образующихся вследствие быстрого испарения воды вблизи разогретых лазерным импульсом НЧ. Идеологически близкая схема была применена и при лечении фиброза, являющегося

одним из послеоперационных осложнений удаления глаукомы [142]. В этом случае в качестве термосенсибилизатора использовали своеобразный композит на основе НЧ серебра и оксида графена. Согласно полученным данным, в результате ФТТ наблюдается значительное снижение уровня фиброза и, как следствие, понижение внутриглазного давления.

Введение ЗНСт с кремнеземной оболочкой или других структур на основе золота во внутриглазные линзы обеспечивает эффективную термодеструкцию “остаточных” эпителиальных клеток под действием излучения непрерывного лазера, предотвращая помутнение задней капсулы хрусталика, часто возникающее после операций по удалению катаракты [140, 141].

Суммируя сказанное в этом разделе, подчеркнем, что, на наш взгляд, результаты процитированных работ имеют достаточно серьезные перспективы для внедрения в клиническую практику. В значительной мере это обусловлено возможностью локального введения НЧ, что позволяет минимизировать риски, связанные с накоплением НЧ в организме и их хронической токсичностью.

4.5. Использование плазмонных НЧ при лечении неврологических нарушений и болезней ЦНС

Центральная нервная система контролирует все жизненно важные функции организма и осуществляет его связь с окружающей средой. Любое нарушение ее деятельности чревато, как минимум, значительным снижением качества жизни. Как свидетельствует анализ литературы [90, 144–152], фототермические свойства плазмонных НЧ обуславливают их востребованность при малоинвазивных диагностике и/или лечении широкого спектра заболеваний ЦНС¹⁰.

В частности, в последнее время наблюдается стремительный рост числа работ, посвященных использованию плазмонных НЧ для модуляции активности нейронов и регулирования дифференциации стволовых клеток [144–152]. В первом приближении их можно разделить на две группы. Одна из них включает работы, направленные на выявление оптимальных условий лазерного воздействия с целью не допустить гибели клеток в результате термического шока (см., например, [147] и приведенные в ней ссылки). Другая группа объединяет работы, посвященные определению эффективности этого подхода на различных моделях с использованием как дисперсий НЧ, так и их ансамблей, сформированных на различных

¹⁰В данном случае речь идет только о НЧ золота. НЧ серебра, напротив, практически не используются в такого рода экспериментах из-за достаточно высокой нейротоксичности [153].

подложках, и разработке способов создания нейропротезов [144–146, 148–152]¹¹.

По мнению большинства авторов (см. обзоры [144–146]), опосредованная плазмонными НЧ фотомодуляция активности нейронов способствует улучшению не только зрительных и слуховых, но и когнитивных функций. (Последнее особенно важно применительно к терапии болезней Альцгеймера, Паркинсона и других нейродегенеративных нарушений.) Так, показано, что ЗНС могут быть использованы как для стимуляции, так и для ингибирования активности ганглиозных клеток сетчатки [150] под действием излучения импульсного лазера. При этом короткие лазерные импульсы способствовали повышению активности клеток, тогда как длинные – ее подавлению. По мнению авторов, полученная информация может послужить основой для создания зрительных нейропротезов.

Механизмы фотомодуляции нейронов в присутствии плазмонных НЧ до сих пор полностью не изучены, однако предполагается, что в их основе лежит оптическая стимуляция термочувствительных ионных каналов (в, частности, калиевого канала TREK-1) [144].

Помимо изучения механизмов, определяющих поведение нервных клеток, необходимы дальнейшие исследования биосовместимости и эффективности разрабатываемых устройств. Тем не менее, учитывая бурное развитие этой области знаний, можно предположить, что клинические испытания новых типов нейропротезов начнутся в ближайшем будущем.

4.6. Плазмонные НЧ как средства внутриклеточной доставки биологически активных соединений

Увеличение проницаемости клеточной мембраны за счет воздействия лазерного излучения, или оптопорация, является одним из многообещающих способов как трансфекции клеток (т.е. введения чужеродных нуклеиновых кислот), так и доставки в них различных соединений (например, лекарственных препаратов) [7, 154, 155].

Использование плазмонных НЧ позволяет существенно увеличить эффективность этого процесса. Впервые возможность трансфекции была продемонстрирована Лапотко с соавт. [156] на примере сферических НЧ золота и ряда клеточных культур. Как показали результаты экспериментов, проникающие в клетки НЧ локализуются вблизи мембраны, образуя небольшие агрегаты. Воздействие на такую систему излучения наносекундного лазера приводит к мгновенному испарению воды вблизи поверхности НЧ и образова-

нию наноразмерных пузырьков пара. В ходе их роста и схлопывания происходит деформация мембраны с образованием в ней своеобразных каналов, обеспечивающих проникновение в клетку плазмидной ДНК [156].

В ходе дальнейших исследований особенностей оптопорации и трансфекции клеток в суспензиях и на подложках¹² были определены оптимальные параметры лазерного воздействия, скорость восстановления целостности клеточной мембраны и другие факторы, контролирующие протекание этих процессов [154, 155, 157–160]. Показано, в частности, что двумерные ансамбли золотых нанозвезд, сформированные на кремниевой подложке, модифицированной поливинилпиридином, могут служить “платформой” для трансфекции клеток HeLa плазмидной ДНК, причем этот процесс протекает под действием излучения непрерывного лазера с длиной волны 808 нм [157]. Эффективность трансфекции вполне ожидаемо зависела от плотности ансамбля наночастиц и энергии лазерного воздействия. Кроме того, был определен “рабочий” диапазон разогрева клеточной суспензии под действием лазера (примерно от 42 до 53°C), соответствующий сочетанию высоких уровней трансфекции и выживаемости клеток.

Возможность использования для оптопорации непрерывных лазеров повышает доступность этого подхода, учитывая их сравнительно низкую стоимость по сравнению с импульсными. Следует, однако, иметь в виду, что их использование может быть более травматичным для клеток. Косвенным образом на это указывают результаты работы [158]. Так, например, полное восстановление целостности клеточной мембраны после воздействия непрерывного лазера происходит гораздо медленнее, чем после импульсного.

Хотя результаты процитированных работ свидетельствуют о перспективности применения плазмонных НЧ для внутриклеточной доставки генного материала и различных лекарственных препаратов, продвижение этого подхода в клиническую практику затруднено. Одной из основных причин такой ситуации является отсутствие достаточно полной информации о механизмах процессов, лежащих в основе плазмонно-индуцированной оптопорации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уникальные свойства НЧ золота и серебра обуславливают их удивительно счастливую “научную судьбу”, выражающуюся в непрерывно возрастающем интересе исследователей к проблемам, связанным с углублением представлений об особенностях взаимодействия таких НЧ с излу-

¹¹ Подробный анализ всех особенностей и перспектив этих подходов можно найти в обзорах [144–146].

¹² Отметим, что и в этом случае в экспериментах использовали только НЧ золота.

чением разных частотных диапазонов, разработкой новых способов регулирования их морфологии, а также с их использованием для создания новых материалов и устройств различного назначения.

Достаточно убедительным подтверждением сказанному служит данный обзор, демонстрирующий широкий спектр возможностей, открывающихся в биомедицине за счет использования способности НЧ золота и серебра трансформировать энергию поглощенного излучения в тепло.

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует о том, что, помимо значительного увеличения числа статей, посвященных разработке новых подходов к использованию плазмонных НЧ и выявлению механизмов, лежащих в основе того или иного процесса, наблюдается отчетливая тенденция к постепенному переходу от лабораторных исследований к доклиническим испытаниям, а в ряде случаев, и к клинической практике.

Особенно актуальной задачей, бесспорно, является внедрение в практическую медицину новых методов терапии онкологических заболеваний и создание соответствующих лекарственных форм на основе плазмонных НЧ. Как уже отмечалось выше, одним из основных препятствий на этом пути является способность таких частиц активно накапливаться в печени и некоторых других органах. В значительной мере справиться с этой проблемой позволяет локальное введение НЧ. Кроме того, определенный оптимизм внушают результаты появившейся недавно работы [161], в которой предложен способ временного частичного “блокирования” системы мононуклеарных фагоцитов, ответственных за выведение чужеродных частиц из кровотока¹³. Это позволяет значительно увеличить продолжительность циркуляции целевых частиц и, следовательно, вероятность их накопления в опухолях.

Необходимо подчеркнуть, что применение плазмонных НЧ в ФТТ не ограничивается указанными выше областями. Действительно, в последнее время появились работы, свидетельствующие о возможности эффективного применения ФТТ в стоматологии [162], при лечении фиброза печени [163], ревматоидного артрита [164], венозной мальформации [165], а также при стимулировании остеогенеза [166]. Кроме того, очевидно, что сочетать ФТТ с другими видами терапии можно при лечении не только опухолей, но и других заболеваний.

БЛАГОДАРНОСТИ

Мы искренне благодарны В.М. Рудому (ИФХЭ РАН) за полезные советы при написании этого обзора.

¹³В его основе лежит внутривенное введение аллогенных антиэритроцитарных антител [162].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kreibig U., Volmer M.* Optical Properties of Metal Clusters. Springer-Verlag, Berlin, 1995.
2. *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009.
3. Active Plasmonics and Tuneable Plasmonic Metamaterials / Ed. by Zayats A.V., Maier S. Hoboken: J. Wiley & Sons Inc. and ScienceWise Publishing, 2013.
4. *Baev A., Prasad P.N., Egren H., Samoć M., Wegener M.* Metaphotonics: An emerging field with opportunities and challenges // *Phys. Rep.* 2015. V. 594. P. 1.
5. *Coronado E.A., Encina E.R., Stefani F.D.* Optical properties of metallic nanoparticles: Manipulating light, heat and forces at the nanoscale // *Nanoscale.* 2011. V. 3. P. 4042.
6. Photothermal Nanomaterials / Ed. by Ye E., Li Z. London: The Royal Society of Chemistry, 2022.
7. *Jauffred L., Samadi A., Klingberg H., Bendix P.M., Oddershede L.B.* Plasmonic heating of nanostructures // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. P. 8087.
8. *Baffou G., Cichos F., Quidant R.* Applications and challenges of thermoplasmonics // *Nature Mater.* 2020. V. 19. P. 946.
9. *Guglielmelli A., Pierini F., Tabiryan N., Umeton C., Bunning T.J., De Sio L.* Thermoplasmonics with gold nanoparticles: A new weapon in modern optics and biomedicine // *Adv. Photonics Res.* 2021. V. 2. 2000198.
10. *Webb J.A., Bardhan R.* Emerging advances in nanomedicine with engineered gold nanostructures // *Nanoscale.* 2014. V. 6. P. 2502.
11. *Hashimoto S., Werner D., Uwada T.* Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication // *J. Photochem. Photobiol. C.* 2012. V. 13. P. 28.
12. *Baffou G., Rigneault H.* Femtosecond-pulsed optical heating of gold nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 035415.
13. *Ekici O., Harrison R.K., Durr N.J., Eversole D.S., Lee M., Ben-Yakar A.* Thermal analysis of gold nanorods heated with femtosecond laser pulses // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. P. 185501.
14. *Huang W., Qian W., El-Sayed M.A., Ding Y., Wang Z.L.* Effect of the lattice crystallinity on the electron-phonon relaxation rates in gold nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 10751.
15. *Pustovalov V., Zharov V.* Threshold parameters of the mechanisms of selective nanophotothermolysis with gold nanoparticles // *Proc. SPIE.* 2008. V. 6854. P. 685412-1.
16. *Huang X., El-Sayed M.A.* Gold nanoparticles: optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy // *J. Adv. Res.* 2010. V. 1. P. 13–28.
17. *Werner D., Furube A., Okamoto T., Hashimoto S.* Femtosecond laser-induced size reduction of aqueous gold

- nanoparticles: *in situ* and pump-probe spectroscopy investigations revealing Coulomb explosion // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 8503.
18. Qin Z., Bischof J.C. Thermophysical and biological responses of gold nanoparticle laser heating // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 1191.
 19. Khlebtsov N.G., Dykman L.A. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles // *JQSRT*. 2010. V. 111. P. 1.
 20. Boulais E., Lachaine R., Hatef A., Meunier M. Plasmonics for pulsed-laser cell nanosurgery: Fundamentals and applications // *J. Photochem. Photobiol. C*. 2013. V. 17. P. 26.
 21. Jiang R., Cheng S., Shao L., Ruan Q., Wang J. Mass-based photothermal comparison among gold nanocrystals, PbS nanocrystals, organic dyes, and carbon black // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 8909.
 22. Lalis A., Tessier G., Plain J., Baffou G. Quantifying the efficiency of plasmonic materials for near-field enhancement and photothermal conversion // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 25518.
 23. Gutiérrez Y., Losurdo M., González F., Everitt H.O., Moreno F. Nanoplasmonic photothermal heating and near-field enhancements: A comparative survey of 19 metals // *J. Phys. Chem. C*. 2020. V. 124. P. 7386.
 24. Pathak N.K., Sarathi P., Pandey G.K. Comparative study of thermoplasmonic effects of gold and silver metal nanoparticle // *AIP Adv.* 2021. V. 11. 045323.
 25. Pásciak A., Marin R., Abiven L., Pilch-Wrobel A., Misiaik M., Xu W., Prorok K., Bezkravnyy O., Marciniak Ł., Chaneac C., Gazeau F., Bazzi R., Roux S., Viana B., Lehto V.-P., Jaque D., Bednarkiewicz A. Quantitative comparison of the light-to-heat conversion efficiency in nanomaterials suitable for photothermal therapy // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. V. 14. P. 33555.
 26. Bastús N.G., Comenge J., Puentes V. Kinetically controlled seeded growth synthesis of citrate-stabilized gold nanoparticles of up to 200 nm: Size focusing versus Ostwald ripening // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 11098.
 27. Bastús N.G., Merkoçi F., Piella J., Puentes V. Synthesis of highly monodisperse citrate-stabilized silver nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic control and catalytic properties // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 2836.
 28. Pelaz B., Grazu V., Ibarra A., Magen C., del Pino P., de la Fuente J.M. Tailoring the synthesis and heating ability of gold nanoprisms for bioapplications // *Langmuir*. 2012. V. 28. P. 8965.
 29. Zhu J., Yong K.-T., Roy I., Hu R., Ding H., Zhao L., Swihart M.T., He G.S., Cui Y., Prasad P.N. Additive controlled synthesis of gold nanorods (GNRs) for two-photon luminescence imaging of cancer cells // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. P. 285106.
 30. Салаватов Н.А., Деметтьева О.В., Михайличенко А.И., Рудой В.М. Некоторые аспекты беззатрачного синтеза золотых наностержней // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. С. 571.
 31. Wang H., Brandl D.W., Le F., Nordlander P., Halas N.J. Nanorice: A hybrid plasmonic nanostructure // *Nano Lett.* 2006. V. 6. P. 827.
 32. Loo C., Lin A., Hirsch L., Lee M.-H., Barton J., Halas N., West J., Drezek R. Nanoshell-enabled photonics-based imaging and therapy of cancer // *Technol. Cancer Res. Treat.* 2004. V. 3. P. 33.
 33. Skrabalak S.E., Au L., Li X., Xia Y. Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages // *Nat. Protoc.* 2007. V. 2. P. 2182.
 34. Mulvaney P., Giersig M., Henglein A. Electrochemistry of multilayer colloids: Preparation and absorption spectrum of gold-coated silver particles // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 7061.
 35. Wang H., Brandl D.W., Nordlander P., Halas N. Plasmonic nanostructures: Artificial molecules // *Acc. Chem. Res.* 2007. V. 40. P. 53.
 36. Lal S., Link S., Halas N.J. Nano-optics from sensing to waveguiding // *Nat. Photonics*. 2007. V. 1. P. 641.
 37. Omrani M., Mohammadi H., Fallah H. Ultrahigh sensitive refractive index nanosensors based on nanoshells, nanocages and nanoframes: Effects of plasmon hybridization and restoring force // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 2065.
 38. Erickson T.A., Tunnell J.W. *Nanomaterials for the Life Sciences V. 3: Mixed Metal Nanomaterials* / Ed. by Kumar C.S.S.R. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. P. 1.
 39. Jain P.K., Lee K.S., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 7238.
 40. Park K., Biswas S., Kanel S., Nepal D., Vaia R.A. Engineering the optical properties of gold nanorods: Independent tuning of surface plasmon energy, extinction coefficient, and scattering cross section // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 5918.
 41. Westcott S.L., Jackson J.B., Radloff C., Halas N.J. Relative contributions to the plasmon line shape of metal nanoshells // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66. P. 155431.
 42. Хлебцов Н.Г., Дыкман Л.А., Хлебцов Б.Н. Синтез и плазмонная настройка золотых и золотосеребряных наночастиц // *Успехи химии*. 2022. V. 91. P. RCR5058.
 43. Barbosa S., Agrawal A., Rodríguez-Lorenzo L., Pastoriza-Santos I., Alvarez-Puebla A.R., Kornowski A., Weller H., Liz-Marzán L.M. Tuning size and sensing properties in colloidal gold nanostars // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 14943.
 44. Scarabelli L., Coronado-Puchau M., Giner-Casares J.J., Langer J., Liz-Marzán L.M. Monodisperse gold nanotriangles: Size control, large-scale self-assembly, and performance in surface-enhanced Raman scattering // *ACS Nano*. 2014. V. 8. P. 5833.
 45. Zheng J., Cheng X., Zhang H., Bai X., Ai R., Shao L., Wang J. Gold nanorods: The most versatile plasmonic nanoparticles // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. P. 13342.
 46. Gole A., Murphy C.J. Seed-mediated synthesis of gold nanorods: Role of the size and nature of the seed // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 3633.
 47. Siegel A.L., G.A. Baker Bespoke nanostars: Synthetic strategies, tactics, and uses of tailored branched gold nanoparticles // *Nanoscale Adv.* 2021. V. 3. P. 3980.
 48. Roach L., Coletta P.L., Critchley K., Evans S.D. Controlling the optical properties of gold nanorods in one-pot syntheses // *J. Phys. Chem. C*. 2022. V. 126. P. 3235.
 49. Skrabalak S.E., Chen J., Sun Y., Lu X., Au L., Cogley C.M., Xia Y. Gold nanocages: Synthesis, properties, and applications // *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. P. 1587.
 50. Adams S., Zhang J.Z. Unique optical properties and applications of hollow gold nanospheres (HGNs) // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 320–321. P. 18.

51. *Aherne D., Gara M., Kelly J.M., Gun'ko Y.K.* From Ag nanoprisms to triangular AuAg nanoboxes // *Adv. Funct. Mater.* 2010. V. 20. P. 1329.
52. *Maksimova E.A., Barmín R.A., Rudakovskaya P.G., Siniteeva O.A., Prikhozhenko E.S., Yashchenok A.M., Khlebtsov B.N., Solov'ev A.A., Huang G., Mei Y., Dey K.K., Gorin D.A.* Air-filled microbubbles based on albumin functionalized with gold nanocages and zinc phthalocyanine for multimodal imaging // *Micromachines.* 2021. V. 12. P. 1161.
53. *Дементьева О.В., Рудой В.М.* Коллоидно-химический синтез новых наноструктур на основе серебра с заданным положением локализованного поверхностного плазмонного резонанса // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. С. 726.
54. *Rycenga M., Cobley C.M., Zeng J., Li W., Moran C.H., Zhang Q., Qin D., Xia Y.* Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 3669.
55. *Карцева М.Е., Дементьева О.В., Филиппенко М.А., Рудой В.М.* Анизотропные частицы с разной морфологией серебряной оболочки: синтез и оптические свойства // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. С. 334.
56. *Панфилова Е.В., Хлебцов Б.Н., Буров А.М., Хлебцов Н.Г.* Исследование параметров реакции полиольного синтеза, контролирующих высокий выход серебряных нанокубиков // *Коллоид. журн.* 2012. Т. 74. С. 104.
57. *Nasilowski M., Mahler B., Lhuillier E., Ithurria S., Dubertret B.* Two-dimensional colloidal nanocrystals // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 10934.
58. *Khodashenas B., Ghorbani H.R.* Synthesis of silver nanoparticles with different shapes // *Arab. J. Chem.* 2019. V. 12. P. 1823.
59. *Shi Y., Lyu Z., Zhao M., Chen R., Nguyen Q.N., Xia Y.* Noble-metal nanocrystals with controlled shapes for catalytic and electrocatalytic applications // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. P. 649.
60. *Хлебцов Б.Н., Ханадеев В.А., Максимова И.Л., Терентюк Г.С., Хлебцов Н.Г.* Серебряные нанокубики и золотые наноклетки: синтез, оптические и фототермические свойства // *Российские нанотехнологии.* 2010. Т. 5. № 7–8. С. 54.
61. *Chen H., Shao L., Ming T., Sun Z., Zhao C., Yang B., Wang J.* Understanding the photothermal conversion efficiency of gold nanocrystals // *Small.* 2010. V. 6. P. 2272.
62. *Cole J.R., Mirin N.A., Knight M.W., Goodrich G.P., Halas N.J.* Photothermal efficiencies of nanoshells and nanorods for clinical therapeutic applications // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 12090.
63. *Zeng J., Goldfeld D., Xia Y.* A plasmon-assisted optofluidic (PAOF) system for measuring the photothermal conversion efficiencies of gold nanostructures and controlling an electrical switch // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 4169.
64. *Espinosa A., Kolosnjaj-Tabi J., Abou-Hassan A., Sangnier A.P., Curcio A., Silva A.K.A., Di Corato R., Neveu S., Pellegrino T., Liz-Marzán L.M., Wilhelm C.* Magnetic (hyper)thermia or photothermia? Progressive comparison of iron oxide and gold nanoparticles heating in water, in cells, and *in vivo* // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. P. 1803660.
65. *Huang P., Rong P., Lin J., Li W., Yan X., Zhang M.G., Nie L., Niu G., Lu J., Wang W., Chen X.* Triphase interface synthesis of plasmonic gold bellflowers as near-infrared light mediated acoustic and thermal theranostics // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 8307.
66. *Ayala-Orozco C., Urban C., Knight M.W., Urban A.S., Neumann O., Bishnoi S.W., Mukherjee S., Goodman A.M., Charron H., Mitchell T., Shea M., Roy R., Nanda S., Schiff R., Halas N.J., Joshi A.* Au nanomatryoshkas as efficient near-infrared photothermal transducers for cancer treatment: Benchmarking against nanoshells // *ACS Nano.* 2014. V. 8. P. 6372.
67. *Pattani V.P., Tunnell J.W.* Nanoparticle-mediated photothermal therapy: A comparative study of heating for different particle types // *Laser Surg. Med.* 2012. V. 44. P. 675.
68. *Liu P., Wang Y., Liu Y., Tan F., Li J., Li N.* S-nitrosothiols loaded mini-sized Au@silica nanorod elicits collagen depletion and mitochondrial damage in solid tumor treatment // *Theranostics.* 2020. V. 10. P. 6774.
69. *Mondal S., Montañó-Priede J.L., Nguyen V.T., Park S., Choi J., Doan V.H.M., Vo T.M.T., Vo T.H., Large N., Kim C.-S., Oh J.* Computational analysis of drug free silver triangular nanoprisms theranostic probe plasmonic behavior for *in-situ* tumor imaging and photothermal therapy // *J. Adv. Res.* 2022. V. 41. P. 23.
70. *Chen Y.-S., Frey W., Kim S., Homan K., Kruizinga P., Sokolov K., Emelianov S.* Enhanced thermal stability of silica-coated gold nanorods for photoacoustic imaging and image-guided therapy // *Opt. Express.* 2010. V. 18. P. 8867.
71. *Khanadeev V.A., Simonenko A.V., Grishin O.V., Khlebtsov N.G.* One-shot laser-pulse modification of bare and silica-coated gold nanoparticles of various morphologies // *Nanomaterials.* 2023. V. 13. P. 1312.
72. *Croissant J.G., Guardado-Alvarez T.M.* Photocrosslinking silica: Tuning the plasmonic photothermal degradation of mesoporous silica encapsulating gold nanoparticles for cargo release // *Inorganics.* 2019. V. 7. P. 72.
73. *Gonçalves A.S.C., Rodrigues C.F., Moreira A.F., Correia I.J.* Strategies to improve the photothermal capacity of gold-based nanomedicines // *Acta Biomater.* 2020. V. 116. P. 105.
74. *Салаватов Н.А., Большакова А.В., Морозов В.Н., Колыванова М.А., Исагулиева А.К., Дементьева О.В.* Золотые наностержни с функционализированной органокремнеземной оболочкой: синтез и перспективы применения в тераностике опухолей // *Коллоид. журн.* 2022. Т. 84. С. 97.
75. *Qiu J., Wei W.D.* Surface plasmon-mediated photothermal chemistry // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 20735.
76. *Pandres E.P., Crane M.J., Davis E.J., Pauzauskie P.J., Holmberg V.C.* Laser-driven growth of semiconductor nanowires from colloidal nanocrystals // *ACS Nano.* 2021. V. 15. P. 8653.
77. *Song C., Wang Z., Yin Z., Xiao D., Ma D.* Principles and applications of photothermal catalysis // *Chem. Catal.* 2022. V. 2. P. 52.
78. *Ye H., Li X., Deng L., Li P., Zhang T., Wang X., Hsiao B.S.* Silver nanoparticle-enabled photothermal nanofibrous membrane for light-driven membrane distillation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 3269.
79. *Alessandro F., Macedonio F., Drioli E.* Plasmonic phenomena in membrane distillation // *Membranes.* 2023. V. 13. P. 254.
80. *Shi Y., Zhang C., Wang Y., Cui Y., Wang Q., Liu G., Gao S., Yuan Y.* Plasmonic silver nanoparticles embedded in flexible three-dimensional carbonized

- melamine foam with enhanced solar-driven water evaporation // *Desalination*. 2021. V. 507. P. 115038.
81. *Sharma P., Daipuriya R., Singh M.* Growth of V₂O₅ nanopillars using plasma assisted oxidation cum sublimation // *AIP Conf. Proc.* 2020. V. 2220. P. 020033.
 82. *Fang X., Sharma M., Stennett C., Gill P.P.* Optical sensitisation of energetic crystals with gold nanoparticles for laser ignition // *Combust. Flame*. 2017. V. 183. P. 15.
 83. *Fang X., Stone M., Stennett C.* Pulsed laser irradiation of a nanoparticles sensitised RDX crystal // *Combust. Flame*. 2020. V. 214. P. 387.
 84. *Churchyard S., Fang X., Vrcelj R.* Laser ignitibility of energetic crystals doped with gold nanoparticles // *Opt. Laser Technol.* 2019. V. 113. P. 281.
 85. *Dai Y., He G., Long S., Li X., Meng L., Wang P., Li X., Yang Z.* Precise tailoring of mesoporous silica-coated gold nanorods for laser ignition at 1064 nm // *ACS Appl. Nano Mater.* 2023. V. 6. P. 4946.
 86. *Hirsch L.R., Stafford R.J., Bankson J.A., Sershen S.R., Rivera B., Price R.E., Hazle J.D., Halas N.J., West J.L.* Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2003. V. 100. P. 13549.
 87. *Yang X., Yang M., Pang B., Vara M., Xia Y.* Gold nanomaterials at work in biomedicine // *Chem Rev.* 2015. V. 115. P. 10410.
 88. *Izci M., Maksoudian C., Manshian B.B., Soenen S.J.* The use of alternative strategies for enhanced nanoparticle delivery to solid tumors // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. P. 1746.
 89. *Kang S., Bhang S. H., Hwang S., Yoon J.K., Song J., Jang H.K., Kim S., Kim B.S.* Mesenchymal stem cells aggregate and deliver gold nanoparticles to tumors for photothermal therapy // *ACS Nano* 2015. V. 9. P. 9678.
 90. *Fan W., Yung B., Huang P., Chen X.* Nanotechnology for multimodal synergistic cancer therapy // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 13566.
 91. *Ali M.R.K., Wu Y., El-Sayed M.A.* Gold-nanoparticle-assisted plasmonic photothermal therapy advances toward clinical application // *J. Phys. Chem. C* 2019. V. 123. P. 15375.
 92. *Ali M.R., Ibrahim I.M., Ali H.R., Selim S.A., El-Sayed M.* Treatment of natural mammary gland tumors in canines and felines using gold nanorods-assisted plasmonic photothermal therapy to induce tumor apoptosis // *Int. J. Nanomed.* 2016. V. 11. P. 4849.
 93. *Ali M.R.K., Wu Y., Tang Y., Xiao H., Chen K., Han T., Fang N., Wu R., El-Sayed, M.A.* Targeting cancer cell integrins using gold nanorods in photothermal therapy inhibits migration through affecting cytoskeletal proteins // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2017. V. 114. P. e5655.
 94. *Liu Y., Chongsathidkiet P., Crawford B.M., Odion R., Dechant C.A., Kemeny H.R., Cui X., Maccarini P.F., Lascola C.D., Fecci P.E., Vo-Dinh T.* Plasmonic gold nanostar-mediated photothermal immunotherapy for brain tumor ablation and immunologic memory // *Immunotherapy*. 2019. V. 11. P. 1293.
 95. *Abadeer N.S., Murphy C.J.* Recent progress in cancer thermal therapy using gold nanoparticles // *J. Phys. Chem. C* 2016. V. 120. P. 4691.
 96. *Kim M., Lee J.-H., Nam J.-M.* Plasmonic photothermal nanoparticles for biomedical applications // *Adv. Sci.* 2019. V. 6. P. 1900471.
 97. *Zhou R., Zhang M., Xi J., Li J., Ma R., Ren L., Bai Z., Qi K., Li X.* Gold nanorods-based photothermal therapy: Interactions between biostructure, nanomaterial, and near-infrared irradiation // *Nanoscale Res. Lett.* 2022. V. 17. P. 68.
 98. *Piao J.-G., Liu D., Hu K., Wang L., Gao F., Xiong Y., Yang L.* Cooperative nanoparticle system for photothermal tumor treatment without skin damage // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. V. 8. P. 2847.
 99. *Yang Y., Zheng X., Chen L., Gong X., Yang H., Duan X., Zhu Y.* Multifunctional gold nanoparticles in cancer diagnosis and treatment // *Int. J. Nanomed.* 2022. V. 17. P. 2041.
 100. *Якубовская Р.И., Панкратов А.А., Андреева Т.Н., Венедиктова Ю.Б., Коган Б.Я., Бутенин А.В., Пучнова В.А., Фезулова Р.А., Рудой В.М., Дементьева О.В., Карцева М.Е., Филиппенко М.А., Чиссов В.И., Воронцов Г.Н.* Импульсная лазерная гипертермия с наночастицами в качестве термосенсибилизаторов – новый потенциальный метод противоопухолевой терапии // *Российский онкологический журнал*. 2010. № 6. С. 32.
 101. *Дементьева О.В., Филиппенко М.А., Карцева М.Е., Седых Э.М., Банных Л.Н., Якубовская Р.И., Панкратов А.А., Коган Б.Я., Рудой В.М.* Синтез плазмонно-резонансных анизотропных наночастиц со структурой “ядро/оболочка” и перспективы их использования в лазерной терапии опухолей // *Российские нанотехнологии*. 2012. Т. 7. № 9–10. С. 78.
 102. *Sears J., Swanner J., Fahrenholtz C.D., Snyder C., Rohde M., Levi-Polyachenko N., Singh R.* Combined photothermal and ionizing radiation sensitization of triple-negative breast cancer using triangular silver nanoparticles // *Int. J. Nanomed.* 2021. V. 16. P. 851.
 103. *Thompson E.A., Graham E., MacNeill C.M., Young M., Donati G., Wailes E.M., Jones B.T., Levi-Polyachenko N.H.* Differential response of MCF7, MDA-MB-231, and MCF 10A cells to hyperthermia, silver nanoparticles and silver nanoparticle-induced photothermal therapy // *Int. J. Hyperth.* 2014. V. 30. P. 312.
 104. *Patlolla A.K., Hackett D., Tchounwou P.B.* Silver nanoparticle-induced oxidative stress-dependent toxicity in Sprague–Dawley rats // *Mol. Cell. Biochem.* 2015. V. 399. P. 257.
 105. *Guo D., Zhu L., Huang Z., Zhou H., Ge Y., Ma W., Wu J., Zhang X., Zhou X., Zhang Y., Zhao Y., Gu N.* Anti-leukemia activity of PVP-coated silver nanoparticles via generation of reactive oxygen species and release of silver ions // *Biomaterials*. 2013. V. 34. P. 7884.
 106. *Tambunlertchai S., Geary S.M., Naguib Y.W., Saleem A.K.* Investigating silver nanoparticles and resiquimod as a local melanoma treatment // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2023. V. 183. P. 1.
 107. *Swanner J., Mims J., Carroll D.L., Akman S.A., Furdai C.M., Torti S.V., Singh R.N.* Differential cytotoxic and radiosensitizing effects of silver nanoparticles on triple-negative breast cancer and non-triple-negative breast cells // *Int. J. Nanomed.* 2015. V. 10. P. 3937.
 108. *Zhang R., Kiessling F., Lammers T., Pallares R.M.* Clinical translation of gold nanoparticles // *Drug Deliv. Transl. Res.* 2023. V. 13. P. 378.
 109. *Hao Y., Dong M.L., Zhang T.Y., Peng J.R., Jia Y.P., Cao Y.P., Qian Z.Y.* Novel approach of using near-infrared responsive PEGylated gold nanorod coated poly(l-lactide) microneedles to enhance the antitumor efficiency of docetaxel-loaded MPEG-PDLLA micelles for treating an A431 tumor // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. P. 15317.

110. Wang L., Tang S., Yu Y., Lv Y., Wang A., Yan X., Li N., Sha C., Sun K., Li Y. Intranasal delivery of temozolomide-conjugated gold nanoparticles functionalized with Anti-EphA3 for glioblastoma targeting // *Mol. Pharmaceutics*. 2021. V. 18. P. 915.
111. Kharlamov A.N., Gabinsky J.L. Plasmonic photothermic and stem cell therapy of atherosclerotic plaque as a novel nanotool for angioplasty and artery remodeling // *Rejuvenation Res*. 2012. V. 15. P. 222.
112. Yeager D., Chen Y.-S., Litovsky S., Emelianov S. Intravascular photoacoustics for image-guidance and temperature monitoring during plasmonic photothermal therapy of atherosclerotic plaques: A feasibility study // *Theranostics*. 2014. V. 4. P. 36.
113. Kharlamov A.N., Tyurnina A.E., Veselova V.S., Kovtun O.P., Shur V.Y., Gabinsky J.L. Silica-gold nanoparticles for atheroprotective management of plaques: Results of the NANOM-FIM trial // *Nanoscale*. 2015. V. 7. P. 8003.
114. Qin J., Peng Z., Li B., Ye K., Zhang Y., Yuan F., Yang X., Huang L., Hu J., Lu X. Gold nanorods as a theranostic platform for *in vitro* and *in vivo* imaging and photothermal therapy of inflammatory macrophages // *Nanoscale*. 2015. V. 7. P. 13991.
115. Vazquez-Prada K.X., Moonshi S.S., Wu Y., Akther F., Tse B.W.C., Sokolowski K.A., Peter K., Wang X., Xu G., Ta H.T. A spiky silver-iron oxide nanoparticle for highly efficient targeted photothermal therapy and multimodal imaging of thrombosis // *Small*. 2023. V. 19. P. 2205744.
116. Dai T., He W., Yao C., Ma X., Ren W., Mai Y., Wu A. Applications of inorganic nanoparticles in the diagnosis and therapy of atherosclerosis // *Biomater. Sci*. 2020. V. 8. P. 3784.
117. Hu Q., Fang Z., Ge J., Li H. Nanotechnology for cardiovascular diseases // *Innovation*. 2022. V. 3. 100214.
118. Ye T., Lai Y., Wang Z., Zhang X., Meng G., Zhou L., Zhang Y., Zhou Z., Deng J., Wang M., Wang Y., Zhang Q., Zhou X., Yu L., Jiang H., Xiao X. Precise modulation of gold nanorods for protecting against malignant ventricular arrhythmias via near-infrared neuromodulation // *Adv. Funct. Mater*. 2019. V. 29. 1902128.
119. Son J.H., Cho B., Hong S., Lee S.H., Hoxha O., Haack A.J., Lee L.P. Ultrafast photonic PCR // *Light Sci. Appl*. 2015. V. 4. P. e280.
120. Jiang K., Wu J., Qiu Y., Go Y.Y., Ban K., Park H.J., Lee J.-H. Plasmonic colorimetric PCR for Rapid molecular diagnostic assays // *Sens. Actuators. B*. 2021. V. 337. 129762.
121. Mohammadyousef P., Paliouras M., Trifiro M.A., Kirk A.G. Plasmonic and label-free real-time quantitative PCR for point-of-care diagnostics // *Analyst*. 2021. V. 146. P. 5619.
122. Kang B.-H., Jang K.-W., Yu E.-S., Na H., Lee Y.-J., Ko W.-Y., Bae N.H., Rho D., Jeong K.-H. Ultrafast plasmonic nucleic acid amplification and real-time quantification for decentralized molecular diagnostics // *ACS Nano*. 2023. V. 17. P. 6507.
123. Borzenkov M., Pallavicini P., Taglietti A., D'Alfonso L., Collini M., Chirico G. Photothermally active nanoparticles as a promising tool for eliminating bacteria and biofilms // *Beilstein J. Nanotechnol*. 2020. V. 11. P. 1134.
124. Akouibaa A., Masrour R., Benhamou M., Derouiche A. Thermoplasmonics decontamination of respirators face masks using silver nanoparticles: A new weapon in the fight against COVID-19 pandemic // *Plasmonics*. 2022. V. 17. P. 2307.
125. De Miguel I., Prieto I., Albornoz A., Sanz V., Weis C., Turon P., Quidant R. Plasmon-based biofilm inhibition on surgical implants // *Nano Lett*. 2019. V. 19. P. 2524.
126. Milanese A., Magni G., Centi S., Schifino G., Aluigi A., Khlebtsov B.N., Cavigli L., Barucci A., Khlebtsov N.G., Ratto F., Rossi F., Pini R. Optically activated and interrogated plasmonic hydrogels for applications in wound healing // *J. Biophotonics*. 2020. V. 13. P. e202000135.
127. Liu Y., Li F., Guo Z., Xiao Y., Zhang Y., Sun X., Zhe T., Cao Y., Wang L., Lu Q., Wang J. Silver nanoparticle-embedded hydrogel as a photothermal platform for combating bacterial infections // *Chem. Eng. J*. 2020. V. 382. P. 122990.
128. Merkl P., Zhou S., Zaganianis A., Shahata M., Eleftheraki A., Thersleff T., Sotiriou G.A. Plasmonic coupling in silver nanoparticle aggregates and their polymer composite films for near-infrared photothermal biofilm eradication // *ACS Appl. Nano Mater*. 2021. V. 4. P. 5330.
129. Zhao Y.Q., Sun Y., Zhang Y., Ding X., Zhao N., Yu B., Zhao H., Duan S., Xu F.-J. Well-defined gold nanorod/polymer hybrid coating with inherent antifouling and photothermal bactericidal properties for treating an infected hernia // *ACS Nano*. 2020. V. 14. P. 2265.
130. Nanda S.S., Wang T., Hossain M.I., Yoon H.Y., Selvan S.T., Kim K., Yi D.K. Gold-nanorod-based scaffolds for wound-healing applications // *ACS Appl. Nano Mater*. 2022. V. 5. P. 8640.
131. Labouta H.I., Hooshmand N., Upreti T., El-Sayed M.A. Localized plasmonic photothermal therapy as a life-saving treatment paradigm for hospitalized COVID-19 patients // *Plasmonics*. 2021. V. 16. P. 1029.
132. Zhuo Y., Zhang Y., Wang B., Cheng S., Yuan R., Liu S., Zhao M., Xu B., Zhang Y., Wang X. Gold nanocluster & indocyanine green based triple-effective therapy for MRSA infected central nervous system // *Appl. Mater. Today*. 2022. V. 27. 101453.
133. Mahmoud N.N., Alkilany A.M., Khalil E.A., Al-Bakri A.G. Nano-photothermal ablation effect of hydrophilic and hydrophobic functionalized gold nanorods on *Staphylococcus aureus* and *Propionibacterium acnes* // *Sci. Rep*. 2018. V. 8. 6881.
134. Paithankar D.Y., Sakamoto F.H., Farinelli W.A., Kosiratna G., Blomgren R.D., Meyer T.J., Faupel L.J., Kauvar A.N.B., Lloyd J.R., Cheung W.L., Owczarek W.D., Suwalska A.M., Kochanska K.B., Nawrocka A.K., Paluchowska E.B., Podolec K.M., Pirowska M.M., Wojas-Pelc A.B., Anderson R.R. Acne treatment based on selective photothermolysis of sebaceous follicles with topically delivered light-absorbing gold microparticles // *J. Invest. Dermatol*. 2015. V. 135. P. 1727.
135. Park J.W., Shin S.H., Lee W.G., Li K., Seo S.J., Kim C.H., Park K.Y. Evaluation of the efficacy and safety of the 1064nm picosecond Nd:YAG laser with a topically applied gold and diamond suspension for facial skin rejuvenation: A pilot study // *Dermatol. Ther*. 2022. V. 35. e15459.
136. Seo J., Roh H.J., Jung J.Y. Gut microbiota modulation and gold nanoparticle-mediated photothermal therapy for treatment of recalcitrant acne // *Clin. Case Rep*. 2022. V. 10. P. e05642.
137. <https://www.prnewswire.com/news-releases/us-fda-clears-sebacia-microparticles-for-the-treatment-of-mild-to-moderate-inflammatory-acne-300713403.html>.
138. Masse F., Ouellette M., Lamoureux G., Boisselier E. Gold nanoparticles in ophthalmology // *Med. Res. Rev*. 2019. V. 39. P. 302.

139. *Sauvage F., Nguyen V.P., Li Y., Harizaj A., Sebag J., Roels D., Van Havere V., Peynshaert K., Xiong R., Fraire J.C., Tassignon M.-J., Remaut K., Paulus Y.M., Braeckmans K., De Smedt S.C.* Laser-induced nanobubbles safely ablate vitreous opacities *in vivo* // *Nat. Nanotechnol.* 2022. V. 17. P. 552.
140. *Lin Y.-X., Hu X.-F., Zhao Y., Gao Y.-J., Yang C., Qiao S.-L., Wang Y., Yang P.-P., Yan J., Sui X.-C., Qiao Z.-Y., Li L.-L., Xie J.-B., Zhu S.-Q., Wu X.-C., Li Y., Wang L., Wang H.* Photothermal ring integrated intraocular lens for high-efficient eye disease treatment / *Adv. Mater.* 2017. V. 29. 1701617.
141. *Liu D., Wu Q., Chen W., Chen K., Lin H., Liu F., Xie X., Chen H.-J., Chen W.* Nanoporous gold ring-integrated photothermal intraocular lens for active prevention of posterior capsular opacification // *Small.* 2022. V. 18. P. 2201098
142. *Wang Y., Xu Z., Li W., Wei W., Qin M., Li Q., Liu X., Zhang X., Wang X.* A graphene-Ag based near-infrared defined accurate anti-scarring strategy for ocular glaucoma surgery // *Biomater. Sci.* 2022. V. 10. P. 1281.
143. *Pang Y., Wei C., Li R., Wu Y., Liu W., Wang F., Zhang X., Wang X.* Photothermal conversion hydrogel based mini-eye patch for relieving dry eye with long-term use of the light-emitting screen // *Int. J. Nanomed.* 2019. V. 14. P. 5125.
144. *Zare I., Yaraki M.T., Speranza G., Najafabadi A.H., Shourangiz-Haghighi A., Nik A.B., Manshian B.B., Saraiva C., Soenen S.J., Kogan M.J., Lee J.W., Apollo N.V., Bernardino L., Araya E., Mayer D., Mao G., Hamblin M.R.* Gold nanostructures: Synthesis, properties, and neurological applications // *Chem. Soc. Rev.* 2022. V. 51. P. 2601.
145. *Pan W.-T., Liu P.-M., Ma D., Yang J.-J.* Advances in photobiomodulation for cognitive improvement by near-infrared derived multiple strategies // *J. Transl. Med.* 2023. V. 21. P. 135.
146. *Wang Y., Garg R., Cohen-Karni D., Cohen-Karni T.* Neural modulation with photothermally active nanomaterials // *Nat. Rev. Bioeng.* 2023. V. 1. P. 193.
147. *Brown W.G.A., Needham K., Begeng J.M., Thompson A.C., Nayagam B.A., Kameneva T., Stoddart P.R.* Thermal damage threshold of neurons during infrared stimulation // *Biomed. Opt. Express.* 2020. V. 11. P. 2224.
148. *Jang H., Yoon D., Nam Y.* Enhancement of thermoplasmonic neural modulation using a gold nanorod-immobilized polydopamine film // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2022. V. 14. P. 24122.
149. *Soloviev A., Ivanova I., Sydorenko V., Sukhanova K., Melnyk M., Dryn D., Zholos A.* Calcium-dependent modulation of BK_{Ca} channel activity induced by plasmonic gold nanoparticles in pulmonary artery smooth muscle cells and hippocampal neurons // *Acta Physiol.* 2023. V. 237. P. e13922.
150. *Begeng J.M., Tong W., del Rosal B., Ibbotson M., Kameneva T., Stoddart P.R.* Activity of retinal neurons can be modulated by tunable near-infrared nanoparticle sensors // *ACS Nano.* 2023. V. 17. P. 2079.
151. *Hassanpour-Tamrin S., Taheri H., Hasani-Sadrabadi M.M., Mousavi S.H.S., Dashtimoghadam E., Tondar M., Adibi A., Moshaverinia A., Nezhad A.S., Jacob K.I.* Nanoscale optoregulation of neural stem cell differentiation by intracellular alteration of redox balance // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. P. 1701420.
152. *Qu A., Sun M., Kim J.-Y., Xu L., Hao C., Ma W., Wu X., Liu X., Kuang H., Kotov N.A.* Stimulation of neural stem cell differentiation by circularly polarized light transduced by chiral nanoassemblies // *Nat. Biomed. Eng.* 2021. V. 5. P. 103.
153. *Suthar J.K., Vaidya A., Ravindran S.* Toxic implications of silver nanoparticles on the central nervous system: A systematic literature review // *J. Appl. Toxicol.* 2023. V. 43. P. 4.
154. *Pylaev T., Avdeeva E.S., Khlebtsov N.G.* Plasmonic nanoparticles and nucleic acids hybrids for targeted gene delivery, bioimaging, and molecular recognition // *J. Innovative Optical Health Sci.* 2021. V. 14. P. 2130003.
155. *Wang L., Wei X., Liu H., Fan Y.* Nanomaterial-mediated photoporation for intracellular delivery // *Acta Biomater.* 2023. V. 157. P. 24.
156. *Lukianova-Hleb E.Y., Samaniego A.P., Wen J., Metelitsa L.S., Chang C.-C., Lapotko D.O.* Selective gene transfection of individual cells *in vitro* with plasmonic nanobubbles // *J. Control. Rel.* 2011. V. 152. P. 286.
157. *Pylaev T., Vanzha E., Avdeeva E., Khlebtsov B., Khlebtsov N.* A novel cell transfection platform based on laser optoporation mediated by Au nanostar layers // *J. Biophotonics.* 2019. V. 12. P. e201800166.
158. *Pylaev T., Efremov Y., Avdeeva E.S., Antoshin A.A., Shpichka A.I., Khlebnikova T.M., Timashev P., Khlebtsov N.G.* Optoporation and recovery of living cells under Au nanoparticle layer-mediated NIR-laser irradiation // *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V. 4. P. 13206.
159. *Kafshgari M.H., Agiotis L., Largillière I., Patskovsky S., Meunier M.* Antibody-functionalized gold nanostar-mediated on-resonance picosecond laser optoporation for targeted delivery of RNA therapeutics // *Small.* 2021. V. 17. 2007577.
160. *Yao C., Rudnitski F., He Y., Zhang Z., Hüttmann G., Rahmanzadeh R.* Cancer cell-specific protein delivery by optoporation with laser-irradiated gold nanorods // *J. Biophotonics.* 2020. V. 13. P. e202000017.
161. *Nikitin M.P., Zelepukin I.V., Shipunova V.O., Sokolov Ilya L., Deyev S.M., Nikitin P.I.* Enhancement of the blood-circulation time and performance of nanomedicines via the forced clearance of erythrocytes // *Nat. Biomed. Eng.* 2020. V. 4. P. 717.
162. *Gao H., Zhang L., Lian X., Wang Y., Jiang S., Wang G., Dai X., Zou H., Ding D.* A dentin hypersensitivity treatment using highly stable photothermal conversion nanoparticles // *Mater. Chem. Frontiers.* 2021. V. 5. P. 3388.
163. *Ribera J., Vilches C., Sanz V., de Miguel I., Portolés I., Córdoba-Jover B., Prat E., Nunes V., Jiménez W., Quidant R., Morales-Ruiz M.* Treatment of hepatic fibrosis in mice based on targeted plasmonic hyperthermia // *ACS Nano.* 2021. V. 15. P. 7547.
164. *Li X., Hou Y., Meng X., Li Ge., Xu F., Teng L., Sun F., Li Y.* Folate receptor-targeting mesoporous silica-coated gold nanorod nanoparticles for the synergistic photothermal therapy and chemotherapy of rheumatoid arthritis // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 3567.
165. *Jiang Y., Liu J., Qin J., Lei J., Zhang X., Xu Z., Li W., Liu X., Wang R., Li B., Lu X.* Light-activated gold nanorods for effective therapy of venous malformation // *Mater. Today Bio.* 2022. V. 16. P. 100401.
166. *Zhang X., Cheng G., Xing X., Liu J., Cheng Y., Ye T., Wang Q., Xiao X., Li Z., Deng H.* Near-infrared light-triggered porous AuPd alloy nanoparticles to produce mild localized heat to accelerate bone regeneration // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10. P. 4185.

УДК 546.05

БИКОМПОНЕНТНЫЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ: СВЯЗЬ МОРФОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

© 2023 г. М. И. Лернер^{1,2}, О. В. Бакина¹, *, С. О. Казанцев¹, Е. А. Глазкова¹, Н. В. Сваровская¹

¹Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук, пр. Академический 2/4, Томск, 634021 Россия

²Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская, 33, Севастополь, 299053 Россия

*e-mail: ovbakina@ispms.tsc.ru

Поступила в редакцию 29.04.2023 г.

После доработки 24.05.2023 г.

Принята к публикации 24.05.2023 г.

В настоящей работе исследованы химический состав, структура и электрокинетические характеристики содержащих серебро наночастиц ZnO/Ag с морфологией янус-наночастиц, гетерофазных наночастиц Cu/Ag с равномерным распределением компонентов в частице и наночастиц TiO₂/Ag с поверхностью, декорированной Ag. Проанализировано влияние структуры поверхности на положение изоэлектрической точки и величины электрокинетического потенциала для образцов наночастиц, полученных совместным электрическим взрывом двух проводников. Изучено влияние расположения серебра на электрокинетические характеристики наночастиц и проведено сравнение данных характеристик с механическими смесями, взятыми в том же массовом соотношении.

DOI: 10.31857/S002329122360030X, EDN: OQBZFC

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время чрезмерное применение антибиотиков приводит к появлению устойчивых бактериальных штаммов, вызывающих осложнения при течении инфекционных заболеваний [1]. Анализ проведенных исследований [2] показал, что необходимы новые подходы к разработке следующего поколения антимикробных препаратов. В связи с этим активно ведутся работы по получению альтернативных антимикробных агентов широкого спектра действия, таких как наночастицы (НЧ) металлов и оксидов металлов, включая бикомпонентные НЧ [3].

Известно, что НЧ благородных металлов, таких как серебро и золото, проявляют антибактериальное действие в отношении широкого спектра микроорганизмов, в связи с чем они используются в пищевых консервантах, стоматологических полимерных композитах, косметике, покрытиях медицинских устройств и медицинских инструментов, имплантатах [4]. Несмотря на явные доказательства антибактериальной эффективности серебра, вызывает опасения цитотоксичность серебра в действующих концентрациях [5]. Кроме того, бактериальная устойчивость к катионному серебру (Ag⁺) известна уже много лет, но недавно было обнаружено, что она также возможна к НЧ Ag [6]. В связи с этим перспективным является применение бикомпонентных НЧ [3].

Бикомпонентные наночастицы, имея особую структуру, отличную от монометаллических наночастиц, могут обладать свойствами, отличными от свойств отдельных металлов и оксидов металлов [7]. Возможность получения наночастиц с контролируемой морфологией позволяет расширить области их применения в биологии и медицине [8]. До недавнего времени большинство опубликованных работ были сконцентрированы на синтезе наночастиц сплавов. В наши дни исследователи сосредоточили свое внимание на селективной подготовке новых бикомпонентных наночастиц с различной структурой и сложной архитектурой, потому что их специфическая геометрия приводит к необычным физическим и химическим свойствам, которые могут быть использованы при разработке перспективных наноструктурированных материалов. Бикомпонентные НЧ образуются путем объединения двух разных типов НЧ и могут иметь разнообразную морфологию и структуру [9]. Обычно они проявляют более интересные свойства по сравнению с соответствующими монометаллическими НЧ, что объясняется синергетическими свойствами двух разных металлических частей. Настройка свойств и производительности может быть достигнута путем выбора правильной комбинации компонентов. Большая часть публикуемых работ посвящена получению бикомпонентных НЧ с антимикробными свойствами, в которых серебро выступает

Таблица 1. Параметры синтеза НЧ электрическим взрывом проволочек

Образец	R , мОм	Среда взрыва	L , мкГн	C , мкФ	U_0 , кВ	l_w , мм	d_w , мм
Cu/Ag	92	Ar	74	3.2	30	100	$d_{Cu} = 0.30$; $d_{Ag} = 0.36$
TiO ₂ /Ag	92	Ar + O ₂	74	2.4	27	80	$d_{Ti} = 0.30$; $d_{Ag} = 0.10$
ZnO/Ag	92	Ar + O ₂	74	3.2	23	90	$d_{Zn} = 0.38$; $d_{Ag} = 0.15$
TiO ₂	92	Ar + O ₂	74	2.4	27	80	$d_{Ti} = 0.40$
ZnO	92	Ar + O ₂	74	2.8	28	100	$d_{Zn} = 0.38$
Ag	92	Ar	74	3.2	33	80	$d_{Ag} = 0.25$

d_w – диаметр проволочки, l_w – длина проволоки, C – емкость конденсатора, U_0 – зарядное напряжение конденсатора.

в качестве ядра или оболочки частицы. Так, НЧ Ag/Au с ядром из золота, на котором осаждались частицы серебра, обладали повышенной активностью как по отношению к грамположительным, так и грамотрицательным бактериям [10]. Синтезированы бикомпонентные структуры AgCo [11], AgZn [12], AgFe [13] и исследована их антимикробная активность. Для бикомпонентных НЧ со структурой ядро–оболочка Ag/Cu, полученных методом химического осаждения из раствора, отмечено снижение токсичности по сравнению с наночастицами серебра и увеличение антибактериальной активности по сравнению с отдельными частицами меди и серебра [14].

Как показано в большом количестве работ, обобщенных в обзоре [15], ключевую роль во взаимодействии наночастиц с микроорганизмами играет электростатическое взаимодействие между ними. Поверхность бактериальной клетки заряжена отрицательно благодаря наличию карбоксильных групп сиаловых или тейхоевых кислот, которые незначительно нейтрализуются положительно заряженными четвертичными аммониевыми группами мембранных фосфолипидов [16]. Для более эффективного взаимодействия с бактериальной стенкой НЧ должны иметь положительный заряд при физиологических значениях рН 7.0–7.5 [17]. Так, модификация поверхности НЧ Au катионными лигандами способствовала адгезии наночастиц к поверхности бактерий [18]. Авторы [19] модифицировали поверхность наночастиц Au лигандами с различным зарядом и ориентацией. Установлено, что НЧ с катионным зарядом во внешнем слое проявляли более высокую противомикробную активность по сравнению с частицами, имеющими положительно заряженное ядро и отрицательно заряженную оболочку.

Наиболее перспективными для получения бикомпонентных НЧ являются физические методы с высокими скоростями охлаждения дисперсной фазы: газозольный метод [20], лазерная абляция [21] и электрический взрыв проволочек (ЭВП) [22]. Такие методы позволяют получать наночастицы в количествах, достаточных для промышленного применения, легко масштабируются и позволяют получать нанопорошки требуемого химического и дисперсного состава. ЭВП имеет ряд преимуществ

перед другими физическими методами, такие как высокая эффективность передачи энергии, возможность варьирования параметров процесса и, соответственно, свойств порошков, сравнительно узкая функция распределения наночастиц по размерам, низкая стоимость и простота оборудования, а также его небольшой вес и габариты.

В связи с тем, что зарядовые свойства НЧ, в том числе и бикомпонентных, в первую очередь определяются свойствами их поверхности, экспериментальное определение их электрокинетического потенциала представляет несомненный интерес. В настоящей работе с помощью ЭВП синтезированы бикомпонентные серебросодержащие НЧ ZnO/Ag, Cu/Ag, TiO₂/Ag с различной локализацией серебра. Проведено исследование и выявлено влияние морфологии НЧ на их зарядовые характеристики – электрокинетический потенциал и точку нулевого заряда. Проведено сравнение определяемых характеристик с механическими смесями наночастиц.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны серебросодержащие бикомпонентные НЧ Cu/Ag, TiO₂/Ag, ZnO/Ag, полученные совместным электрическим взрывом двух свитых проволок в инертной или кислородсодержащей атмосфере. Детальное описание условий получения наночастиц приведено в табл. 1. Методика и оборудование для получения НЧ металлов и оксидов металлов ЭВП описаны в [23–25]. Непосредственно после синтеза порошки пассивировались кислородом воздуха.

Параметры электрического взрыва подбирались таким образом, чтобы обеспечить однородный нагрев по сечению проволок. Диспергирование металла проволок происходило в режиме “быстрого электрического взрыва” [26], при котором, в основном, формируются наночастицы со средним размером 100 нм и узким распределением частиц по размерам.

Для исследования морфологии (размер и форма) НЧ использовали просвечивающую электронную микроскопию (микроскоп JEM 100 CX II, JEOL, Япония, разрешающая способность 0.1 нм). Для оценки размера частиц и построения функ-

ции распределения наночастиц по размерам использовали данные просвечивающей электронной микроскопии. При помощи программного пакета “Обработка УДП порошков” обрабатывалось около 2400 частиц. Обработку проводили до тех пор, пока каждая добавленная частица вносила вклад в функцию распределения. Измеряли размер не менее 1500 частиц. Распределения элементов по частице исследовали при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (анализатор X–Max, Oxford Instruments). Для оценки размера агломератов наночастиц использовали метод седиментации частиц под действием центробежной силы в градиенте плотностей (CPS DC 24000, CPS Disc Instruments, США). Для проведения исследования микроструктуры наночастиц использовали метод рентгеноструктурного анализа PCA (XRD–6000, Shimadzu, Япония) на CuK_α -излучении с областью углов поворота гониометра $2\theta = 10\text{--}90$ град. со скоростью 2 град/мин и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Германия), для получения спектров использовали немонохроматизированное излучение AlK_α ($h\nu = 1486.6$ эВ). Электрокинетические характеристики суспензии НЧ исследовали методом доплеровского микроэлектрофореза. Измерения электрофоретической подвижности НЧ были проведены в физиологическом растворе 0.9 мас. % NaCl (pH 7) при концентрации суспензии 2 мг/мл, на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Величина электрокинетического потенциала была рассчитана автоматически по уравнению Смолуховского [27]. Антибактериальную активность НЧ в отношении бактерий *S. aureus* ATCC 6538 определяли суспензионным методом посева на плотную питательную среду и по изменению оптической плотности бактериальной суспензии [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ЭВП, основанный на импульсных процессах с высокими скоростями изменения термодинамических параметров системы, является перспективным методом получения наночастиц сложного химического состава [29]. Единственным ограничением ЭВП-технологии является применение металлической проволоки требуемого диаметра. Одним из основных достоинств ЭВП является относительная стабильность фазового и дисперсного состава электровзрывных нанопорошков в нормальных условиях. Другим достоинством ЭВП является возможность гибкого регулирования параметров процесса и, соответственно, характеристик получаемых нанопорошков. Физические свойства взрывааемых металлов, соотношение их температуры плавления и плотностей, особенно в бинарных системах согласно равновесным диаграммам состояния [30] позволяют прогнозировать

преимущественное формирование НЧ определенной морфологии.

Согласно диаграмме состояния [30] системы металлов Cu–Ag, они являются парой с ограниченной растворимостью. Металлы имеют большую разницу в размерах атомных радиусов (около 25%) и близкие температуры плавления – 1085 и 961.8°C соответственно. Энтальпия смешения для данных металлов положительна и составляет 5 кДж/моль. Такая система относится к системам эвтектического типа с ограниченным растворением компонентов друг в друге, для них характерно отсутствие взаимной растворимости в твердом и жидком состоянии. Серебро в меди растворяется слабо, максимальная растворимость серебра в меди составляет 4.9, меди в серебре – 14.1 мас. % [31]. В результате электрического взрыва металлов Cu и Ag формировались наночастицы со структурой т.н. “наносплава” [32] с равномерным распределением отдельных металлов по частице или т.н. гетерофазные наночастицы. На рис. 1 приведены микрофотография, функция распределения по размерам и данные PCA частиц Cu/Ag. Для оценки размера частиц использовали математическую обработку их электронно-микроскопических изображений. Данный метод наиболее применим для построения функции распределения НЧ по размерам, так как позволяет исключить вклад размера агломератов НЧ. Распределение НЧ по размерам согласуется с логарифмическим нормальным законом распределения. Средний размер частиц не превышает 100 нм. Данные PCA показывают, что в образце присутствуют медь и серебро.

Анализ размеров областей когерентного рассеяния ($d_{\text{окр}}$) НЧ Cu/Ag позволяет утверждать, что структура НЧ близка к поликристаллической ($d_{\text{окр}} < a_n$). Средний размер НЧ составил $a_n = 81$ нм, $d_{\text{окр}}(\text{Ag}) = 12 \pm 2$ нм, $d_{\text{окр}}(\text{Cu}) = 18 \pm 4$ нм.

В результате ЭВП цинковой и серебряной проволок в кислородсодержащей атмосфере были получены янус-наночастицы ZnO–Ag, результаты исследования морфологии и структуры которых приведены на рис. 2.

На основании проведенных исследований можно предположить следующий механизм формирования янус-частиц ZnO–Ag. При ЭВП, когда температура превышает температуры плавления металлов, Ag и Zn могут бесконечно растворяться друг в друге в инертной атмосфере. В кислородсодержащей атмосфере образование наночастиц может происходить одновременно с окислением цинка. Оксид цинка кристаллизуется при 1975°C, а серебро с более низкой температурой плавления (962°C) вытесняется из объема образующейся частицы, в результате чего происходит разделение компонентов и формирование янус-наночастиц. На дифрактограммах видны отдельные компоненты – Ag и ZnO.

При формировании частиц TiO_2/Ag при ЭВП в кислородсодержащей атмосфере наблюдалось чет-

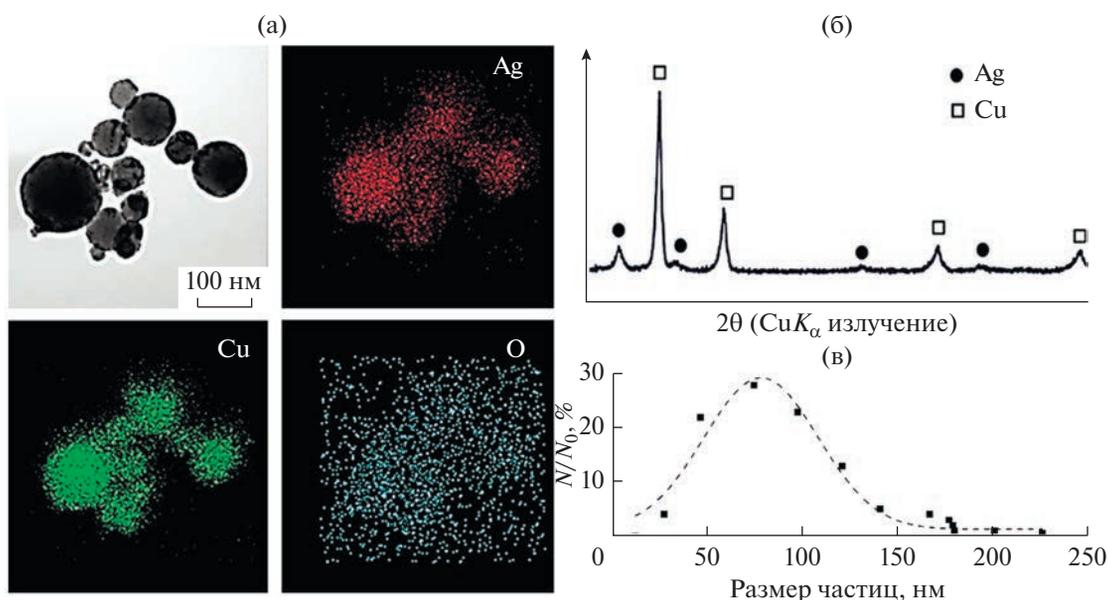


Рис. 1. ПЭМ изображение (а), дифрактограмма (б) и кривая распределения по размерам (в) НЧ Cu/Ag.

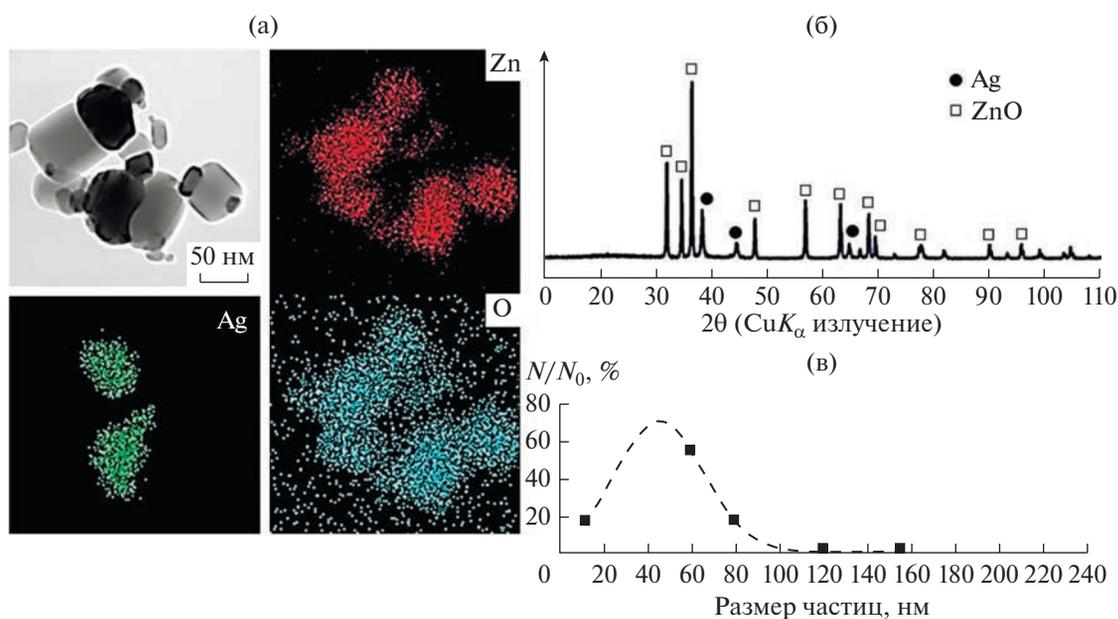


Рис. 2. ПЭМ изображение (а), дифрактограмма (б) и кривая распределения по размерам (в) НЧ ZnO–Ag.

кое разделение компонентов (рис. 3). По данным картирования встречаются участки, обогащенные титаном и серебром. Ag и Ti ограниченно растворимы друг в друге в инертной атмосфере, растворимость Ag в Ti составляет 16.3 ат. % при температуре 1020°C [30]. Низкая растворимость металлов обусловлена большой разницей температур плавления, энтальпия смешения для данных металлов положительная. При совместном взрыве проволочек Ag и Ti в кислородсодержащей атмосфере при 1843°C происходила кристаллизация TiO₂, который вытеснял из объема форми-

рующей частицы жидкое серебро. В результате наблюдалось разделение компонентов и вытеснение серебра на поверхность сферических частиц TiO₂ в виде мелких фрагментов размером 10–50 нм.

Средний размер наночастиц по данным ПЭМ составил 96 ± 2 нм (рис. 3в). Средний размер кристаллитов серебра, рассчитанный методом Уильямсона–Холла составил 25 нм [33].

Таким образом, методом ЭВП были получены НЧ с морфологией янус-наночастиц ZnO/Ag, гетерофазные наночастицы с равномерным распре-

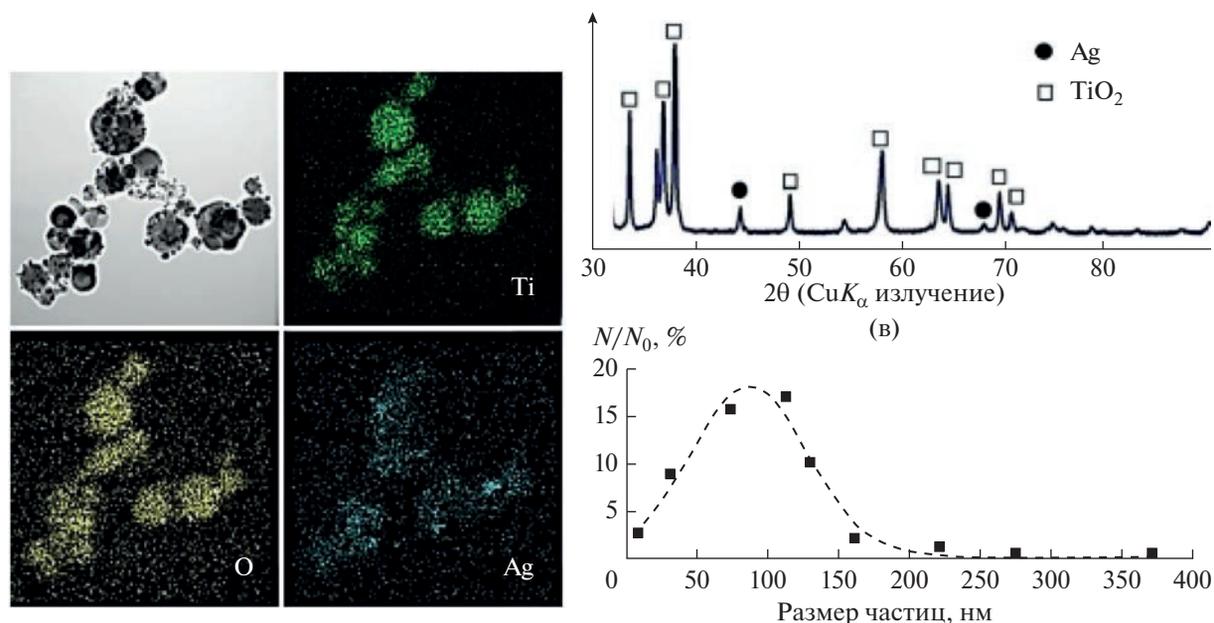


Рис. 3. ПЭМ изображение (а), дифрактограмма (б) и кривая распределения по размерам (в) НЧ TiO₂/Ag.

делением кристаллитов по частице Cu/Ag и декорированные серебром сферические частицы TiO₂/Ag.

При исследовании двойного электрического слоя на поверхности бикомпонентных НЧ можно предположить, что он будет иметь более сложную структуру, чем на поверхности однородных частиц и коллоидов. Для бикомпонентных наночастиц неравномерное распределение заряда по поверхности может привести к изменению их подвижности и, соответственно, электрокинетического потенциала, который является одной из основных характеристик, определяющих строение двойного электрического слоя и регулирует устойчивость водных суспензий НЧ, а также характер их физического взаимодействия с другими объектами (полимеры, бактерии и т.д.). Наличие положительного электрокинетического потенциала на поверхности НЧ является одним из основных требований к антибактериальным агентам и обеспечивает их электростатическое взаимодействие с поверхностью бактериальной клетки.

Сопоставление электрокинетических характеристик всех исследованных наночастиц в водной суспензии, представленное на рис. 4 и в табл. 2, показывает, что локализация серебра в НЧ спо-

собствует отличию электрокинетических характеристик бикомпонентных НЧ от механических смесей, происходит смещение положения изоэлектрической точки (ИЭТ) в нейтральную область для НЧ Cu/Ag (pH_{ТНЗ} = 7.41) и в щелочную область для янус-НЧ ZnO/Ag (pH_{ТНЗ} = 9.25). Стоит отметить, что для декорированных НЧ TiO₂/Ag положительные величины электрокинетического потенциала наблюдаются только при pH менее 5.

При исследовании гетерофазных наночастиц Cu/Ag с равномерным распределением компонентов электрокинетический потенциал отличался от значений потенциала для соответствующей механической смеси. Кроме того, полученные данные значительно отличались от отрицательного электрокинетического потенциала НЧ Ag@Cu, полученных химическим осаждением из солей, с различным соотношением компонентов и размером до 15 нм [34]. Он составил 4.7 мВ, что близко к потенциалу нанолитов оксида меди (6.0 мВ), полученных авторами [35]. Это является косвенным доказательством расположения оксида меди на внешней поверхности бикомпонентных наночастиц. При близкой температуре плавления металлов в приповерхностные области частиц твердых

Таблица 2. Электрокинетические характеристики НЧ и механических смесей компонентов

НЧ	ζ, мВ	pH _{ТНЗ}	ζ, мВ
	бикомпонентные НЧ		механические смеси НЧ
Cu/Ag	4.7 ± 0.2	7.41	-8.1 ± 0.2
ZnO/Ag	35.2 ± 0.7	9.25	34.3 ± 0.5
TiO ₂ /Ag	-19.4 ± 0.4	4.80	-10.75 ± 0.7

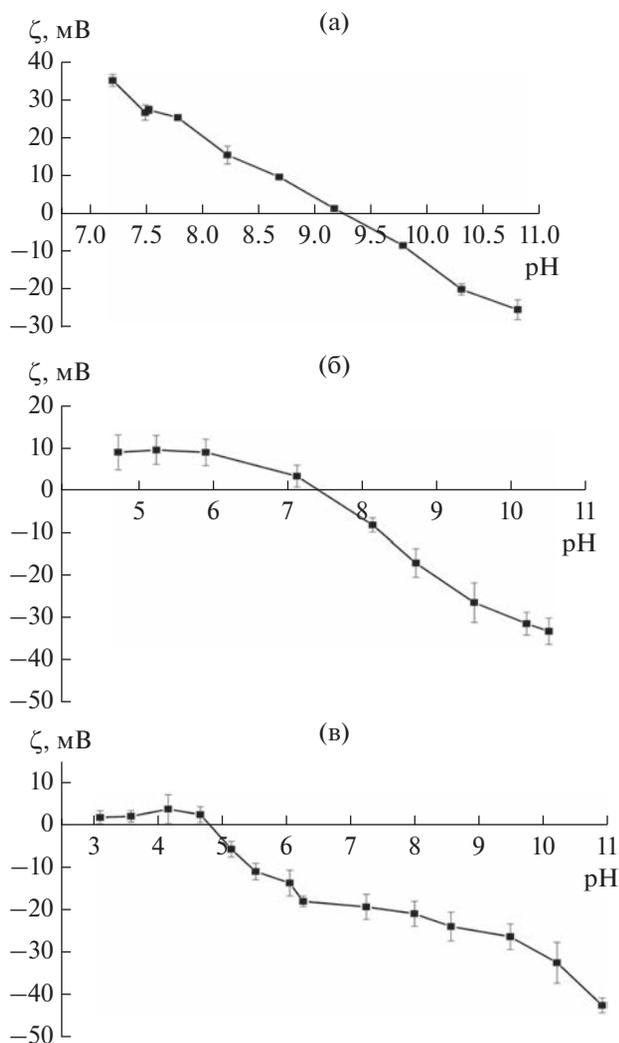


Рис. 4. Зависимость электрокинетического потенциала НЧ ZnO/Ag (а), Cu/Ag (б) и TiO₂/Ag (в) от pH на фоне 0.9% раствора NaCl.

растворов в процессе электрического взрыва может вытесняться металл, имеющий меньшую плотность. Медь, имеющая плотность в твердом состоянии 8.93 г/см³ при 960.5°C, вытесняется на поверхность наночастиц из расплава серебра, имеющего плотность 10.49 г/см³. При относительно малом содержании меди она, возможно, образует оболочку наночастицы; при сравнимых соотношениях меди и серебра происходит сегрегация компонентов во всем объеме наночастицы. Однако на кривой распределения элементов по частице участков, обогащенных одним из компонентов, не выявлено (рис. 5).

Для подтверждения наличия меди на поверхности НЧ Cu/Ag проводили дополнительное исследование НЧ методом РФЭС (рис. 6). Как показали данные РФЭС, на поверхности НЧ, помимо металлического серебра, находится медь(II). Присутствие характерного интенсивного “shake-up” спутника подтверждает нахождение меди в состоянии Cu²⁺. Как известно, спектр Ag3d представляет собой дублет Ag3d_{5/2}–Ag3d_{3/2}, интегральные интенсивности компонент которого соотносятся как 3 : 2. Величина спин-орбитального расщепления (разница значений энергии связи Ag3d_{5/2} и Ag3d_{3/2}) составляет 6 эВ. В данном случае спектр Ag3d хорошо описывается одним дублетом с энергией связи Ag3d_{5/2} в районе 368.0–368.3 эВ. Значения энергии связи Ag3d_{5/2} для серебра в различном состоянии изменяются в узком диапазоне 367.5–368.5 эВ, что затрудняет идентификацию состояния серебра [36]. Для идентификации обычно используют так называемый Оже-параметр α, равный сумме энергии связи Ag3d_{5/2} и положения максимума Оже-спектра AgMNN на шкале кинетических энергий электронов. Для всех образцов Оже-параметр α находится в диапазоне 725.8–726.1 эВ, что характерно для серебра в металлическом состоянии. Кроме того, соотноше-

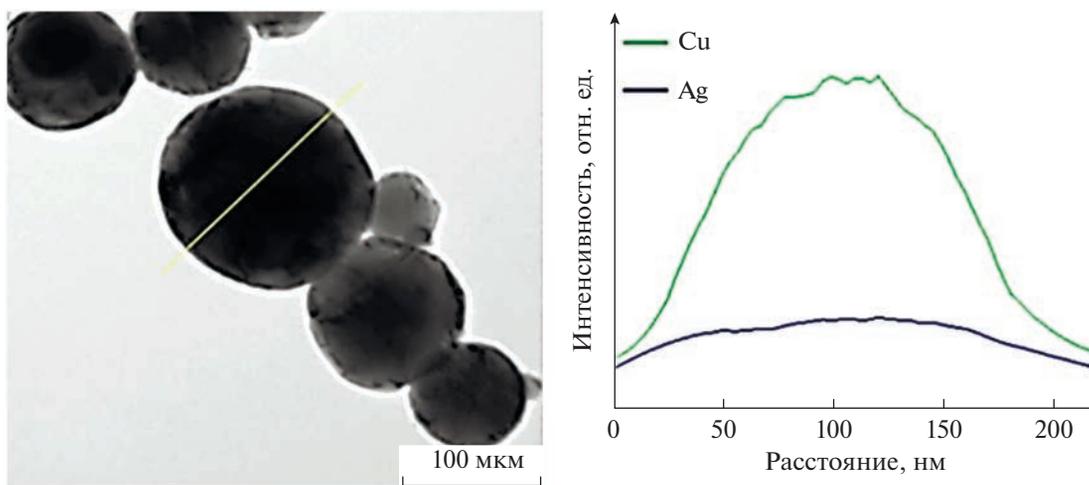


Рис. 5. Распределение элементов по частице Cu/Ag.

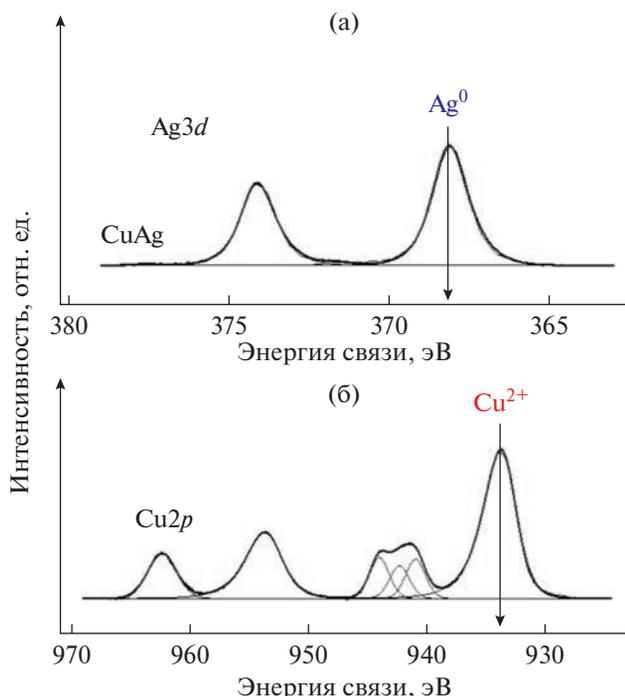


Рис. 6. Спектры $Ag3d$ и $Cu2p$ образца Cu/Ag . Спектры нормированы на интегральную интенсивность пиков, соответствующих металлам, входящим в состав образцов.

ние $[Cu]/[Ag]$ составляет 3.17, что подтверждает обогащение медью поверхности НЧ.

Увеличение содержания серебра в бикомпонентных НЧ Cu/Ag от 20 до 80 мас. % практически не приводило к изменению электрокинетического потенциала суспензии НЧ, он всегда был положительным и близким по значению к потенциалу НЧ CuO (рис. 7).

При измерении электрокинетического потенциала янус-наночастиц ZnO/Ag установлено, что его величина сопоставима со значением для соответствующих механических смесей НЧ (см. табл. 2). Изоэлектрическая точка наночастиц суспензии НЧ ZnO/Ag ($pH_{ТНЗ} = 9.3$), также практически не отличалась от механической смеси НЧ ($pH_{ТНЗ} = 9.2$), взятой в тех же соотношениях. При наложении кривых потенциометрического титрования они практически совпадали (рис. 8).

Увеличение содержания серебра в НЧ ZnO/Ag и соответствующих механических смесях приводило к монотонному убыванию электрокинетического потенциала в обоих типах образцов (бикомпонентные наночастицы и механические смеси). Кроме того, величина потенциала оставалась положительной, при этом наблюдалась практически линейная корреляция электрокинетического потенциала с содержанием серебра в образцах (рис. 9). Полученные значения электрокинетического потенциала янус-наночастиц ZnO/Ag значительно отличались от значений для НЧ ZnO/Ag ,

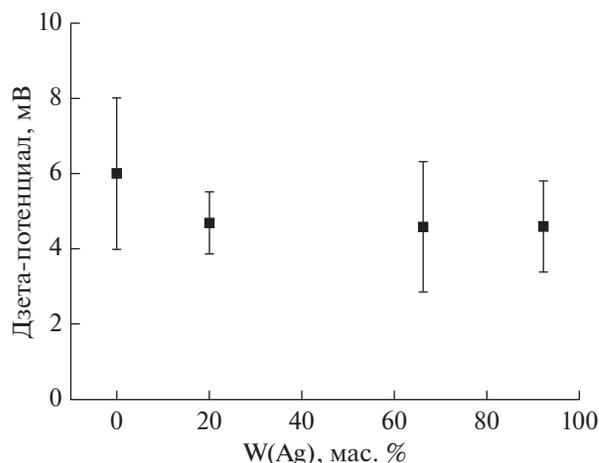


Рис. 7. Изменение электрокинетического потенциала НЧ Cu/Ag с массовой долей серебра W в НЧ.

полученных в других работах химическим осаждением: -13.8 [37], -23 [38], -21 мВ [39], что можно объяснить морфологией наночастиц. В результате химического осаждения образуются частицы преимущественно со структурой ядро-оболочка. Компонент оболочки (серебро) определяет электрокинетический потенциал НЧ. Этот факт подчеркивает перспективы применения ЭВП для получения НЧ ZnO/Ag с положительным электрокинетическим потенциалом.

Измерение электрокинетического потенциала суспензии НЧ TiO_2/Ag и сравнение его величины с индивидуальными НЧ TiO_2 и Ag сходного размера (рис. 10) показало, что характер изменения потенциала во всем диапазоне pH сходен. С увеличением pH значения электрокинетического потенциала становятся более отрицательными. Величину изоэлектрической точки удалось идентифицировать только для НЧ TiO_2 ($pH_{ТНЗ} = 5.6$) и

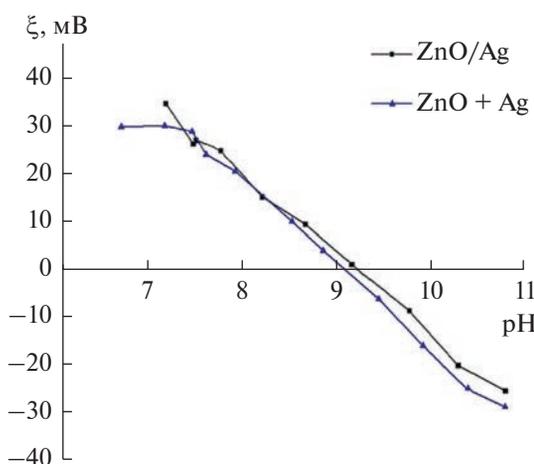


Рис. 8. Зависимость электрокинетического потенциала НЧ ZnO/Ag и механической смеси НЧ от pH на фоне 0.9% раствора NaCl.

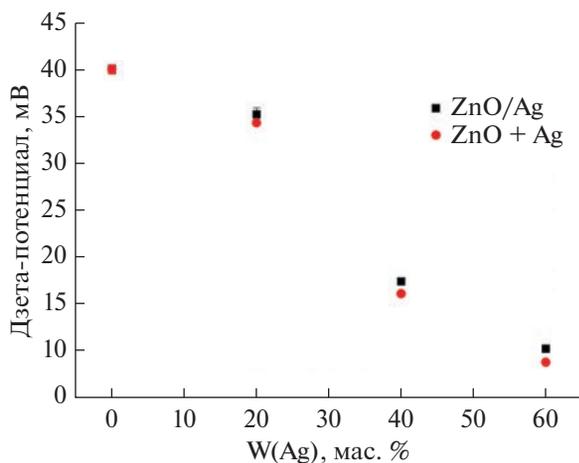


Рис. 9. Изменение электрокинетического потенциала НЧ ZnO/Ag с массовой долей серебра W в НЧ.

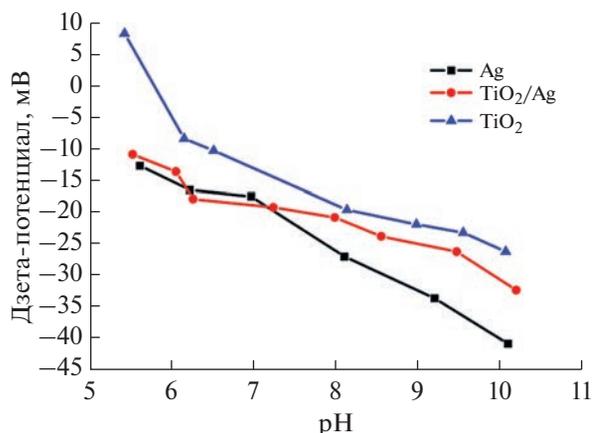


Рис. 10. Зависимость электрокинетического потенциала НЧ Ag, TiO₂/Ag TiO₂ от pH на фоне 0.9% раствора NaCl.

TiO₂/Ag (pH_{ТНЗ} = 4.8). Значения электрокинетического потенциала НЧ Ag были отрицательными во всем исследованном диапазоне pH. Близкие результаты были получены для коллоидов TiO₂ и Ag размером ≈ 50 нм авторами [40]. Электрокинетический потенциал НЧ TiO₂ менее отрицательный, чем у НЧ Ag или НЧ TiO₂/Ag. Кривая НЧ TiO₂/Ag при pH < 7.1 близка к кривой НЧ Ag, а при pH > 7.1 становится похожей на суперпозицию кривых НЧ TiO₂ и Ag. Из этого следует, что при физиологических pH ≈ 7 электрические свойства бикомпонентных НЧ TiO₂/Ag определяются Ag на их поверхности. Электрокинетический потенциал НЧ TiO₂/Ag более отрицательный, чем соответствующей механической смеси (табл. 1) и механической смеси коллоидных частиц [40], вероятно, за счет экранирования части поверхности TiO₂ серебром.

Таким образом, электрокинетический потенциал янус-наночастиц ZnO/Ag ($\zeta = 35.2 \pm 0.7$ мВ) является суммой потенциалов каждого компонен-

та. Положительный электрокинетический потенциал гетерофазных НЧ Cu/Ag ($\zeta = 4.7 \pm 0.2$ мВ) обусловлен положительно заряженным оксидом меди на поверхности НЧ и экранированием части серебра. Декорированные Ag НЧ TiO₂/Ag имеют высокий отрицательный потенциал ($\zeta = -19.4 \pm 0.47$ мВ) за счет отрицательного потенциала серебра на поверхности НЧ и экранирования части поверхности более положительно заряженного TiO₂.

Согласно литературным данным [41], неспецифическая адгезия бактериальных клеток обусловлена электростатическим взаимодействием бактерий с поверхностями, ожидается, что антимикробная активность НЧ возможно будет коррелировать с их электрокинетическим потенциалом при нейтральном pH. Поскольку бактериальная поверхность обладает отрицательным потенциалом, она будет отталкивать НЧ TiO₂/Ag в большей степени. Исследование кинетики роста бактерий *S. aureus* в физиологическом растворе (pH 7.0) в присутствии синтезированных НЧ в диапазоне концен-

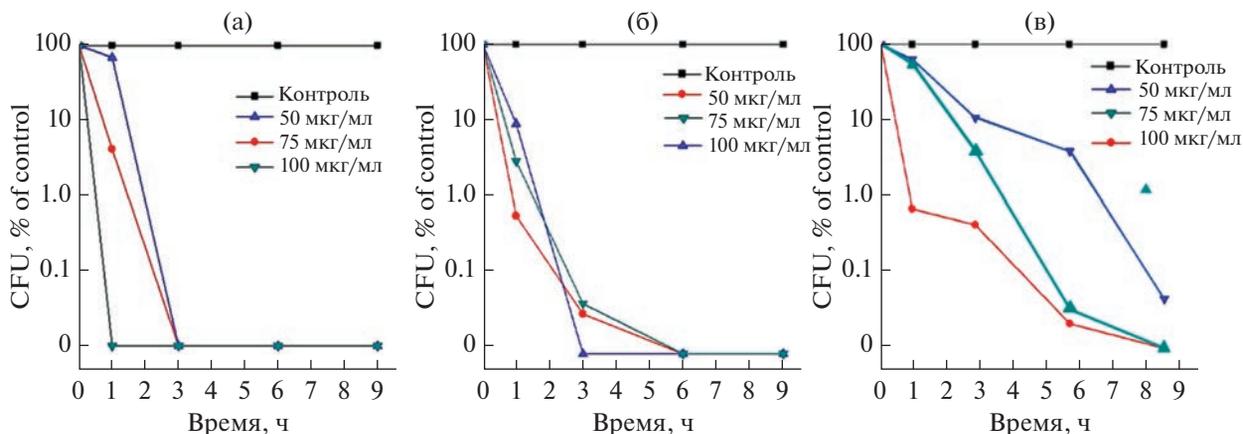


Рис. 11. Кривые роста бактерий *S. aureus* в присутствии суспензии НЧ ZnO/Ag (а), Cu/Ag (б), TiO₂/Ag (в).

траций 50–100 мкг/мл показало следующие результаты (рис. 11).

Для всех НЧ значение оптической плотности было ниже, чем в образце контроля (бактерий без НЧ, в растворе 0.9% NaCl), что свидетельствует об антибактериальной активности всех исследованных НЧ. НЧ ZnO/Ag (рис. 11а), обладающие наибольшим положительным электрокинетическим потенциалом, во всех исследованных концентрациях полностью ингибировали рост бактерий через 3 ч экспозиции (через 1 ч в концентрации 100 мкг/мл). Это значение было в 3 раза ниже, чем для частиц Cu/Ag (рис. 11б) и в 9 раз ниже, чем для НЧ TiO₂/Ag (рис. 11в). Полученные данные косвенно подтверждают взаимодействие НЧ с поверхностью бактериальной мембраны, а возникающая межфазная разность потенциалов может запускать реакции, приводящие к снижению жизнеспособности бактерий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследованы состав, структура, электрокинетические и антибактериальные характеристики серебросодержащих бикомпонентных наночастиц с различной морфологией, сформированной в процессе ЭВП. Проанализированы зависимости положения ИЭТ и величин электрокинетического потенциала частиц в зависимости от локализации серебра в частицах. Показано, что гетерофазные НЧ имеют высокий положительный электрокинетический потенциал, янус-наночастицы обладают невысоким положительным электрокинетическим потенциалом, а декорированные серебром наночастицы имеют высокий отрицательный потенциал по сравнению с механическими смесями наночастиц. Установлено, что антибактериальное действие выше у наночастиц с более положительным электрокинетическим потенциалом. Это подтверждает, что механизм антимикробного действия частиц в первые 10 часов контакта основан на электростатическом взаимодействии НЧ с поверхностью бактериальной мембраны.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет проекта государственного задания ИФПМ СО РАН FWRW-2021-0007. Синтез и исследование наночастиц TiO₂/Ag проведено при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-13-00498

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murray C.J., Ikuta K.S., Sharara F. et al. Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: A systematic analysis // *Lancet*. 2022. V. 399. P. 629–655. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(21\)02724-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(21)02724-0)
2. Frei A., Verderosa A.D., Elliott A.G. et al. Metals to combat antimicrobial resistance // *Nature Review Chemistry*. 2023. V. 7. P. 202–224. <https://doi.org/10.1038/s41570-023-00463-4>
3. Arora N., Thangavelu K., Karanikolos G.N. Bimetallic nanoparticles for antimicrobial applications // *Frontiers in Chemistry*. 2020. V. 8. P. 412. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00412>
4. Padilla-Cruz A.L., Garza-Cervantes J.A., Vasto-Anzaldo X.G. et al. Synthesis and design of Ag–Fe bimetallic nanoparticles as antimicrobial synergistic combination therapies against clinically relevant pathogens // *Scientific Reports*. 2021. V. 11. № 1. P. 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84768-8>
5. Akter M., Sikder M.T., Rahman M.M. et al. A systematic review on silver nanoparticles-induced cytotoxicity: Physicochemical properties and perspectives // *Journal of Advanced Research*. 2017. V. 2. № 9. P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.10.008>
6. Chen M., Shou Z., Jin X. et al. Emerging strategies in nanotechnology to treat respiratory tract infections: Realizing current trends for future clinical perspectives // *Drug Delivery*. 2022. V. 29. № 1. P. 2442–2458. <https://doi.org/10.1080/10717544.2022.2089294>
7. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles // *Chemical Review*. 2008. V. 108. № 3. P. 845–910. <https://doi.org/10.1021/cr040090g>
8. Nasrabadi H.T., Abbasi E., Davaran S. et al. Bimetallic nanoparticles: Preparation, properties, and biomedical applications // *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*. 2016. V. 44. № 1. P. 376–380. <https://doi.org/10.3109/21691401.2014.953632>
9. Belenov S.V., Volochaev V.A., Pryadchenko V.V. et al. Phase behavior of Pt–Cu nanoparticles with different architecture upon their thermal treatment // *Nanotechnologies in Russia*. 2017. V. 12. P. 147–155. <https://doi.org/10.1134/S1995078017020033>
10. Banerjee M., Sharma S., Chattopadhyay A. et al. Enhanced antibacterial activity of bimetallic gold-silver core-shell nanoparticles at low silver concentration // *Nanoscale*. 2011. V. 3. № 12. P. 5120–5125. <https://doi.org/10.1039/C1NR10703H>
11. Alonso A., Vigués N., Muñoz-Berbel X. et al. Microbial growth inhibition caused by Zn/Ag–Y zeolite materials with different amounts of silver // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2016. V. 142. P. 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.02.042>
12. Ferreira L., Guedes J.F., Almeida-Aguiar C. et al. Microbial growth inhibition caused by Zn/Ag–Y zeolite materials with different amounts of silver // *Colloids and Surface* 2016. V. 142. P. 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.02.042>
13. Markova Z., Šišková K.M., Filip J. et al. Air stable magnetic bimetallic Fe–Ag nanoparticles for advanced antimicrobial treatment and phosphorus removal // *Environmental Science & Technology*. 2013. V. 47. № 10. P. 5285–5293. <https://doi.org/10.1021/es304693g>
14. Taner M., Sayar N., Yulug I.G. et al. Synthesis, characterization and antibacterial investigation of silver–copper nanoalloys // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. V. 21. № 35. P. 13150–13154. <https://doi.org/10.1039/C1JM11718A>

15. Gupta A., Mumtaz S., Li C.H. et al. Combatting antibiotic-resistant bacteria using nanomaterials // *Chemical Society Reviews* 2019. V. 48. № 2. P. 415–427
<https://doi.org/10.1039/C7CS00748E>
16. Rajchakit U., Sarojini V. Recent developments in antimicrobial-peptide-conjugated gold nanoparticles // *Bioconjugate Chemistry*. 2017. V. 15. № 28. P. 2673–2686.
<https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.7b00368>
17. Букина Ю.А., Сергеева Е.А. Антибактериальные свойства и механизм бактерицидного действия наночастиц и ионов серебра // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т. 15. № 14. С. 170–172.
18. Pillai P., Kowalczyk P.B., Kandere-Grzybowska K. et al. Engineering gram selectivity of mixed-charge gold nanoparticles by tuning the balance of surface charges // *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. V. 55. № 30. P. 8610–8614.
<https://doi.org/10.1002/anie.201602965>
19. Huo S., Jiang Y., Gupta A. et al. Fully zwitterionic nanoparticle antimicrobial agents through tuning of core size and ligand structure // *ACS Nano*. 2016. V. 10. № 9. P. 8732–8737.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.6b04207>
20. Krishnan G., de Graaf S., Gert H. et al. Strategies to initiate and control the nucleation behavior of bimetallic nanoparticles // *Nanoscale*. 2017. V. 9. № 24. P. 8149–8156.
<https://doi.org/10.1039/C7NR00916J>
21. Langlois C., Li Z.I., Yuan J. et al. Transition from core–shell to Janus chemical configuration for bimetallic nanoparticles // *Nanoscale*. 2012. V. 4. № 11. P. 3381–3388.
<https://doi.org/10.1039/C2NR11954D>
22. Bakina O.V., Glazkova E.A., Svarovskaya N.V. et al. “Janus”-like Cu–Fe bimetallic nanoparticles with high antibacterial activity // *Materials Letters*. 2019. V. 242. P. 187–190.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.105>
23. Lozhkomoiev A.S., Kazantsev S.O., Kondranova A.M. et al. Design of antimicrobial composite nanoparticles Zn_xMe (100 – x)/O by electrical explosion of two wires in the oxygen-containing atmosphere // *Materials & Design*. 2019. V. 183. P. 108099.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108099>
24. Bakina O.V., Glazkova E.A., Pervikov A.V. et al. Electric explosion of wires as versatile method for antibacterial Janus-like ZnO–Ag nanoparticles preparation // *J. Mater. Sci. Materials in Electronics*. 2021. V. 32. P. 10623–10634.
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-01684-4>
25. Bakina O., Glazkova E., Pervikov A. et al. Design and preparation of silver–copper nanoalloys for antibacterial applications // *Journal of Cluster Science*. 2021. V. 32. P. 779–786.
<https://doi.org/10.1007/s10876-020-01844-1>
26. Chace W.G. Exploding wires // *Physics Today*. 1964. V. 17. № 8. P. 19.
<https://doi.org/10.1063/1.3051737>
27. Кузнецова А.С., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В. и др. Химический состав, структура и электрокинетический потенциал никель- и железосодержащих стеклообразных материалов // *Коллоидный журнал*. 2021. Т. 83. № 3. С. 311–319.
<https://doi.org/10.31857/S0023291221030101>
28. Balouiri M., Sadiki M., Ibsouda S.K. Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review // *Journal of Pharmaceutical Analysis*. 2016. V. 6. № 2. P. 71–79.
<https://doi.org/10.1016/j.jpha.2015.11.005>
29. Lerner M.I., Svarovskaya N.V., Psakhie S.G. et al. Production technology, characteristics, and some applications of electric-explosion nanopowders of metals // *Na-notechologies in Russia*. 2009. V. 4. № 11–12. P. 741–757.
<https://doi.org/10.1088/09574484/27/20/205603>
30. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общей редакцией Лякишева. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 996 с.
31. Чудненко К.В., Пальянова Г.А. Термодинамические свойства твердых растворов в системе Ag–Au–Cu // *Геология и геофизика*. 2014. Т. 55. № 3. С. 449–463.
32. Liu X., Wu Y., Xie G. et al. New green soft chemistry route to Ag–Cu bimetallic nanomaterials // *International Journal of Electrochemical Science*. 2017. V. 12. P. 3275–3282.
<https://doi.org/10.20964/2017.04.61>
33. Williamson G.K., Hall W.H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram // *Acta Metallurgica*. 1953. V. 1. P. 22–31.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
34. Kushwah M., Gaur M.S., Berlina A.N. et al. Biosynthesis of novel Ag@Cu alloy NPs for enhancement of methylene blue photocatalytic activity and antibacterial activity // *Materials Research Express*. 2019. V. 6. № 11. P. 116561.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab485e>
35. Ni Z., Wan M., Tang G. et al. Synthesis of CuO and PAA-regulated silver-carried CuO nanosheet composites and their antibacterial properties // *Polymers*. 2022. V. 14. № 24. P. 5422.
<https://doi.org/10.3390/polym14245422>
36. Kaushik V.K. XPS core level spectra and Auger parameters for some silver compounds // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1991. V. 56. № 3. P. 273–277.
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(91\)85008-H](https://doi.org/10.1016/0368-2048(91)85008-H)
37. Rajendran R., Mani A. Photocatalytic, antibacterial and anticancer activity of silver-doped zinc oxide nanoparticles // *Journal of Saudi Chemical Society*. 2020. V. 24. № 12. P. 1010–1024.
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.10.008>
38. Parvin T., Keerthiraj N., Ibrahim I.A. et al. Photocatalytic degradation of municipal wastewater and brilliant blue dye using hydrothermally synthesized surface-modified silver-doped ZnO designer particles // *International Journal of Photoenergy*. 2012. V. 2012. P. 670610.
<https://doi.org/10.1155/2012/670610>
39. Chan Y.Y., Pang Y.L., Lim S. et al. Biosynthesized Fe- and Ag-doped ZnO nanoparticles using aqueous extract of *Clitoria ternatea* Linn for enhancement of sonocatalytic degradation of Congo red // *Environmental Science and Pollution Research*. 2020. V. 27. P. 34675–34691.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-06583-z>
40. Azouri A., Ge, M., Xun K. et al. Zeta potential studies of titanium dioxide and silver nanoparticle composites in water-based colloidal suspension // *Multifunctional Nanocomposites and Nanomaterials International Conference*. 2008. V. 47616. P. 221–223.
<https://doi.org/10.1115/MN2006-17072>
41. Ren Y., Wang C., Chen Z. et al. Emergent heterogeneous microenvironments in biofilms: substratum surface heterogeneity and bacterial adhesion force-sensing // *FEMS Microbiology Reviews*. 2018. V. 42. № 3. P. 259–272.
<https://doi.org/10.1093/femsre/fuy001>

УДК 544.773.32

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА ГЕТЕРОАГРЕГАТАМИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ И НАНОЧАСТИЦ SiO₂

© 2023 г. К. В. Паламарчук^{1, *}, Н. П. Паламарчук^{1, 2}, Т. В. Букреева^{1, 3}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”,
Институтский переулок, 9, Долгопрудный, 141701 Россия

³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: kyp1239@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 27.05.2023 г.

Принята к публикации 30.05.2023 г.

Исследована стабилизация эмульсий Пикеринга смесями одноименно и разноименно заряженных детонационных наноалмазов и наночастиц диоксида кремния. Методом динамического светорассеяния изучено влияние рН и массового соотношения частиц на размер и ζ-потенциал агрегатов. Показано и теоретически обосновано формирование гетероагрегатов из смесей одноименно заряженных наночастиц и эффективная стабилизация ими капель додекана. Получены субмикронные капли эмульсии Пикеринга, стабилизированные смесями противоположно заряженных наночастиц кремнезема и детонационных наноалмазов.

DOI: 10.31857/S0023291223600347, EDN: ENTBIM

ВВЕДЕНИЕ

Стабилизацию эмульсий твердыми частицами изучали еще в начале XX века [1, 2]. В последние десятилетия интерес к таким системам, называемым эмульсиями Пикеринга, существенно возрос, что связано с перспективностью их применения в пищевой промышленности [3], косметике [4], фармацевтике [5, 6]. Самоорганизация наночастиц на границе раздела фаз масло–вода или вода–масло позволяет инкапсулировать активный компонент в оболочку из частиц и использовать капли эмульсии, например, в качестве носителя лекарственного вещества. При этом эмульсии Пикеринга устойчивы к коалесценции за счет минимизации общей межфазной энергии в результате адсорбции частиц на фазовой границе двух несмешивающихся жидкостей и формирования структурно-механического барьера.

Широко распространенными стабилизаторами эмульсий Пикеринга для биомедицинских применений стали неорганические наночастицы SiO₂ и TiO₂ [5, 7], а также органические частицы целлюлозы, крахмала, хитозана и ПЛГА [6]. В качестве перспективного наноматериала для стабилизации эмульсий Пикеринга можно рассматривать детонационные наноалмазы (ДНА). Это связа-

но с сочетанием уникальных свойств ДНА: малого размера (≈5 нм), монодисперсности, биосовместимости, возможности устойчивой флуоресценции и разнообразного химического состава поверхности [8, 9]. Несмотря на большое количество работ по созданию и изучению эмульсий Пикеринга, всего несколько исследований посвящены стабилизации эмульсий детонационными наноалмазами [10–12]. Маас и его коллеги впервые использовали ДНА для формирования капсул на основе эмульсий Пикеринга [10]. Методами поверхностной реологии было продемонстрировано, что при взаимодействии одноименно заряженных ДНА и ПАВ на границе раздела декан–вода формируется стабильная пленка из наночастиц. В то же время в случае противоположно заряженных ДНА и ПАВ происходит спонтанная агрегация, что делает невозможным получение капсул с оболочкой из наноалмазов. В работе [11] микронные капли эмульсий Пикеринга стабилизировали агрегатами детонационных наноалмазов. Авторы показали, что концентрированные эмульсии демонстрируют сочетание свойств коллоидных гелей и классических эмульсий. Одна из последних работ посвящена стабилизации прямых эмульсий подсолнечного масла карбоксилированными детонационными наноалмазами [12]. В этом исследовании

довании субмикронные капли эмульсий получены без добавления ПАВ в сильнощелочных средах ($pH > 10$), несмотря на то, что при росте pH ДНА становятся более гидрофильными. Эффект стабилизации эмульсий при высоких значениях pH авторы объясняют омылением подсолнечного масла. Образовавшиеся при омылении анионные остатки модифицируют поверхность ДНА, делая ее более гидрофобной, что способствует адсорбции ДНА на поверхности капель масла.

Для биомедицинских применений предпочтительно формировать капсулы субмикронного размера, который необходим, например, при их использовании в качестве средств доставки лекарств с током крови. Как видно из рассмотренных выше работ по стабилизации эмульсий детонационными наноалмазами, для получения субмикронных капсул требуется либо агрессивная среда, либо присутствие в системе поверхностно-активных веществ, что может повысить токсичность конечного продукта. В нашей предыдущей работе [13] для создания субмикрокапсул с оболочкой на основе ДНА предложено использовать другой подход к стабилизации эмульсий Пикеринга, который до тех пор не применяли к детонационным наноалмазам – формирование гетероагрегатов. Такой подход представляет собой альтернативу использования ПАВ, часто нежелательных для биомедицинских применений. Впервые этот способ был описан Бинксом и его коллегами в работе по стабилизации прямой эмульсии додекана смесями противоположно заряженных наночастиц SiO_2 [14]. Было показано, что агрегирование наночастиц одного типа с другими обеспечивает необходимую для адсорбции на границе раздела фаз смачиваемость частиц за счет компенсации их заряда в агрегате. Этот подход использовали также для стабилизации эмульсий смесями наночастиц магнетита и диоксида кремния [15]. При этом удалось получить кинетически устойчивые эмульсии за счет формирования геля из частиц. Ранее мы сообщали о стабилизации эмульсий додекана [16] и соевого масла [13] смесью одноименно заряженных наночастиц SiO_2 и ДНА для формирования мультифункциональных капсул, однако при этом агрегирование наночастиц в системе детально не исследовалось. В этой работе изучена возможность формирования гетероагрегатов в смесях одноименно и разноименно заряженных наночастиц SiO_2 и детонационных наноалмазов для создания эмульсий Пикеринга с регулируемым размером капель дисперсной фазы без использования ПАВ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали золи наночастиц диоксида кремния (30 мас. %): положительно заряженных наночастиц SiO_2 с оболочкой из Al_2O_3 (Ludox CL,

(LCL)) и отрицательно заряженных наночастиц SiO_2 (Ludox SM (LSM)). По данным просвечивающей электронной микроскопии диаметр наночастиц составляет 16 ± 2 и 6 ± 1 нм соответственно. Детонационные наноалмазы представляли собой карбоксилированные углеродные наночастицы со средним размером 5 нм (данные динамического рассеяния света согласно паспорту продукта Sigma-Aldrich), исходный золь имел концентрацию 10 мг/мл. В качестве дисперсной фазы эмульсии использовали углеводород – додекан (99%). Все реактивы были производства Sigma-Aldrich. В экспериментах использовали воду, очищенную по технологии Milli-Q.

Для получения эмульсий в качестве водной фазы использовали золь наночастиц кремнезема или золь ДНА, разбавленные деионизированной водой до концентрации 0.25 мас. % в 1 мл, либо дисперсию смеси наночастиц кремнезема и ДНА с различной долей наноалмазов при общей концентрации наночастиц 0.25 мас. % в 1 мл. Дисперсию смеси наночастиц получали добавлением исходного золя ДНА в золь LCL или LSM, разбавленный деионизированной водой в соответствии с конечной концентрацией. pH дисперсионной среды регулировали введением 0.1 М водных растворов NaOH или HCl. Далее приливали додекан к дисперсии частиц в соотношении 1/9 и полученную смесь эмульгировали на ультразвуковом гомогенизаторе Hielscher UP400S при амплитуде 20% в течение 2 мин.

Гидродинамический размер и ζ -потенциал наночастиц, агрегатов и капель эмульсии определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments).

Энергию парного взаимодействия наночастиц (U) рассчитывали по классической теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) [17, 18]:

$$U(h) = U_e(h) + U_m(h). \quad (1)$$

Расчет энергии электростатического взаимодействия между частицами проводили по формуле [19]:

$$U_e(h) = 64\pi\epsilon\epsilon_0 \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 \gamma_1 \gamma_2 \exp(-\chi h), \quad (2)$$

где r_1, r_2 – радиусы частиц, нм; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума Ф/м; k – константа Больцмана, Дж/К; T – температура, К; h – расстояние между частицами, нм; χ – параметр Дебая, nm^{-1} ; γ_1, γ_2 – потенциалы частиц, которые рассчитываются по следующей формуле:

$$\gamma_i = \frac{1 - \exp\left(-\frac{zF\zeta_i}{2RT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{zF\zeta_i}{2RT}\right)}, \quad (3)$$

где F – постоянная Фарадея, Кл/моль; z – кратность заряда иона; R – газовая постоянная, Дж/(моль К); ζ_i – дзета-потенциал частицы, мВ.

Расчет межмолекулярного взаимодействия проводили по формуле [20]:

$$U_m(h) = -\frac{A_{131}}{6} \left(\frac{2r_1r_2}{h^2 + 2r_1h + 2r_2h} + \frac{2r_1r_2}{h^2 + 2r_1h + 2r_2h + 4r_1r_2} + \ln \left(\frac{h^2 + 2r_1h + 2r_2h}{h^2 + 2r_1h + 2r_2h + 4r_1r_2} \right) \right). \quad (4)$$

Общую константу Гамакера для взаимодействия двух частиц разной природы брали как [21]:

$$A_{132} = \sqrt{A_{131}A_{232}}, \quad (5)$$

где A_{131} и A_{232} – постоянные Гамакера для фаз 1 и 2, взаимодействующих в воде (фаза 3). Константы Гамакера для частиц одной природы в воде брали из статьи [22].

Оптические изображения эмульсий получены на инвертированном оптическом микроскопе Eclipse Ti-S (Nikon) с увеличением $\times 400$.

Морфологию микрокапсул оценивали методом крио-растровой электронной микроскопии (крио-РЭМ) с использованием электронно-ионного микроскопа Versa 3D (Thermo Fisher Scientific), оснащенного системой PP3010T (Quorum Technologies). Растровые изображения были получены в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 0.28 нА (10 кВ и 93 пА). Для выявления дополнительных морфологических признаков образцы подвергали процедуре сублимации при температуре -60°C в течение 15 мин в крио-РЭМ-камере.

Для получения гистограмм распределения капель дисперсной фазы эмульсии по размеру проводили обработку изображений оптической микроскопии с подсчетом не менее 200 объектов. Средний диаметр рассчитывали по формуле:

$$\bar{d} = \left(\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right)^{1/3}, \quad (6)$$

где d_i – средний диаметр капель в интервале числа капель n_i ; $\sum n$ – общее число подсчитанных капель.

Коэффициент полидисперсности был рассчитан по формуле:

$$k = \frac{D_{[v.90]} - D_{[v.10]}}{D_{[v.50]}}, \quad (7)$$

где $D_{[v.90]}$, $D_{[v.10]}$ и $D_{[v.50]}$ – диаметр капель (мкм), меньше которого 90, 10 и 50% капель соответственно.

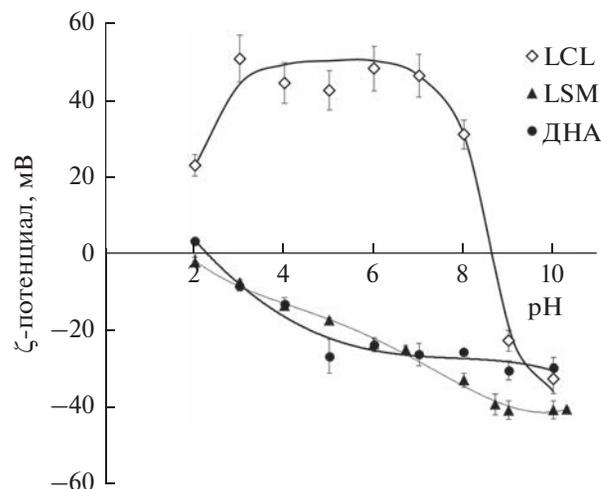


Рис. 1. Зависимости ζ -потенциала частиц LSM, LCL и ДНА от pH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки взаимодействия наночастиц сначала определяли зависимость их ζ -потенциала от pH среды (рис. 1). Наночастицы LCL имеют изоэлектрическую точку примерно при pH 8.5, где с ростом pH происходит смена знака ζ -потенциала частиц с положительного на отрицательный. Наночастицы LSM в диапазоне pH от 2 до 10 не перезаряжались и имели отрицательный ζ -потенциал, который снижался по модулю при переходе из щелочной среды в более кислую. При pH 2 наночастицы обладали небольшим отрицательным ζ -потенциалом (-2.2 мВ). Карбоксилированные детонационные наноалмазы так же, как и наночастицы LSM, были преимущественно отрицательно заряжены в широком диапазоне pH. Однако при pH 2 дисперсионной среды ДНА перезаряжались и имели небольшой положительный ζ -потенциал ($+3.1$ мВ).

Стабилизация эмульсий одноименно заряженными наночастицами

Для выбора условий формирования гетероагрегатов из одноименно заряженных наночастиц LSM и ДНА использовали теорию устойчивости коллоидных систем ДЛФО, в которой учитывали электростатическое отталкивание $U_e(h)$ и вандерваальсово притяжение между частицами $U_m(h)$ (формула (1)). Из теоретических расчетов были построены потенциальные кривые взаимодействия между частицами (рис. 2). На рис. 2 видно, что при pH 4 дисперсионной среды на кривой присутствует небольшой потенциальный барьер в размере 0.3 кТ, который меньше энергии броуновского движения частиц и не должен препятствовать формированию гетероагрегатов [23].

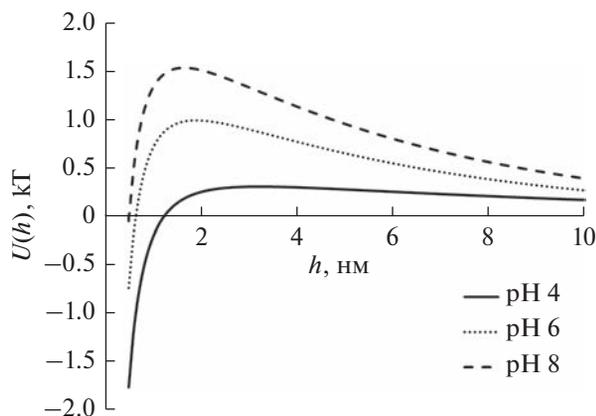


Рис. 2. Зависимость энергии парного взаимодействия наночастиц LSM и ДНА от расстояния между частицами при различном рН.

Рост рН дисперсионной среды приводит к росту потенциального барьера, так как ζ -потенциал наночастиц кремнезема и ДНА увеличивается по модулю, вследствие чего растет и электростатическое отталкивание между частицами.

Методом ДРС было показано, что при рН 4 в смеси ДНА и LSM наиболее крупные агрегаты (160 нм) формируются при массовой доле ДНА 0.11 (рис. 3а). При меньшей доле ДНА, по-видимому, их концентрации недостаточно для существенной гомоагрегации и высока вероятность взаимодействия наноалмазов с наночастицами SiO_2 . Массовая доля ДНА 0.11 соответствует такому соотношению частиц, при котором гомоагрегация ДНА еще не велика и образуются гетероагрегаты. Дальнейшее увеличение массовой доли ДНА до 0.33, вероятно, приводит к конкуренции процессов гомоагрегации ДНА и гетероагрегации частиц, что способствует снижению размеров агрегатов до 70 нм (рис. 3а). Последующее снижение концентрации наночастиц SiO_2 и увеличение концентрации ДНА в смеси способствуют росту агрегатов ДНА. Средний размер агрегатов ДНА в отсутствие наночастиц LSM составил 140 нм.

При увеличении рН дисперсионной среды размер агрегатов наночастиц снижался со 160 до 36 нм при массовой доле ДНА в смеси 0.11 (рис. 3б), а их ζ -потенциал падал до значения -47 мВ при рН 10 (рис. 3в). Снижение размеров агрегатов при росте рН обусловлено наличием потенциального барьера, соизмеримого или больше 1 кТ (рис. 2), который препятствует гетероагрегации.

Следовательно, гетероагрегаты преимущественно формируются при содержании ДНА в смеси частиц до 33 мас. % и рН дисперсионной среды 4.

Детонационные наноалмазы способны без наночастиц SiO_2 стабилизировать эмульсии додекана. Так, при рН дисперсионной среды 4 ДНА фор-

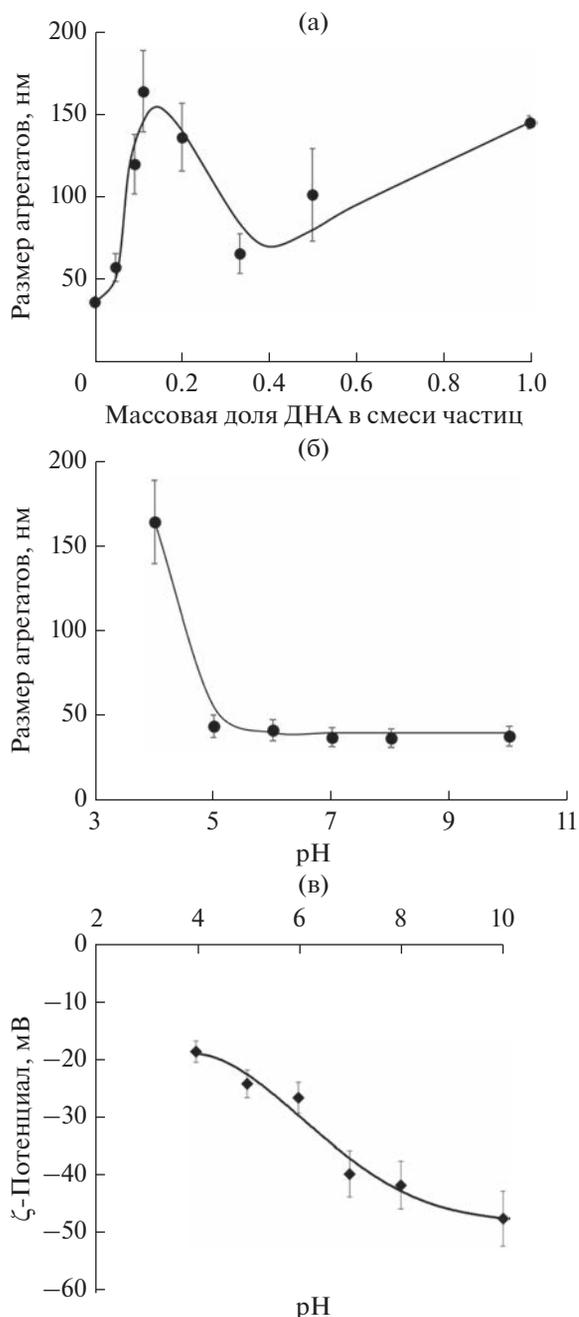


Рис. 3. Зависимости размеров агрегатов ДНА/LSM (по данным ДРС) от массовой доли ДНА в смеси частиц, рН 4 (а) и от рН дисперсионной среды, массовая доля ДНА 0.11 (б); (в) зависимость ζ -потенциала гетероагрегатов от рН дисперсионной среды, массовая доля ДНА 0.11.

мируют устойчивые к коалесценции капли эмульсии со средним диаметром 3.2 мкм. При рН 6 ДНА стабилизировали эмульсии со средним размером капель 1.9 мкм, однако, данная система была неустойчива к коалесценции, и через сутки средний диаметр капель составил 4.2 мкм, также наблюдалось выделение масла. Низкая ста-

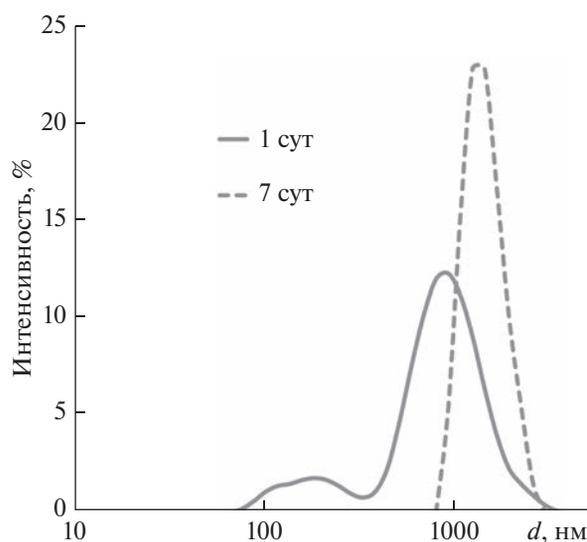


Рис. 4. Распределение интенсивности рассеянного света от размера капель эмульсии, стабилизированных ДНА при рН 8.

бильность к коалесценции обусловлена тем, что с ростом рН дисперсионной среды карбоксилированные ДНА становятся более гидрофильными [12], что не позволяет получить плотный структурно-механический барьер, препятствующий слиянию капель масла. Однако, несмотря на повышение гидрофильности адсорбция возможна за счет вандерваальсового взаимодействия между каплями масла и ДНА [24]. В дисперсионной среде с рН 8 по данным ДРС (рис. 4) формировались капли эмульсии субмикронного и микронного размера, но в течение 7 суток они претерпевали коалесценцию с увеличением среднего размера до 1.6 мкм. Мы предполагаем, что снижение размера капель дисперсной фазы эмульсии при повышении рН обусловлено ростом значения дзета-потенциала наноалмазов (рис. 1), приводящим к дополнительному отталкиванию между каплями масла после адсорбции ДНА на поверхности раздела фаз масло–вода.

Наночастицы LSM стабилизируют эмульсию додекана только в кислой среде, где ζ -потенциал частиц лежит в диапазоне примерно от -2 до -20 мВ (рис. 1), а средний размер агрегатов по данным ДРС не ниже 30 нм. При этом формируются крупные капли дисперсной фазы (рис. 5а), и с течением времени наблюдается выделение масла. Ранее нами было показано [16], что добавление ДНА к наночастицам LSM позволяет стабилизировать устойчивые эмульсии Пикеринга при рН 4. Снижение размеров и полидисперсности капель додекана происходит до массовой доли ДНА 0.11 [16]. Результаты настоящей работы показывают, что стабилизация системы в этих условиях обусловлена формированием гетероагрегатов наибольшего размера (рис. 3а). Крупные агрега-

ты менее подвержены десорбции с границы раздела фаз, что позволяет им формировать устойчивую оболочку из частиц на каплях эмульсии, препятствуя слиянию капель масла [25]. Размер капель дисперсной фазы эмульсии составил 2.5 мкм (рис. 5б), а коэффициент полидисперсности – 0.8. Дальнейшее увеличение массовой доли ДНА до 0.33 способствовало снижению размеров гетероагрегатов (рис. 3а), следовательно, это приводило к росту диаметра капель и их полидисперсности ввиду частичной коалесценции (рис. 5в). Несмотря на то, что последующее увеличение концентрации ДНА способствовало росту гомоагрегатов из наноалмазов, также наблюдалось увеличение диаметра капель додекана. Так как ДНА обладают ярко выраженной склонностью к агрегации за счет вандерваальсового притяжения [18], высокая концентрация наноалмазов на межфазной границе способствует агрегации капель эмульсии. Можно предположить, что при этом на поверхности капель масла отсутствует плотная упаковка частиц, соответственно агрегация капель масла приводит к частичной или полной коалесценции [26], что мы наблюдаем на рис. 5г.

Так как гетероагрегация ДНА и LSM энергетически менее выгодна при рН 6 и 8 (рис. 2), стабилизация эмульсии смесями частиц в этих условиях была неэффективна. До массовой доли ДНА 0.5 формировались капли эмульсий с высокой полидисперсностью и наблюдалось выделение масла. Последующее увеличение содержания ДНА в смеси частиц приводило к стабилизации эмульсий исключительно наноалмазами.

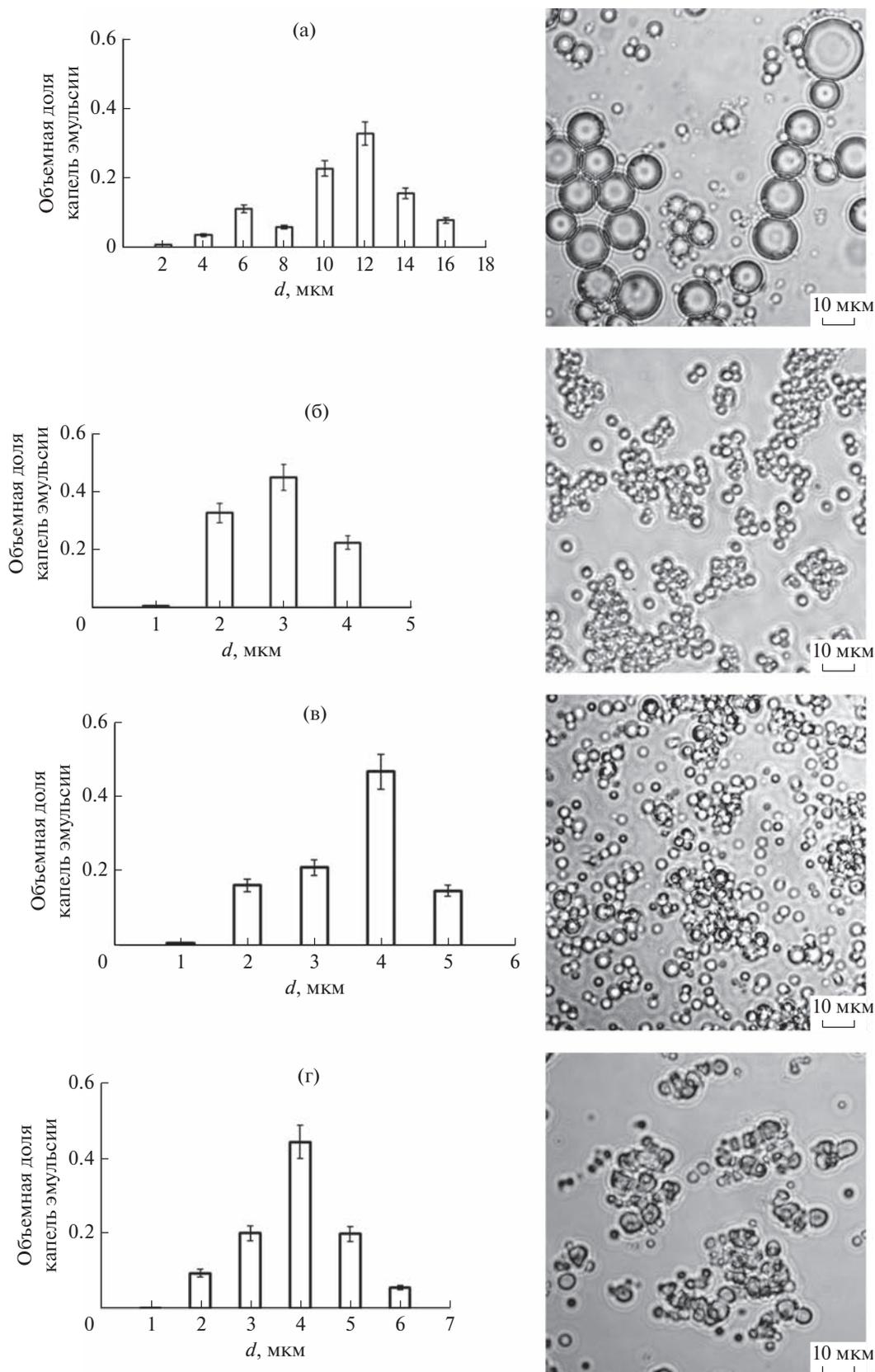


Рис. 5. Распределение по размерам (слева) и микрофотографии в водной субфазе при pH 4 (справа) капле эмульсий, стабилизированных только LSM (а), смесью наночастиц LSM и ДНА с массовой долей ДНА 0.11 (б) и 0.33 (в), только ДНА (г).

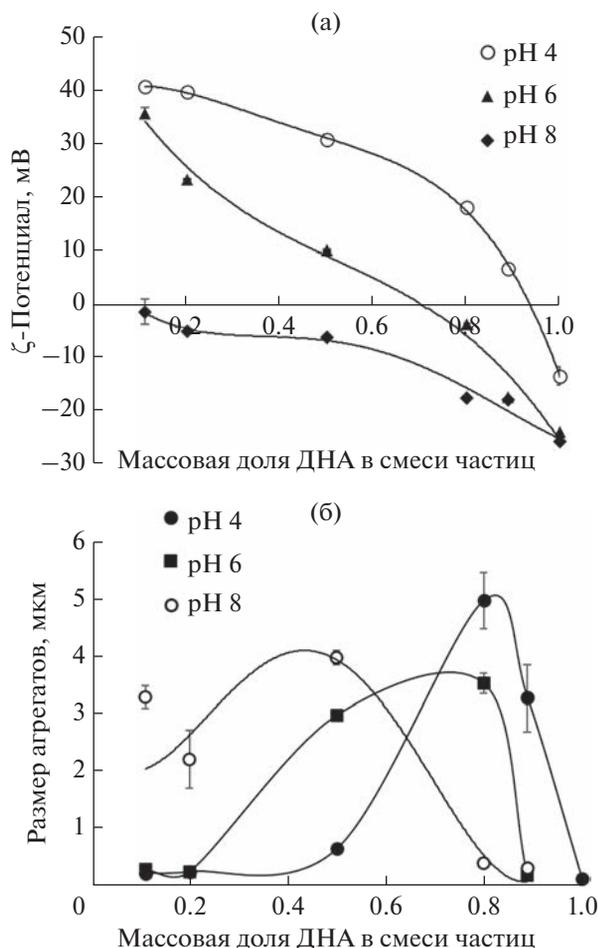


Рис. 6. Зависимости ζ -потенциала агрегатов ДНА/LCL (а) и их размеров (б) от массовой доли ДНА в смеси частиц при различном pH дисперсионной среды.

Стабилизация эмульсий разноименно заряженными наночастицами

Гетероагрегаты из разноименно заряженных наночастиц LCL и ДНА получали при pH 4–8, где частицы кремнезема и наноалмазов имели противоположный знак ζ -потенциала (рис. 1). Добавление ДНА к золю наночастиц SiO₂ приводило к снижению ζ -потенциала и росту агрегатов до полной компенсации заряда вблизи изоэлектрических точек (рис. 6). Дальнейший рост концентрации ДНА перезаряжал и снижал значение ζ -потенциала агрегатов и их размер. Так, при pH 4 максимальный размер гетероагрегатов (≈ 5 мкм) наблюдался при массовой доле ДНА в смеси частиц около 0.8 (рис. 6а) при изоэлектрической точке вблизи массовой доли 0.9 (рис. 6б).

Стабилизация эмульсий смесями разноименно заряженных наночастиц SiO₂ и ДНА позволяет формировать системы в более широком диапазоне pH (рис. 1). В кислой среде средний размер ка-

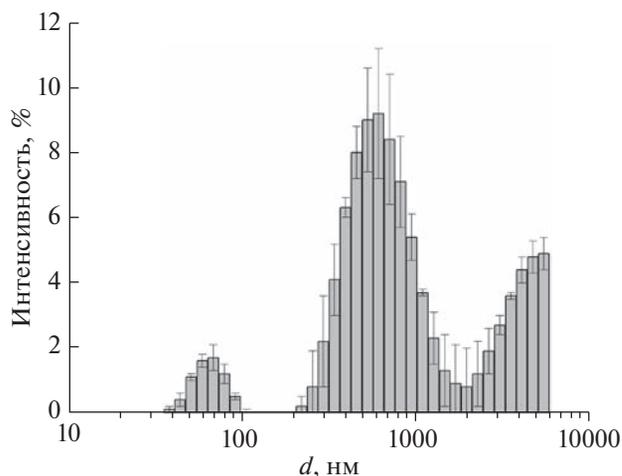


Рис. 7. Распределение интенсивности рассеянного света от размера капель дисперсной фазы эмульсии, стабилизированной смесью наночастиц LCL и ДНА (pH 6, массовая доля ДНА 0.89).

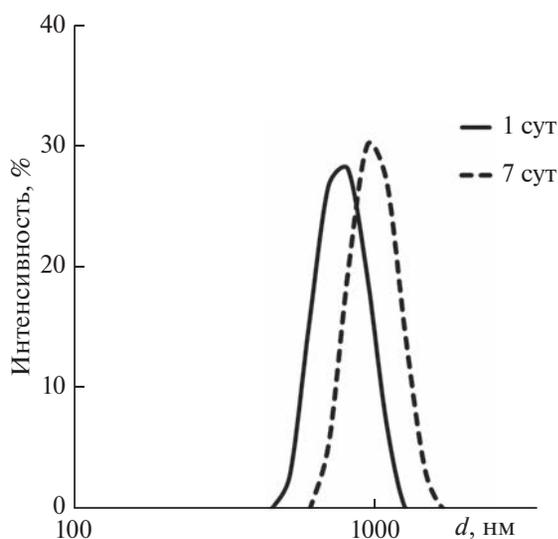
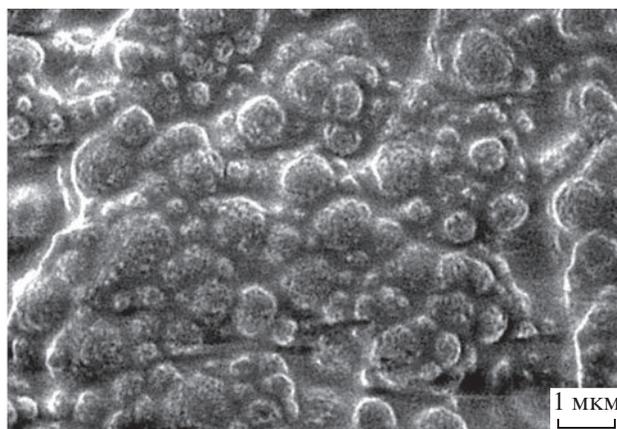
пель дисперсной фазы эмульсий, стабилизированных смесью ДНА и LCL, и их коэффициент полидисперсности снижались до массовой доли ДНА 0.5, при которой $d_{cp} = 2.3$ мкм (табл. 1). Дальнейшее увеличение ДНА в смеси частиц до 89 мас. % привело к значительному росту размеров агрегатов (рис. 6б), которые стабилизировали более крупные капли со средним размером 4.4 мкм (табл. 1). Все эмульсии при pH 4 демонстрировали высокую полидисперсность.

При pH 6 с ростом содержания ДНА в смеси частиц до массовой доли 0.89 средний размер капель эмульсий снижался до субмикронного размера (табл. 1). Стабилизация субмикронных капель обусловлена небольшими агрегатами, средний размер которых не превышал 200 нм, а ζ -потенциал был равен -17.2 мВ (рис. 6а). По данным ДРС средний размер масляных капель эмульсии соответствовал 640 нм (рис. 7). Однако помимо масляных капель в системе присутствовали агрегаты наночастиц (пик в области 70 нм на рис. 7), которые не адсорбировались на поверхности капель масла, и крупные микронные капли, свидетельствующие о коалесценции (рис. 7). Несмотря на высокий по модулю ζ -потенциал капель (-46.4 мВ), система была неустойчивой, и за сутки средний размер капель дисперсной фазы увеличивался до 2 мкм.

В среде с pH 8 формировались капли эмульсии размером менее 2 мкм с коэффициентом полидисперсности не выше 0.7 (табл. 1). При этом диаметр масляных капель снижался с увеличением содержания ДНА в смеси частиц. Было показано, что при массовой доле ДНА 0.8, что соответствует формированию гетероагрегатов ДНА/LCL с диаметром около 400 нм и ζ -потенциалом -17.5 мВ (рис. 6), образуются эмульсии с субмикронным

Таблица 1. Средний размер капель дисперсной фазы эмульсий и коэффициент полидисперсности при разном рН и массовой доле ДНА в смеси частиц ДНА и LCL

рН	Массовая доля ДНА в смеси частиц	$d_{\text{ср}}$, мкм	Коэффициент полидисперсности
4	0.11	9.4	1.8
	0.2	6.6	1.4
	0.5	2.3	1.3
	0.8	3.3	1.6
	0.89	4.4	1.9
	1 (только ДНА)	3.2	1.3
6	0.11	5.3	1.1
	0.2	4.8	0.9
	0.5	4.1	0.8
	0.8	5.1	1.2
	0.89	<1 мкм	PDI 0.6
	1 (только ДНА)	2.1	0.8
8	0.11	1.9	0.7
	0.2	1.4	0.6
	0.5	1.2	0.6
	0.8	<1 мкм	PDI 0.3
	0.89	<1 мкм	PDI 0.6
	1 (только ДНА)	<1 мкм	PDI 0.4

**Рис. 8.** Распределение интенсивности рассеянного света от размера капель дисперсной фазы эмульсии, стабилизированной смесью наночастиц LCL и ДНА (рН 8, массовая доля ДНА 0.8).**Рис. 9.** Крио-РЭМ изображение капель эмульсии, стабилизированной при рН 6 смесью наночастиц LCL и ДНА с массовой долей ДНА 0.89.

размером масляных капель – средний гидродинамический диаметр составил 760 нм. Однако за неделю средний размер капель увеличился и составил уже 1.4 мкм (рис. 8). При массовой доле ДНА 0.89 средний размер масляных капель составил 863 нм, однако с течением времени эмульсия расслаивалась. На изображении эмульсии Пикеринга, полученном методом растровой крио-электронной микроскопии (рис. 9), видны капли размером примерно 1 мкм и менее, на поверхности которых просматриваются агрегаты наночастиц.

ВЫВОДЫ

В результате работы показано, что эмульсии Пикеринга могут быть эффективно стабилизированы гетероагрегатами детонационных наноалмазов и наночастиц SiO₂ как в случае разноименного заряда наночастиц, так и при их одноименном заряде. При этом преимущество использования гетероагрегатов заключается в возможности регулирования размеров капель эмульсии, в том числе продемонстрировано получение капель субмикронных размеров без использования ПАВ в мягких условиях (рН 6–8).

Смесь одноименно заряженных наночастиц SiO₂ и детонационных наноалмазов стабилизирует прямую эмульсию додекана за счет вандерваальсового взаимодействия между наночастицами при низком потенциальном барьере (много меньшем 1 кТ). Капли дисперсной фазы эмульсии наименьшего размера (2.5 мкм) получены в условиях формирования наиболее крупных гетероагрегатов (≈160 нм, рН 4).

При использовании смесей противоположно заряженных карбоксилированных наноалмазов и наночастиц SiO₂ с оболочкой из Al₂O₃ показана возможность создания эмульсий с субмикронным размером капель дисперсной фазы. При этом смесь должна содержать более 80 мас. % ДНА, что соответствует формированию гетероагрегатов со средним размером 200–400 нм и ζ-потенциалом около –17 мВ (рН 6–8). Однако субмикронные капли подвержены коалесценции, что требует дополнительной фиксации оболочки.

Представленные результаты расширяют потенциал возможных использований детонационных наноалмазов. Разработанные системы перспективны в качестве основы для создания мультифункциональных капсул–носителей гидрофобных биологически-активных веществ.

БЛАГОДАРНОСТИ

При проведении исследований было использовано оборудование Ресурсных центров “Оптика” и “Нанозонд” КК НБИКС-пт НИЦ “Курчатовский институт”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramsden W.* Separation of solids in the surface-layers of solutions and “suspensions” // *Proc. R. Soc. London.* 1903. V. 72. P. 156–164. <https://doi.org/10.1098/rspl.1903.0034>
2. *Pickering S.U.* CXCVI.—Emulsions // *J. Chem. Soc. Trans.* 1907. V. 91. P. 2001–2021. <https://doi.org/10.1039/CT9079102001>
3. *Berton-Carabin C.C., Schroen K.* Pickering emulsions for food applications: Background, trends, and challenges // *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* 2015. V. 6. P. 263–297. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-081114-110822>
4. *Guzman E., Ortega F., Rubio R.G.* Pickering emulsions: A novel tool for cosmetic formulations // *Cosmetics.* 2022. V. 9. № 4. P. 68. <https://doi.org/10.3390/cosmetics9040068>
5. *Marto J., Ascenso A., Simoes S., Almeida A.J., Ribeiro H.M.* Pickering emulsions: Challenges and opportunities in topical delivery // *Expert Opin. Drug Deliv.* 2016. V. 13. № 8. P. 1093–1107. <https://doi.org/10.1080/17425247.2016.1182489>
6. *Albert C., Beladjine M., Tsapis N., Fattal E., Agnely F., Huang N.* Pickering emulsions: Preparation processes, key parameters governing their properties and potential for pharmaceutical applications // *J. Control. Release* 2019. V. 309. P. 302–332. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.07.003>
7. *Rodriguez A.M.B., Binks B.P.* Capsules from Pickering emulsion templates // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 44. P. 107–129. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.09.006>
8. *Вуль А.Я., Шендерова О.А.* Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения. СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2016.
9. *Turcheniuk K., Mochalin V.N.* Biomedical applications of nanodiamond (Review) // *Nanotechnology.* 2017. V. 28. № 25. P. 252001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6ae4>
10. *Maas M., Bollhorst T., Zare R.N., Rezwani K.* Diamondosomes: Submicron colloidosomes with nanodiamond shells // *Part. Syst. Charact.* 2014. V. 31. № 10. P. 1067–1071. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201400022>
11. *Farias B.V., Brown D., Hearn A., Nunn N., Shenderova O., Khan S.A.* Nanodiamond-stabilized Pickering emulsions: Microstructure and rheology // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 580. № 15. P. 180–191. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.030>
12. *Huang Z., Jurewicz I., Munoz E., Garriga R., Keddie J.L.* Pickering emulsions stabilized by carboxylated nanodiamonds over a broad pH range // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 608. P. 2025–2038. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.130>
13. *Palamarchuk K.V., Borodina T.N., Kostenko A.V., Chesnokov Y.M., Kamyshinsky R.A., Palamarchuk N.P., Yudina E.B., Nikolskaya E.D., Yabbarov N.G., Mollaeva M.R., Bukreeva T.V.* Development of submicrocap-

- sules based on co-assembled like-charged silica nanoparticles and detonation nanodiamonds and polyelectrolyte layers // *Pharmaceutics*. 2022. V. 14. № 3. P. 575. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14030575>
14. *Binks B.P., Liu W., Rodrigues J.A.* Novel stabilization of emulsions via the heteroaggregation of nanoparticles // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 9. P. 4443–4446. <https://doi.org/10.1021/la800084d>
 15. *Королева М.Ю., Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Юртов Е.В.* Стабилизация прямых эмульсий наночастицами SiO₂ и Fe₃O₄ // *Коллоидн. журн.* 2018. Т. 80. № 3. С. 300–307. <https://doi.org/10.7868/S0023291218030060>
 16. *Palamarchuk K.V., Vantsyan M.A., Kamyshinsky R.A., González-Alfaro Y., Bukreeva T.V.* Multifunctional capsules with oil core and shells of SiO₂ nanoparticles, nanodiamonds and polyelectrolyte layers with Fe₃O₄ nanoparticles // *Int. J. Nanotechnol.* 2019. V.16. № 6–10. P. 510–521. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2019.106622>
 17. *Derjaguin B.V., Landau L.* Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes // *Acta Physicochim. URSS*. 1941. V. 14. P. 633–662.
 18. *Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G.* Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Amsterdam: Elsevier, 1948.
 19. *Petosa A.R., Jaisi D.P., Quevedo I.R., Elimelech M., Tufenkji N.* Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions environ // *Sci. Technol.* 2010. V. 44. № 17. P. 6532–6549. <https://doi.org/10.1021/es100598h>
 20. *Зонтаг Г., Штрэнге К.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Ленинград: Химия, 1973.
 21. *Israelachvili J.N.* Intermolecular and Surface Forces. California: Academic Press, 2011.
 22. *Visser J.* On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants // *Advan. Colloid Interface Sci.* 1972. V. 3. № 4. P. 331–363. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(72\)85001-2](https://doi.org/10.1016/0001-8686(72)85001-2)
 23. *Костин А.С., Кольцова Э.М.* К вопросу о механизме агрегации наночастиц диоксида титана // *Фундаментальные исследования*. 2012. № 6. С. 647–651.
 24. *Facal P.M., Cheng C., Sedev R., Stocco A., Binks B.P., Wang D.* Van der Waals Emulsions: Emulsions stabilized by surface-inactive, hydrophilic particles via van der Waals attraction // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. № 30. P. 9510–9514. <https://doi.org/10.1002/anie.201805410>
 25. *Binks B.P.* Particles as surfactants — Similarities and differences // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2002. V. 7. № 1–2. P. 21–41. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00008-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00008-0)
 26. *Pawar A.B., Caggioni M., Ergun R., Hartel R.W., Spicer P.T.* Arrested coalescence in Pickering emulsions // *Soft Matter*. 2011. V. 7. P. 7710–7716. <https://doi.org/10.1039/c1sm05457k>

УДК 544.77.051.5:536.422.4

***IN SITU* КАПСУЛЯЦИЯ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ ОБОЛОЧКОЙ ПОЛИСАХАРИДОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОЛОКИ**

© 2023 г. А. П. Сафронов^{1, 2, *}, И. В. Бекетов^{1, 2}, А. В. Багазеев¹,
А. И. Медведев^{1, 2}, А. М. Мурзакаев^{1, 2}, Т. В. Терзиян², А. Ю. Зубарев²

¹Институт электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена 106, Екатеринбург, 620016 Россия

²Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира 19, Екатеринбург, 620020 Россия

*e-mail: Alexander.safronov@urfu.ru

Поступила в редакцию 29.04.2023 г.

После доработки 23.05.2023 г.

Принята к публикации 25.05.2023 г.

Наночастицы никеля получали методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) высоковольтным разрядом с последующей конденсацией в инертной газовой среде. В случае добавления в газовую среду бутана на конденсирующиеся частицы никеля осаждалась углеродная оболочка. Непосредственно после синтеза проводили жидкостную модификацию наночастиц водными растворами полисахаридов: агарозы и геллана, в результате чего на частицах Ni и никеля с углеродной оболочкой (Ni@C) формировалась полимерная оболочка. Дисперсность, кристаллическая структура и магнитные свойства наночастиц Ni и Ni@C были охарактеризованы методами просвечивающей микроскопии, рентгенофазового анализа и вибрационной магнитометрии. Общее содержание углерода на поверхности наночастиц было определено методом термического анализа с сопряженной масс-спектрометрией. Показано, что в исследованных условиях на наночастицах осаждается до 2 мас. % полисахарида, который формирует оболочку толщиной около 4 нм. В случае использования агарозы как модификатора содержание полисахарида увеличивалось с ростом концентрации модифицирующего раствора. В случае же использования в качестве модификатора геллана наблюдалась более сложная зависимость от концентрации: сначала рост, потом снижение осаждаемого количества полисахарида. Результаты обсуждены с точки зрения влияния молекулярной массы полимера на процесс адсорбции.

Ключевые слова: электрический взрыв проволоки, наночастицы, никель, полимерные оболочки, агароза, геллан

DOI: 10.31857/S0023291223600311, EDN: OOMKCN

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время получение и исследование магнитных наночастиц является одним из наиболее интенсивно развиваемых направлений нанотехнологии. Благодаря особенностям химических и физических свойств такие частицы представляют большой интерес как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения практического использования в самых разных прикладных областях [1]. Особое значение имеют перспективы их использования в медицине, биотехнологии и бионженерии в препаратах доставки лекарственных средств, магнитных сенсорах, магнитоуправляемых актуаторах, в матрицах (скаффолдах) для выращивания клеточных культур и регенерации тканей, в системах импульсного разогрева при гипертермическом способе лечения онкологических заболеваний [2–6]. По химической природе круг используемых материалов не очень широк, поскольку

ограничивается химическими веществами, характеризующимися наличием постоянного магнитного момента, то есть проявляющими свойства ферромагнетиков. Наиболее широко распространены материалы на основе ферромагнитных оксидов железа – магнетита и маггемита. Фактически именно ими и ограничивается выбор магнитных частиц для биомедицинского применения в настоящее время. Как следствие, варибельность свойств магнитных материалов также ограничена, и не во всех случаях эти свойства находятся на оптимальном уровне с точки зрения прикладных требований. Поэтому стоит задача расширения ассортимента магнитных материалов, используемых для получения наночастиц, потенциально интересных для биомедицинских целей. В этом смысле в первую очередь привлекают внимание ферромагнитные переходные металлы: железо, кобальт, никель. Железо в

существенной степени подвержено окислению в водной среде, кобальт является достаточно редким и дорогим. В этой связи несомненными преимуществами обладает никель, и задача получения металлических наночастиц никеля для перспективного использования в биотехнологии и биоинженерии представляет большой интерес.

Известны различные методы получения металлических наночастиц. Среди всего многообразия методик следует выделить физические методы, в основе которых лежит принцип испарения–конденсации металла в инертной газовой среде. Испарение металла может быть проведено в дуговом разряде [7, 8], а также разложением органометаллического прекурсора в пламени горелки [9]. В частности, данные методы позволяют синтезировать наночастицы, инкапсулированные в углеродную оболочку. В то же время общим недостатком представленных в литературе методов является их низкая производительность, часто не превышающая 10 г в час. Наиболее перспективным с точки зрения практического использования является метод электрического взрыва проволоки (ЭВП). Суть метода состоит в импульсном разогреве отрезка металлической проволоки высоковольтным электрическим разрядом в инертной атмосфере [10]. При этом происходит практически мгновенное испарение металла, которое носит взрывной характер, что и дало название методу. В результате формируется облако паров металла, которое быстро расширяется. При смешении с холодным инертным газом пары остывают, и происходит конденсация металлических наночастиц. Благодаря тому, что конденсация происходит в газовой фазе, наночастицы приобретают правильную сферическую форму. При этом, поскольку облако паров быстро расширяется, вероятность коалесценции капель мала, и основная масса частиц получается в индивидуальном состоянии. Данный процесс реализован в автоматизированной установке непрерывного действия, которая позволяет получать до 500 г наночастиц металла за час [11, 12]. Достоинствами метода являются его высокая производительность, одностадийность, экологическая безопасность, отсутствие химических реагентов, загрязняющих конечный продукт, хорошая воспроизводимость характеристик различных партий наночастиц, получаемых в одних и тех же условиях. Метод позволяет получать наночастицы металлов в диапазоне среднего размера 10–100 нм. Недостатком метода является относительно широкое распределение частиц по размерам, которое, как правило, охватывает диапазон от 5 до 200 нм. Более подробное описание метода, режимов получения и характеристик получаемых частиц представлено в литературе [10, 13, 14].

Получению наночастиц методом ЭВП в газовой инертной атмосфере сопутствуют проблемы,

обусловленные высокой химической активностью их поверхности. При контакте с кислородсодержащей атмосферой происходит окисление поверхности, которое может приводить к самовозгоранию материала. Поэтому перед извлечением частиц из оборудования их пассивируют. Ранее в наших работах были рассмотрены вопросы получения наночастиц никеля методом ЭВП и их пассивации оксидной [15] и углеродной оболочками [16]. В случае биомедицинских приложений, помимо пассивации поверхности, первостепенное значение приобретает обеспечение биосовместимости частиц и обеспечение их функционализации для целевого использования. Обе эти задачи могут быть решены инкапсуляцией металлических частиц в полимерную оболочку. С нашей точки зрения, для этой цели перспективным является использование природных полисахаридов. Полисахариды, с одной стороны, являются биосовместимыми, с другой стороны, благодаря наличию большого числа гидроксильных групп в составе цепи, могут быть в последующем легко функционализированы различными реагентами. Нанесение полимерной оболочки на наночастицы может быть проведено непосредственно в установке ЭВП без контакта частиц с кислородсодержащей атмосферой. При этом наличие у частиц активной поверхности является очевидным преимуществом. Ранее [17] таким способом была проведена модификация наночастиц железа для использования в композитах на основе синтетических полимеров.

В настоящей работе была поставлена задача исследовать условия получения методом ЭВП магнитных наночастиц никеля, инкапсулированных в полимерной оболочке, на основе природных полисахаридов. Было исследовано нанесение оболочки на основе агарозы и геллана. Выбор данных полисахаридов был обусловлен однородностью их молекулярного состава, что позволяет получать на их основе гомогенные водные растворы. В работе были исследованы получение и модификация как наночастиц никеля, так и наночастиц никеля, предварительно покрытых углеродной оболочкой.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Условия получения наночастиц никеля методом ЭВП

Магнитные наночастицы никеля (МНЧ Ni) никеля синтезировали методом ЭВП с использованием лабораторной установки непрерывного действия. Испарение отрезка металлической проволоки импульсом тока в рабочей (взрывной) камере с контролируемой газовой атмосферой. Специальное механическое устройство обеспечивало непрерывную подачу проволоки с катушки во взрывную рабочую камеру. При достиже-

нии нужной длины подаваемого отрезка проволоки через него пропускаться импульс тока за счет разряда предварительно заряженной батареи конденсаторов. Напряжение заряда изменялось от 20 до 30 кВ, а длительность импульса тока — от 1.8 до 2.5 мкс. При прохождении импульса тока отрезок проволоки диспергировался взрывным образом с образованием паров и мелких капель металла, которые при разлете охлаждались и конденсировались в форме сферических наночастиц. Образовавшиеся в результате взрыва МНЧ Ni переносились потоком рабочего газа, оседали в циклоне и фильтре установки. В это время в камеру подавался новый отрезок, и процесс повторялся. Схема и внешний вид установки ЭВП представлены в наших предыдущих публикациях [13–15].

При получении нанопорошков никеля методом ЭВП в качестве инертного рабочего газа применяли азот, который прокачивали по газовой системе установки под давлением 1.4 атм с расходом около 100–150 л/мин. Использовали никелевую проволоку марки НП-1, диаметром $d = 0.3$ мм и длиной взрываемого участка $l = 88$ мм. Коденсаторная батарея имела емкость 4.8 мкФ, разрядное напряжение составляло 30 кВ. Взрывы проводили с частотой 0.4 Гц. При поддержании заданных условий нарабатывали отдельные партии МНЧ Ni в количестве около 20 г каждой.

2.2. Модификация поверхности наночастиц никеля

Параллельно с партиями МНЧ Ni в тех же условиях ЭВП синтезировали партии магнитных наночастиц никеля с нанесенной на их поверхность углеродной оболочкой (МНЧ Ni@C). С целью создания на поверхности частиц никеля оболочек из углерода, в процессе ЭВП в инертный рабочий газ установки (азот) непрерывно вводили газообразный бутан C_4H_{10} с расходом 60 см³/мин. При температуре взрыва проволоки в рабочей камере, которая достигала 10000 К, при давлении близком к атмосферному, происходила термическая деструкция бутана с образованием паров углерода. При расширении и охлаждении облака паров, образовавшихся в результате взрыва, происходила конденсация углерода. В силу того, что концентрация углерода в паровой фазе была мала, его конденсация происходила не в виде отдельной фазы, а в виде пленки на поверхности конденсирующихся капель металла.

Формирование полимерной оболочки на поверхности МНЧ Ni и Ni@C проводили посредством модификации в жидкой фазе раствора полимера [16]. Использовали полисахариды: агарозу (SERVA, Германия) и геллан (Sigma-Aldrich, США). Молекулярная масса агарозы была определена вискозиметрическим методом в 0.75 М водном растворе KSCN при $T = 35^\circ\text{C}$. Характеристическая

вязкость раствора составила 0.93 дл/г. Расчет с использованием констант Марка–Хаувинка $K = 7.0 \times 10^{-4}$, $a = 0.72$ [18] дал значение молекулярной массы 2.7×10^4 . Константы Марка–Хаувинка для геллана в литературе отсутствуют. Образец геллана был охарактеризован значением характеристической вязкости раствора в 0.1 М NaCl, которая составила 25.1 дл/г. Такие большие значения характеристической вязкости растворов полисахаридов обычно отвечают значениям молекулярной массы порядка 10^6 [19]. Предварительно были приготовлены водные растворы полисахаридов концентрацией 0.2, 0.6 и 1.0% (вес.). Точную навеску полимера растворяли в воде при 90°C при непрерывном перемешивании. Растворы выдерживали при данной температуре в течение 2 ч до полной гомогенизации. Стеклообразную емкость, содержащую 50 мл модифицирующего раствора полисахарида, продували азотом и с помощью специального переходника, подсоединяли к накопительной части фильтра установки ЭВП. Непосредственно с фильтра установки ЭВП без контакта с воздухом в подсоединенную емкость с модифицирующим раствором пересыпали 10 г МНЧ Ni или Ni@C. После чего емкость с раствором отсоединяли от установки и охлаждали до комнатной температуры при ультразвуковом перемешивании полученной суспензии МНЧ в растворе полисахарида. После этого проводили процедуру отмывки МНЧ горячей дистиллированной водой (объем 150 мл) от избытка раствора полимера с осаждением порошка из суспензии центрифугированием 3 мин при 4000 об./мин. Надосадочную жидкость сливали. Процедуру отмывки порошка повторяли 4 раза. После отмывки образцы модифицированных МНЧ высушивали на воздухе при 50°C до постоянной массы. Было приготовлено 12 партий модифицированных МНЧ. В дальнейшем эти партии будут фигурировать под следующими буквенно-цифровыми обозначениями: Ni/XY и Ni@C/XY, где X обозначает полисахарид: агарозу (A) или геллан (G), Y обозначает приведенную выше концентрацию модифицирующего раствора, например 02 — концентрацию 0.2%.

2.3 Методы исследования

Полученные партии модифицированных наночастиц никеля анализировали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового и комплексного термического анализа с масс-спектрометрией, а также определяли степень их дисперсности в сухом состоянии методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Электронные микрофотографии МНЧ были получены на электронном микроскопе JEM 2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Рентгенофазовый анализ проведен на рент-

геновском дифрактометре D8 Discover (Bruker, Германия). Определение площади удельной поверхности полученных порошков проводили на автоматизированной сорбционной установке TriStar 3000 (Micromeritics, США). Термогравиметрические измерения — на установке комплексного термоанализа с квадрупольным масс-спектрометром NETZSCH STA 409 (NETZSCH, Германия). Измерения проводили в режиме линейного разогрева со скоростью 10 К/мин в диапазоне 40–1000°C в токе воздуха (60 мл/мин). Магнитные характеристики МНЧ определяли с помощью вибрационного магнетометра лабораторной конструкции, компоновка и принцип действия которого представлены в классической работе [20].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

In situ капсуляция МНЧ никеля полисахаридной оболочкой является завершающим этапом их получения методом ЭВП, когда частицы с активной поверхностью, полученные газофазной конденсацией, вводятся в водный раствор полисахарида. Структура и дисперсность МНЧ при этом уже сформированы в соответствии с использованным режимом ЭВП. На начальном этапе работы была проведена характеристика дисперсности и структуры исходных немодифицированных МНЧ Ni и Ni@C. На рис. 1 представлены электронные микрофотографии (ПЭМ) немодифицированных наночастиц Ni и наночастиц Ni@C. На вкладах микрофотографий низкого разрешения представлены гистограммы дифференциальных кривых распределения (ДКР) частиц по размерам: рис. 1а — Ni, рис. 2в — Ni@C. Как видно из рисунка, наночастицы имеют сферическую форму. В большинстве случаев граница между отдельными частицами четко различима, что указывает на то, что они являются индивидуальными. ДКР охватывают диапазон диаметров частиц от 10 до 150 нм с максимумами при 60 (Ni) и 40 нм (Ni@C). На микрофотографиях высокого разрешения на поверхности МНЧ Ni (рис. 1б) заметен тонкий (1–2 нм) слой оксида, который образовался при контакте частиц с воздухом после извлечения из установки ЭВП. На поверхности МНЧ Ni@C (рис. 1г) виден более толстый (2–3 нм) слой углерода. Несмотря на то, что углеродная оболочка в целом имеет неупорядоченную структуру, в некоторых ее местах просматриваются деформированные слои кристаллической структуры. Более детально строение углеродной оболочки на поверхности МНЧ Ni@C было рассмотрено в работе [21].

Средний диаметр ($d_{\text{БЭТ}}$) наночастиц сферической формы можно рассчитать по простой формуле на основании величины удельной поверхности, определенной методом БЭТ.

$$d_{\text{БЭТ}} = \frac{6000}{\rho S_{\text{уд}}}, \quad (1)$$

где ρ — плотность никеля (8.9 г/см³); $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность наночастиц. В том случае, если плотность выражена в г/см³, а удельная поверхность — в м²/г, расчет по уравнению (1) дает значение среднего диаметра в нм.

Измеренные значения удельной поверхности составили 8.6 м²/г в случае МНЧ Ni и 14.5 м²/г в случае МНЧ Ni@C. Соответственно, средний диаметр частиц составил 78 нм для Ni и 49 нм для Ni@C. В последнем случае для расчета было взято значение плотности 8.4 г/см³ с учетом наличия углерода в составе частиц. Полученные средние значения согласуются с приведенными выше значениями, определенными по ДКР. Оценка методом БЭТ дает более высокие значения среднего диаметра, поскольку в этом случае усреднение размера проводится не по числовому распределению частиц, а по их поверхности.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 2), как МНЧ Ni, так и МНЧ Ni@C содержали кристаллическую фазу, отвечающую кубической решетке пространственной группы (S.G.) *Fm-3m*. Для частиц Ni период решетки составил $a = 3.524(1) \text{ \AA}$, область когерентного рассеяния (ОКР) равнялась 37 нм. В случае частиц Ni@C, как видно из рис. 2, наблюдалось небольшое уширение рефлексов. Это обусловлено присутствием фазы твердого раствора углерода в никеле, который кристаллизован в той же решетке, что и металлический никель. Содержание фазы металлического никеля в частицах Ni@C (S.G. *Fm-3m*) составляло 67% (вес.), ОКР = 26(5) нм, период $a = 3.535(3) \text{ \AA}$. Содержание твердого раствора (Ni_xC_{1-x}) 33% (вес.), ОКР = 14(2) нм, период $a = 3.564(4) \text{ \AA}$. Для описания этой фазы использовалась модель кристаллической структуры (база ICSD № 108174), в которой структура рассматривается как неупорядоченный твердый раствор углерода в кристаллической решетке никеля состава Ni = 0.98, C = 0.02.

На рис. 3 представлены кривые размагничивания наночастиц Ni и Ni@C. В случае МНЧ Ni кривая размагничивания имеет вид типичный для магнитомягкого ферромагнетика, находящегося в многодоменном состоянии. Намагниченность насыщения принимает постоянное значение 42.2 Гс см³/г в широком диапазоне напряженности внешнего магнитного поля — от 2 до 18 кЭ. Перемагничивание МНЧ Ni происходит в узком диапазоне значений поля приблизительно по линейному закону. Коэрцитивная сила МНЧ Ni мала: 150 Э. Кривая размагничивания для МНЧ Ni@C имеет некоторые отличия. Во-первых, полного насыщения намагниченности в приложенных полях не достигается — в диапазоне 3–18 кЭ наблюдается небольшое возрастание намагниченности.

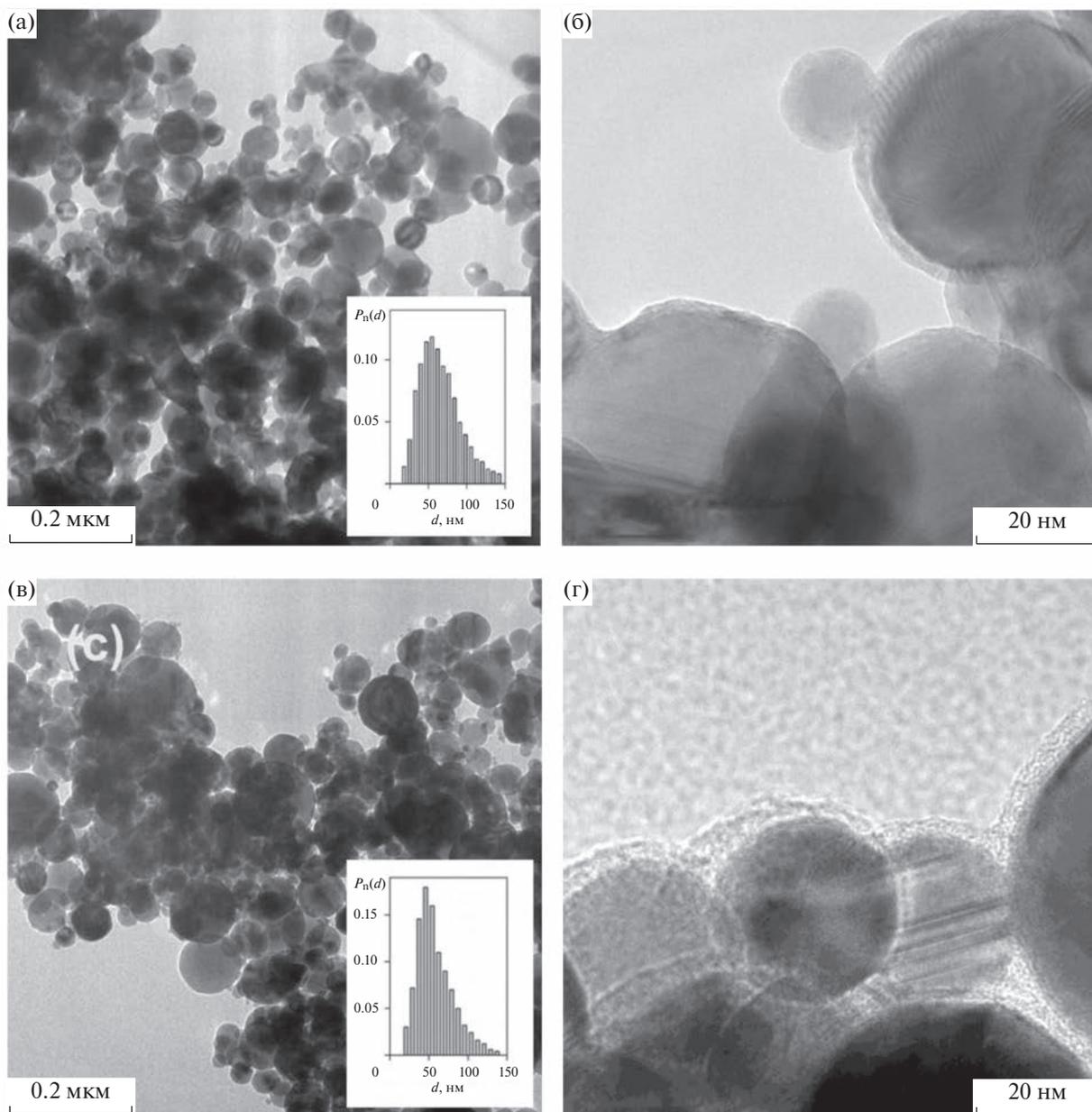


Рис. 1. Электронные микрофотографии (ПЭМ) разного увеличения для немодифицированных МНЧ Ni (а, б) и МНЧ Ni@C (в, г). На вкладках к рисункам (а) и (в) приведены кривые числового распределения частиц по размерам. На снимках высокого разрешения на поверхности МНЧ Ni (в) видна оболочка оксида, а на поверхности МНЧ Ni@C – углеродная оболочка (г).

сти. Во-вторых, в области малых полей кривая размагничивания характеризуется более существенной кривизной. Эти отличия являются следствием наличия в структуре МНЧ фазы твердого раствора углерода, а также влиянием углеродного слоя на поверхности на процесс упорядочения магнитных моментов в образце. В целом, однако, различия в магнитных свойствах МНЧ Ni и МНЧ Ni@C не существенны.

Согласно поставленной в работе задаче, наночастицы Ni и Ni@C непосредственно в установке

ЭВП были обработаны модифицирующими растворами полисахаридов – агарозы и желлана. На рис. 4 представлены электронные микрофотографии модифицированных полисахаридами МНЧ. В качестве примера представлены модифицированные образцы МНЧ Ni/G10 и МНЧ Ni@C/G02. Из рис. 4 видно, что после модификации на поверхности МНЧ появляется оболочка полисахарида приблизительно толщиной около 4 нм. Оболочка имеет аморфную природу и неравномерна по толщине. По своей структуре полимер-

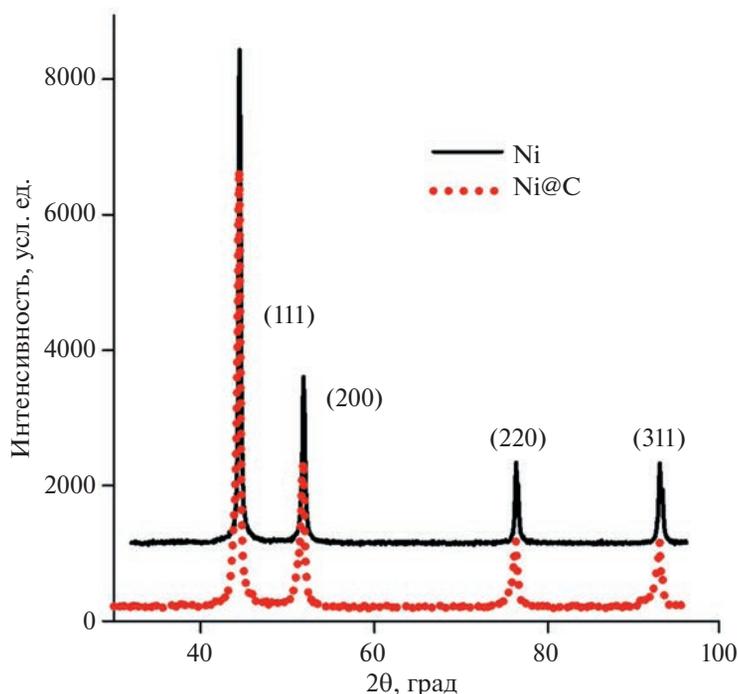


Рис. 2. Дифрактограммы РФА немодифицированных наночастиц Ni и Ni@C. Для удобства восприятия дифрактограмма МНЧ Ni смещена вверх на 1000 усл. ед.

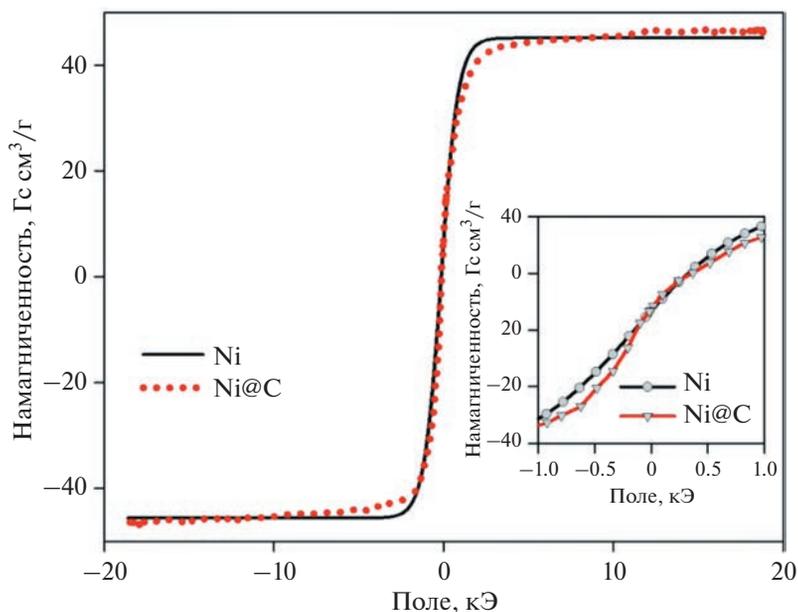


Рис. 3. Кривые размагничивания немодифицированных наночастиц Ni и Ni@C. Вставка показывает ход кривых размагничивания в малых полях.

ная оболочка отличается от оксидной и углеродной оболочек на МНЧ Ni и Ni@C (рис. 1). В частности, на ее изображении на микрофотографиях отсутствуют плоскости кристаллической решет-

ки оксида, различимые на рис. 1б. Различия с углеродной оболочкой менее заметны, поскольку и в том, и в другом случае оболочки имеют аморфную природу. Тем не менее, для углеродной обо-

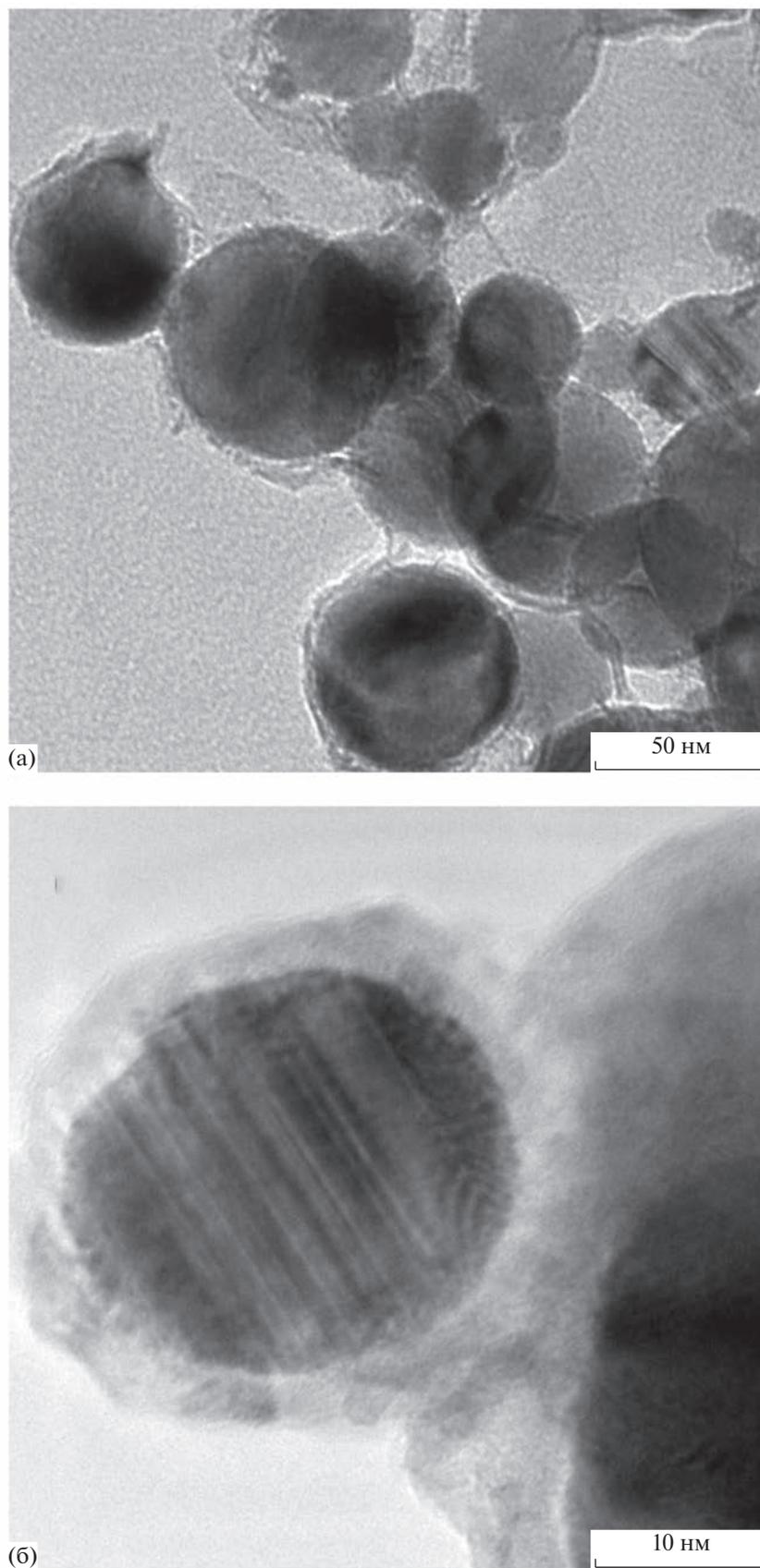


Рис. 4. Электронные микрофотографии МНЧ Ni/G10 (а) и МНЧ Ni@C/G0 (б).

лочки (рис. 1г) все же характерна некоторая остаточная упорядоченность, которая совершенно отсутствует в случае оболочки полисахарида.

Количество полисахарида, осажденного на поверхности МНЧ в зависимости от концентрации модифицирующего раствора, было определено методом комплексного термического анализа в режиме линейного нагрева с одновременной регистрацией изменения массы образца, тепловых эффектов и масс-спектрометрическим определением выделяющихся летучих продуктов. На рис. 5 в качестве примера приведены комплексные термограммы для МНЧ Ni/G06 (рис. 5а) и Ni@C/G06 (рис. 5б). Термограммы остальных образцов МНЧ имели аналогичный вид, отличаясь лишь количественными характеристиками. В целом характер термограмм подтверждает то, что полученные модифицированные образцы содержали органическую полимерную оболочку.

Термограммы изменения массы (ТГ) и тепловыделения (ДСК) были однотипны для всех МНЧ. На термограмме ТГ в диапазоне 100–300°C наблюдали небольшое уменьшение массы, а при дальнейшем нагреве в диапазоне 300–500°C – существенное возрастание массы. На термограмме ДСК наблюдали незначительное тепловыделение вблизи температуры 260°C и значительно больший по величине экзотермический пик с максимумом около 400°C. Такой ход термограмм является наложением двух процессов: выгорания органических углеродсодержащих компонентов и окисления металлического никеля до оксида NiO. Термодеструкция органических оболочек МНЧ проявляется в снижении массы образца, а окисление Ni – в увеличении массы. Именно этот процесс является доминирующим. В процессе окисления Ni наблюдается наибольшее возрастание массы и наибольшее тепловыделение. Разделение указанных двух процессов только по данным ТГ и ДСК включает существенную долю неопределенности. В то же время это вполне возможно на основании термограмм выделения летучих продуктов деструкции, поскольку их источником служит только процесс выгорания органических соединений.

В масс-спектре летучих продуктов деструкции были зарегистрированы только сигналы соединений с массовыми числами (м.ч. – отношение массы иона к заряду) 18 и 44. Этим значениям отвечают ионизированные молекулы воды ($M = 18$) и углекислого газа ($M = 44$). Не следует, однако, полагать, что органические оболочки МНЧ при нагревании разлагаются непосредственно до воды и углекислого газа. Процесс деструкции полимерных молекул, как правило, представляет сложную цепочку стадий через промежуточные продукты. Однако конструктивные особенности масс-спектрометра не позволяют анализировать их состав, поскольку в детекторе прибора происходит

разложение всех летучих до самых простых молекул. Для исследованных в работе полисахаридов такими соединениями в окислительной атмосфере являются вода и углекислый газ.

Термограммы выделения воды (м.ч. 18) для МНЧ Ni/G06 и МНЧ Ni@C/G06 аналогичны друг другу – наблюдается вырожденный максимум несколько выше 100°C и основной максимум при 280°C. Разумно сделать вывод о том, что первый максимум связан с удалением адсорбционной влаги, а второй (основной) максимум обусловлен сторанием органических оболочек МНЧ. Оба процесса в основном завершаются на участке снижения массы образца (100–300°C).

Термограммы выделения углекислого газа (м.ч. 44) для МНЧ Ni/G06 и МНЧ Ni@C/G06 различны. Для МНЧ Ni/G06 наблюдается основной максимум при 270°C, положение которого соответствует максимуму выделения воды. Для МНЧ Ni@C/G06 наблюдали два равноценных максимума – при 270 и при 370°C. Очевидно, что это является следствием выгорания двух различных видов углеродсодержащих соединений. При 270°C, как и для МНЧ Ni/G06, выгорают полимерные оболочки, а при более высокой температуре выгорают графитовые слои, сформированные на поверхности частиц никеля при их конденсации в атмосфере азота с добавлением бутана. Выгорание графита происходит одновременно с окислением никеля, чему соответствует увеличение массы МНЧ.

На термограмме выделения углекислого газа для МНЧ Ni/G06 в этом диапазоне температур также присутствует небольшой максимум, несмотря на то, что углеродных оболочек на частицах не было. Наличие данного максимума обусловлено тем, что при термодеструкции полисахаридов происходит их частичное обугливание, и этот остаточный углерод выгорает при более высокой температуре, чем та, при которой окисляется основная часть полимера.

Суммарная площадь под пиками выделения CO₂ пропорциональна общему содержанию углерода в образце МНЧ во всех формах, которое было определено для всех образцов модифицированных частиц. Эти данные представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, углерод обнаруживается во всех исследованных образцах за исключением МНЧ Ni, не содержащих ни углеродной, ни полимерной оболочки. Суммарное содержание углерода находится в пределах 1% и зависит как от природы полимерного модификатора, так и от его концентрации в модифицирующем растворе. На основании общего содержания углерода можно оценить содержание полисахарида в оболочках, если принять для состава полисахарида общую формулу (C_nH_{2n}O_n). В этом случае с учетом соотношения молекулярной массы звена и атомной массы углерода значение содержания углеро-

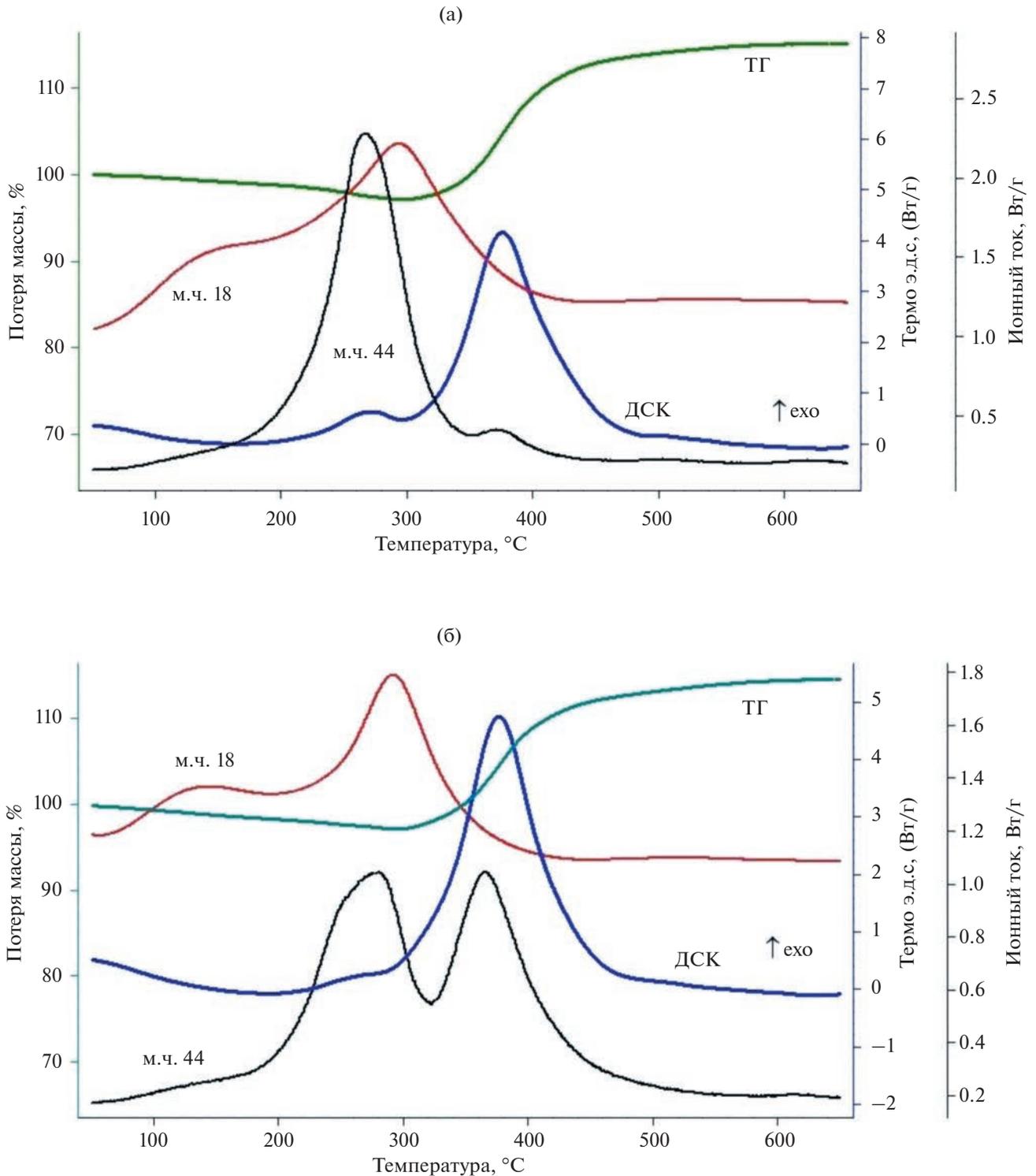


Рис. 5. Комплексные термограммы нагрева МНЧ Ni/G06 (а) и Ni@C/G06 (б) с регистрацией изменения массы образца (ТГ), тепловыделения (б) и выделения летучих продуктов с массовыми числами (м.ч.) 18 и 44.

да следует умножить на коэффициент 2.5. С учетом этого максимальное содержание полисахарида в оболочке на поверхности МНЧ составляет около 2%. Эта небольшая на первый взгляд вели-

чина с учетом плотности полисахарида и никеля соответствует приблизительно 15% объемного содержания полисахарида в модифицированных образцах. Для частиц диаметром 80 нм это эквива-

Таблица 1. Содержание углерода в модифицированных МНЧ Ni и Ni@C

Образец	Модификатор	Навеска, мг	Площадь пиков CO ₂ , нА с	Содержание углерода, %
Ni	–	33.8	0	0
Ni/A02	Агароза 0.2%	33.2	56.4	0.24
Ni/A06	Агароза 0.6%	35.6	101	0.40
Ni/A10	Агароза 1.0%	32.5	130	0.56
Ni/G02	Геллан 0.2%	38.3	79.1	0.29
Ni/G06	Геллан 0.6%	33.2	111	0.47
Ni/G10	Геллан 1.0%	33.1	78.2	0.33
Ni@C	–	21.0	210	0.17
Ni@C/A02	Агароза 0.2%	36.5	365	0.37
Ni@C/A06	Агароза 0.6%	33.0	330	0.62
Ni@C/A10	Агароза 1.0%	36.0	360	0.69
Ni@C/G02	Геллан 0.2%	65.0	387	0.62
Ni@C/G6	Геллан 0.6%	25.0	303	0.53
Ni@C/G10	Геллан 1.0%	37.0	370	0.41

лентно толщине оболочки около 4 нм, что и наблюдается на электронных микрофотографиях модифицированных частиц (рис. 4). Адсорбция полисахаридов, вероятнее всего, носит физический характер и обусловлена ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями различной природы между макромолекулами полимеров и поверхностью частиц.

На рис. 6 представлены зависимости содержания углерода в модифицированных МНЧ от концентрации полисахарида в модифицирующем растворе. Из рис. 6 видно, что проведение *in situ* модификации МНЧ Ni и Ni@C действительно привело к увеличению общего содержания углерода за счет осаждения оболочки полисахарида на поверхности магнитных частиц. При этом МНЧ Ni@C в сериях с одним и тем же модификатором содержат большее количество углерода, чем МНЧ Ni, что вполне закономерно, поскольку в общее количество углерода включены также и углеродные оболочки на поверхности МНЧ Ni@C.

Обращает на себя внимание различие в характере полученных зависимостей для осаждения агарозы и геллана. В случае агарозы как для МНЧ Ni/A, так и для МНЧ Ni@C/A наблюдается закономерное возрастание количества полимера в составе МНЧ с ростом концентрации агарозы в модифицирующем растворе. В то же время в случае геллана увеличение осаждения полимера на поверхности МНЧ Ni/G наблюдается лишь при концентрациях модификатора 0.2 и 0.6%, а при увеличении концентрации геллана до 1% происходит снижение его осаждения на поверхность МНЧ. Для МНЧ Ni@C/G максимальное количество осажденного на поверхность геллана наблюдается при его наименьшей концентрации в модифицирующем растворе (0.2%), а при увеличе-

нии концентрации до 0.6 и 1% происходит уменьшение количества осаждаемого полимера.

По химическому строению звеньев агарозы и геллана представляют собой близкородственные полимеры. Макромолекулярная цепь агарозы построена из чередующихся остатков *D*-галактозы и 3,6-ангидро-*L*-лактозы, соединенных попеременно $\beta(1 \rightarrow 4)$ - и $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -связями [22] (рис. 7а). Цепь геллана включает звенья 1,3- β ,*D*-глюкозы, 1,4- β ,*D*-глюкуроновой кислоты, 1,4- α ,*D*-глюкозы и 1,4- α ,*L*-рамнозы [23] (рис. 7б). Все перечисленные моносахаридные остатки находятся в циклической форме гексоз и различаются лишь пространственной ориентацией гидроксильных групп. Конечно, нельзя полностью исключить то, что имеющиеся различия в химическом строении звеньев могут обуславливать различия в адсорбции агарозы и геллана на поверхность МНЧ. В то же время, с нашей точки зрения, основное отличие использованных в работе образцов агарозы и геллана заключается в существенном различии их молекулярных масс. Хотя конкретное значение молекулярной массы геллана не известно, соотношение характеристических вязкостей растворов агарозы (0.93 дл/г) и геллана (25.1 дл/г) указывает на то, что макромолекулы геллана имели существенно более высокую молекулярную массу, чем макромолекулы агарозы.

Для растворов полимеров различают состояния разбавленного и полуразбавленного раствора [24]. В первом случае макромолекулы в растворе находятся в состоянии индивидуальных изолированных клубков. Во втором случае клубки макромолекул перекрываются, и наряду с внутрицепными молекулярными контактами реализуются и межцепные взаимодействия. Граница перехода

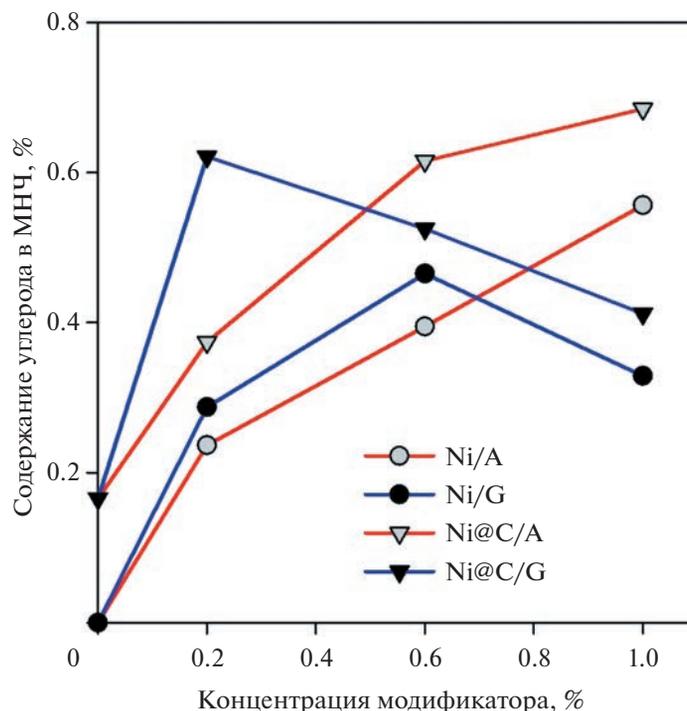


Рис. 6. Зависимость общего содержания углерода в составе МНЧ от концентрации полисахарида в модифицирующем растворе.

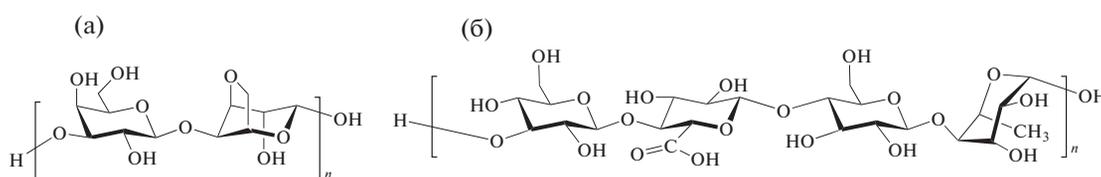


Рис. 7. Химическое строение звеньев полисахаридов: агарозы (а) и геллана (б).

между разбавленным и полуразбавленным растворами — концентрация перекрытия клубков уменьшается с ростом молекулярной массы полимера. По-видимому, концентрация перекрытия клубков макромолекул агарозы с относительно невысокой молекулярной массой превышает 1%. Поэтому при всех концентрациях модифицирующего раствора адсорбция агарозы происходила из состояния изолированных клубков. При этом повышение концентрации изолированных клубков закономерно приводило к возрастанию количества сорбированного полисахарида.

Вероятно, что концентрация перекрытия клубков для макромолекул геллана в силу его высокой молекулярной массы ниже, чем 1%. Как следствие, адсорбция из разбавленного раствора (0.2%) происходила из системы изолированных клубков, а адсорбция из раствора концентрацией 1% происходила из системы перекрывающихся

клубков — из полуразбавленного раствора. Особенностью полисахаридов, вытекающей из химического строения их звеньев (рис. 7), является возможность сильного межцепного взаимодействия за счет водородных связей гидроксильных групп, присутствующих во всех звеньях макромолекул. В результате происходит агрегация цепей с образованием спирализованных структур, стабилизированных двойными связями, что в конечном итоге приводит к гелеобразованию в растворе полисахарида [25, 26]. Вполне логично предположить, что при адсорбции геллана из полуразбавленного раствора межцепные молекулярные взаимодействия выступают конкурентом адсорбционным силам на поверхности МНЧ, и это снижает величину адсорбции при повышении концентрации геллана в модифицирующем растворе. Для МНЧ Ni при концентрации геллана 0.6% происходил рост адсорбции, а для МНЧ Ni@C наблюдалось снижение. Это связано с тем,

что наличие неполярной углеродной оболочки уменьшает адгезию полярных звеньев полисахарида к поверхности МНЧ никеля, что способствует агрегации макромолекул в растворе.

Эффект снижения адгезии полисахарида к поверхности металлического никеля при наличии на его поверхности углеродной оболочки описан в работе [27] для композитов на основе МНЧ Ni и МНЧ Ni@C с природным полисахаридом — альгинатом натрия. Было показано, что взаимодействие альгината натрия с поверхностью частиц Ni сопровождалось отрицательными значениями энтальпии адгезии, а в случае частиц Ni@C энтальпия адгезии была положительна. Это результат, по-видимому, можно распространить на весь класс полисахаридов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод электрического взрыва проволоки в силу высокой производительности является одним из наиболее перспективных методов синтеза наночастиц для различных областей применения, в том числе для медицины и биотехнологии. Метод обеспечивает получение значительных количеств неагломерированных наночастиц сферической формы с хорошо воспроизводимыми свойствами. В настоящей работе представлены результаты использования метода ЭВП для синтеза магнитных наночастиц (МНЧ) никеля инкапсулированных в оболочки на основе природных полисахаридов — агарозы и геллана. Модификацию проводили при обработке МНЧ водными растворами полисахаридов непосредственно после конденсации наночастиц никеля в инертной атмосфере. Было исследовано нанесение оболочки полисахарида как на поверхность металлических частиц (Ni), так и на поверхность частиц с предварительно осажденной углеродной оболочкой (Ni@C) в зависимости от природы полисахарида и концентрации его в модифицирующем водном растворе. Было показано, что в этих условиях на поверхности МНЧ формируется полимерная оболочка толщиной около 4 нм.

При формировании оболочки на основе агарозы рост концентрации полисахарида в модифицирующем растворе приводил к закономерному росту количества осаждаемого углерода. При использовании в качестве модификатора геллана рост концентрации полисахарида приводил сначала к росту, а потом к снижению количества осаждаемого углерода. Различия в характере влияния концентрации полисахарида на количество осаждаемого углерода связаны с существенной разницей в молекулярных массах полисахаридов. Геллан имел молекулярную массу существенно больше, чем агароза, и его адсорбцию из растворов с повышенной концентрацией затрудняла агрегация перекрывающихся макромолекулярных клубков в растворе. Таким образом, для увеличения толщины полимерной оболочки на МНЧ при использовании полисахари-

дов с небольшой молекулярной массой целесообразно увеличивать концентрацию модифицирующего раствора, в то время как при использовании полисахаридов с высокой молекулярной массой это может приводить к обратному эффекту.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-12-00031)

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят О.Р. Тимошенко, Т.М. Демину и С.В. Андреева за помощь в проведении аттестации наночастиц.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2009. 416 с.
2. *Kim Y., Zhao X.* Magnetic soft materials and robots // *Chemical Reviews*. 2022. V. 122. № 5. P. 5317–5364. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00481>
3. *Wu S., Hu W., Ze Q., Sitti M., Zhao R.* Multifunctional magnetic soft composites: A review // *Multifunctional Materials*. 2020. V. 3. P. 042003. <https://doi.org/10.1088/2399-7532/abcb0c>
4. *Liao J., Huang H.* Review on magnetic natural polymer constructed hydrogels as vehicles for drug delivery // *Biomacromolecules*. 2020. V. 21. № 7. P. 2574–2594. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00566>
5. *Shin B.Y., Cha B.G., Jeong J.H., Kim J.* Injectable macroporous ferrogel microbeads with a high structural stability for magnetically actuated drug delivery // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. V. 9. № 37. P. 31372–31380. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06444>
6. *Llandro J., Palfreyman J.J., Ionescu A., Barnes C.H.W.* Magnetic biosensor technologies for medical applications: A review // *Medical & Biological Engineering & Computing*. 2010. V. 48. № 10. P. 977–998. <https://doi.org/10.1007/s11517-010-0649-3>
7. *Qui J., Li Y., Wang Y., Zhao Z., Zhou Y., Wang Y.* Synthesis of carbon-encapsulated nickel nanocrystals by arc discharge of coal-based carbons in water // *Fuel*. 2004. V. 83. № 4. P. 615–617. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.09.005>
8. *Ermoline A., Schoenitz M., Dreizin E., Yao N.* Production of carbon-coated aluminium nanopowders in pulsed microarc discharge // *Nanotechnology*. 2002. V. 13. № 5. P. 638–643. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/13/5/320>
9. *Athanassiou E., Grass R., Stark W.* Large-scale production of carbon-coated copper nanoparticles for sensor applications // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 1668–1673. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/6/022>

10. *Kotov Yu.A.* Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders // *Journal of Nanoparticle Research*. 2003. V. 5. P. 539–550. <https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000006069.45073.0b>
11. Патент РФ 2033901. Котов Ю.А., Бекетов И.В., Саматов О.М. Способ получения сферических ультрадисперсных порошков оксидов активных металлов. БИ № 12, 1995, с. 134.
12. Патент РФ 2149735. Котов Ю.А., Бекетов И.В., Саматов О.М. Установка для получения высокодисперсных порошков металлов, сплавов и их химических соединений методом электрического взрыв проволоки. БИ № 15, 2000, с. 284.
13. *Kurlyandskaya G.V., Bhagat S.M., Safronov A.P., Beketov I.V., Larranaga A.* Spherical magnetic nanoparticles fabricated by electric explosion of wire // *AIP Advances*. 2011. V. 1. P. 042122. <https://doi.org/10.1063/1.3657510>
14. *Beketov I.V., Safronov A.P., Medvedev A.I., Alonso J., Kurlyandskaya G.V., Bhagat S.M.* Iron oxide nanoparticles fabricated by electric explosion of wire: Focus on magnetic nanofluids // *AIP Advances*. 2012. V. 2. P. 022154. <https://doi.org/10.1063/1.4730405>
15. *Beketov I.V., Safronov A.P., Medvedev A.I., Murzakaev A.M., Zhidkov I.S., Cholah S.O., Maximov A.D.* Encapsulation of Ni nanoparticles with oxide shell in vapor condensation // *Chimica Techno Acta*. 2019. V. 6. № 3. P. 93–103. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2019.6.3.02>
16. *Beketov I.V., Safronov A.P., Bagazeev A.V., Larrañaga A., Kurlyandskaya G.V., Medvedev A.I.* In situ modification of Fe and Ni magnetic nanopowders produced by the electrical explosion of wire // *Journal of Alloys & Compounds*. 2014. V. 586. P. 483–488. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.152>
17. *Safronov A.P., Terziyan T.V., Petrov A.V., Beketov I.V.* Tuning of interfacial interactions in poly(isoprene) ferroelastomer by surface modification of embedded metallic iron nanoparticles // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2021. V. 12. № 4. P. 520–527. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-4-520-527>
18. *Rochas C., Lahaye M.* Average molecular weight and molecular weight distribution of agarose and agarose-type polysaccharides // *Carbohydr. Polym.* 1989. V. 10. № 4. P. 289–298. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(89\)90068-4](https://doi.org/10.1016/0144-8617(89)90068-4)
19. *Brunchi C.-E., Morariu S., Bercea M.* Intrinsic viscosity and conformational parameters of xanthan in aqueous solutions: Salt addition effect // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2014. V. 122. P. 512–519. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.07.023>
20. *Foner S.* Vibrating sample magnetometer // *Rev. Sci. Instrum.* 1956. V. 27. № 7. P. 548.
21. *Beketov I.V., Safronov A.P., Medvedev A.I., Murzakaev A.M., Timoshenkova O.R., Demina T.M.* In-situ formation of carbon shells on the surface of Ni nanoparticles synthesized by the electric explosion of wire // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. V. 9 № 4. P. 513–520. <https://doi.org/10.17586/22208054201894513520>
22. *Guenet M.J.* Polymer-Solvent Molecular Compounds. Oxford: Elsevier Ltd., 2008.
23. *Iurciuc C., Savin A., Lungu C., Martin P., Popa M.* Gelatin. Food applications // *Cellulose chemistry and technology*. 2016. V. 50. № 1. P. 1–13.
24. *Rubinstein M., Colby R.H.* Polymer Physics; 1st ed.; Oxford University Press: New York, 2003.
25. *Morris E.R., Nishinari K., Rinaudo M.* Gelation of gelatin – A review // *Food Hydrocolloids*. 2012. V. 28. № 2. P. 373–411. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.01.004>
26. *Rinaudo M.* Physicochemical behaviour of semi-rigid biopolymers in aqueous medium // *Food Hydrocolloids*. 2017. V. 68. P. 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.015>
27. *Safronov A.P., Rusinova E.V., Terziyan T.V., Zemova Y.S., Kurilova N.M., Beketov I.V., Zubarev A.Yu.* Gelation in alginate-based magnetic suspensions favored by poor interaction among sodium alginate and embedded particles // *Applied Sciences*. 2023. V. 13. № 7. P. 4619. <https://doi.org/10.3390/app13074619>

УДК 544

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ АНИОНООБМЕННЫМ ВОЛОКНОМ ФИБАН А-5 В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2023 г. Е. А. Буцких¹, И. В. Воронюк^{1, *}, Т. В. Елисеева¹, Г. В. Медяк², А. П. Поликарпов²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Воронежский государственный университет”, Университетская площадь, 1, Воронеж, 364018 Россия

²Государственное научное учреждение “Институт физико-органической химии национальной академии наук Беларуси”, ул. Сурганова, 13, Минск, 220072 Республика Беларусь

*e-mail: i.voroniuk@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.05.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

Бор и его соединения, несмотря на необходимость для функционирования живого организма, при чрезмерном содержании способны проявлять токсическое действие. Актуальной задачей является их удаление различными способами, в том числе с использованием сорбционных технологий. К извлечению соединений бора способны борселективные сорбенты с функциональными ОН-группами и гранульные анионообменники с функциональными аминогруппами. В настоящей работе проведено исследование сорбции борной кислоты в статических условиях на волокнистом сорбенте ФИБАН А-5, который проявляет большое сродство к бору и может быть использован как альтернатива анионообменников, выпускаемых в виде гранул. Изучены особенности кинетики и равновесия сорбционного процесса при контакте исследуемого волокна с растворами борной кислоты. Отмечено, что время достижения равновесного состояния уменьшается при интенсификации перемешивания и увеличении градиента концентрации раствора. Изотермы сорбции носят ступенчатый характер, что связано с присутствием бора в различных формах при концентрации выше 0.025 М. Установлено влияние температуры, рН раствора и ионной формы сорбента на емкостные характеристики волокна ФИБАН А-5.

Ключевые слова: бор, борная кислота, сорбция, кинетика сорбции, равновесие сорбции, ионообменные волокна, ФИБАН

DOI: 10.31857/S0023291223600396, **EDN:** WRXSUU

ВВЕДЕНИЕ

Бор и его соединения, несмотря на необходимость для функционирования живого организма, при чрезмерном содержании способны проявлять токсическое действие [1]. Данный элемент может обнаруживаться в питьевых и сточных водах в результате антропогенного воздействия различного рода производств, в том числе металлургических, фармацевтических, керамических предприятий [2], а также в результате применения различных форм удобрений в сельском хозяйстве [3].

Для удаления бора из вод используются сорбционные и мембранные технологии [4–12]. Один из популярных методов удаления борсодержащих соединений из водных сред – обратный осмос [11, 13, 14]. Однако эффективность его применения мала в случае присутствия борной кислоты в недиссоциированной форме [11].

Сорбционные методы зачастую более избирательны. Известны борселективные сорбенты раз-

личных марок [15–18], содержащие функциональные ОН-группы. Механизмом извлечения бора при этом является хемосорбция за счет присоединения борной кислоты к активным центрам сорбента с образованием боратноэфирных комплексных соединений [4].

Помимо таких сорбентов большое число работ посвящено использованию гранульных анионообменников отечественного производства с функциональными аминогруппами различной основности [19–21]. Механизм сорбции борной кислоты в таком случае носит преимущественно необменный характер и основан на образовании комплекса между протонированной формой борной кислоты и функциональными группами сорбента.

Ввиду особенностей строения гранульных борселективных и анионообменных полимеров при поглощении сорбтивов характерно влияние внутримолекулярных ограничений на скорость их подвода к функциональным группам сорбента. Данный факт может обуславливать не только увели-

Таблица 1. Характеристики волокна ФИБАН А-5

Функциональные группы	Третичный амин, вторичный амин, карбоксильная группа
Полимерная матрица	Полиакрилонитрильное промышленное волокно “Нитрон Д”
Форма волокна	Штапельное волокно
Исходная ионная форма	Смешанная (HCO_3^- , CO_3^{2-} , форма свободного основания)
Емкость, ммоль-экв/г	4.2 – по третичным аминогруппам, 0.5 – по карбоксильным группам

чение времени сорбционного процесса, но и снижать емкостные характеристики.

В [22] установлено, что альтернативой гранульных анионообменников могут быть волокнистые материалы марки ФИБАН с функциональными аминогруппами. Целью настоящей работы было выявление закономерностей кинетики и равновесия сорбции борной кислоты волокном ФИБАН А-5 в статических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбтива в работе использовали водные растворы борной кислоты (х.ч., ООО “Спектр-Хим”), которая характеризуется низким значением константы диссоциации – $\text{p}K_a = 9.24$ [23]. Вследствие этого ионизация молекулы сорбтива происходит только в щелочных средах при рН выше 7. Для определения концентрации H_3BO_3 использовали алкалометрический метод титрования в присутствии избытка глицерина [24].

В качестве ионообменного волокна выбран сорбент ФИБАН А-5 (Институт физико-органической химии национальной академии наук Беларуси) (табл. 1). Ионообменник перед работой переводили в форму свободного основания по стандартной методике [25]. Для получения хлоридной и сульфатной форм сорбенты обрабатывали растворами соответствующих минеральных кислот.

Кинетические характеристики сорбции борной кислоты волокном ФИБАН А-5 в статических условиях определяли путем контроля емкости сорбента во времени, зависимости представляли в координатах $F = f(t)$, где F – степень завершенности сорбционного процесса – рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{Q_t}{Q}$$

где Q_t – количество поглощенной волокном кислоты из раствора в момент времени t , ммоль/г; Q – количество поглощенной волокном кислоты из раствора в состоянии равновесия, ммоль/г. Количество поглощенного сорбтива рассчитывали по убыли концентрации борной кислоты в растворе в ходе ее поглощения с учетом объема раствора и массы сорбента:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m},$$

где C_0 – исходная концентрация борной кислоты, моль/дм³; C_t – концентрация борной кислоты в момент времени t , моль/дм³; V – объем раствора, см³; m – масса волокна.

Особенности извлечения борной кислоты в равновесных условиях изучали методом переменных концентраций. Зависимости представляли в координатах изотерм сорбции $Q = f(C_{\text{равн}})$. Для анализа изменения константы распределения сорбтива (K) с ростом его концентрации во внешнем растворе проводили расчет по формуле:

$$K = \frac{Q'}{C_{\text{равн}}},$$

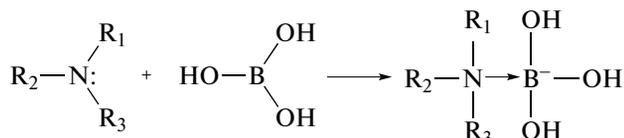
где Q' – количество борной кислоты, поглощенной волокном, ммоль/дм³. Расчет объема сорбента проводили с учетом его плотности, которая определялась эквиденсиметрически по методике, приведенной в работе [26].

Исследование сорбции борной кислоты анионообменным волокном проводили при температурах 278 и 298 ± 2 К и разных скоростях перемешивания на орбитальном шейкере BioSan OS-20, соотношение массы сорбента к массе раствора выбрано 1 : 400 для обеспечения условия постоянно обновляющегося раствора. Контроль рН растворов осуществляли потенциометрически на иономере И-160МИ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбционное сродство исследуемого волокна к борной кислоте подтверждено в работе [22]. Для выяснения оптимальной ионной формы сорбента определяли количество поглощенной кислоты волокнистым материалом в форме свободного основания, хлоридной и сульфатной формах. Отмечено, что при концентрации внешнего раствора 0.1 М и его перемешивании со скоростью 250 оборотов в минуту поглощение наблюдается только при использовании волокна в форме свободного основания ($Q = 2.60$ ммоль/г), в Cl^- и SO_4^{2-} -формах сорбция практически не идет. Данный факт подтверждает необменный характер поглощения сорбтива.

Вследствие очень низкой кислотности H_3BO_3 практически не ионизирована и не может участвовать в процессе взаимодействия с солевыми формами волокна А-5. При этом присутствие сорбента в форме свободного основания может приводить как к частичной диссоциации сорбтива и его ионообменному закреплению, так и предоставляет возможность протекания реакции комплексообразования с функциональными группами волокна, превращая конфигурацию бора из тригональной в более устойчивую тетрагональную [27, 28]:



Далее в работе проводили исследования только на сорбенте в форме свободного основания.

Для изучения особенностей сорбции борной кислоты в зависимости от времени контакта фаз волокно–раствор получали кинетические кривые (рис. 1) в координатах $F-t$. Ранее [22] установлено, что время достижения равновесия в изучаемой системе мало, что подтверждает факт высокой скорости сорбции на ионообменниках в форме волокна, установленный в ряде исследований [29–32]. Для получения информации о факторах, влияющих на скорость достижения равновесного состояния, в работе анализировали кинетические кривые сорбции при концентрациях борной кислоты в водном растворе 0.05 и 0.1 моль/дм³ и скоростях перемешивания 100 и 250 оборотов в минуту (рис. 1).

Отмечается, что время достижения равновесия в системе волокно – раствор борной кислоты зависит от выбранных в работе параметров. С увеличением количества оборотов в минуту и ростом содержания сорбтива в жидкой фазе растет скорость выхода кинетических кривых на “плато”. Это может свидетельствовать как о внешнелиффузионных ограничениях процесса сорбции, так и о лимитировании скорости всего процесса стадией непосредственно химического взаимодействия между молекулами кислоты и функциональными группами сорбента.

Однако не следует исключать возможность лимитирования сорбционного процесса стадией внутренней диффузии, так как область исследованных концентраций достаточно велика, чтобы нивелировать влияние внешнелиффузионных ограничений на сорбционный процесс. Для оценки роли диффузионных процессов в кинетике сорбции борной кислоты в работе проведен формальный анализ кинетических кривых в координатах уравнения Бойда–Адамсона для случая внутренней и внешней диффузии [33]:

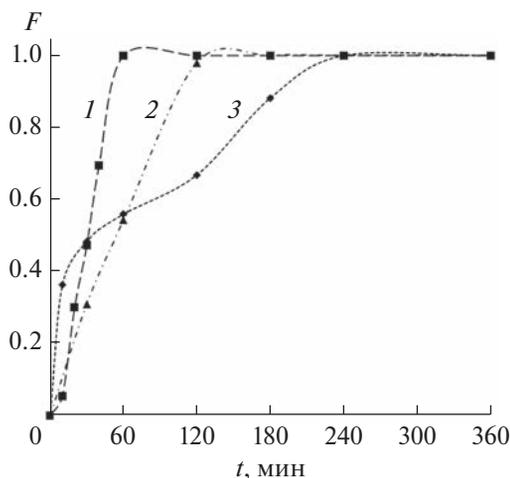


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции борной кислоты волокном ФИБАН А-5 при различных условиях: 1 – $C_0 = 0.1$ моль/дм³; скорость перемешивания 250 об./мин; 2 – $C_0 = 0.05$ моль/дм³; скорость перемешивания 250 об./мин; 3 – $C_0 = 0.1$ моль/дм³; скорость перемешивания 100 об./мин.

– для случая внутренней диффузии в ионообменнике в виде цилиндра бесконечной высоты

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2} \exp\left(-\mu_n^2 \frac{\bar{D}t}{r^2}\right), \quad (1)$$

– для случая внешней диффузии

$$-\ln(1 - F) = \frac{3D}{r\delta K} t, \quad (2)$$

где μ_n – корни некоторого характеристического уравнения; r – радиус цилиндра (волокна ионообменника); \bar{D} – коэффициент внутренней диффузии; $\frac{\bar{D}\pi^2}{r_0^2} = B$ – константа внутренней диффузии; D – коэффициент внешней диффузии, δ – толщина “пленки”, K – коэффициент распределения сорбата в системе раствор–сорбент. При малых степенях заполнения ($F < 0.5$) для случая внутренней диффузии справедливо выражение [34]:

$$F = 1.08\sqrt{Bt}. \quad (3)$$

Представление кинетических кривых в координатах уравнений (2) и (3) позволило оценить коэффициенты достоверности аппроксимации линейных зависимостей, полученные данные представлены в табл. 2.

Отмечено, что наибольшие коэффициенты R^2 характерны для кривых, представленных в координатах уравнения для случая внутренней диффузии. Величины коэффициентов внутренней диффузии при этом находятся в диапазоне $(1.4-2.2) \times 10^{-11}$ см²/с. Таким образом, можно сказать, что

Таблица 2. Коэффициенты достоверности аппроксимации (R^2) кинетических уравнений сорбции в линейных координатах Бойда–Адамсона для системы раствор борной кислоты – ФИБАН А-5

Модели сорбции Бойда–Адамсона	Условия эксперимента		
	0.05 М (250 об./мин)	0.1 М (100 об./мин)	0.1 М (250 об./мин)
Для случая внутренней диффузии ($F < 0.5$) (3)	$R^2 = 0.991$	$R^2 = 0.974$	$R^2 = 0.886$
Для случая внешней диффузии ($F < 1$) (2)	$R^2 = 0.963$	$R^2 = 0.863$	$R^2 = 0.839$

на скорость сорбционного поглощения борной кислоты оказывает влияние как стадия химической реакции между сорбтивом и сорбентом, так и стадия внутренней диффузии. Действительно, следует обратить внимание на тот факт, что кинетическая кривая сорбции H_3BO_3 при 100 об./мин и $C_0 = 0.1$ М отличается по виду от остальных. При малых скоростях перемешивания раствора с относительно высоким содержанием сорбтива отмечается, что процесс поглощения идет ступенчато и имеет перегиб в области 60–120 минут, а далее снова идет рост емкости до момента достижения равновесного состояния. Данный факт, возможно, связан с тем, что при концентрации борной кислоты более 0.025 М в растворе образуются полиборат-ионы разного состава [35], которые также могут участвовать в процессе сорбции волокном.

Помимо особенностей кинетики сорбции борной кислоты в работе оценены равновесные характеристики поглощения исследуемого вещества волокном ФИБАН А-5 в области температур 278–313 К при периодическом перемешивании. Выбран широкий диапазон концентраций кисло-

ты 0.005–0.5 моль/дм³. Установлено, что при повышении температуры до 313 К поглощения H_3BO_3 не происходит.

На рис. 2 приведены полученные изотермы сорбции борной кислоты при температурах 278 и 298 ± 2 К. Обе кривые имеют сложный вид S-образной кривой с наличием двух “плато”, что обусловлено ступенчатым характером поглощения борной кислоты волокном ФИБАН А-5. Как указано выше, при концентрации сорбтива более 0.025 М в растворе могут присутствовать не только молекулы борной кислоты и в незначительном количестве моноборат-ионы, но и полибораты типа $V_3O_3(OH)_4^-$, $V_4O_5(OH)_4^{2-}$, $V_5O_6(OH)_4^-$ и другие [27, 35]. Соответственно, чем выше концентрация кислоты, тем больше вероятность ее полимеризации и образования полиборат-ионов, которые могут участвовать в процессе взаимодействия с функциональными группами волокна и приводить к полимолекулярной сорбции.

Начальный участок изотермы по классификации IUPAC имеет вид изотермы V типа и характеризует малую энергию взаимодействия между сорбентом и сорбтивом с его концентрацией во внешнем растворе менее 0.025 М. На этом участке наблюдаются небольшие значения емкости волокна, а также эндотермический эффект сорбции. В области концентраций 0.025–0.075 М отмечена экзотермическая сорбция и высокие емкости ФИБАН А-5 по исследуемому соединению. Достоверной разницы в количестве поглощенного сорбтива при содержании кислоты выше 0.1 М при температурах 278 и 298 К обнаружено не было.

Оценка изотерм сорбции борной кислоты путем их линейаризации в координатах уравнений сорбции типа Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина, как и в работе [22], показывает, что наиболее подходящей моделью для описания равновесного поглощения на начальном участке полученных зависимостей является модель Темкина: $R^2 = 0.902$ (278 К), $R^2 = 0.945$ (298 К).

Многовариантный механизм поглощения борной кислоты и ее ассоциатов отражается и на зависимости коэффициента распределения бора от его концентрации во внешнем растворе (рис. 3).

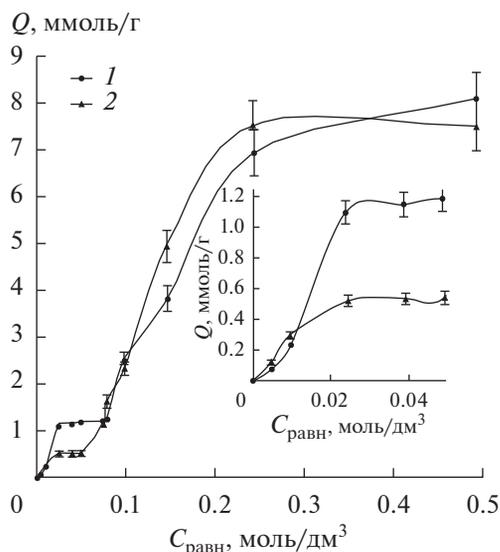


Рис. 2. Изотермы сорбции борной кислоты волокном ФИБАН А-5 при разных температурах:
1 – $T = 278 \pm 2$ К; 2 – $T = 298 \pm 2$ К.

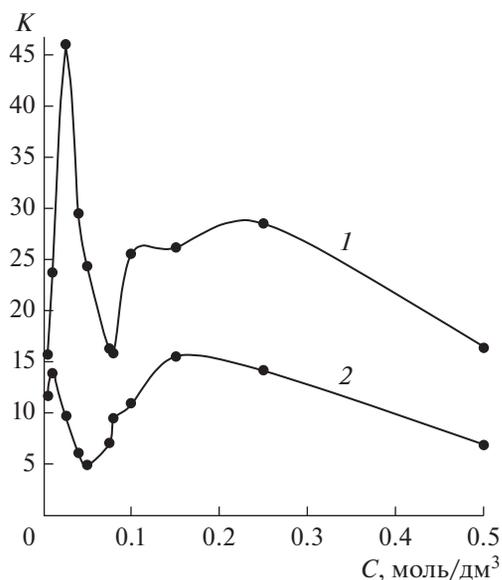


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения борной кислоты в системе раствор–волокно ФИБАН от ее концентрации при разных температурах: 1 – $T = 278 \pm 2$ К; 2 – $T = 298 \pm 2$ К.

Участки, на которых наблюдается увеличение величины K с ростом концентрации борной кислоты, характеризуют заполнение поверхности сорбента молекулами борной кислоты и продуктами ее полимеризации. Минимумы на полученных зависимостях, очевидно, определяют предельное количество сорбтива, которое может поглотить волокно в данных условиях.

Сорбционная емкость волокна ФИБАН А-5 зависит не только от температуры и концентрации борной кислоты в модельном растворе, но и от кислотности среды. На рис. 4 представлена зависимость количества поглощенной H_3BO_3 от pH среды. Варьирование pH раствора кислоты проводили с использованием концентрированных растворов соляной кислоты и гидроксида натрия с контролем кислотности среды методом прямой потенциометрии.

Приведенная на графике зависимость представляет собой кривую с максимумом при величине pH равном 8. Снижение количества поглощенной кислоты при $pH < 5$ связано как с подавлением диссоциации борной кислоты, так и с конкурентной сорбцией хлорид-ионов. В щелочной среде создаются благоприятные условия для ионизации борной кислоты и ее полиборатов, а, следовательно, увеличивается доля обменной сорбции.

ВЫВОДЫ

В работе оценены некоторые кинетические и равновесные характеристики сорбции борной

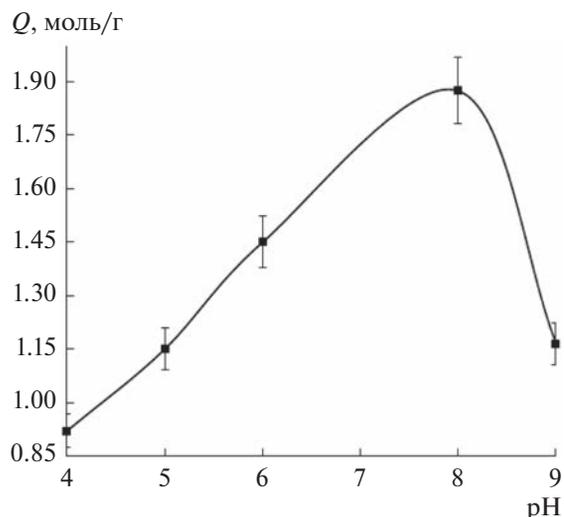


Рис. 4. Зависимость емкости волокна ФИБАН А-5 по борной кислоте от pH раствора.

кислоты в разных условиях. Отмечено, что процесс поглощения ионообменником ФИБАН А-5 отличается высокой скоростью, а также величинами сорбционной емкости по бору от 0.8 до 8 ммоль/г, поэтому исследуемое волокно может быть рассмотрено как альтернатива гранульным анионообменникам для извлечения соединений бора из вод различного назначения. Установлено, что на скорость сорбционного процесса существенно влияют концентрация сорбтива и скорость перемешивания раствора

Ввиду того, что борная кислота в зависимости от концентрации в водном растворе может участвовать в большом количестве реакций с образованием полиборатов разного состава, данные процессы оказывают влияние и на равновесные характеристики сорбции. Изотермы сорбции кислоты имеют ступенчатую форму с наличием двух “плато”. На каждом из участков экспериментальных зависимостей может идти поглощение боратов разного состава. Предполагается, что основным механизмом поглощения сорбции соединений бора является процесс комплексообразования с функциональными группами волокна. Ионный обмен на сорбенте ФИБАН А-5 возможен при создании избытка OH^- -ионов в растворе (создании щелочной среды), которые индуцируют ионизацию соединений борной кислоты.

Таким образом, в работе осуществлено исследование особенностей кинетики и равновесия сорбции бора в составе ортоборной кислоты волокном ФИБАН А-5, определены условия для его максимального извлечения из водных растворов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект № FZGU-2023-0009

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скальный А.В.* Биоэлементология: основные понятия и термины: терминологический словарь. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005.
2. *Немодрук А.А., Каралова З.К.* Аналитическая химия бора. М.: Наука, 1964.
3. *Аристархов А.Н., Яковлева Т.А.* Агрохимическая и агроэкономическая эффективность применения борных удобрений различными способами под сахарную свеклу (*Beta vulgaris* L. var. *sacharifera* Alef.) // Агрохимия. 2019. № 2. С. 21–36. <https://doi.org/10.1134/S0002188119020030>
4. *Понов Г.В.* Современные методы и средства извлечения бора из теплоносителей геотермальных месторождений // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2015. № S63. С. 261–265.
5. *Говорова Ж.М.* Технология кондиционирования подземной воды сложного состава для хозяйственно-водоснабжения малых населенных пунктов // Вода и экология: проблемы и решения. 2017. № 1. С. 3–12. <https://doi.org/10.23968/2305-3488.2017.19.1.3-12>
6. *Помогаева В.В., Новикова В.Н.* Анализ основных методов удаления бора из воды // Российский инженер. 2017. Т. 3. № 2. С. 40–44.
7. *Najid N., Kouzbour S., Ruiz-Garcia A., Fellaou S., Gourich B., Stiriba Y.* Comparison analysis of different technologies for the removal of boron from seawater: A review // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. № 2. P. 1105133. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105133>
8. *Мещеряков С.В., Гонопольский А.М., Сушкова А.В., Дуженко И.С., Беганский И.В.* Исследование технологической схемы очистки воды при повышенном содержании бора // Экология и промышленность России. 2017. Т. 21. № 10. С. 4–8. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-10-4-8>
9. *Алексеев Л.С., Ивлева Г.А., Аль-Арми З.* Бор – пути очистки питьевой воды // СОК. 2013. № 5. С. 16–19.
10. *Самбурский Г.А.* Анализ технико-экологических проблем удаления бора из природной воды // Вестник МИТХТ. 2011. Т.6. № 4. С. 118–125.
11. *Тихонов И.А.* Удаление бора из воды с использованием обратного осмоса // СОК. 2022. № 2. С. 22–24.
12. *Dydo P., Turek M.* Boron removal using ion exchange membranes // Boron Separation Processes. 2015. V. 11. P. 249–265. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63454-2.00011-3>
13. *Десятов А.В., Колесников В.А., Кручинина Н.Е., Ландырев А.М., Колесников А.В.* Двухступенчатая схема удаления соединений бора при опреснении морской воды методом обратного осмоса // Теоретические основы химической технологии. 2015. Т. 49. № 4. С. 389–393. <https://doi.org/10.7868/S0040357115040041>
14. *Landsman M., Rivers F., Pedretti B., Freeman B., Lawler D., Lynd N., Katz L.* Boric acid removal with polyol-functionalized polyether membranes // Journal of Membrane Science. 2021. V. 638. P. 119690. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119690>
15. *Ide T., Hirayama Y.* How boron is adsorbed by D-glucamine: A density functional theory study // Computational and Theoretical Chemistry. 2019. V. 1150. P. 85–90. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2019.01.007>
16. *Figueira M., Reig M., Labastida M.F., Cortina J.L., Valderama C.* Boron recovery from desalination seawater brines by selective ion exchange resins // Journal of Environmental Management. 2022. V. 314. P. 114984. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114984>
17. *Мельник Л.А.* Перспективы применения борселективных сорбентов различной природы для кондиционирования воды по содержанию бора // Технология водоподготовки и деминерализация вод. 2015. Т. 37. № 1. С. 51–62.
18. *Abbasi A., Yahya W., Nasef M., Moniruzzaman M., Shaan Manzoor Chumman A., Afolabi H.K.* Boron removal by glucamine-functionalized inverse vulcanized sulfur polymer // Reactive and Functional Polymers. 2022. V. 177. P. 105311. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105311>
19. *Липунов И.Н., Первова И.Г., Нукифоров А.Ф.* Сорбция борной кислоты анионитами поликонденсационного типа // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. № 8. С. 42–48.
20. *Ершова Л.С., Белова Т.П.* Исследования сорбции бора промышленными анионитами из модельных растворов, имитирующих геотермальные теплоносители в динамическом режиме // Башкирский химический журнал. 2019. Т. 26. № 4. С. 74–77. <https://doi.org/10.17122/bcj-2019-4-74-77>
21. *Виницкий В.А., Чугунов А.С., Нечаев А.Ф.* Сорбция борной кислоты гидроксильной формой высокоосновного анионита АВ-17-8 и направление модернизации системы спецводоочистки АЭС // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 6. С. 84–87.
22. *Буцких Е.А., Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Поликарпов А.П., Шункевич А.А.* Сорбция борной кислоты анионообменными волокнами ФИБАН // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 2. С. 133–138. <https://doi.org/10.31857/S0044185623700146>
23. National Center for Biotechnology Information. PubChem. Compound Summary. Boric acid. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Boric-acid>. (Дата обращения: 2 мая 2023 г.)
24. Анализ бора и его неорганических соединений / Васильева М.Г., Лалыкина В.М., Махарашвили Н.А. и др.; Под ред. д-ра хим. наук Е.Е. Барони. М.: Атомиздат, 1965. С. 9–11.

25. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию (с Изменением № 1).
26. *Богатырев В. Л.* Иониты в смешанном слое /Богатырев В.Л. Ленинград: Химия, Ленинградское отд., 1968. 210 с.
27. *Lopalco A., Lopodota A.A., Laquintana V., Denora N., Stella V.J.* Boric acid, a Lewis acid with unique and unusual properties: Formulation implications // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2020. V. 109. № 8. P. 2375–2386.
<https://doi.org/10.1016/j.xphs.2020.04.015>
28. *Ворончихина Л.И., Журавлев О.Е., Суворова А.М.* Аминоборатные комплексы как ингибиторы коррозии черных металлов // *Вестник ТвГУ. Серия “Химия”*. 2019. № 4 (38). С. 132–138.
<https://doi.org/10.26456/vtchem2019.4.15>
29. *Бондарева В.В., Трошкина И.Д., Брыксин Д.А., Волощенко А.С., Чирков А.С.* Извлечение палладия(II) из солянокислых растворов волокнистым сорбентом ФИБАН АК-22 // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2007. Т. 7. № 3. С. 469–472.
30. *Васильева Е.В., Воронюк И.В., Елисеева Т.В.* Особенности сорбционного извлечения метанала волокнистым ионообменником ФИБАН А-5W // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. Т. 19. № 2. С. 209–216.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/740>
31. *Нве Ш.У., Шиляев А.В., Трошкина И.Д.* Сорбционное извлечение ванадия из минерализованных растворов волокнистым ионитом // *Успехи в химии и химической технологии*. 2012. Т. 26. № 6(135). С. 126–129.
32. *Сазонова В.Ф., Перлова О.В., Перлова Н.А., Поликарпов А.П.* Сорбция соединений урана(VI) на поверхности волокнистого анионита из водных растворов // *Коллоидный журнал*. 2017. Т. 79. № 2. С. 219–226.
<https://doi.org/10.7868/S0023291217020136>
33. *Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S.* The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics // *J. Amer. Chem. Soc.* 1947. V. 69. № 11. P. 2836–2848.
<https://doi.org/10.1021/ja01203a066>
34. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
35. *Kochkodan V., Darwish N.B., Hilal N.* The chemistry of boron in water // *Boron separation processes*. 2015. V. 2. P. 35–63.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63454-2.00002-2>

УДК 538.9;539.6;544.03;544.2;544.6

О ВЛИЯНИИ ЭФФЕКТА РЕЛАКСАЦИИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТИ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЙ ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ

© 2023 г. А. И. Григорьев^{1, *}, Н. Ю. Колбнева², С. О. Ширяева²

¹Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН,
просп. Вернадского, д. 101, к. 1, Москва, 119526 Россия

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150000 Россия

*e-mail: grigorai@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2023 г.

После доработки 22.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

В теоретических асимптотических линейных по малой безразмерной амплитуде осцилляций расчетах исследовано влияние вязкоупругих свойств заряженной капли электропроводной вязкоупругой жидкости на интенсивность ее электромагнитного излучения. Показано, что учет эффекта релаксации вязкости приводит: к снижению величины декремента затухания, определяемого потерями энергии на излучение электромагнитных волн, и интенсивности электромагнитного излучения на высоких частотах; к существенному снижению декремента вязкого затухания мелких облачных капель; к существенной зависимости декремента вязкого затухания от характерного времени релаксации. Обнаружено, что эффект релаксации вязкости жидкости не оказывает заметного влияния на затухающие капиллярные осцилляции и электромагнитное излучение дождевых капель. На критические условия реализации электростатической неустойчивости капли по отношению к собственному заряду вязкоупругость, как и вязкость жидкости влияния не оказывает.

Ключевые слова: вязкоупругая жидкость, капля, заряд, электромагнитное излучение

DOI: 10.31857/S0023291223600438, EDN: YX1WRJ

ВВЕДЕНИЕ

Исследование электромагнитного излучения, возникающего при капиллярных осцилляциях капли, заряженной собственным или индуцированным внешним электрическим полем зарядами, представляет значительный интерес в связи с широким спектром разнообразных приложений в геофизике, технической физике, гидрометеорологии [1–3]. Впервые феномен излучения электромагнитных волн осциллирующей облачной капли, связанный с проблемами радиолокационного зондирования грозных облаков, обсуждался в [4, 5] с использованием гидродинамической модели осциллирующей заряженной капли идеальной проводящей жидкости. Важность обсуждаемой проблемы обуславливает появление новых работ [6]. Однако вопросы, связанные с наличием у реальной жидкости вязких и вязкоупругих свойств, изучены недостаточно полно. В связи со сказанным целесообразно провести исследование влияния эффекта релаксации вязкости на электромагнитное излучение осциллирующей заряженной капли воды. Проблема не умогнатель-

ная, а реальная, поскольку температура капель воды в облаках достигает минус двадцати градусов, и капли воды становятся переохлажденными, т.е. находятся на грани замерзания и приобретают вязкоупругие свойства.

Хорошо известно, что жидкая капля обладает упругими свойствами [7, 8], если характерное гидродинамическое время осцилляций ее поверхности много больше характерных молекулярных времен 10^{-12} – 10^{-11} (при комнатных температурах [8]). Рассматривая эффект релаксации вязкости, отметим, что его физическая природа заключается в превращении накопленной энергии внешних силовых воздействий на каплю (энергии упругих деформаций) в кинетическую энергию поля скоростей течения жидкости с последующей диссипацией в тепловую энергию за счет вязкости [9].

Собственно говоря, эффект релаксации вязкости проявляется в том, что в результате кратковременных внешних силовых воздействий жидкая среда капли упруго деформируется, а возникающие после прекращения этих воздействий

сдвиговые напряжения затухают с временем релаксации $\tau \sim 10^{-5}$ с [10], превышающим характерное время внешних воздействий на каплю.

Описание вязкоупругих свойств жидкости достигается введением коэффициента комплексной кинематической вязкости ν , зависящей от частоты ω_n , согласно известной формуле Максвелла [7, 8, 11]:

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 + i\omega_n\tau}; \quad (1)$$

где i – мнимая единица, ν_0 – коэффициент кинематической вязкости для нулевой частоты внешнего воздействия, τ – характерное время релаксации вязкости (время, за которое возникающие в жидкости упругие деформации возвращаются к нулевому уровню). Согласно [12], для проводимого качественного анализа примем $\tau \sim 10^{-5}$ с. Здесь предполагается, что временная зависимость амплитуд капиллярных осцилляций капли изменяется по гармоническому закону: $\sim \exp(i\omega_n t)$.

Если в уравнении (1) частота капиллярных осцилляций n -ой моды (частота внешнего воздействия) удовлетворяет условию $\omega_n\tau \ll 1$, то вязкая жидкость не обладает упругими свойствами. Если же выполняется условие $\omega_n\tau \gg 1$, то получаем весьма вязкую жидкость, обладающую свойствами твердого тела.

В анализируемом случае при возбуждении основной колебательной моды $n = 2$ частота осцилляций облачных капель размером от $R = 3$ мкм до $R = 30$ мкм изменяется в диапазоне от $\omega_2 = 4.64 \times 10^6$ рад/с до $\omega_2 = 147 \times 10^3$ рад/с. Можно показать, что при характерном времени релаксации $\tau = 1 \times 10^{-5}$ с величина произведения $\omega_n\tau$ принимает значения от $\omega_n\tau \approx 1.47$ при $R = 30$ мкм до $\omega_n\tau \approx 46.4$ при $R = 3$ мкм. Собственно говоря, для облачных капель величина $\omega_n\tau > 1$, что позволяет считать жидкость вязкоупругой.

Кроме того, оценка периода T осцилляций облачных капель (периода внешнего воздействия) дает $T = 1.36 \times 10^{-6}$ с при $R = 3$ мкм и $T = 4.27 \times 10^{-5}$ с при $R = 30$ мкм. Таким образом, можно утверждать, что периоды осцилляций облачных капель велики по сравнению с молекулярными временами (10^{-12} – 10^{-11} с при комнатных температурах), поэтому вязкую жидкость можно считать ньютоновской, для которой применимо уравнение Навье–Стокса.

Следует отметить, что выражение (1) учитывает молекулярную структуру реальной жидкости, обладающей определенными скоростями передачи межмолекулярного взаимодействия.

ФИЗИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Пусть имеется изолированная заряженная сферическая капля радиуса R вязкой несжимаемой проводящей жидкости, обладающая зарядом Q . Обозначим массовую плотность жидкости ρ , коэффициент поверхностного натяжения – σ , коэффициент кинематической вязкости – ν . Для простоты последующих вычислений в качестве внешней среды примем вакуум (с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{ex}} = 1$).

Все рассмотрение проведем в сферической системе координат (r, θ, φ) , начало которой расположим в центре масс равновесной капли. Имея в виду качественное исследование, ограничимся осесимметричной постановкой задачи, т.е. в функциях будем пренебрегать зависимостью от азимутальной координаты φ .

Уравнение поверхности капли, возмущенной капиллярным волновым движением, в произвольный момент времени t запишем в виде:

$$r(\theta, t) = R + \xi(\theta, t), \quad (2)$$

где $\xi(\theta, t)$ описывает возмущение равновесной сферической формы, обусловленное капиллярными осцилляциями в результате внешних силовых воздействий (коагуляция, дробление, трение о воздух, столкновение с крупными твердыми частицами, а также разными по размеру каплями), амплитуда может увеличиваться до величины $\sim R$ [13].

Для проводящей жидкости предполагается, что характерное гидродинамическое время, определяемое периодом основной моды капиллярных осцилляций капли, существенно превосходит характерное время перераспределения заряда:

$$\left(\frac{R^3 \rho}{\sigma}\right)^{1/2} \gg \frac{\epsilon_{\text{in}}}{4\pi\gamma}, \quad \text{где } \gamma \text{ – удельная проводимость,}$$

ϵ_{in} – диэлектрическая проницаемость жидкости. Отметим, что ускоренное движение поверхностного заряда Q капли при капиллярных осцилляциях вызывает излучение электромагнитных волн [4–6].

В качестве малого параметра задачи примем $\epsilon \equiv \max|\xi|/R \ll 1$, имеющего смысл безразмерной амплитуды осцилляций капли. Положим, что поле скоростей движения жидкости $\vec{V}(r, \theta, t)$ и искажение равновесной сферической формы $\xi(\theta, t)$ являются величинами одного порядка малости $|\vec{V}(r, \theta, t)| \sim |\xi(\theta, t)| \sim \epsilon$.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Математическая формулировка задачи о капиллярных осцилляциях заряженной электропроводной капли вязкой жидкости и об оценке интенсивности возникающего при этом электромагнитного

излучения состоит из уравнения Навье–Стокса (уравнения движения вязкой жидкости):

$$\frac{\partial \vec{V}(r, \theta, t)}{\partial t} + (\vec{V}(r, \theta, t) \nabla) \vec{V}(r, \theta, t) = -\frac{1}{\rho} \nabla P(r, \theta, t) + \nu \Delta \vec{V}(r, \theta, t); \quad (3)$$

$P(\vec{r}, t)$ – давление внутри капли; уравнения непрерывности:

$$\operatorname{div} \vec{V}(r, \theta, t) = 0; \quad (4)$$

волнового уравнения и уравнения непрерывности электрического поля, описываемого напряженностью \vec{E} :

$$\Delta \vec{E}(r, \theta, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(r, \theta, t)}{\partial t^2} = 0; \quad \operatorname{div} \vec{E}(r, \theta, t) = 0; \quad (5)$$

с условием ограниченности напряженности электрического поля $\vec{E}(r, \theta, t)$ на бесконечном удалении от поверхности капли:

$$r \rightarrow \infty: \quad \vec{E}(r, \theta, t) \rightarrow 0, \quad (6)$$

и поля скоростей $\vec{V}(r, \theta, t)$ в начале координат:

$$r \rightarrow 0: \quad \vec{V}(r, \theta, t) \rightarrow 0. \quad (7)$$

Условие (6) соответствует расходящейся электромагнитной волне, убывающей при $r \rightarrow \infty$.

Потребуем, чтобы на свободной поверхности капли $F(r, \theta, t) \equiv r - R - \xi(\theta, t) = 0$ выполнялись граничные условия:

кинематическое:

$$\frac{\partial F(r, \theta, t)}{\partial t} + \vec{V}(r, \theta, t) \nabla F(r, \theta, t) = 0; \quad (8)$$

динамическое для касательной компоненты тензора напряжений:

$$\vec{\tau}(r, \theta, t) (\vec{n}(r, \theta, t) \nabla) \vec{V}(r, \theta, t) + \vec{n}(r, \theta, t) (\vec{\tau}(r, \theta, t) \nabla) \vec{V}(r, \theta, t) = 0; \quad (9)$$

$\vec{n}, \vec{\tau}$ – единичные векторы нормали и касательной к свободной поверхности капли (2);

динамическое для нормальной компоненты тензора напряжений:

$$P(r, \theta, t) - 2\rho\nu\vec{n}(r, \theta, t) (\vec{n}(r, \theta, t) \nabla) \vec{V}(r, \theta, t) + P_q(r, \theta, t) = P_\sigma(r, \theta, t); \quad (10)$$

$P_q = \vec{E}^2/8\pi$ – давление электрических сил; $P_\sigma = \sigma \operatorname{div} \vec{n}$ – давление капиллярных сил;

а также условие эквипотенциальности:

$$(\vec{\tau}(r, \theta, t) \vec{E}(r, \theta, t)) = 0. \quad (11)$$

Кроме того, введем дополнительные интегральные условия, исходя из очевидных требова-

ний сохранения объема капли при ее осцилляциях и отсутствия движения центра масс:

$$\int_V r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{4}{3} \pi R^3; \quad \int_V \vec{r} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = 0; \quad (12)$$

$$V = [0 \leq r \leq R + \xi(\theta, t), 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi];$$

А также постоянства полного поверхностного заряда:

$$\frac{1}{4\pi} \oint_S (\vec{n}(r, \theta, t) \vec{E}(r, \theta, t)) dS = Q; \quad (13)$$

$$S = [r = R + \xi(\theta, t), 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi].$$

Здесь условия (12) накладывают ограничения снизу на спектр колебательных мод осциллирующей капли, принимающих участие в формировании деформации $\xi(\theta, t)$ равновесной сферической капли. Это означает, что в расчетах первого порядка малости по ε исключается возбуждение центральной симметричной (нулевой) моды $n = 0$, отвечающей за радиальные пульсации капли, и трансляционной (первой) моды $n = 1$, соответствующей поступательному движению капли [14].

НАЧАЛО АСИМПТОТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Решение выписанной задачи (3), (4), (5) с граничными и дополнительными условиями (6)–(13) будем искать методом прямого разложения в рамках теории возмущений [15] в линейном приближении по малому параметру $\varepsilon \equiv |\xi|/R \ll 1$, для чего все искомые функции запишем в виде асимптотических разложений по ε :

$$\begin{aligned} \xi(\theta, t) &= \xi^{(1)}(\theta, t) + O(\varepsilon^2); \\ \vec{V}(r, \theta, t) &= \vec{V}^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2); \\ \vec{E}(r, \theta, t) &= \vec{E}^{(0)}(r, \theta, t) + \vec{E}^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2); \\ P(r, \theta, t) &= P^{(0)}(r, \theta, t) + P^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2); \\ P_q(r, \theta, t) &= P_q^{(0)}(r, \theta, t) + P_q^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2); \\ P_\sigma(r, \theta, t) &= P_\sigma^{(0)}(r, \theta, t) + P_\sigma^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2); \end{aligned} \quad (14)$$

где верхний индекс в скобках указывает на порядок малости соответствующей величины по ε .

Обратим внимание, что в граничных условиях (9), (10), (11), (13) требуется выписать в явном виде орты $\vec{n}(r, \theta, t), \vec{\tau}(r, \theta, t)$.

Для вычисления нормального орта $\vec{n}(r, \theta, t)$ к свободной поверхности капли $F(r, \theta, t) = 0$ воспользуемся общим соотношением: $\vec{n}(r, \theta, t) = \nabla F / |\nabla F|$.

Ограничиваясь слагаемыми первого порядка малости по ε , найдем:

$$\vec{n}(r, \theta, t) = \vec{e}_r - \frac{1}{r} \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta. \quad (15)$$

Принимая во внимание, что касательный орт $\vec{\tau}(r, \theta, t)$ в общем случае распадается на орты касательных к параллелям $\vec{\tau}_\varphi(r, \theta, t)$ и меридианам $\vec{\tau}_\theta(r, \theta, t)$, и учитывая, что они должны иметь единичную длину, получим: $\vec{\tau}_\varphi = \vec{\tau}_\varphi^* / |\vec{\tau}_\varphi^*|$, $\vec{\tau}_\theta = \vec{\tau}_\theta^* / |\vec{\tau}_\theta^*|$.

Выбирая в качестве произвольного постоянного вектора орт оси симметрии \vec{e}_z из векторного произведения $\vec{\tau}_\varphi^* = \vec{e}_z \times \vec{n}$, несложно показать, что в линейном по ε приближении единичный вектор касательной к параллелям $\vec{\tau}_\varphi$ совпадает с азимутальным ортом \vec{e}_φ сферической системы координат:

$$\vec{\tau}_\varphi = \vec{e}_\varphi. \tag{16}$$

Чтобы записать единичный вектор касательной к меридианам $\vec{\tau}_\theta$, применим формулу $\vec{\tau}_\theta^* = \vec{\tau}_\varphi^* \times \vec{n}$, из которой в первом порядке малости по ε найдем:

$$\vec{\tau}_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial \theta} \vec{e}_r + \vec{e}_\theta. \tag{17}$$

В (15)–(17) \vec{e}_r , \vec{e}_θ , \vec{e}_φ – орты сферической системы координат.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА ПО МАЛОМУ ПАРАМЕТРУ

Подстановка разложений (14) в полную математическую формулировку задачи (3)–(13) позволяет выделить задачу нулевого порядка малости по ε , описывающую равновесное состояние системы:

$$\text{rot } \vec{E}^{(0)} = 0; \quad \text{div } \vec{E}^{(0)} = 0;$$

$$r \rightarrow \infty: \quad \vec{E}^{(0)} \rightarrow 0;$$

$$r \rightarrow R: \quad P_1^{(0)}(r, \theta) + P_q^{(0)}(r, \theta) = P_\sigma^{(0)}(r, \theta);$$

$$P^{(0)} = P_0; \quad P_q^{(0)} = \frac{(\vec{E}^{(0)})^2}{8\pi}; \quad P_\sigma^{(0)} \sigma \text{div } \vec{n}_0; \quad \vec{n}_0 = \vec{e}_r;$$

$$r \rightarrow R: \quad (\vec{\tau}_0 \vec{E}^{(0)}) = 0;$$

$$\int_V r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{4}{3} \pi R^3; \quad \int_V \vec{r} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = 0;$$

$$V = [0 \leq r \leq R, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi];$$

$$\frac{1}{4\pi} \oint_S (\vec{n}_0 \vec{E}^{(0)}) dS = Q;$$

$$S = [r = R, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi];$$

решение которой легко находится:

$$\vec{E}^{(0)} = \frac{Q}{r^2} \vec{e}_r; \quad P_0 = \frac{2\sigma}{R} - \frac{Q^2}{8\pi R^4}. \tag{18}$$

В выше записанных уравнениях P_0 – постоянное давление в капле, \vec{n}_0 и $\vec{\tau}_0$ – орты нормали и касательной к равновесной поверхности сферы, име-

ющие вид: $\vec{n}_0 = \vec{e}_r$, $\vec{\tau}_{0\theta} = \vec{e}_\theta$, $\vec{\tau}_{0\varphi} = \vec{e}_\varphi$, где $\vec{\tau}_{0\varphi}$, $\vec{\tau}_{0\theta}$ – единичные векторы касательных к меридианам и параллелям невозмущенной сферы.

В итоге несложно убедиться, что равновесная форма поверхности капли совпадает со сферической.

РЕШЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ЧАСТИ ЗАДАЧИ ПЕРВОГО ПОРЯКА МАЛОСТИ ПО ε

Подставляя асимптотические разложения (14) в исходную систему уравнений (3), (4), (8)–(10), (12) и собирая слагаемые, содержащие малый параметр ε в первой степени, сформулируем гидродинамическую задачу первого порядка:

$$\frac{\partial \vec{V}(r, \theta, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla P^{(1)}(r, \theta, t) + \nu \Delta \vec{V}(r, \theta, t); \tag{19}$$

$$\text{div } \vec{V}(r, \theta, t) = 0; \tag{20}$$

$$r = R: \quad -\frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial t} + (\vec{V}(r, \theta, t) \vec{e}_r) = 0; \tag{21}$$

$$\vec{\tau}_0 (\vec{n}_0 \nabla) \vec{V}(r, \theta, t) + \vec{n}_0 (\vec{\tau}_0 \nabla) \vec{V}(r, \theta, t) = 0; \tag{22}$$

$$P^{(1)}(r, \theta, t) - 2\rho\nu\vec{n}_0 (\vec{n}_0 \nabla) \vec{V}(r, \theta, t) + P_q^{(1)}(r, \theta, t) = P_\sigma^{(1)}(r, \theta, t); \tag{23}$$

$$3R^2 \int_0^\pi \xi(\theta, t) \sin \theta d\theta = 0; \tag{24}$$

$$4R^3 \int_0^\pi \xi(\theta, t) \cos \theta \sin \theta d\theta = 0.$$

Заметим, что в линейризованные граничные условия (21)–(23) входит величина $\vec{V}(r, \theta, t)$ первого порядка малости, поэтому в качестве единичных векторов \vec{n} и $\vec{\tau}$ выбраны орты нормали \vec{n}_0 касательной $\vec{\tau}_0$ к невозмущенной поверхности сферы.

Для отыскания поля скоростей движения вязкой жидкости $\vec{V}(r, \theta, t)$ воспользуемся методом операторной скаляризации, подробно разобранным в [16]. Представим $\vec{V}(r, \theta, t)$ в виде суммы трех ортогональных полей:

$$\vec{V}(r, \theta, t) = \sum_{j=1}^3 \vec{N}_j \psi_j(r, \theta, t); \quad (j = 1, 2, 3); \tag{25}$$

где ψ_j – неизвестные скалярные функции, \vec{N}_j – векторные дифференциальные операторы, имеющие вид:

$$\begin{aligned} \vec{N}_1 &\equiv \nabla; & \vec{N}_2 &\equiv \vec{N}_1 \times \vec{r} \equiv \nabla \times \vec{r}; \\ \vec{N}_3 &\equiv \vec{N}_1 \times \vec{N}_2 \equiv \nabla \times (\nabla \times \vec{r}). \end{aligned} \tag{26}$$

Иначе говоря, поле скоростей $\vec{V}(r, \theta, t)$ записывается в виде суперпозиции потенциальной и вихревой компонент течения жидкости: оператор \vec{N}_1 выделяет потенциальную составляющую, а операторы \vec{N}_2, \vec{N}_3 – вихревые: тороидальную и полоидальную. Вихревая часть движения связана с вязкостью реальной жидкости.

Введем операторы \vec{N}_j^+ , эрмитово сопряженные операторам \vec{N}_j (26), выражаемые соотношениями:

$$\vec{N}_1^+ \equiv -\nabla; \quad \vec{N}_2^+ \equiv \vec{r} \times \nabla; \quad \vec{N}_3^+ \equiv (\vec{r} \times \nabla) \times \nabla; \quad (27)$$

\vec{r} – радиус–вектор; верхний индекс “+” указывает на эрмитово сопряжение. При этом выписанные операторы \vec{N}_j, \vec{N}_j^+ подчиняются условиям ортогональности:

$$(\vec{N}_j^+ \vec{N}_m) = 0; \quad (j \neq m); \quad (28)$$

и условиям коммутативности с оператором Лапласа (Δ):

$$\Delta \vec{N}_j = \vec{N}_j \Delta. \quad (29)$$

Подстановка разложения (25) в уравнения Навье–Стокса (19) и непрерывности (20) при использовании свойств операторов (28), (29) позволяет получить уравнения для независимых скалярных функций $\psi_j(r, \theta, t)$:

$$\Delta \psi_j(r, \theta, t) - \frac{1}{v} (1 - \delta_{ij}) \frac{\partial \psi_j(r, \theta, t)}{\partial t} = 0; \quad (30)$$

$$(j = 1, 2, 3);$$

и выражение для поправки к давлению в капле, связанной с возмущением $\xi(\theta, t)$:

$$P(r, \theta, t) = -\rho \frac{\partial \psi_1(r, \theta, t)}{\partial t}; \quad (31)$$

где δ_{ij} – дельта-символ Кронекера.

Перепишем теперь граничные условия (21)–(23) в терминах проекций вектора поля скоростей V_r, V_θ, V_φ на орты сферической системы координат. В итоге, кинематическое (21) и динамическое условия для нормальной составляющей тензора напряжений (23) граничные условия представим в виде:

$$r = R: \quad -\frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial t} + V_r(r, \theta, t) = 0; \quad (32)$$

$$P^{(1)}(r, \theta, t) - 2\rho v \frac{\partial V_r(r, \theta, t)}{\partial r} + P_q^{(1)}(r, \theta, t) = P_\sigma^{(1)}(r, \theta, t); \quad (33)$$

а динамическое условие (22) для касательной компоненты тензора напряжений распадется на два соотношения:

первое для $\vec{\tau}_{0\theta} = \vec{e}_\theta$:

$$r = R: \quad \frac{\partial V_\theta(r, \theta, t)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_r(r, \theta, t)}{\partial \theta} - \frac{1}{r} V_\theta(r, \theta, t) = 0; \quad (34)$$

второе для $\vec{\tau}_{0\varphi} = \vec{e}_\varphi$:

$$r = R: \quad \frac{\partial V_\varphi(r, \theta, t)}{\partial r} - \frac{1}{r} V_\varphi(r, \theta, t) = 0. \quad (35)$$

Выражая составляющие V_r, V_θ, V_φ вектора скорости $\vec{V}(r, \theta, t)$ в сферической системе координат через скалярные функции ψ_j :

$$V_r(r, \theta, t) = \frac{\partial \psi_1(r, \theta, t)}{\partial r} - \frac{1}{r} \hat{L} \psi_3(r, \theta, t);$$

$$\hat{L} \equiv \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right);$$

$$V_\theta(r, \theta, t) = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_1(r, \theta, t)}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi_3(r, \theta, t)}{\partial \theta} \right);$$

$$V_\varphi(r, \theta, t) = -\frac{\partial \psi_2(r, \theta, t)}{\partial \theta};$$

приведем граничные условия (32), (33), (34), (35) к виду:

$$r = R: \quad -\frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial t} + \frac{\partial \psi_1(r, \theta, t)}{\partial r} - \frac{1}{R} \hat{L} \psi_3(r, \theta, t) = 0; \quad (36)$$

$$P^{(1)}(r, \theta, t) - 2\rho v \left(\frac{\partial^2 \psi_1(r, \theta, t)}{\partial r^2} - \hat{L} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\psi_3(r, \theta, t)}{r} \right) \right) + P_q^{(1)}(r, \theta, t) = P_\sigma^{(1)}(r, \theta, t); \quad (37)$$

$$\text{для } \vec{\tau}_{0\theta} = \vec{e}_\theta: \quad 2 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\psi_1(r, \theta, t)}{r} \right) -$$

$$- \frac{1}{R^2} (2 + \hat{L}) \psi_3(r, \theta, t) + \frac{\partial^2 \psi_3(r, \theta, t)}{\partial r^2} = 0; \quad (38)$$

$$\text{для } \vec{\tau}_{0\varphi} = \vec{e}_\varphi: \quad r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\psi_2(r, \theta, t)}{r} \right) = 0. \quad (39)$$

В (37) выражения для добавок к давлениям $P_q^{(1)}, P_\sigma^{(1)}$ в линейном приближении по безразмерной амплитуде осцилляций ϵ ищутся в виде:

$$P_q^{(1)} = \frac{\epsilon_{ex}}{8\pi} \left(\frac{\partial}{\partial r} (\vec{E}^{(0)})^2 \xi(\theta, t) + 2\vec{E}^{(0)} \vec{E}^{(1)} \right)^2; \quad (40)$$

$$P_\sigma^{(1)} = \frac{\sigma}{R} \left[-(2 + \hat{L}) \frac{\xi(\theta, t)}{R} \right]; \quad (41)$$

где \hat{L} – угловая часть оператора Лапласа в сферических координатах.

Отметим, что при выводе выражений (37), (38) было учтено свойство $\vec{N}_2^+ \vec{N}_2 = \hat{L} 16$.

Принимая во внимание решение задачи об излучении электромагнитных волн [7], временную

зависимость функций $\psi_j(r, \theta, t)$, $\xi(\theta, t)$ примем экспоненциальной:

$$\psi_j(r, \theta, t) \sim \exp(i\omega_n t), \quad \xi(\theta, t) \sim \exp(i\omega_n t), \quad (42)$$

где ω_n – частота n -моды капиллярных осцилляций капли, в общем случае комплексная; реальная ее часть определяет собственную частоту осцилляций, а мнимая часть – декремент затухания или инкремент капиллярной электростатической неустойчивости.

Тогда решения (30), подчиняющиеся условию ограниченности (7), будем искать в виде рядов по осесимметричным полиномам Лежандра [17, 18]:

$$\psi_1(r, \theta, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \exp(i\omega_n t) r^n P_n(\mu); \quad (43)$$

$$\psi_j(r, \theta, t) = \sum_{n=0}^{\infty} B_{nj} \exp(i\omega_n t) I_n\left(r\sqrt{\frac{i\omega_n}{\nu}}\right) P_n(\mu); \quad (44)$$

$(j = 2; 3).$

В выражении (44) нижний индекс j в коэффициенте B_{nj} указывает на вихревую тороидальную ($j = 2$) или полоидальную ($j = 3$) составляющую потенциала поля скоростей течения жидкости в капле.

Ясно, что функция $\xi(\theta, t)$ связана с $\psi_j(r, \theta, t)$ кинематическим граничным условием (36), поэтому возмущение $\xi(\theta, t)$ естественно представить в виде:

$$\xi(\theta, t) = \sum_{n=2}^{\infty} M_n \exp(i\omega_n t) P_n(\mu); \quad (45)$$

где в силу дополнительных условий (24) суммирование по n начинается с $n = 2$.

В (42), (44) i – мнимая единица; $P_n(\mu)$ – полином Лежандра n -ого порядка [19]; $\mu \equiv \cos \theta$; $I_n(x)$ – модифицированная функция Бесселя первого рода [20]; n – целое положительное число. Коэффициенты разложений A_n , B_{nj} , M_n являются малыми величинами первого порядка по ϵ .

Для того чтобы связать амплитудные коэффициенты A_n , B_{n3} с амплитудами капиллярных осцилляций M_n , используем граничные условия (36), (38). Подставляя в них разложения (43)–(45), получим соотношения:

$$A_n = M_n \frac{i\omega_n \left(f\left(R\sqrt{\frac{i\omega_n}{\nu}}\right) - 1 - \frac{2}{x^2}(n-1)(n+1) \right)}{nR^{n-1} \left(f\left(R\sqrt{\frac{i\omega_n}{\nu}}\right) - 1 \right)}; \quad (46)$$

$$B_{n3} = M_n \frac{2\nu(n-1)}{RnI_n\left(R\sqrt{\frac{i\omega_n}{\nu}}\right) \left(f\left(R\sqrt{\frac{i\omega_n}{\nu}}\right) - 1 \right)}; \quad (47)$$

где для удобства введено обозначение:

$$f(x) \equiv \frac{2I_{n+1}(x)}{xI_n(x)}; \quad x \equiv R\sqrt{\frac{i\omega_n}{\nu}}.$$

Граничное условие (39) при подстановке в него разложения (43) и $j = 2$ дает выражение:

$$B_{n2} \left[\sqrt{\frac{i\omega_n}{\nu}} I_{n+1}\left(R\sqrt{\frac{i\omega_n}{\nu}}\right) + \frac{1}{R}(n-1) I_n\left(R\sqrt{\frac{i\omega_n}{\nu}}\right) \right] = 0;$$

которое справедливо при $B_{n2} = 0$, что соответствует отсутствию тороидальной компоненты поля скоростей, связанного со скалярной функцией $\psi_2(r, \theta, t)$ при капиллярных осцилляциях капли, либо при равенстве нулю выражения в квадратных скобках, имеющее тривиальное решение. Из этого следует, что в линейном приближении по ϵ тороидальная составляющая течения жидкости в капле не оказывает влияния на формирование возмущения $\xi(\theta, t)$ равновесной сферы. В связи с этим в дальнейшем анализе $\psi_2(r, \theta, t)$ опустим.

При использовании (43), (46) решение (30) для поправки первого порядка малости к давлению внутри капли $P^{(1)}$ (см. (31)) представляется в виде:

$$P^{(1)} = \rho R \sum_{n=2}^{\infty} M_n \frac{\omega_n^2 \left(f\left(R\sqrt{\frac{i\omega_n}{\nu}}\right) - \frac{2}{x^2}(n-1)(n+1) \right)}{nf\left(R\sqrt{\frac{i\omega_n}{\nu}}\right)} \times \exp(i\omega_n t) P_n(\mu). \quad (48)$$

Пользуясь (41), (45), несложно найти линейную по ϵ компоненту давления капиллярных сил под искаженной капиллярным волновым движением сферической поверхностью:

$$P_{\sigma}^{(1)} = \frac{\sigma}{R^2} \sum_{n=2}^{\infty} (n-1)(n+2) M_n \exp(i\omega_n t) P_n(\mu). \quad (49)$$

Очевидно, что для отыскания поправки $P_q^{(1)}$ к давлению электрического поля (40) собственного заряда на свободную поверхность капли возникает необходимость в нахождении добавки к напряженности $\vec{E}^{(1)}$, вызванной возмущением $\xi(\theta, t)$. Тогда с учетом ортов касательной (16), (17) и внешней нормали (15) из системы уравнений (5), (6), (11), (13) выпишем отдельную электрическую задачу первого порядка по ϵ :

$$\Delta \bar{E}^{(1)}(r, \theta, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \bar{E}^{(1)}(r, \theta, t)}{\partial t^2} = 0; \quad (50)$$

$$\operatorname{div} \bar{E}^{(1)}(r, \theta, t) = 0;$$

$$r \rightarrow \infty: \bar{E}^{(1)}(r, \theta, t) \rightarrow 0; \quad (51)$$

$$r = R: \bar{\tau} = \bar{\tau}_\theta: \frac{Q}{R^3} \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial \theta} + E_\theta^{(1)} = 0; \quad (52)$$

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}_\varphi: E_\varphi^{(1)} = 0; \quad (53)$$

$$\int_0^\pi E_r^{(1)} \sin \theta d\theta = 0; \quad (54)$$

где c – скорость распространения электромагнитных волн в вакууме, $E_r^{(1)}$, $E_\theta^{(1)}$, $E_\varphi^{(1)}$ – проекции вектора $\bar{E}^{(1)}$ на орты сферической системы координат.

Следуя методу скаляризации [16], представим напряженность электрического поля $\bar{E}^{(1)}$ в виде разложения по векторным ортогональным операторам \bar{N}_j :

$$\bar{E}^{(1)} = \sum_{j=1}^3 \bar{N}_j \Phi_j; \quad (j = 1, 2, 3); \quad (55)$$

где Φ_j – произвольные скалярные функции, а дифференциальные операторы \bar{N}_j описываются соотношениями (27) и удовлетворяют свойствам (28), (29).

Подставляя векторное равенство (55) в уравнение непрерывности (50) и принимая во внимание условие ортогональности (28), для скалярной функции Φ_1 получим уравнение Лапласа:

$$\Delta \Phi_1 = 0. \quad (56)$$

Для скаляризации векторного волнового уравнения (50) подставим в него разложение (55) и используем условие коммутативности с оператором Лапласа (29). В результате имеем систему трех независимых уравнений:

$$\sum_{j=1}^3 \bar{N}_j \left\{ \Delta \Phi_j - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi_j}{\partial t^2} \right\} = 0; \quad (j = 1, 2, 3).$$

Умножим эти выражения слева последовательно на эрмитово сопряженные операторы \bar{N}_j^+ ($j = 1, 2, 3$) и при помощи свойства ортогональности (28) получим уравнения Гельмгольца:

$$\Delta \Phi_j + k^2 \Phi_j = 0; \quad k = \frac{\operatorname{Re} \omega_n}{c};$$

при выводе которых учтена гармоническая зависимость величин Φ_j от времени: $\Phi_j \sim \exp(i\omega_n t)$ k – волновое число; c – скорость распространения электромагнитной волны в вакууме.

Зная (56), из последнего уравнения для значения индекса $j = 1$ придем к обнулению функции Φ_1 . Тогда добавка к напряженности поля $\bar{E}^{(1)}$, вызванная капиллярными осцилляциями капли, содержит лишь вихревую часть:

$$\bar{E}^{(1)} = \bar{N}_2 \Phi_2 + \bar{N}_3 \Phi_3.$$

Пользуясь явным видом операторов \bar{N}_2 , \bar{N}_3 , перепишем составляющие вектора $\bar{E}^{(1)}$ в сферической системе координат, выраженные через скалярные функции Φ_2 , Φ_3 :

$$\bar{N}_2 \Phi_2 \equiv -\frac{\partial \Phi_2}{\partial \theta} \bar{e}_\varphi; \quad (57)$$

$$\bar{N}_3 \Phi_3 \equiv -\frac{1}{r} \hat{L} \Phi_3 \bar{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial \Phi_3}{\partial \theta} \bar{e}_\theta. \quad (58)$$

Решения уравнений Гельмгольца при $j = 2, 3$, удовлетворяющие условию ограниченности (51), ищутся в виде [17, 18]:

$$\Phi_j = \sum_{n=0}^{\infty} D_{nj} \exp(i\omega_n t) h_n^{(2)}(kr) P_n(\mu); \quad (j = 2, 3); \quad (59)$$

где $h_n^{(2)}(z)$ – сферическая функция Бесселя третьего рода [20], D_{nj} – неизвестные коэффициенты, имеющие первый порядок малости по ε .

Если же в граничные условия (53), (54) подставить представление компонент электрического поля (57), (58) с учетом выписанных решений (59), то интегральное условие сохранения полного заряда капли (54) обращается в тождество, а условие эквипотенциальности (53) для орта касательной $\bar{\tau}_\varphi$ сводится к виду $\frac{\partial \Phi_2}{\partial \theta} = 0$. Удовлетворить этому равенству можно, если амплитудные коэффициенты D_{n2} положить равными нулю, что соответствует отсутствию тороидальной части поля: $\Phi_2 = 0$.

В итоге приходим лишь к полоидальной составляющей напряженности электрического поля:

$$\bar{E}^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} D_{n3} \exp(i\omega_n t) \left[\frac{1}{r} n(n+1) h_n^{(2)}(kr) P_n(\mu) \bar{e}_r + \left(\frac{1}{r} h_n^{(2)}(kr) + \frac{\partial h_n^{(2)}(kr)}{\partial r} \right) \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \theta} \bar{e}_\theta \right];$$

где связь постоянных коэффициентов D_{n3} с амплитудами M_n возмущения $\xi(\theta, t)$ находится из условия эквипотенциальности (52) для единичного вектора касательной $\vec{\tau}_\theta$:

$$D_n^{(3)} = -\frac{Q}{\epsilon_{ex} R^2} M_n \frac{1}{\partial_r (rh_n^{(2)}(kr))|_{r=R}}.$$

В результате получим явный вид поправки $\vec{E}^{(1)}$, связанной с искажением $\xi(\theta, t)$ сферической формы капли:

$$\begin{aligned} \vec{E}^{(1)}(r, \theta, t) = & -\frac{Q}{R^2 r} \sum_{n=2}^{\infty} M_n \exp(i\omega_n t) \times \\ & \times \left\{ \frac{h_n^{(2)}(kr)}{\partial_r (rh_n^{(2)}(kr))|_{r=R}} n(n+1) P_n(\mu) \vec{e}_r + \right. \\ & \left. + \frac{\partial_r (rh_n^{(2)}(kr))}{\partial_r (rh_n^{(2)}(kr))|_{r=R}} \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta \right\}. \end{aligned} \quad (60)$$

Наконец, используя полученные решения (18), (45), (60) из общего выражения (40) для давления $P_q^{(1)}$ получим:

$$\begin{aligned} P_q^{(1)} = & -\frac{Q^2}{4\pi R^5} \sum_{n=2}^{\infty} M_n \exp(i\omega_n t) \times \\ & \times \left(\frac{h_n^{(2)}(kR)}{\partial_r (rh_n^{(2)}(kr))|_{r=R}} n(n+1) + 2 \right) P_n(\mu). \end{aligned} \quad (61)$$

ВЫВОД ДИСПЕРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ ДЛЯ КАПИЛЛЯРНЫХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ВЯЗКОЙ КАПЛИ БЕЗ УЧЕТА ЭФФЕКТА РЕЛАКСАЦИИ

Подставим теперь решения для добавок к давлениям (48), (49), (61) и разложения (43), (44) с учетом (46), (47) в динамическое граничное условие для нормальной компоненты тензора напряжений (37). Воспользовавшись рекуррентными соотношениями для модифицированной сферической функции Бесселя $I_n(x)$ (см. [20], стр. 262):

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_n(x)}{\partial x} &= I_{n+1}(x) + \frac{n}{x} I_n(x); \\ I_{n+1}(x) &= -\frac{2n+1}{x} I_n(x) + I_{n-1}(x); \end{aligned}$$

и свойством ортогональности полиномов Лежандра [20], после несложных математических преобразований придем к дисперсионному уравнению:

$$\begin{aligned} & \omega_n^2 + i\omega_n \frac{v}{R^2} \frac{2(n-1)}{f\left(R\sqrt{\frac{i\omega_n}{v}}\right) - 1} \times \\ & \times \left(2n+1 - n(n+2) f\left(R\sqrt{\frac{i\omega_n}{v}}\right) \right) - \\ & - \frac{\sigma}{\rho R^3} n(n-1)(n+2) \times \\ & \times \left(1 + \frac{Q^2}{4\pi\sigma R^3 (n-1)(n+2)} \times \right. \\ & \left. \times (G_0(kR)n(n+1) + 2) \right) = 0; \\ & G_0(kR) = \frac{h_n^{(2)}(kR)}{\partial_r (rh_n^{(2)}(kr))|_{r=R}}. \end{aligned} \quad (62)$$

Отметим, что влияние вязкости жидкости на капиллярные осцилляции капли (на основной моде) оценивается величиной безразмерного коэффициента кинематической вязкости $\mu = \frac{v}{\text{Re} \omega_2 R^2} = v \sqrt{\frac{\rho}{\sigma R}}$

[21]. При $\mu \ll 1$ вязкость капли считается малой, при $\mu \gg 1$ вязкость велика, и осцилляции отсутствуют. Из приведенного выражения для безразмерной вязкости видно, что, кроме собственно коэффициента кинематической вязкости, безразмерная вязкость зависит от коэффициента поверхностного натяжения, массовой плотности жидкости и радиуса капли. Так, для одной и той же жидкости капли больших размеров будут осциллировать, а при малых размерах осцилляции будут отсутствовать. В анализируемом случае линейные размеры R капель в туманах, облаках и в дожде изменяются от единиц микрон до единиц миллиметров. Оценим для этих размеров величину параметра μ . Принимая $\sigma = 73$ дин/см, $\rho = 1$ г/см³, $v = 0.01$ см²/с, можно показать, что безразмерный параметр μ в диапазоне размеров $R \in 1$ мкм–3.5 мм принимает значения от $\mu = 2 \times 10^{-3}$ при $R = 3.5$ мм до $\mu \approx 0.117$ при $R = 1$ мкм. Видно, что во всех случаях параметр μ много меньше единицы: $\mu \ll 1$, т.е. капли будут осциллировать.

В связи с этим для упрощения нижеследующих расчетов воспользуемся асимптотическим представлением функции Бесселя $I_n(x)$ при больших значениях аргумента x :

$$\begin{aligned} x \rightarrow \infty: \quad I_n(x) &= \frac{1}{2} \exp(x) \left(\frac{1}{x} + O\left(\frac{1}{x^2}\right) \right); \\ x &= R \sqrt{\frac{i\omega_n}{v}}; \end{aligned}$$

при использовании которого дисперсионное соотношение для предельного случая капли мало-

вязкой жидкости ($\mu \ll 1$) приводится к более простому виду:

$$\omega_n^2 - 2i\omega_n \frac{v}{R^2} (n-1)(2n+1) - \frac{\sigma}{\rho R^3} n(n-1)(n+2) \times \left(1 + \frac{Q^2}{2\pi\sigma R^3 (n-1)(n+2)} \times (G_0(kR)n(n+1) + 2) \right) = 0. \quad (63)$$

В соответствии с представлением сферической функции Бесселя $h_n^{(2)}(z)$ [20, 22]:

$$h_n^{(2)}(z) = \frac{1}{z} \exp(-iz) \sum_{m=0}^n i^{m+1} \frac{(2n-m)!}{(n-m)! m! (2z)^{n-m}}; \quad z \equiv kr;$$

распишем функцию $G_0(z)$, входящую в (63), в виде степенного ряда:

$$G_0(z) \equiv \frac{h_n^{(2)}(z)}{\partial_z (zh_n^{(2)}(z))} = - \frac{\sum_{m=0}^n \frac{(2n-m)!}{(n-m)! m!} (2iz)^m}{\sum_{m=0}^n \frac{(2n-m)!}{(n-m)! m!} 2^m (iz)^{m+1} + \sum_{m=0}^n \frac{(2n-m)! (n-m)}{(n-m)! m!} (2iz)^m}.$$

Учитывая данное разложение, построим асимптотику $\omega_{2,0} = 4.64 \times 10^6$ при малых значениях аргумента $z = z_0 \equiv kR \ll 1$:

$$G_0(kR) \approx -\frac{1}{n} + i \left(\frac{2^n (n-1)!}{(2n)!} \right)^2 (kR)^{2n+1}.$$

В этом случае (63) примет окончательный вид дисперсионного уравнения для капиллярных осцилляций капли вязкой жидкости без учета релаксации вязкости:

$$\omega_n^2 - 2i\omega_n \frac{v}{R^2} (n-1)(2n+1) - \frac{\sigma}{\rho R^3} n(n-1)(n+2) \times \left(1 - \frac{W}{(n+2)} + i \frac{Wn(n+1)}{(n-1)(n+2)} \times \left(\frac{2^n (n-1)!}{(2n)!} \right)^2 (kR)^{2n+1} \right) = 0; \quad (64)$$

где $W = \frac{Q^2}{4\pi\sigma R^3}$ – параметр Релея. Критерий электрогидродинамической устойчивости n -ой моды осциллирующей проводящей капли по отноше-

нию к давлению электрического поля (к величине собственного заряда) выписывается в виде $W < (n+2)$ [23].

ЧИСЛЕННЫЕ ОЦЕНКИ

Для построения решения уравнения (64) будем исходить из того, что комплексная частота ω_n представляется в виде: $\omega_n = \text{Re}\omega_n + i\text{Im}\omega_n$, где реальная часть $\text{Re}\omega_n$ определяет собственную частоту осцилляций капли, мнимая положительная часть дает декремент затухания, а мнимая отрицательная часть – инкремент капиллярной электростатической неустойчивости. При этом положительная мнимая составляющая $\text{Im}\omega_n = \text{Im}'\omega_n + \text{Im}''\omega_n \equiv \eta_1 + \eta_2$, обусловленного потерей энергии капиллярных осцилляций заряженной невязкой капли на электромагнитное излучение $\eta_2 \equiv \text{Im}''\omega_n$ и диссипацией энергии за счет вязкости $\eta_1 \equiv \text{Im}'\omega_n$.

Принимая $\text{Im}''\omega_n \ll \text{Re}\omega_n$, решения уравнения (64) представляются в виде:

$$\omega_n = \pm \sqrt{\frac{\sigma}{\rho R^3} n(n-1)(n+2) \left(1 - \frac{W}{(n+2)} \right) - \left(\frac{v}{R^2} (n-1)(2n+1) \right)^2} + i \left(\frac{v}{R^2} (n-1)(2n+1) + W \frac{\sigma}{\rho R^3} n^2 (n+1) \left(\frac{2^n (n-1)!}{(2n)!} \right)^2 (kR)^{2n+1} \frac{1}{2\text{Re}\omega_n} \right); \quad (65)$$

где $k = \frac{\text{Re}\omega_n}{c}$ – волновое число.

В уравнении (65) с учетом приближения малой вязкости $\text{Re}\omega_n \gg \frac{v}{R^2}$ собственная частота

$\omega_{n0} \equiv \text{Re}\omega_n$ капиллярных осцилляций n -ой моды капли без учета эффекта релаксации вязкости выписывается в виде:

$$(\text{Re}\omega_n)^2 \equiv \omega_{n0}^2 = \frac{\sigma}{\rho R^3} n(n-1)(n+2) \left(1 - \frac{W}{(n+2)}\right). \quad (66)$$

В (65) декремент вязкого затухания η_1 равен:

$$\text{Im}'\omega_n \equiv \eta_1 = \frac{\nu}{R^2} (n-1)(2n+1); \quad (67)$$

а поправка η_2 к декременту вязкого затухания, связанного с излучением каплей электромагнитных волн, определяется как:

$$\text{Im}''\omega_n \equiv \eta_2 = W \frac{\sigma}{\rho R^3} n^2 (n+1) \times \\ \times \left(\frac{2^n (n-1)!}{(2n)!} \right)^2 (kR)^{2n+1} \frac{1}{2 \text{Re}\omega_n}.$$

После подстановки в выше записанное выражение волнового числа $k = \frac{\text{Re}\omega_n}{c}$ и равенства (66)

найдем окончательное аналитическое выражение декремента затухания капиллярных осцилляций заряженной капли идеальной жидкости, определяемого потерями запасенной энергии на излучение электромагнитных волн:

$$\text{Im}''\omega_n = \eta_2 = W \frac{1}{2} \left(\frac{2^n (n-1)!}{(2n)!} \right)^2 \frac{\sigma^{n+1}}{R^{n+2} c^{2n+1} \rho^{n+1}} n^{n+2} \times \\ \times ((n-1)(n+2))^n (n+1) \left(1 - \frac{W}{(n+2)}\right)^n. \quad (68)$$

При выполнении условия электростатической неустойчивости n -моды капиллярных осцилляций $W \geq (n+2)$ подрадикальное выражение в (65) становится отрицательным. В этом случае из (65) получим два мнимых комплексно сопряженных корня. При этом корень с отрицательной мнимой компонентой имеет смысл инкремента нарастания неустойчивости при аperiодическом движении вязкой жидкости. В анализируемом случае в отсутствие капиллярных осцилляций (при $\text{Re}\omega_n = 0$) из (67) придем к отсутствию излучения каплей электромагнитных волн при $\eta_2 = 0$.

Отметим, что $\text{Re}\omega_n = \omega_{n0}$ определяет частоту собственных капиллярных осцилляций капли, а $\text{Im}'\omega_n = \eta_1$ оказывает влияние на гашение осцилляций и, следовательно, на прекращение электромагнитного излучения на соответствующей частоте.

Для отыскания численных оценок обратимся к каплям естественного происхождения: конвективные облака, ливневые дожди [24, 25]. Положим средние характеристики водяных капель аналогично тому, как это было принято в [6, 7]: $\sigma = 73$ дин/см, $\rho = 1$ г/см³. Тогда осцилляции внутриоблачной капли радиуса $R = 10$ мкм и зарядом $Q = 2 \times 10^{-5}$ СГСЭ ($\sim 0.01 Q_{\text{кр}}$, $Q_{\text{кр}}$ – критическое значение заряда) на основной (второй) моде $n = 2$ с частотой $\omega_{20} = 0.76 \times 10^6$ рад/с исчезают при вязкости $\nu = 0.15$ см²/с. Электромагнитное излучение (осцилляции) дождевой капли размером $R = 0.025$ см и зарядом $Q = 7 \times 10^{-4}$ СГСЭ ($\sim 3 \times 10^{-3} Q_{\text{кр}}$) на частоте $\omega_{20} = 6.1 \times 10^3$ рад/с прекращаются при $\nu = 0.76$ см²/с.

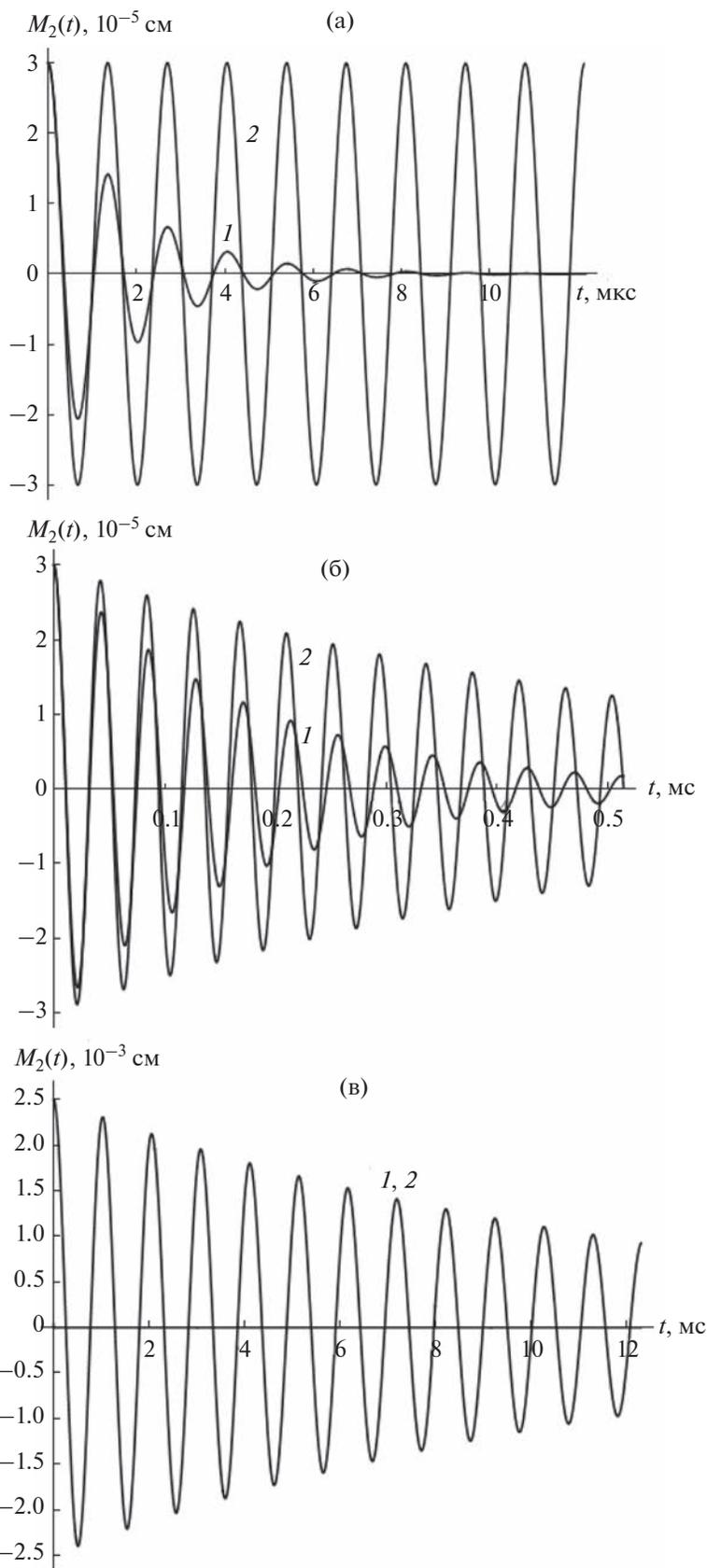
Согласно классическим представлениям, амплитуда $M_n(t)$ теплового возмущения $\xi(\theta, t)$ сферической формы капли убывает со временем по экспоненциальному закону с декрементом вязкого затухания капиллярных осцилляций, определяющимся (67). В результате имеем:

$$M_n(t) = \varepsilon R \cos(\omega_{n0} t + \varphi) \exp(-\eta_1 t); \\ \varepsilon = \varepsilon_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\eta_1}{\omega_{n0}} \right)^2}; \quad \varphi = \arctg \left(-\frac{\eta_1}{\omega_{n0}} \right), \quad (69)$$

где $\varepsilon_0 = 0.1$ является безразмерной амплитудой осцилляций.

На рис. 1–3 (кривые 1) иллюстрируется временная эволюция амплитуды возмущения основной моды ($n = 2$), рассчитанная численно по (69) при $\nu = 0.01$ см²/с. Несложно видеть, что при изменении размера капли R меняется качественный вид кривых: при снижении R уменьшается число колебаний поверхности капли до полного их прекращения. Так, для наименьшей облачной капли $R = 3$ мкм, осциллирующей на ча-

Рис. 1. Зависимость от времени t амплитуды $M_2(t)$, рассчитанная при $n = 2$, $\rho = 1$ г/см³, $\sigma = 73$ дин/см, возмущения равновесной формы: а – для вязкой заряженной облачной капли радиуса $R = 3$ мкм и зарядом $Q = 2 \times 10^{-5}$ СГСЭ ($\sim 0.06 Q_{\text{кр}}$); б – для вязкой заряженной облачной капли радиуса $R = 30$ мкм и зарядом $Q = 2 \times 10^{-5}$ СГСЭ ($\sim 2 \times 10^{-3} Q_{\text{кр}}$); в – для вязкой заряженной дождевой капли радиуса $R = 0.25$ мм и зарядом $Q = 7 \times 10^{-4}$ СГСЭ ($\sim 3 \times 10^{-3} Q_{\text{кр}}$). Кривая 1 получена без учета релаксации вязкости и соответствует затухающим капиллярным волнам, а кривая 2 – с учетом эффекта релаксации вязкости и соответствует вязкоупругим затухающим капиллярным осцилляциям.



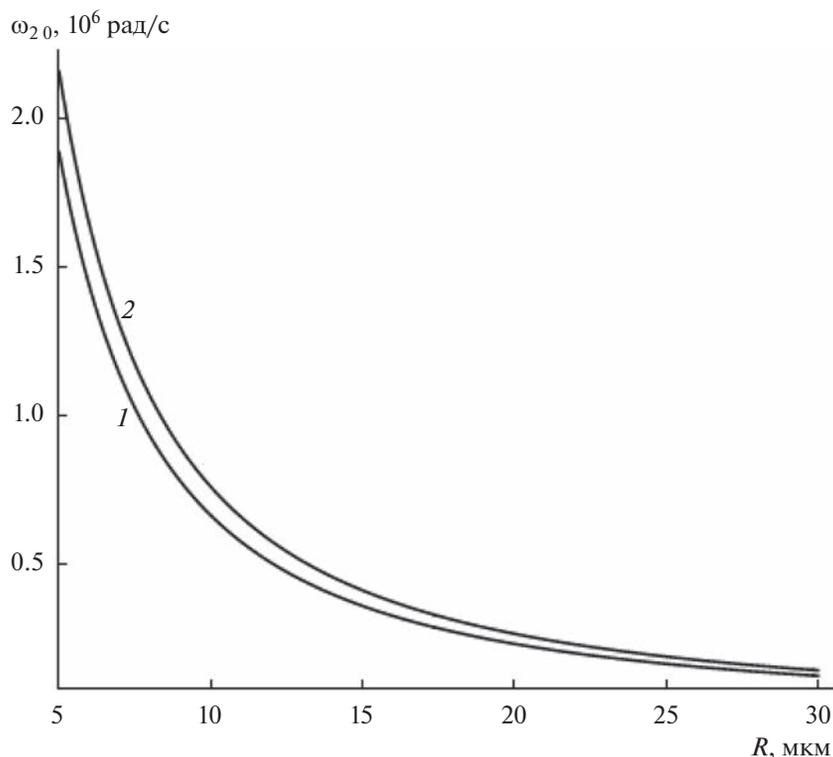


Рис. 2. Зависимость частоты $\text{Re}\omega_2 = \omega_{20}$ собственных капиллярных осцилляций вязкой заряженной облачной капли без учета эффекта релаксации вязкости от радиуса R , рассчитанная при тех же значениях физических величин, что на рис. 1. Кривая 1 соответствует $W = 0.95$, кривая 2 – $W = 0.01$.

стоте $\omega_{20} = 4.64 \times 10^6$ рад/с, за время вязкого затухания (при $\eta_1 = 0.56 \times 10^6$ рад/с) происходит ≈ 8 колебаний (рис. 1, кривая 1) с периодом $T = 1.36$ мкс. Однако уже крупная дождевая капля $R = 30$ мкм совершает ≈ 26 колебаний при собственной частоте $\omega_{20} = 1.47 \times 10^5$ рад/с с затуханием $\eta_1 = 5.6 \times 10^3$ рад/с (рис. 3, кривая 1) и периодом затухающих осцилляций $T = 42.75$ мкс. В случае наименьшей дождевой капли радиуса $R = 250$ мкм, осциллирующей на частоте $\omega_{20} = 6.1 \times 10^3$ рад/с при $\eta_1 = 0.08 \times 10^3$ рад/с, количество колебаний увеличивается до ≈ 76 с периодом $T = 1.03$ мс (рис. 4).

Для объяснения приведенных графиков (рис. 1–3, кривые 1), построенных при различных радиусах, целесообразно показать зависимости характеристик осцилляций капли ω_{20} , η_1 от R . Из рис. 4, 5 видно, что рост размера капли сказывается на снижении частоты ω_{20} , как $\sim 1/R^{3/2}$, а также на уменьшении декремента вязкого затухания η_1 , как $\sim 1/R^2$. Из сказанного следует, что при воз-

растании радиуса капли величина ω_{20}/η_1 , имеющая смысл числа колебаний, совершаемых за время вязкого затухания, растет $\sim R^{1/2}$ и, следовательно, увеличивается период затухающих осцилляций.

Кроме того, из рис. 4 выясняется, что возрастание величины заряда (параметра Рэлея) приводит к уменьшению частоты осцилляций ω_{20} . Следует заметить, что зависимость ω_{20} (кривая 1) при значениях параметра Рэлея, близких к критическим, имеет лишь качественный характер, так как в соответствии с данными натурных измерений $W \ll 1$ [24]. Из (67) и рис. 6 можно видеть, что декремент вязкого затухания η_1 линейно зависит от вязкости ν .

ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ОТ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЙ КАПЛИ

В случае маловязкой жидкости положим влияние вязкости на частоту осцилляций пренебрежимо малым. Тогда в приближении идеальной жидкости на основе закона сохранения энергии невязкое затухание капиллярных осцилляций капли вызы-

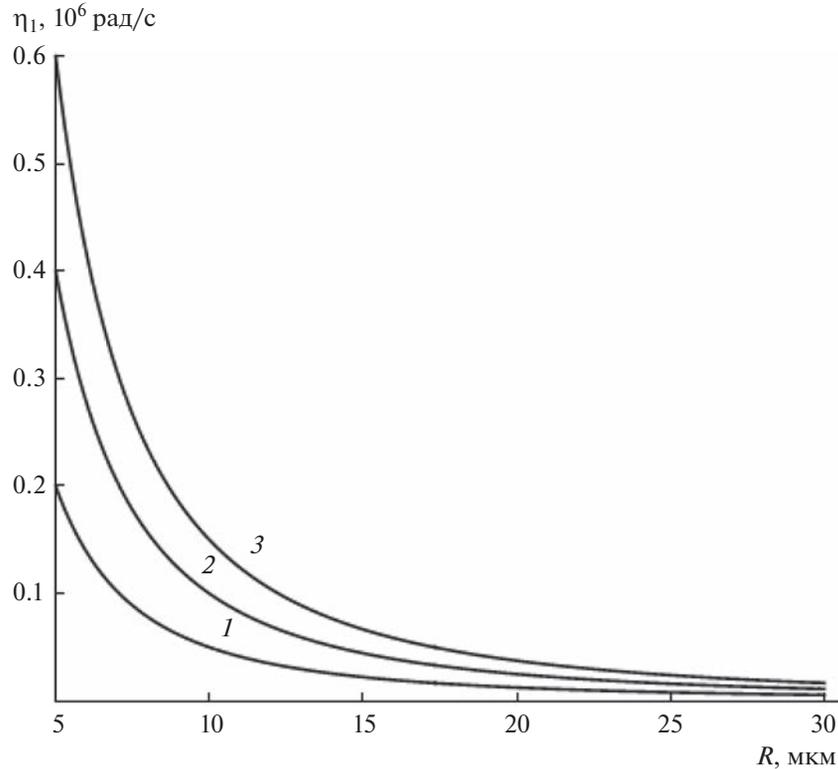


Рис. 3. Зависимость величины декремента вязкого затухания η_1 капиллярных осцилляций заряженной облачной капли без учета релаксации вязкости от радиуса R , рассчитанная при тех же физических величин, что на рис. 1 и $Q = 2 \times 10^{-5}$ СГСЭ ($\sim 0.03Q_{кр}$ при $R = 3$ мкм и $\sim 2 \times 10^{-3}Q_{кр}$ при $R = 30$ мкм). Кривая 1 построена при $v_0 = 0.01$ см²/с, кривая 2 – $v = 0.02$ см²/с, кривая 3 – $v = 0.03$ см²/с.

ваются потерями энергии осцилляций при ускоренном движении зарядов на излучение электромагнитных волн. Учитывая, что энергия поверхностных колебаний n -ой моды ϑ_n убывает со временем экспоненциально: $\vartheta_n \sim \exp(-2\eta_2)$, представим мощность электромагнитного излучения в общем виде [4]:

$$I = -\frac{d\vartheta_n}{dt} = 2\eta_2\vartheta_n. \quad (70)$$

В (70) декремент η_2 невязкого затухания без учета эффекта релаксации вязкости рассчитывается по (68), а ϑ_n находится по теореме вириала как удвоенная средняя за период кинетическая энергия движения молекул внутренней среды капли:

$$\vartheta_n = \frac{\rho}{2\nu} \int |\vec{V}_1(r, \theta, t)|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi;$$

$$V = [0 \leq r \leq R, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi].$$

Подставляя в равенство $\vec{V}_1(r, \theta, t) = \nabla\psi_1(r, \theta, t)$ разложение (43) для функции $\psi_1(r, \theta, t)$ с учетом (46) при $\nu = 0$, найдем решение для поля скоростей потенциального движения жидкости в капле:

$$\vec{V}_1(r, \theta, t) = \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{r}{R}\right)^{n-1} i\omega_n M_n \exp(i\omega_n t) \times$$

$$\times \left(P_n(\mu) \vec{e}_r + \frac{1}{n} \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta \right);$$

при использовании которого несложно перейти к ϑ_n в виде:

$$\vartheta_n = \frac{2\pi R^3 M_n^2 \omega_n^2}{n(2n+1)}. \quad (71)$$

Исходя из вида (65), (68), (71), выпишем окончательное аналитическое выражение для интенсивности радиоизлучения (70), связанного с n -ой колебательной модой единичной заряженной капли:

$$I = \frac{2\pi W \sigma^{n+2} M_n^2}{R^{n+2} c^{2n+1} \rho^{n+1}} \times$$

$$\times \frac{n^{n+2} ((n-1)(n+2))^{n+1} (n+1)}{(2n+1)} \times$$

$$\times \left(\frac{2^n (n-1)!}{(2n)!} \right)^2 \left(1 - \frac{W}{(n+2)} \right)^{n+1}. \quad (72)$$

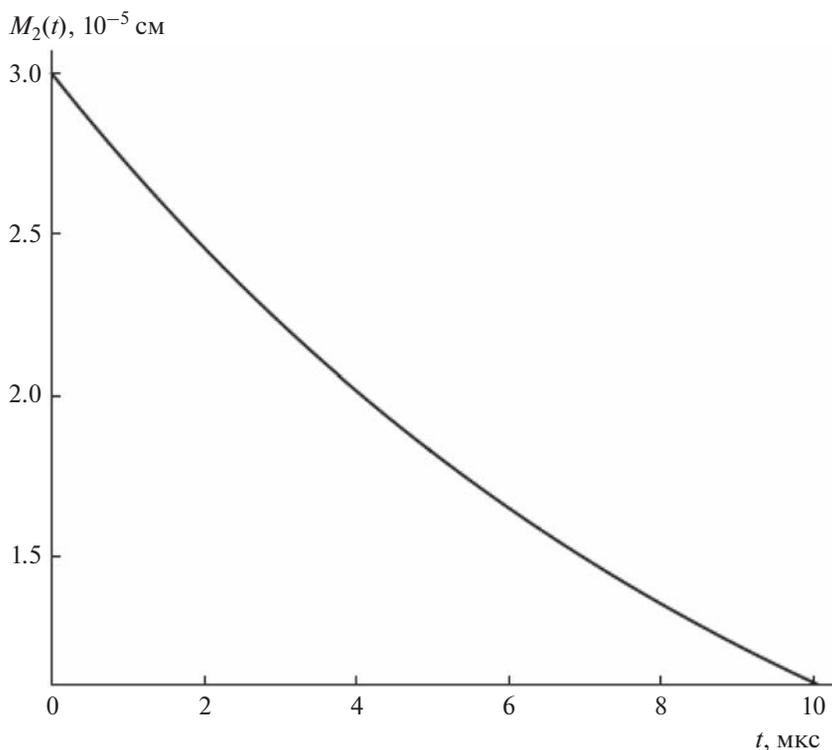


Рис. 4. Зависимость от времени t амплитуды $M_2(t)$ возмущения равновесной формы вязкой заряженной облачной капли радиуса $R = 3$ мкм и зарядом $Q = 2 \times 10^{-5}$ СГСЭ ($\sim 0.06Q_{кр}$), построенная с учетом релаксации вязкости. Соответствует аperiodическим упругим движениям жидкости. Расчеты проведены при тех же значениях физических величин, что на рис. 1.

Используя (72), проведем численную оценку мощности электромагнитного излучения, связанного с осцилляциями заряженных капель в конвективных облаках на стадии их образования. В соответствии с данными натурных измерений типичные размеры облачных капель изменяются от 3 до 30 мкм с максимальной концентрацией, приходящейся на диапазон 3–7 мкм. При этом средняя концентрация таких капель в облаке составляет $\sim 10^3 \text{ см}^{-3}$ [24].

Появление нескомпенсированных зарядов на отдельных осциллирующих каплях вызывается процессами электризации при захвате каплями воздушных ионов, перераспределения зарядов из-за спонтанного разрушения, слияния с более мелкими каплями, разбрызгивания и кристаллизации переохлажденных капель [25].

Для нижеследующих оценок положим, что единичная капля осциллирует с амплитудой $M_n = 0.1R$ (величина безразмерной амплитуды осцилляций равна $\epsilon = 0.1$) за счет возбуждения основной колебательной моды $n = 2$. Воспользовавшись выше приведенными значениями физических величин,

получим, что капля размером $R = 3$ мкм обладает мощностью излучения $I \sim 2 \times 10^{-40}$ эрг/с на частоте $\omega_{20} = 4.64 \times 10^6$ рад/с с декрементом невязкого затухания $\eta_2 = 3 \times 10^{-34}$ рад/с. Для капли $R = 30$ мкм интенсивность излучения составляет $I \sim 2 \times 10^{-45}$ эрг/с при $\omega_{20} = 1.47 \times 10^5$ рад/с и $\eta_2 = 3 \times 10^{-41}$ рад/с.

Моделируя грозовое облако протяженностью 10 км ансамблем осциллирующих капель размером $R = 30$ мкм, несложно оценить интегральную интенсивность излучения: $I_{ин} \sim 1 \times 10^{-24}$ эрг/с.

УЧЕТ ЭФФЕКТА РЕЛАКСАЦИИ ВЯЗКОСТИ

Введение комплексной кинематической вязкости (1) позволяет перейти от (64) к дисперсионному уравнению, учитывающему вязкоупругие свойства жидкой капли:

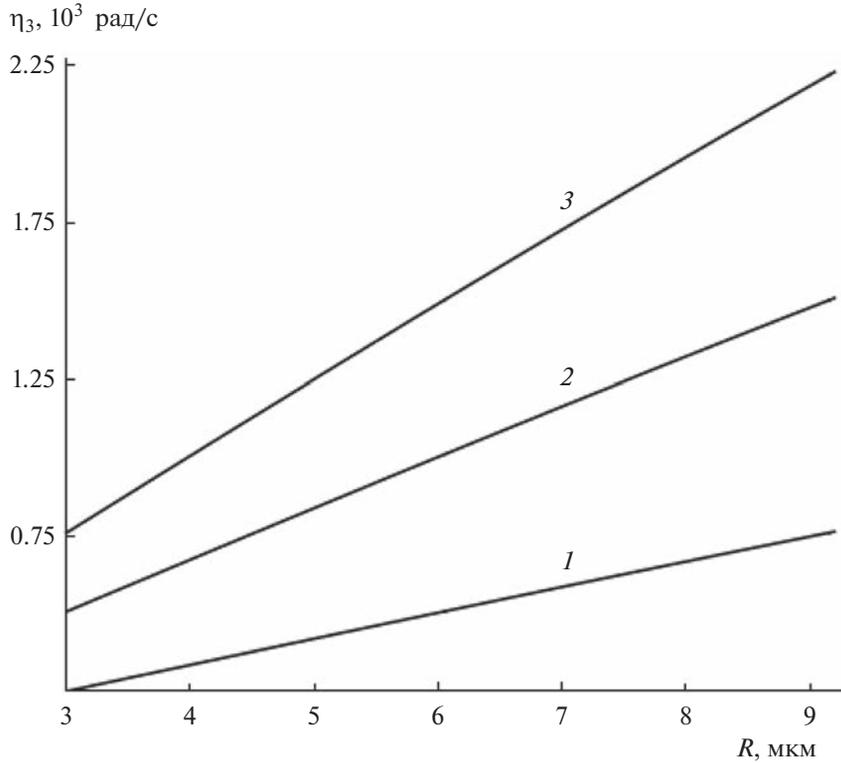


Рис. 5. Зависимость величины декремента вязкоупругого затухания η_3 капиллярных осцилляций заряженной облачной капли от радиуса R , рассчитанная при тех же значениях физических величин, что на рис. 3 и $\tau = 1 \times 10^{-5}$ с. Кривая 1 построена при $\nu_0 = 0.01$ см²/с, кривая 2 – $\nu_0 = 0.02$ см²/с, кривая 3 – $\nu_0 = 0.03$ см²/с.

$$\omega_n^3 - il_1\omega_n^2 - \omega_n(l_{21} + il_{22}) + il_{31} - l_{32} = 0; \quad (n \geq 2);$$

$$l_1 = \frac{1}{\tau}; \quad l_{21} = \frac{2\nu_0}{R^2\tau}(n-1)(2n+1) + \omega_{n0}^2;$$

$$l_{22} = W \frac{\sigma}{\rho R^3} n^2(n+1) \left(\frac{2^n(n-1)!}{(2n)!} \right)^2 (kR)^{(2n+1)}; \quad (73)$$

$$l_{31} = \frac{\omega_{n0}^2}{\tau}; \quad l_{32} = \frac{l_{22}}{\tau}.$$

уравнения уже третий, а не второй, как это было без учета релаксации вязкости. Данное обстоятельство объясняется усложнением спектра реализующихся движений жидкости в капле за счет возникновения релаксационных аperiодических сдвиговых движений жидкости [9, 11].

Используя пакет аналитических вычислений МАТНЕМАТІСА, найдем комплексные решения кубического дисперсионного уравнения (73) для разных диапазонов размеров капель, в которых сразу же выделим реальную $\text{Re}\omega_n^{(j)}$ и мнимую $\text{Im}\omega_n^{(j)}$ части:

для $R < 58$ мкм:

$$\text{Re}\omega_n^{(1)} = 0; \quad \text{Re}\omega_n^{(2)} = -\frac{\sqrt{3}}{2}(\alpha_0 - \alpha_1);$$

$$\text{Re}\omega_n^{(3)} = \frac{\sqrt{3}}{2}(\alpha_0 - \alpha_1); \quad \text{Im}\omega_n^{(1)} = \frac{l_1}{3} - \alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2; \quad (74)$$

$$\text{Im}\omega_n^{(2)} = \text{Im}\omega_n^{(3)} = \frac{l_1}{3} + \frac{1}{2}(\alpha_0 + \alpha_1 - \alpha_2),$$

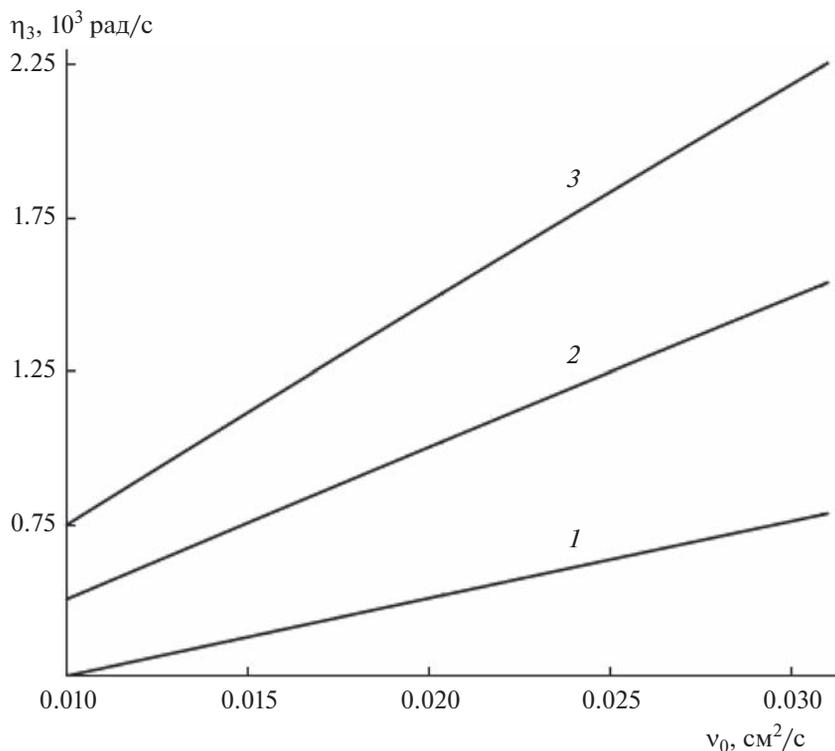


Рис. 6. Зависимость величины декремента вязкоупругого затухания η_3 капиллярных осцилляций заряженной облачной капли от величины коэффициента кинематической вязкости ν_0 , рассчитанная при тех же значениях физических величин, что на рис. 1. Кривая 1 построена при $R = 3$ мкм, кривая 2 – $R = 6$ мкм, кривая 3 – $R = 9$ мкм.

для $R \geq 58$ мкм:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \omega_n^{(1)} &= 0; \quad \operatorname{Re} \omega_n^{(2)} = \frac{\sqrt{3}}{2}(\alpha'_0 - \alpha'_1); \\ \operatorname{Re} \omega_n^{(3)} &= -\frac{\sqrt{3}}{2}(\alpha'_0 - \alpha'_1); \\ \operatorname{Im} \omega_n^{(1)} &= \frac{l_1}{3} + \alpha'_0 + \alpha'_1 - \alpha'_2; \\ \operatorname{Im} \omega_n^{(2)} = \operatorname{Im} \omega_n^{(3)} &= \frac{l_1}{3} - \frac{1}{2}(\alpha'_0 + \alpha'_1 - \alpha'_2); \\ \alpha_0 &= \frac{\sqrt[3]{2}\beta_0}{3\sqrt[3]{\beta_1 + \beta_2}}; \quad \alpha_1 = \frac{\sqrt[3]{\beta_1 + \beta_2}}{3\sqrt[3]{2}}; \\ \alpha_2 &= \frac{\sqrt[3]{2}l_{23}}{\sqrt[3]{\beta_1 + \beta_2}}; \quad l_{23} = \frac{l_{32}}{\operatorname{Re} \omega_n^{(j)}}; \quad \beta_0 = l_1^2 - 3l_{21}; \\ \beta_1 &= -2l_1^3 + 9l_1l_{21} - 27l_{31}; \\ \beta_2 &= 3\sqrt[3]{3l_1^2l_{21}^2 - 4l_{21}^3 - 4l_1^3l_{31} + 18l_1l_{21}l_{31} - 27l_{31}^2}; \\ \alpha'_0 &= \frac{\sqrt[3]{2}\beta_0}{3\sqrt[3]{\beta_1 + \beta_2}}; \quad \alpha'_1 = \frac{\sqrt[3]{\beta_1 + \beta_2}}{3\sqrt[3]{2}}; \quad \alpha'_2 = \frac{\sqrt[3]{2}l_{23}}{\sqrt[3]{\beta_1 + \beta_2}}. \end{aligned} \quad (75)$$

Видно, что в (75), (76) одно решение $\omega_n^{(1)}$ является чисто мнимым, а два других $\omega_n^{(2)}$, $\omega_n^{(3)}$ – с оди-

наковой мнимой компонентой и разными по знаку вещественными составляющими.

Подставляя $\operatorname{Re} \omega_n^{(j)}$ ($j = 1-3$) в (74), (75), выпишем декременты затухания $\operatorname{Im}' \omega_n^{(j)}$ аperiodического упругого движения вязкой жидкости и декременты вязкоупругого затухания η_3 капиллярных осцилляций капли:

для $R < 58$ мкм:

$$\begin{aligned} \operatorname{Im}' \omega_n^{(1)} &= \frac{l_1}{3} - \alpha_0 - \alpha_1; \\ \operatorname{Im}' \omega_n^{(2)} = \operatorname{Im}' \omega_n^{(3)} &\equiv \eta_3 = \frac{l_1}{3} + \frac{1}{2}(\alpha_0 + \alpha_1), \end{aligned}$$

для $R \geq 58$ мкм:

$$\begin{aligned} \operatorname{Im}' \omega_n^{(1)} &= \frac{l_1}{3} + \alpha'_0 + \alpha'_1; \\ \operatorname{Im}' \omega_n^{(2)} = \operatorname{Im}' \omega_n^{(3)} &\equiv \eta_3 = \frac{l_1}{3} - \frac{1}{2}(\alpha'_0 + \alpha'_1); \end{aligned}$$

и поправки к затуханию капиллярных осцилляций капли, обусловленные потерями запасенной энергии на генерацию электромагнитных волн:

$$\begin{aligned} \operatorname{Im}'' \omega_n^{(1)} &= 0; \operatorname{Im}'' \omega_n^{(2)} = \operatorname{Im}'' \omega_n^{(3)} \equiv \eta_4 = \\ &= W \frac{\sigma R^{2n-2}}{3^n 2^{\frac{2(4n+1)}{3}} \rho c^{2n+1} |\beta_1 + \beta_2|^{\frac{2n+1}{3}} \tau} \times \\ &\times n^2 (n+1) \left(\frac{2^n (n-1)!}{(2n)!} \right)^2 \left(\sqrt[3]{2\beta_0} - |\beta_1 + \beta_2|^{\frac{2n+1}{3}} \right)^{2n}, \end{aligned} \quad (77)$$

где величины $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ зависят от физических параметров задачи.

Для иллюстрации численных решений по уравнениям (74), (75) при $\tau = 1 \times 10^{-5}$ с положим, что осцилляции капель связаны с основной модой $n = 2$. Итак, принимая выше приведенные характеристики и средний заряд облачных капель $Q = 2 \times 10^{-5}$ СГСЭ ($\sim 0.06 Q_{кр}$ при $R = 3$ мкм и $\sim 0.002 Q_{кр}$ при $R = 30$ мкм) с радиусом $R = 3$ мкм находим: $\omega_2^{(1)} = 9.95 \times 10^4 i$ рад/с, $\omega_2^{(2)} = (4.7 \times 10^6 + 0.3 \times 10^3 i)$ рад/с, $\omega_2^{(3)} = (-4.7 \times 10^6 + 0.3 \times 10^3 i)$ рад/с.

Для $R = 30$ мкм справедливо решение: $\omega_2^{(1)} = 9.65 \times 10^4 i$ рад/с, $\omega_2^{(2)} = (1.5 \times 10^5 + 1.7 \times 10^3 i)$ рад/с, $\omega_2^{(3)} = (-1.5 \times 10^5 + 1.7 \times 10^3 i)$ рад/с.

Учитывая средний заряд дождевых капель $Q = 7 \times 10^{-4}$ СГСЭ ($\sim 2 \times 10^{-3} Q_{кр}$ при $R = 0.025$ см и $\sim 3 \times 10^{-5} Q_{кр}$ при $R = 0.35$ см), при наименьшем радиусе $R = 0.025$ см несложно рассчитать: $\omega_2^{(1)} = 9.98 \times 10^4 i$ рад/с, $\omega_2^{(2)} = (6.1 \times 10^3 + 0.8 \times 10^2 i)$ рад/с, $\omega_2^{(3)} = (6.1 \times 10^3 + 0.8 \times 10^2 i)$ рад/с.

Для наиболее крупной дождевой капли $R = 0.35$ см получим: $\omega_2^{(1)} = 1 \times 10^5 i$ рад/с, $\omega_2^{(2)} = (117 + 0.4i)$ рад/с, $\omega_2^{(3)} = (-117 + 0.4i)$ рад/с.

Анализ численных решений уравнения (73), получающихся при докритических значениях параметра Релея $W/4 < 1$, показывает, что первый корень $\omega_2^{(1)}$ соответствует чисто релаксационному аperiодическому затуханию упругих движений вязкой жидкости. Второй и третий корни $\omega_2^{(2)}, \omega_2^{(3)}$ характеризуют слабо затухающие вязкоупругие осцилляции мелких облачных капель. Расчеты показывают, что декремент вязкоупругого затухания η_3 на четыре порядка меньше частоты собственных осцилляций $\operatorname{Re} \omega_2^{(2)}$. Затухающие вязкоупругие капиллярные осцилляции дождевых и крупных облачных капель (η_3 на два порядка ниже $\operatorname{Re} \omega_2^{(2)}$) представлены на рис. 16, 1в (кривые 2). Из рис. 1в видно, что с увеличением размера капли вязкоупругие и капиллярные волны сближаются, а при $R = 0.25$ мм совпадают (см. рис. 3).

Из данных численных расчетов можно видеть, что по сравнению характеристиками, получен-

ными по (66), (67) без учета релаксации вязкости, включение эффекта релаксации вязкости приводит к снижению величины декремента вязкоупругого затухания η_3 и небольшому увеличению частоты собственных капиллярных осцилляций $\operatorname{Re} \omega_2^{(2)}$.

На рис. 4 приведена зависимость от времени аperiодического затухания амплитуды основной моды мелкой облачной капли.

При возрастании R и кинематической вязкости ν_0 декремент вязкоупругого затухания η_3 увеличивается по приблизительно линейному закону (рис. 5 и 6).

Рис. 7 иллюстрирует незначительное возрастание величины η_3 при увеличении безразмерного параметра Рэля W : при увеличении параметра Рэля в десять раз инкремент η_3 возрастает примерно на одну пятую.

Расчеты показывают, что при увеличении вязкости ν_0 наблюдается весьма слабое линейное возрастание частоты собственных осцилляций $\operatorname{Re} \omega_2^{(2)}$: при увеличении ν_0 в три раза изменения величины η_3 происходит примерно на 0.3 процента величины. Согласно расчетам, столь же слаба зависимость $\operatorname{Re} \omega_2^{(2)}$ от характерного времени релаксации вязкости τ

Из рис. 8, на котором представлены расчетные зависимости $\eta_3(\tau)$, видно, что декремент вязкоупругого затухания η_3 заметно уменьшается с увеличением τ : возрастание τ на порядок приводит к снижению на два порядка величины η_3 . При увеличении τ до 6×10^{-5} с кривые 1–3 сливаются, т.е. при $\tau > 6 \times 10^{-5}$ с декремент η_3 весьма слабо зависит от характерного времени релаксации τ .

В случае критических значений параметра Рэля $W/4 \geq 1$ из решений дисперсионного уравнения (73) можно получить три комплексных корня: один корень является мнимым положительным, а два других — мнимыми комплексно сопряженными. Корень с отрицательным знаком при мнимой единице соответствует появлению неустойчивого аperiодического упругого движения вязкой жидкости.

Воспользовавшись (70), (75) и (77), получаем, что учет эффекта релаксации вязкости приводит к изменению характеристик излучающих внутриоблачных капель в отличие от характеристик, найденных в пренебрежении вязкоупругих свойств жидкости. Так, для капли $R = 3$ мкм оценка интенсивности излучения дала $I \sim 3 \times 10^{-42}$ эрг/с на частоте $\omega_2^{(2)} = 4.7 \times 10^6$ рад/с при декременте затухания $\eta_4 = 4 \times 10^{-36}$ рад/с, численно найденному по выражению (77). При радиусе капли $R = 30$ мкм получена мощность излучения $I \sim 2 \times 10^{-45}$ эрг/с при $\omega_2^{(2)} = 0.15 \times 10^6$ рад/с и $\eta_4 = 2 \times 10^{-41}$ рад/с.

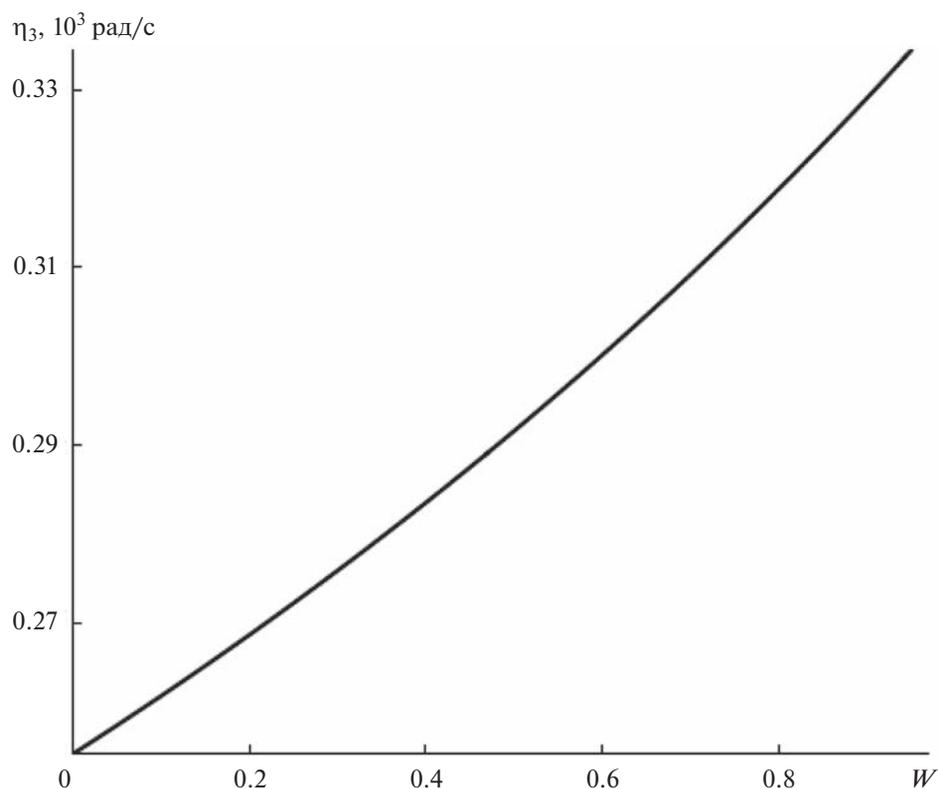


Рис. 7. Зависимость от величины параметра Релея W величины декремента вязкоупругого затухания η_3 капиллярных осцилляций заряженной облачной капли радиуса $R = 3$ мкм, построенная при тех же значениях физических величин, что и на рис. 1.

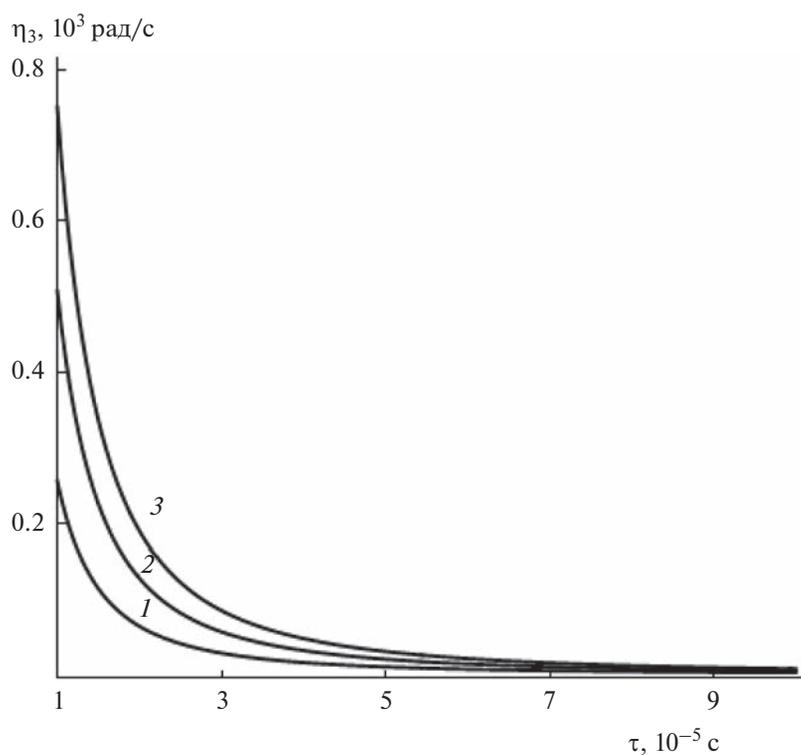


Рис. 8. Зависимость величины декремента вязкоупругого затухания η_3 капиллярных осцилляций заряженной облачной капли от характерного времени релаксации τ , построенная при тех же значениях физических величин, что и на рис. 1. Кривая 1 соответствует $R = 3$ мкм, кривая 2 – $R = 6$ мкм, кривая 3 – $R = 9$ мкм.

Анализ численных оценок показывает, в силу учета эффекта релаксации вязкости поправка к декременту вязкоупругого затухания, связанная с уменьшением запасенной энергии капли на излучение электромагнитных волн, а также мощность радиоизлучения снижаются быстрее на более высоких частотах.

Численный анализ показывает, что на критические условия реализации электростатической неустойчивости капли вязкоупругость, как и вязкость жидкости влияния не оказывает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учет вязкоупругих свойств заряженной капли проводящей жидкости обеспечивает незначительное увеличение частоты собственных осцилляций и существенное снижение декремента вязкоупругого затухания мелких облачных капель. Показано, что релаксационный эффект проявляется в снижении гасящего влияния на спектр капиллярных осцилляций на высоких частотах. Однако вязкоупругие свойства жидкости не оказывают заметного влияния на вязкоупругие затухающие капиллярные осцилляции и электромагнитное излучение дождевых капель. Выявлено, что наличие собственного заряда капли сказывается на снижении частоты собственных осцилляций и возрастании декремента вязкого затухания. При этом включение релаксационного процесса приводит к существенной зависимости декремента вязкоупругого затухания от характерного времени релаксации. Наличие эффекта релаксации вязкости приводит к снижению на два порядка величины декремента затухания, определяемого потерями энергии на излучение электромагнитных волн, и интенсивности электромагнитного излучения на высоких частотах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00598 “Гидродинамика и энергетика капли и капельных струй: формирование, движение, распад, взаимодействие с контактной поверхностью”, <https://rscf.ru/project/19-19-00598/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Караваев Д.М., Шукин Г.Г.* Совершенствование методов раннего предупреждения развития грозных процессов и выявления зон обледенения в облаках на основе комплексного использования методов активной и пассивной радиолокации // *Гидрометеорология и экология*. 2021. № 62. С. 7–26.
2. *Качурин Л.Г., Кармов М.И., Медалиев Х.Х.* Основные характеристики радиоизлучения конвективных облаков // *Изв. АН СССР. Сер. ФАО*. 1974. Т. 10. № 11. С. 1164–1169.
3. *Аджиев А.Х., Богаченко Е.М.* Грозы Северного Кавказа. Нальчик: Полиграфсервис и Т. 2011. 152 с.
4. *Калечиц В.И., Нахутин И.Е., Полуэктов П.П.* О возможном механизме радиоизлучения конвективных облаков // *ДАН СССР*. 1982. Т. 262. № 6. С. 1344–1347.
5. *Богатов Н.А.* Электромагнитное поле, генерируемое капиллярными колебаниями капель // *Сборник тезисов докладов VI Международной конференции “Солнечно-земные связи и физика предвестников землетрясений”*. Петропавловск-Камчатский, ДВО РАН, 2013. С. 22–26.
6. *Григорьев А.И., Ширяева С.О., Колбнева Н.Ю.* Электромагнитное излучение капли, осциллирующей в грозном облаке. Москва–Берлин: Изд. Директ-Медиа, 2021. 200 с.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1965. 203 с.
8. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
9. *Ширяева С.О., Григорьев О.А.* О капиллярном движении вязкоупругой жидкости с заряженной свободной поверхностью // *ЖТФ*. 2000. Т. 70. № 8. С. 39–44.
10. *Бадмаев Б.Б., Базарон У.Б., Лайдабон Ч.С., Дерягин Б.В.* Сдвиговые механические свойства полимерных жидкостей и их растворов // *ДАН СССР*. 1992. Т. 322. № 2. С. 307–311.
11. *Быковский Ю.А., Маныкин Э.А., Нахутин И.Е., Полуэктов П.П., Рубежный Ю.Г.* Спектр поверхностных колебаний жидкости с учетом релаксационных эффектов // *ЖТФ*. 1976. Т. 46. № 10. С. 2211–2213.
12. *Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Булгадаев А.В.* Исследование сдвиговой упругости жидкостей и граничных слоев резонансным методом // *ЖЭТФ*. 1966. Т. 54. № 4 (5). С. 969–982.
13. *Стерлядкин В.В.* Натурные измерения колебаний капель осадков // *Изв. АН СССР. Сер. ФАО*. 1988. Т. 24. № 6. С. 613–621.
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 733 с.
15. *Найфе А.Х.* Методы возмущений. М.: Мир, 1976. 455 с.
16. *Лазарянц А.Э., Ширяева С.О., Григорьев А.И.* Скаляризация векторных краевых задач. М.: Русайнс, 2020. 140 с.
17. *Несис Е.И.* Методы математической физики. М.: Просвещение, 1977. 199 с.
18. *Арфкен Г.* Математические методы в физике. М.: Атомиздат, 1970. 712 с.
19. *Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 436 с.
20. *Абрамовиц М., Стиган И.* Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979. 830 с.
21. *Григорьев А.И.* О некоторых закономерностях реализации неустойчивости сильно заряженной вязкой капли // *ЖТФ*. 2001. Т. 71. № 10. С. 1–7.
22. *Градштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1963. 1108 с.
23. *Rayleigh L.* On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity // *Phil. Mag.* 1882. V. 14. № 87. P. 184–186.
24. *Мазин И.П., Хргиан А.Х., Имянитов И.М.* Облака и облачная атмосфера. Справочник. Л.: Гидрометеоздат, 1989. 647 с.
25. *Мазин И.П., Шметер С.М.* Облака. Строение и физика образования. Л.: Гидрометеоздат, 1983. 280 с.

УДК 544.72:544.015.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПДМС И MQ-СМОЛЫ НА ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

© 2023 г. Н. Денман¹, А. М. Емельяненко¹, О. А. Серенко²*, Л. Б. Бойнович¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: o_serenko@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.

После доработки 15.06.2023 г.

Принята к публикации 15.06.2023 г.

Исследованы покрытия на основе полидиметилсилоксанового каучука (ПДМС), сшитого MQ-смолой при разном ее содержании. Соотношение ПДМС : MQ-смола составляло 2 : 1, 1 : 1 и 2 : 1. Показано, что нанесение методом спин-коатинга или дип-коатинга гидрофобной композиции состава ПДМС : MQ = 1 : 1, не содержащей фторированных групп, на предварительно текстурированную поверхность позволяет получить супергидрофобные покрытия. Покрытия характеризуются экстремально высокими углами смачивания (170°) и углами скатывания не более 4° . Анализ изменения угла смачивания, поверхностного натяжения, контактного диаметра и объема капли воды, длительное время находящейся в контакте с покрытием, свидетельствует о высокой гидролитической стойкости полученных покрытий.

DOI: 10.31857/S0023291223600414, EDN: OLUQMA

ВВЕДЕНИЕ

Супергидрофобными называют поверхности, на которых капли воды характеризуются углом смачивания более 150° , малым гистерезисом смачивания, углом скатывания капли не более 5° [1]. Супергидрофобность поверхности достигается путем формирования иерархической разноразмерной шероховатости, включая наноразмерную, и низкой поверхностной энергией материала [1–5]. Получению этих покрытий посвящено множество работ, их результаты обобщены в многочисленных обзорах и монографиях. Несмотря на многообразие предлагаемых вариантов, их можно условно разделить на три основные группы: гидрофобный полимерный (олигомерный) состав наносят на предварительно текстурированную подложку; гидрофобную композицию с наноразмерными частицами используют для нанесения на гладкую поверхность; формируют текстуру на нанесенном гидрофобном покрытии с использованием физических или химических методов. Среди перечисленных способов применения гидрофобных полимерных составов с наноразмерными частицами выглядит коммерчески привлекательным и менее затратным, так как не требует дополнительных технологических приемов. Однако этот ва-

риант имеет ряд недостатков, например, формируется неконтролируемая шероховатость покрытия из-за агломерации наночастиц. Необходимость введения модификаторов для ее предотвращения приводит к нестабильности и неоднородности химического состава внешнего поверхностного слоя, что усложняет прогнозирование свойств покрытий при их длительной эксплуатации.

Среди гидрофобных композиций кремнийорганические полимеры и их производные занимают особое место в силу своих ценных свойств [6–10]. При этом предпочтение как эффективным гидрофобизаторам отдается функциональным фторкремнийорганическим соединениям. Однако получение надежных, долговечных гидрофобных покрытий на основе силиконовых каучуков связано с необходимостью решения другой проблемы – повышение их механических характеристик путем использования различных вулканизирующих агентов, наполнителей и т.д.

В работах [11–16] в качестве сшивающего и армирующего компонента полидиметилсилоксанового каучука (ПДМС) были использованы MQ-смолы. Их органо-неорганическая структура, включающая “жесткое кремнеземное ядро – мягкую кремнийорганическую оболочку” [17–19]

обеспечивает хорошую совместимость с ПДМС и равномерное распределение MQ-смолы по объему кремнийорганической матрицы, при этом неорганические блоки, входящие в химическую структуру смолы, выполняют функцию молекулярного наполнителя [15, 16]. Содержание MQ-сополимера можно варьировать в широких пределах, получая однородные пленки с улучшенными механическими свойствами без образования плохо контролируемых по размеру агрегатов наполнителя.

В настоящей работе мы использовали композиции ПДМС и MQ-смолы разных составов для их нанесения на предварительно текстурированную поверхность с последующим отверждением с целью исследования гидролитической стойкости создаваемых покрытий при длительном непрерывном контакте с водой, анализа возможности получения супергидрофобных покрытий с экстремальными свойствами на основе кремнийорганических полимеров без фторсодержащих групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение композиций. Использовали ПДМС марки СКТН-А ($M_w = 31500$, $M_w/M_n = 1.7$), содержащий 0.14 мас. % 3-аминопропилдиэтоксисилильных концевых групп. Методика его получения описана ранее [15]. Сшивающим агентом служила MQ-смола $[\text{SiO}_2]_{1.32}[\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{1.5}]_{0.68}[\text{O}_{0.5}\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ ($M_w = 14.2 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.3$), полученная по известной методике [17, 18]. Соотношение M : Q = 1 : 2, здесь M – моно-((CH_3)₃SiO_{1/2}), Q – тетра-терминальные группы (SiO_{4/2}), содержание OH-групп в MQ-смоле – 5.8 мас. %.

Получение пленок из смеси ПДМС-MQ. Раствор концентрации 10 мас. % компонентов в смеси растворителей бутилацетат : метилтретбутиловый эфир = 1 : 5 выливали на целлофановую подложку диаметром 70 мм. После испарения основной части растворителя при комнатной температуре в течение двух суток пленку композиции снимали с целлофановой подложки, переносили на фторопластовую подложку и сушили при 200°C в течение двух часов. После этого отвержденные пленки снимали с подложки. Были получены образцы с соотношением компонентов ПДМС : MQ = 1 : 2; 1 : 1 и 2 : 1. Толщина пленок ~ 100 мкм.

Изготовление текстурированной алюминиевой подложки. Шероховатые подложки размером 15 × 15 мм из алюминиевого сплава Д16 получали методом лазерного текстурирования [20], которое проводили на лазерном комплексе для маркировки и гравировки ARGENT (Центр лазерных технологий, Россия) с иттербиевым волоконным лазером с рабочей длиной волны излучения 1064 нм и размером пятна в зоне обработки 40 мкм. Скорость сканирования лазерного луча составляла 200 мм/с, плотность линий сканирования 150 мм⁻¹, дли-

тельность импульсов 200 нс, частота их следования 20 кГц.

Текстурированные подложки помещали в дистиллированную воду и подвергали кавитационному воздействию в ультразвуковой ванне для удаления слабо связанных с поверхностью наночастиц, после чего сушили в течение 30 мин при 120°C. Затем для обогащения адсорбционно-активными центрами подложки обрабатывали кислородной плазмой при давлении 20–50 Па на установке Plasma Cleaner PDC-030 (Zhengzhou CY Scientific Instrument, Китай).

Получение покрытий на текстурированной Al-подложке. Покрытия наносили методом спин-коутинга или дип-коутинга. При нанесении методом спин-коутинга на вращающуюся с постоянной скоростью 750 об/мин шероховатую алюминиевую подложку размером 15 × 15 мм наносили 50 мкл раствора смеси компонентов в этилацетате. Концентрацию компонентов ПДМС и MQ в растворе варьировали от 2.7 до 6.7 мас. %. Вращение подложки продолжали до ее полного визуального высыхания. После этого образцы помещали в сушильный шкаф ШС-80-02 СПУ (Смоленское СКТБ СПУ, Россия) и отверждали по ступенчатому режиму: 60 мин при 65°C, 60 мин при 120°C, 120 мин при 200°C.

При использовании метода дип-коутинга шероховатую подложку вертикально помещали в раствор смеси ПДМС : MQ = 1 : 1 концентрации 4 мас. % в этилацетате. Затем раствор откачивали перистальтическим насосом для обеспечения одинаковой скорости движения фронта раствора вдоль всей подложки. Скорость опускания фронта жидкости составляла 2 мм/с. После визуального высыхания образцов их помещали в термошкаф и отверждали по следующему режиму: 60 мин при 65°C, 60 мин при 120°C, 240 мин при 200°C.

Методы исследования

Механические характеристики пленок определяли в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине “Autograph AGS-N” (Shimadzu, Япония) при скорости растяжения 10 мм/мин. Образцы имели вид полосок с размером рабочей части 3 × 20 мм.

Измерение углов смачивания проводили на установке, описанной в работе [21]. Значение угла смачивания усредняли по 6 измерениям в разных областях поверхности образца. По известной методике с применением цифровой обработки видеоизображений сидящей капли [22] определяли параметры смачивания: краевого угол, поверхностное натяжение, контактный диаметр, объем и площадь поверхности капли.

Угол скатывания определяли как угол наклона поверхности образца, при котором начинала движение капля объемом 15 мкл. Угол скатывания

Таблица 1. Свойства пленок на основе смеси ПДМС и MQ-сополимера

Наименование показателя	Значение для пленок состава ПДМС : MQ-смола		
	2 : 1	1 : 1	1 : 2
Прочность при разрыве, МПа	6.8 ± 0.3	9.2 ± 0.3	12.1 ± 0.7
Относительное удлинение при разрыве, %	27 ± 11	80 ± 5	42 ± 5
Угол смачивания, град	111 ± 1	111 ± 3	105.5 ± 0.9

измеряли с помощью гониометрической шкалы. Усреднение проводили по 10 измерениям.

Исследование стойкости покрытий к воде. Гидролитическую стойкость полученных покрытий при длительном контакте с водными средами при комнатной температуре ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) оценивали по изменению углов смачивания и по изменению поверхностного натяжения капли воды, контактирующей с покрытием. Образец помещали в двустенную кювету, в которой для подавления испарения капли обеспечивалась относительная влажность, близкая к 100%, при помощи пропитанных водой фильтров. Для детальной интерпретации эволюции углов смачивания и поверхностного натяжения дополнительно определяли такие параметры капли воды, как объем, контактный диаметр и площадь поверхности капли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства пленок на основе смеси ПДМС : MQ с разным соотношением компонентов приведены в табл. 1. Прочность при разрыве образцов увеличивается, а относительное удлинение при разрыве, наоборот, уменьшается с ростом содержания MQ-смолы, выполняющей функцию молекулярного наполнителя и сшивающего агента. Углы смачивания пленок вне зависимости от состава больше 90° , что указывает на их гидрофобность. Однако, следует отметить, что значения углов смачивания близки к значениям, характерным для гладких силиконовых покрытий, что свидетельствует о том, что шероховатость поверхности пленок, обеспечиваемая MQ-сополимером, оказывается недостаточной для значительного повышения углов смачивания.

Эффект состава пленки проявляется при длительном нахождении капли воды на ее поверхности. Кинетические зависимости изменения угла смачивания, поверхностного натяжения, контактного диаметра и объема капли воды приведены на рис. 1. Эксперимент проводили при влажности, близкой к 100%, что позволяет минимизировать эффект испарения капли в течение времени наблюдения. Так, изменение объема капель (V/V_0 , где V – текущий, V_0 – исходный объемы капли) на образцах разного состава за 120 мин не превысило 6%.

Угол смачивания и поверхностное натяжение капли на поверхности пленки состава ПДМС : MQ = 2 : 1 монотонно уменьшаются с увеличением времени ее нахождения на образце, при этом увеличивается, но не более, чем на 4%, контактный диаметр капли. В случае ПДМС : MQ = 1 : 1 угол смачивания и поверхностное натяжение капли остаются стабильными в течение 30 мин, но при дальнейшем наблюдении значения этих параметров монотонно уменьшаются, при этом контактный диаметр капли увеличивается не более, чем на 2%. При нахождении капли на образце состава ПДМС : MQ = 1 : 2 контролируемые параметры смачивания капли мало изменяются за все время наблюдения. Например, угол смачивания через 120 мин уменьшается всего лишь на 1° . Следовательно, увеличение содержания MQ-смолы в ПДМС способствует стабильности свойств поверхности при ее длительном контакте с каплей воды во влажной среде.

В общем случае, уменьшение угла смачивания капли при ее контакте с покрытием во влажной среде можно объяснить несколькими причинами: частичным испарением капли, образованием на поверхности тонкой смачивающей/адсорбционной пленки воды, гидратацией поверхности полимера и, наконец, набуханием полимерного покрытия. Последние две причины обусловлены изменением состояния межфазной границы капля–покрытие. Образование смачивающей/адсорбционной пленки указывает на изменение свойств границы покрытие–пар и является следствием выигрыша поверхностной энергии покрытия при адсорбции на нем молекул воды.

В случае гидрофобных материалов, к которым относятся анализируемые гидрофобные композиции, адсорбция воды на их поверхности может быть вызвана наличием центров адсорбции, роль которых способны выполнить полярные группы, присутствующие в химической структуре полимерных компонентов композиции. В частности, к ним относятся NH_2 -концевые группы каучука и ОН-группы MQ-смолы. Сшивка ПДМС MQ-смолой в условиях сушки при естественной влажности, а затем при повышенной температуре, сопровождается прохождением нескольких процессов. Среди наиболее значимых: удлинение цепи, формирование узлов сетки при взаимодействии

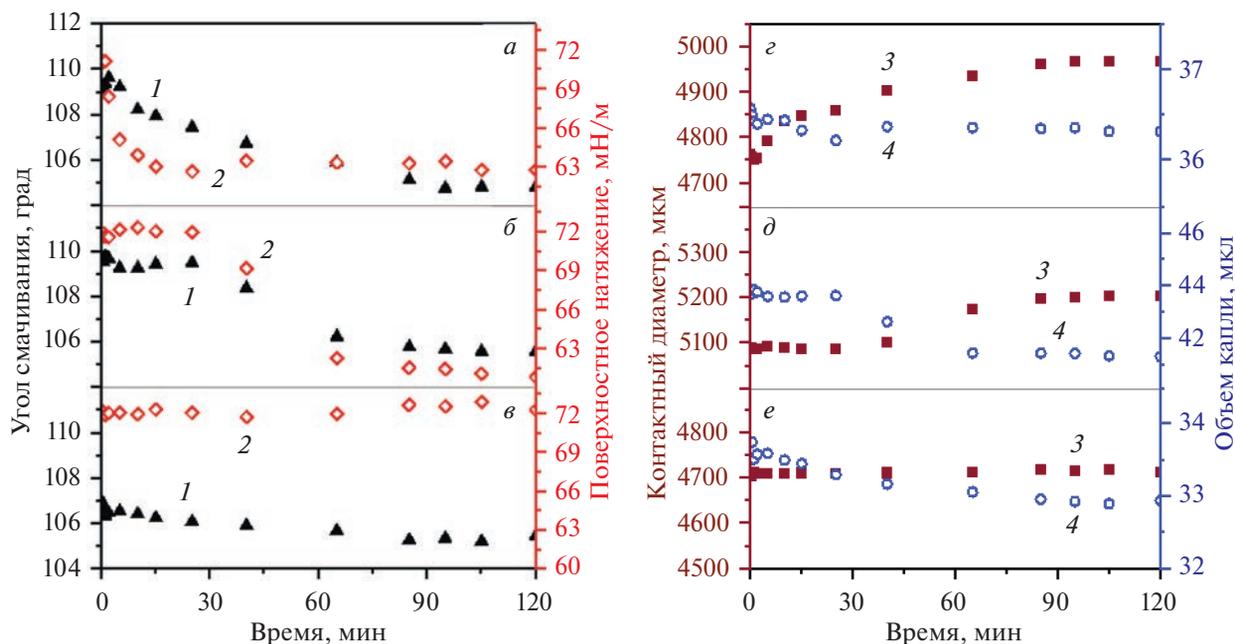


Рис. 1. Кинетические зависимости угла смачивания (1) и поверхностного натяжения (2) (а–в), контактного диаметра (3) и объема капли воды (4) (г–е) при ее нахождении на поверхности пленок состава ПДМС : MQ = 2 : 1 (а, г), 1 : 1 (б, д) и 1 : 2 (в, е).

концевых этоксигрупп макромолекул каучука; образование многоцентровых кластеров при взаимодействии гидроксильных групп на поверхности высокомолекулярных блоков MQ-смола с концевыми этоксигруппами ПДМС; формирование системы водородных связей между NH_2 -группами каучука и гидроксильными группами MQ-смола [15, 16].

Повышение стойкости покрытия с увеличением содержания в нем MQ-сополимера, являющегося сшивающим агентом, может рассматриваться, как косвенное указание на тот факт, что основной причиной падения поверхностного натяжения капли при ее длительном контакте с водой является десорбция с поверхности несшитых олигомеров полидиметилсилоксанового каучука. Кроме того, остаточные этоксигруппы способны гидролизироваться с образованием этилового спирта, который тоже понижает поверхностное натяжение капли. Таким образом, для придания гидролитической стойкости покрытию необходимо такое количество MQ-смола, которое обеспечит полную вовлеченность молекул ПДМС в сшивку. С другой стороны, в структуре MQ-смола присутствуют гидроксигруппы, которые при дальнейшем увеличении ее содержания будут уменьшать угол смачивания покрытия водной средой. Так, краевой угол для пленки состава ПДМС : MQ = 1 : 2 несколько меньше, чем для пленок с пониженным содержанием MQ-смола. Следовательно, можно говорить об оптимальном содержании MQ-смола.

Состав ПДМС : MQ = 1 : 2, как наиболее стойкий из исследованных композиций к воде, использовали для получения супергидрофобных покрытий. Для этого растворы ПДМС : MQ с концентрацией от 2.7 до 6.7 мас. % наносили на иерархически шероховатую алюминиевую подложку методом спин-коатинга. Полученные образцы характеризовали углами смачивания и скатывания (рис. 2).

При концентрации раствора не более 4 мас. % угол смачивания покрытия достигает 170° , а угол скатывания — не превышает 4° . При дальнейшем увеличении концентрации наносимого раствора угол смачивания уменьшается, а угол скатывания, наоборот, возрастает. Очевидно, что при использовании разбавленных растворов смеси ПДМС и MQ (при концентрации раствора до 4 мас. %) наносимое покрытие оказывается достаточно тонким, чтобы сохранить особенности рельефа текстурированной подложки и обеспечить высокие углы смачивания и низкие углы скатывания. При увеличении концентрации наносимого раствора (более 4 мас. %) и, как следствие, увеличении толщины покрытия, шероховатость смоченной поверхности снижается. На подложке имеют место локальные утолщения, что ведет к образованию точечных дефектов — центров пиннинга линии трехфазного контакта.

Рост угла скатывания начинается при использовании раствора концентрации 4.0 мас. %, а уменьшение углов смачивания наблюдается при

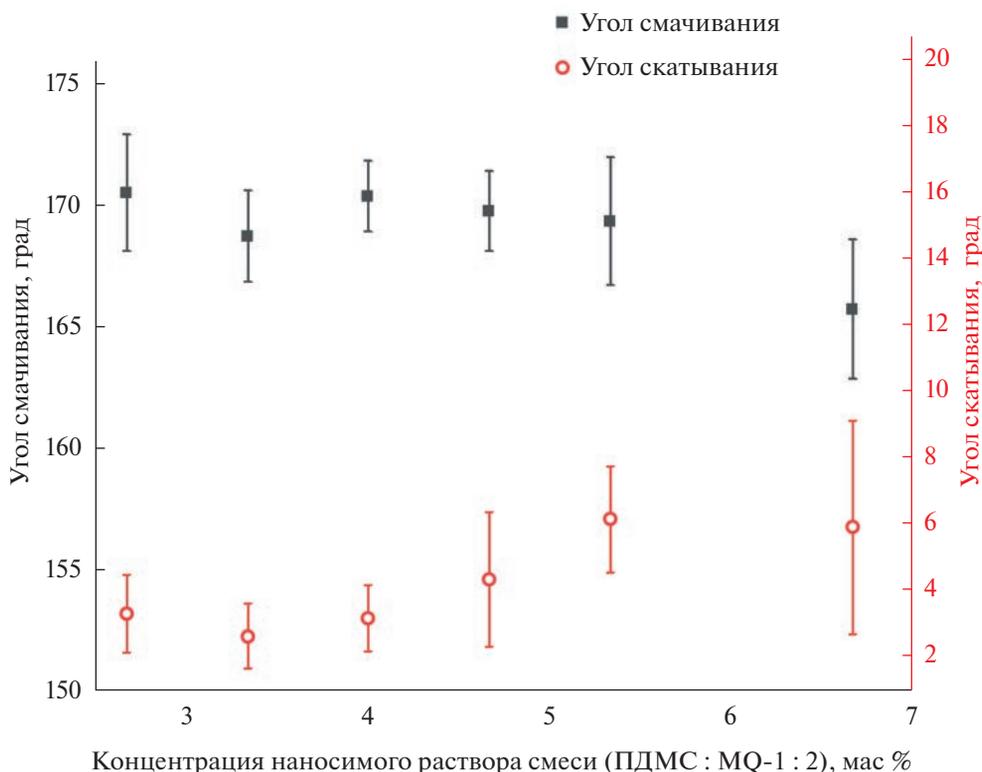


Рис. 2. Зависимость углов смачивания и углов скатывания капли воды на поверхности полимерной пленки на текстурированной подложке от концентрации раствора ПДМС : MQ = 1 : 2 в этилацетате. Покрытие наносили методом спин-коатинга.

получении покрытия из более концентрированного раствора – 5.5 мас. % (рис. 2). Эти данные показывают, что изменение углов скатывания при увеличении концентрации раствора является более чувствительной характеристикой к толщине полимерной пленки на текстурированной подложке и локальным поверхностным дефектам покрытия.

На рис. 3 приведены кинетические зависимости параметров смачивания супергидрофобного покрытия, полученного с использованием раствора ПДМС : MQ = 1 : 1 концентрации 4 мас. %, при длительном контакте с каплей воды на его поверхности во влажной среде. Наблюдение за каплей на поверхности шероховатого покрытия позволило выявить некоторые особенности смачивания. Первое, что следует отметить, что спустя 72 ч изменение объема капли не превысило 13%. В течение первых суток наблюдения поверхностное натяжение капли воды уменьшается, но не более, чем на 1 мН/м. Дальнейшее его незначительное уменьшение в большей мере вызвано испарением и уменьшением площади поверхности капли, что эффективно приводит к увеличению поверхностной концентрации веществ, способствующих понижению ее поверхностного натяжения (см. выше).

Кинетические зависимости угла смачивания и контактного диаметра капли можно разбить на три этапа. На первом этапе (первые 6–7 ч) контактный диаметр увеличивается, а угол смачивания уменьшается. Это вызвано, с одной стороны, гидрофилизацией поверхности из-за процессов, описанных выше, а с другой – установлением равновесия между текстурированным покрытием и окружающими парами воды. На втором этапе (от 6–7 до 12 ч) при постоянном контактном диаметре капли отмечается более плавное уменьшение угла смачивания, вызванное ее испарением. Наконец, на третьем этапе (спустя 12 ч) испарение капли сопровождается уменьшением контактного диаметра и устанавливается постоянный угол смачивания.

Отсутствие значимого уменьшения поверхностного натяжения и угла смачивания при длительном (72 ч) контакте капли с поверхностью указывает на то, что полученное супергидрофобное покрытие на основе ПДМС : MQ = 1 : 1 является стойким к воздействию воды.

Ввиду ряда ограничений метода спин-коатинга, таких как размеры и геометрия образца, нами также была исследована возможность нанесения покрытия на иерархически шероховатую подложку с использованием метода дип-коатинга, поз-

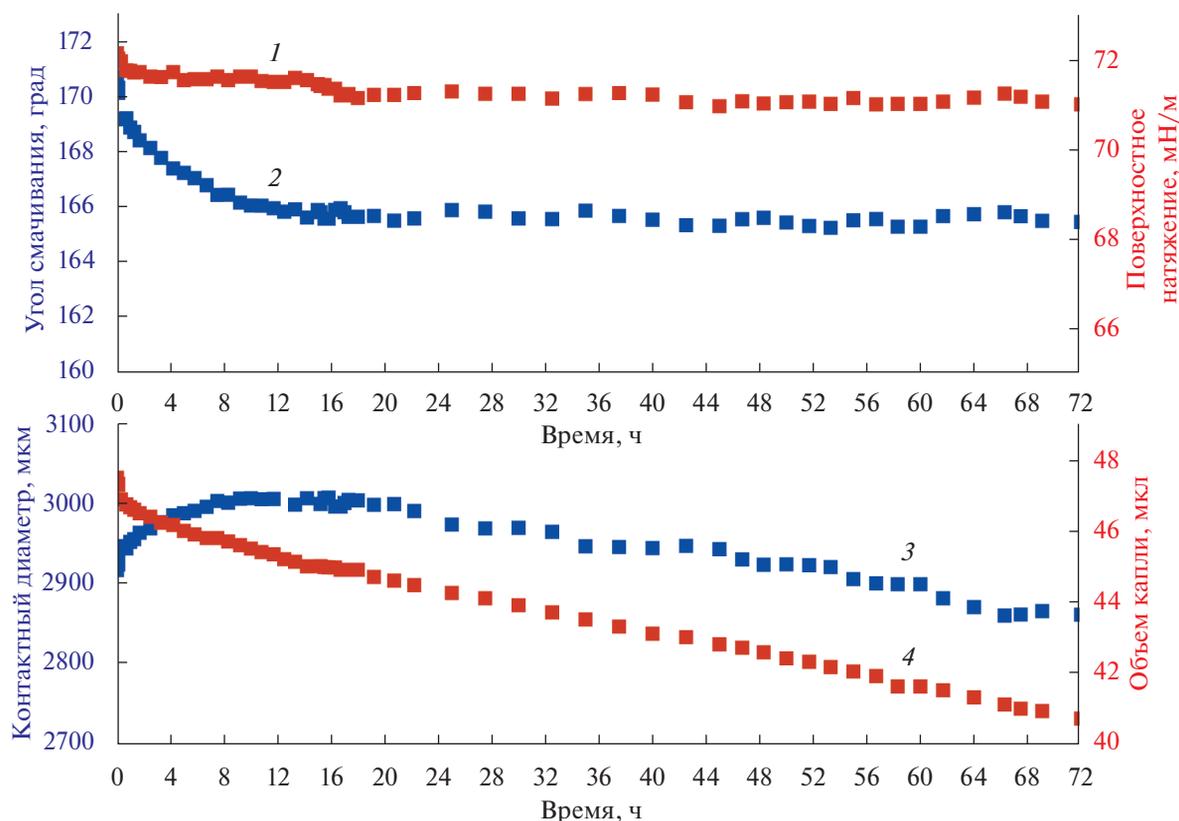


Рис. 3. Эволюция параметров смачивания (угла смачивания (1), поверхностного натяжения (2), контактного диаметра (3) и объема капли (4)) при длительном контакте капли воды с покрытием, полученным методом спин-коатинга. Концентрация раствора компонентов покрытия при получении 4 мас. %, соотношение компонентов ПДМС : MQ = 1 : 1.

воляющего технологичным образом наносить покрытия на образцы различной геометрии с меньшими ограничениями на их размеры и форму. Для сравнения методом дип-коатинга получили супергидрофобный образец, используя раствор того же состава и концентрации, что и при нанесении его методом спин-коатинга: раствор ПДМС : MQ = 1 : 1 концентрации 4 мас. %. Типичные углы смачивания и скатывания для супергидрофобных покрытий, нанесенных разными методами, приведены в табл. 2. Полученные значения одинаковы, т.е. нет существенных различий между сравниваемыми супергидрофобными покрытиями.

На образце, полученном методом дип-коатинга, также исследовали изменение параметров сидящей капли воды при ее длительном (72 ч) непрерывном контакте с покрытием (рис. 4). Изме-

нение параметров капли позволяет заключить, что покрытие, получаемое методом дип-коатинга, также демонстрирует гидролитическую стойкость при непрерывном контакте с водной средой.

При общей схожести кинетических зависимостей параметров смачивания можно отметить небольшое различие для покрытий, нанесенных разными методами. Оно заключается в разной продолжительности участка постоянства контактного диаметра, которая определяется особенностями поверхностной текстуры и зависит от толщины пленки. Покрытия, полученные методом дип-коатинга, вероятно, более однородные и имеют большую, чем в случае использования спин-коатинга, толщину. О последнем свидетельствуют меньшие средние значения и среднеарифметиче-

Таблица 2. Углы смачивания и скатывания для супергидрофобных образцов, полученных методами спин-коатинга и дип-коатинга. Концентрация раствора состава ПДМС : MQ = 1 : 1 – 4 мас. %

Спин-коатинг		Дип-коатинг	
угол смачивания, град	угол скатывания, град	угол смачивания, град	угол скатывания, град
170.4 ± 1.4	3.1 ± 0.9	169.9 ± 1.0	3.3 ± 0.6

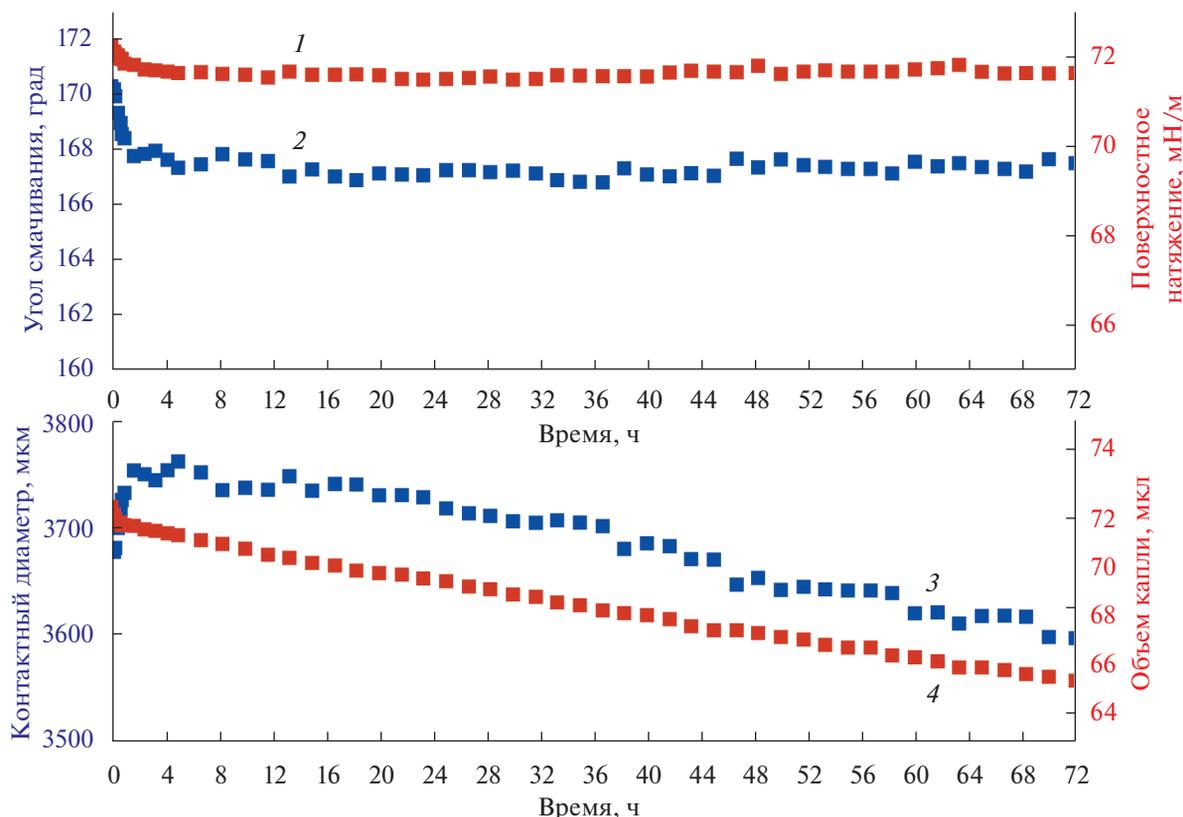


Рис. 4. Эволюция параметров смачивания (угла смачивания (1), поверхностного натяжения (2), контактного диаметра (3) и объема капли (4)) при длительном контакте капли воды с покрытием, полученным методом дип-коатинга. Концентрация раствора компонентов покрытия при получении 4 мас. %, соотношение компонентов ПДМС : MQ = 1 : 1.

ские интервалы изменения угла смачивания и скатывания (табл. 2).

Чтобы подтвердить влияние толщины формируемого покрытия на шероховатость поверхности, мы проанализировали электронно-микроскопические изображения покрытий, полученных с применением обоих методов нанесения. Поскольку чем толще покрытие, тем сильнее экранируются нанодетали шероховатой поверхности, на изображениях, представленных на рис. 5, следует сравнивать размеры и форму элементов текстуры. Сравнение изображений, сделанных при одинаковом увеличении, подтверждает больший размер микроэлементов текстуры на покрытии, получаемом методом дип-коатинга, что хорошо согласуется с выводом, сделанным выше на основании анализа углов смачивания.

Выше говорилось, что снижение угла смачивания при продолжительном контакте капли воды с поверхностью во влажной среде вызвано взаимодействием молекул воды с полярными группами, присутствующими на поверхности сшитой композиции ПДМС-MQ. Возникает вопрос об обратимости этого процесса. Был проведен дополнительный эксперимент, в ходе которого образец с

покрытием состава ПДМС : MQ = 1 : 2, полученный при нанесении раствора концентрации 4 мас. % методом спин-коатинга, помещали на 24 ч в камеру с относительной влажностью, близкой к 100%. После чего образец вынимали из камеры, сушили при комнатной температуре и при естественной влажности воздуха. В ходе этого измеряли углы смачивания покрытия через 0, 30 и 90 мин сушки. Полученные значения приведены в табл. 3. При выдержке образцов в парах воды происходит уменьшение угла смачивания. Спустя 90 мин сушки покрытия при естественной влажности и комнатной температуре угол смачивания становился равным исходному. Следовательно, адсорбция/десорбция воды на поверхности покрытия полностью обратима, имеет физическую природу и не нарушает химическую структуру поверхности. Достаточно короткий временной интервал, потребовавшийся для удаления адсорбированной воды, позволяет отклонить вероятность набухания покрытия в парах воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая полученные результаты, можно сделать следующие выводы. В используемом температурно-временном режиме сушки и отвержде-

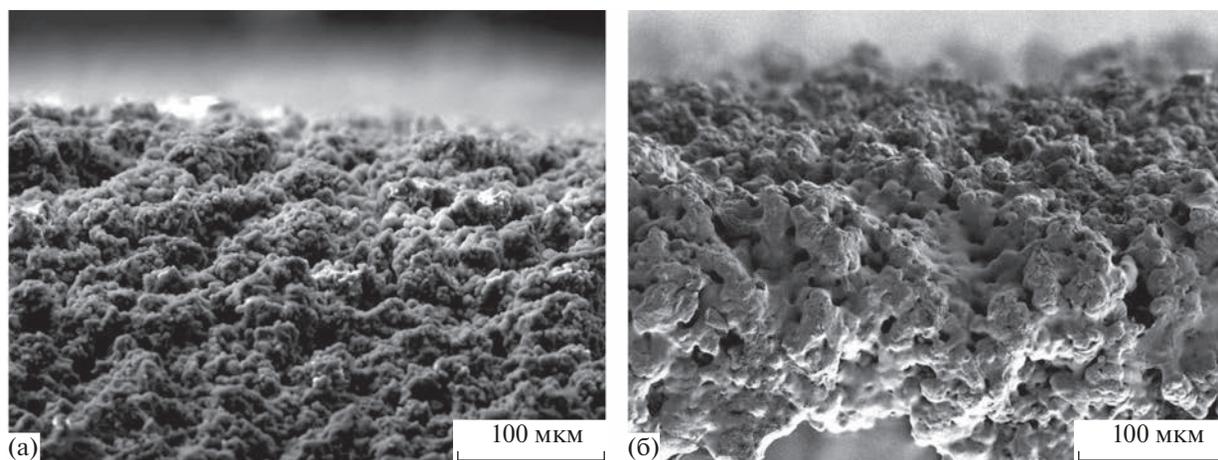


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения покрытий, полученных методом дип-коатинга (а) и спин-коатинга (б).

Таблица 3. Углы смачивания покрытия*, предварительно выдержанного 24 ч при влажности ~ 100%, в ходе его сушки в естественных условиях

Исходный угол смачивания, град	Продолжительность сушки, мин	Угол смачивания, град
169.9 ± 0.6	0**	165.7 ± 0.4
	30	168.8 ± 1.4
	90	170.1 ± 0.5

* Покрытие получено при нанесении на текстурированную алюминиевую подложку раствора смеси ПДМС : MQ = 1 : 2 с концентрацией 4 мас. % методом спин-коатинга.

** Сразу после извлечения образца из камеры.

ния смесей ПДМС : MQ-смола разных составов (1 : 2, 1 : 1, 2 : 1), получаемые эластичные образцы гидрофобны и характеризуются высокими механическими характеристиками. При этом прочность образцов при разрыве возрастает, а относительное удлинение уменьшается с ростом содержания MQ-смолы. С увеличением содержания MQ-смолы в ПДМС повышается стойкость поверхности пленок к длительному воздействию влаги (воды).

Определена оптимальная концентрация раствора смеси ПДМС и MQ для обработки предварительно текстурированной алюминиевой подложки. Показано, что нанесение методом спин-коатинга или дип-коатинга смеси ПДМС : MQ = 1 : 1, не содержащей фторированных групп, на текстурированную поверхность позволяет получить супергидрофобные покрытия. Они характеризуются экстремально высокими углами смачивания (170°) и углами скатывания не более 4°. Анализ изменения угла смачивания, поверхностного натяжения, контактного диаметра и объема капли воды, длительное время находящейся в контакте с покрытием, свидетельствует о высокой гидролитической стойкости полученных покрытий. Предложены механизмы, устанавливающие взаимосвязь химической структуры компонентов смеси, в част-

ности, присутствие в ПДМС и MQ-смоле полярных групп и контролируемых параметров смачивания поверхности при ее длительном контакте с водой и водными парами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-13031).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. № 7. P. 583–600. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775>
2. *Zhang P., Lv F.Y.* A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications // *Energy.* 2015. V. 82. № 15. P. 1068–1087. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.01.061>

3. *Emelyanenko A.M.* Superhydrophobic materials and coatings. From basic researches to practical applications // *Colloid J.* 2022. V. 84. № 4. P. 375–379. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22040032>
4. *Sotoudeh F., Mousavi S.M., Karimi N., Lee B.J., Abolfazli-Esfahani J., Manshadi M. K.D.* Natural and synthetic superhydrophobic surfaces: A review of the fundamentals, structures, and applications // *Alex. Eng. J.* 2023. V. 68. № 1. P. 587–609. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.01.058>
5. *Khan M.Z., Militky J., Petru M., Tomkova B., Ali A., Torren E., Perveen S.* Recent advances in superhydrophobic surfaces for practical applications: A review // *Eur. Polym. J.* 2022. V. 178. № 5. P. 111481. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111481>
6. *Liu H., Liu D., Li P., Niu H., Jin H.* Effect of superhydrophobic surface on the surface trap distribution of silicone rubber composites // *Mater. Lett.* 2023. V. 347. № 15. P. 134588. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134588>
7. *Li A., Wei Z., Zhang F., He Q.* A high reliability super hydrophobic silicone rubber // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2023. V. 671. № 20. P. 131639. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131639>
8. *Leao A.G., Soares B.G., Silva A.A., Pereira E.C.L., Souto L.F.C., Ribeiro A.C.* Transparent and superhydrophobic room temperature vulcanized (RTV) polysiloxane coatings loaded with different hydrophobic silica nanoparticles with self-cleaning characteristics // *Surf. Coat. Technol.* 2023. V. 462. № 15. P. 129479. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129479>
9. *Eduok U., Faye O., Szpunar J.* Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 111. P. 124–163. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.05.012>
10. *Cao C., Ge M., Huang J. et al.* Robust fluorine-free superhydrophobic PDMS-ormosil@fabrics for highly effective self-cleaning and efficient oil-water separation // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V.4. № 31. P. 12179–12187. <https://doi.org/10.1039/C6TA04420D>
11. *Chen D., Chen F., Hu X., Zhang H., Yin X., Zhou Y.* Thermal stability, mechanical and optical properties of novel addition cured PDMS composites with nano-silica sol and MQ silicone resin // *Compos. Sci. Technol.* 2015. V. 117. P. 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.07.003>
12. *Kishi H., Nakamura T., Hagiwara S., Urahama Y.* Thermo-reversible phase structures of lightly cross-linked PDMS/MQ silicone polymer blends // *Polymer.* 2020. V. 200. P. 122574. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122574>
13. *Ji J., Ge X., Pang X., Liu R., Wen S., Sun J., Liang W., Ge J., Chen X.* Synthesis and characterization of room temperature vulcanized silicone rubber using methoxyl-capped MQ silicone resin as self-reinforced cross-linker // *Polymers.* 2019. V. 11. № 7. P. 1142. <https://doi.org/10.3390/polym11071142>
14. *Robeyns C., Picard L., Ganachaud F.* Synthesis, characterization and modification of silicone resins: An “augmented review” // *Prog. Org. Coat.* 2018. V. 125. P. 287–315. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.03.025>
15. *Meshkov I.B., Kalinina A.A., Gorodov V.V., Bakirov A.V., Krashennnikov S.V., Chvalun S.N., Muzafarov A.M.* New principles of polymer composite preparation. MQ copolymers as an active molecular filler for polydimethylsiloxane rubbers // *Polymers.* 2021. V. 13. № 17. P. 2848. <https://doi.org/10.3390/polym13172848>
16. *Bakirov A.V., Krashennnikov S.V., Shcherbina M.A., Meshkov I.B., Kalinina A.A., Gorodov V.V., Tatarinova E.A., Muzafarov A.M., Chvalun S.N.* True molecular composites: Unusual structure and properties of PDMS-MQ resin blends // *Polymers.* 2023. V.15. № 1. P. 48. <https://doi.org/10.3390/polym15010048>
17. *Tatarinova E., Vasilenko N., Muzafarov A.* Synthesis and properties of MQ copolymers: Current state of knowledge // *Molecules.* 2017. V. 22. № 10. P. 1768. <https://doi.org/10.3390/molecules22101768>
18. *Meshkov I.B., Kalinina A.A., Kazakova V.V., Demchenko A.I.* Densely cross-linked polysiloxane nanogels // *INEOS Open.* 2020. V. 3. № 4. P. 118–132. <https://doi.org/10.32931/io2022r>
19. *Flagg D.H., McCarthy T.J.* Rediscovering silicones: MQ copolymers // *Macromolecules.* 2016. V. 49. № 22. P. 8581–8592. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01852>
20. *Sataeva N.E., Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M.* Laser-assisted processing of aluminum alloy for the fabrication of superhydrophobic coatings withstanding multiple degradation factors // *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 397. P. 125993. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125993>
21. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Modin E.B.* Modus operandi of protective and anti-icing mechanisms underlying the design of longstanding outdoor icephobic coatings // *ACS Nano.* 2019. V. 13. № 4. P. 4335–4346. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b09549>
22. *Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* The use of digital processing of video images for determining parameters of sessile and pendant droplets // *Colloid J.* 2001. V. 63. № 2. P. 159–172. <https://doi.org/10.1023/A:1016621621673>

УДК 577.11:544.777

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КОЛЛОИДНОЙ СИСТЕМЫ АЛЬГИНАТ НАТРИЯ–ПАПАИН НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БИОКОМПОЗИТА

© 2023 г. С. А. Кокшаров¹, О. В. Лепилова¹, С. В. Алеева¹*, Г. Е. Кричевский², Ю. С. Фидоровская³, Н. Д. Олтаржевская³

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

²ООО “НПО Текстильпрогресс Инженерной Академии”, ул. Павловская, 21, Москва, 115093 Россия

³ООО “Колетекс”, ул. Павловская, 21, Москва, 115093 Россия

*e-mail: svetlana19750710@gmail.com

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 19.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Исследована специфика образования молекулярных ассоциатов при введении папаина в коллоидный раствор альгината натрия при ламинарном низкоскоростном, переходном и турбулентном режимах перемешивания, прослежена связь с изменением сорбционной емкости биополимерной композиции и кинетическими закономерностями межфазного переноса при сорбционном связывании альбумина – одного из белковых компонентов раневого экссудата, подлежащих ферментативному расщеплению. Состояние дисперсной фазы коллоидных растворов оценено методом динамического рассеяния света. Свойства формируемых биополимерных пленок изучены с применением методов электронной сканирующей микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и статической сорбции альбумина из растворов ограниченного объема. Данные сорбционных экспериментов проанализированы с использованием диффузионных моделей Бойда, Морриса–Вебера и гелевой диффузии, а также кинетических моделей псевдо-первого порядка Лагергрена и псевдо-второго порядка Хо и Маккея. Получены результаты для обоснования дозировки биополимерной матрицы на ранозаживляющей повязке и эффективного связывания некротических загрязнений раны в течение заданной продолжительности контаминации.

DOI: 10.31857/S0023291223600244, EDN: GMUQCT

ВВЕДЕНИЕ

Альгинаты являются широкодоступным природным материалом и представляют собой группу полисахаридов, обладающих гидрофильностью, безвредностью, биосовместимостью и биodeградируемостью в сочетании с выраженной физиологической активностью, что обуславливает неуклонное расширение сфер их применения в биомедицинских и фармацевтических технологиях [1]. В частности, возможности регулируемого изменения состояния и свойств альгинатных систем реализуются при получении микросфер для доставки лекарственных препаратов [2]. Наряду с совершенствованием методов повышения биодоступности плохо растворимых лекарств, нацеленной их транспортировки и улучшения фармакокинетики [3] все большее внимание уделяется биомедицинскому применению “умных” биополимерных систем на основе альгината, которые реагируют на эндогенные (рН, температура) или

экзогенные (магнитные поля, ультразвук) управляющие импульсы [4–6].

Новым перспективным направлением является создание гидрогелевых биосенсоров для диагностики и лечения заболеваний [7]. Например, в биосенсорах для обнаружения лактата или глюкозы в качестве элемента биораспознавания используют инкапсулированные в микрогель ферменты лактатоксидазу, глюкозооксидазу или каталазу [8]. Путем иммобилизации нескольких ферментов в гидрогеле создают биокомпьютерные системы, способные обрабатывать несколько сигналов и действовать в соответствии с их сочетанием [9].

В упомянутых сферах использования альгинатов применяются однотипные подходы синтеза биополимерных систем, в которых анализу гидродинамики уделяется недостаточное, эпизодическое внимание. Как известно, для инкапсуляции активного вещества широко используются одностадийные эмульсионные методы [10], в ко-

торых контроль интенсивности перемешивания позволяет спроектировать размер и морфологию частиц, плотность матрицы, ее пористость или, например, требуемую скорость гидролитического разложения [11]. В частности, высокоскоростные режимы перемешивания (до 1000 об./мин) применяются для обеспечения требуемой механической прочности микросфер альгината и увеличенной жизнеспособности инкапсулированных мезенхимальных стволовых клеток [12].

Повышенный интерес проявляется к использованию альгината в 3D-печати для создания моделей сложных биологических систем, разработки протезов и регенерации тканей [13, 14]. При этом характеристики гидрогелей и механические свойства получаемых композитов зависят не только от состава биополимерной системы, но и от интенсивности ее обработки [15].

Неизменно в центре внимания остаются вопросы совершенствования альгинатных систем для заживления ран [16, 17]. Биополимерный слой улучшает атравматичность раневой повязки, выполняет функции депо-материала для регулируемого выделения лекарственных препаратов и непосредственно способствует регенерации тканей [18]. При лечении хронических ран важной задачей является удаление избытка раневой жидкости и некротических загрязнений, присутствие которых вызывает инфицирование очага поражения и ухудшает терапевтическую эффективность [19]. Устранению негативных осложнений способствует введение в ранозаживляющее покрытие протеолитических ферментов [20].

В наших предыдущих исследованиях [21, 22] показано, что с этой целью применимы композиции альгината натрия (*sodium alginate*, SA) с папаином – ферментом, получаемым из плодов дынного дерева *Carica papaya* и проявляющим каталитическую активность в широком диапазоне pH. Наличие в глобуле папаина диаметрально расположенных концевых аминокислотных остатков с реакционноспособными аминогруппами создает возможность для одновременного их взаимодействия с разными молекулами SA и образования многозвенных ассоциатов. Электростатическая природа адсорбционного связывания фермента обеспечивает регулируемый выход биокатализатора во внешнюю среду, что необходимо для эффективного расщепления полипептидных веществ гнойного экссудата и их отведения из очага поражения.

В случае низкоскоростных (10 об./мин) режимов перемешивания при получении бинарных коллоидных растворов макромолекулы SA сохраняют неизменной конформацию статистического клубка, которая считается предельно неупорядоченным, но наиболее термодинамически устойчивым состоянием линейных гибкоцепных полимеров [23]. Известно, что добавки SA даже в неболь-

ших количествах (0.2 мас. %) трансформируют фибриллярную основу гидрогеля желатина в сферические образования с размерами 10–1000 нм [24]. Вместе с тем интенсивные гидродинамические воздействия, например, ультразвуковые кавитации, способны фиксировать макромолекулы в форме развернутой спирали, делая доступными внутренние реакционные центры [25].

В развитии комплекса проводимых исследований важное научно-практическое значение имеет анализ влияния структурной трансформации альгинатно-папаиновых растворов при разных условиях их механического перемешивания на изменение сорбционной способности биополимерного слоя лечебной повязки в отношении белковых веществ, содержащихся в составе раневого экссудата и подлежащих ферментативному расщеплению. При этом поглощение протеинов альгинатно-папаиновыми ассоциатами в структуре набухшей биополимерной пленки может быть описано в рамках общей теории обменной адсорбции ионов из водных растворов, развитой Бойдом, Андерсоном и Майерсом [26]. Процесс подразделяется на три стадии: перенос сорбата из объема раствора к поверхности зерна пористого сорбента (пленочная диффузия); массоперенос внутри зерен (диффузия в зерна); химический обмен ионов. Стадия ионообменной реакции, как правило, протекает быстрее, и общая кинетика процесса контролируется двумя диффузионными сопротивлениями. Вместе с тем известно, что в случае структурированных мезопористых материалов вклад в скорость сорбционного процесса вносят как диффузионное лимитирование, так и стадия химической адсорбции [27].

Описание процесса предполагает выявление лимитирующей стадии путем подбора соответствующей модели, обеспечивающей максимальный уровень аппроксимации экспериментальной кинетической кривой сорбции. В анализе используются две группы моделей. Первая объединяет модели, построенные на предположении о лимитировании процесса стадиями диффузионного массопереноса. Наиболее часто применяемыми являются две модели Бойда для внешней (пленочной) и внутренней (гелевой) диффузии [26], а также модель внутренней диффузии Морриса–Вебера [28]. К группе моделей, учитывающих химическую стадию, относятся модели псевдо-первого порядка Лагергрена [29] и псевдо-второго порядка Хо и Макея [30], а также модели Еловича [31], Хилла [32] и др.

Диффузионные модели отражают динамику нарастания степени достижения равновесия F , величина которой рассчитывается из соотношения текущего q_t и равновесного q_e значений сорбции. В случае внешнедиффузионного лимитирования кинетическая кривая описывается линейной функци-

ей в полулогарифмических координатах $-\lg(1 - F)$ от времени t . При лимитировании процесса стадией внутренней диффузии начальный участок кинетической зависимости линеаризуется в координатах F от $t^{1/2}$. В модели гелевой диффузии решается задача массопереноса в зерне сферической формы с радиусом r , и степень достижения равновесия F рассматривается как функция, связанная с величиной эффективного коэффициента диффузии D_e в объеме зерна. Бойдом предложен безразмерный параметр Bt , в котором величина кинетического коэффициента B определяется из соотношения $B = D_e \pi^2 r^{-2}$. Значения Bt определены для текущих изменений величины F и сведены в таблицы в виде функции $Bt = f(F)$. Линейная зависимость Bt от t подтверждает адекватность модели и наличие внутридиффузионного лимитирования.

Соответствие кинетики сорбционного процесса моделям Лагергрена или Хо и Маккея отражает наличие специфического торможения в результате межмолекулярного взаимодействия типа сорбат–сорбат либо осложненного протекания реакции между сорбатом и функциональной группой сорбента в соотношении 1 : 1 [27]. Обе модели могут корректно описывать сорбционные процессы с участием биополимерных материалов [33, 34]. При этом характер торможения может меняться для одних и тех же систем в зависимости от условий протекания процесса, например, при изменении параметров кислотности среды [35, 36]. Модели позволяют определить значения константы скорости адсорбции, а также величину предельной сорбционной емкости материала q_e^* . Адекватность модели оценивают не только по возможности аппроксимации экспериментальных данных с уровнем коэффициента детерминации R^2 не менее 0.9, но и с учетом близости расчетной величины q_e^* к экспериментально достигаемому уровню равновесной сорбции q_e .

Практическая значимость описания межфазного переноса с помощью моделей диффузионной и химической кинетики обусловлена тем, что полученные кинетические характеристики позволяют оптимизировать сорбционные процессы. Цель данного исследования состоит в изучении специфики структурной организации альгинатно-папаиновых коллоидных растворов при разных гидромеханических условиях их синтеза во взаимосвязи с кинетическими параметрами поглощения биополимерными пленками тестового маркера, входящего в состав белковых компонентов раневого экссудата, для обоснования содержания биополимерного композита на ранозаживляющих повязках и длительности периода эффективной сорбции при контаминации с очагом поражения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Для получения экспериментальных данных, сопоставимых с ранее полученными результатами, в работе использовались образцы тех же партий технического альгината натрия (SA), предоставленного ООО “Архангельский водорослевый комбинат”, и папаина, произведенного фирмой Tauga Shanghai Co., Ltd., Китай, которые охарактеризованы в предыдущей публикации [22].

В качестве тестового сорбата полипептидной природы использовали препарат сывороточного альбумина (ГОСТ 33956-2016). Выбор реагента обусловлен тем, что на долю альбумина приходится до 60% от общего количества белков в плазме крови человека. Молекулярная масса 69 кДа.

Коллоидные растворы SA получали растворением навески при 25°C в течение 20 мин при скорости вращения якорной мешалки $\omega_m = 10$ об./мин. Величину pH 6.0 обеспечивали с помощью фосфатного буфера (87.9 мл 0.2 М KH_2PO_4 + 12.1 мл 0.2 М Na_2HPO_4). Бикомпонентные коллоидные системы получали введением навески папаина (4 мас. %) в раствор SA (6 мас. %) с температурой 25°C при перемешивании в течение 20 мин с фиксированными значениями ω_m : 10; 60 и 300 об./мин. Гидродинамический режим перемешивания характеризовали по величине модифицированного критерия Рейнольдса Re_m :

$$\text{Re}_m = \rho n_m d_m^2 / \eta,$$

где ρ и η – плотность (кг/м^3) и вязкость ($\text{Па}\cdot\text{с}$) перемешиваемой жидкости; n_m – частота вращения мешалки (с^{-1}); d_m – диаметр мешалки (см).

Ламинарный режим течения соблюдается при величине $\text{Re}_m \leq 30$. Критическое значение показателя для перехода от ламинарного перемешивания к турбулентному в случае быстроходных мешалок соответствует $\text{Re}_m^{\text{kp}} = 50$. Устойчивый турбулентный режим возникает при $\text{Re}_m > 100$. В экспериментах при частоте вращения мешалки $n_m = 0.17 \text{ с}^{-1}$ ($\omega_m = 10$ об./мин) формируется малоинтенсивный ламинарный режим течения. При $n_m = 1 \text{ с}^{-1}$ поддерживается переходный режим интенсивного ламинарного течения. При величине $n_m = 5 \text{ с}^{-1}$ создаются условия турбулентного перемешивания.

Пленки индивидуальных и бинарных коллоидных систем получали методом отливки на тефлоновых шаблонах с предварительной сушкой на воздухе и последующей вакуумной сушкой при 30°C и давлении 3 мПа.

Для анализируемых образцов коллоидных растворов альгината натрия (SA) и композиции альгината с папаином (SA-P) и полученных из них пленок введены следующие обозначения, отра-

жающие режим перемешивания в процессе их синтеза:

– SA₁₀ и SA-P₁₀ – низкоскоростной ламинарный; $\omega_m = 10$ об./мин;

– SA₆₀ и SA-P₆₀ – интенсивный ламинарный (переходный); $\omega_m = 60$ об./мин;

– SA₃₀₀ и SA-P₃₀₀ – турбулентный; $\omega_m = 300$ об./мин.

Аппаратура и методы исследований. Определение размера частиц в гидрозолях осуществляли с применением метода динамического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Англия). Анализируемые пробы получали разбавлением в 100 раз. Время накопления сигнала в серии из трех измерений составляло 20 мин. Анализ результатов измерений осуществлялся автоматизированной программой на базе решения интегрального уравнения Фредгольма I рода с экспоненциальным ядром для нормированной корреляционной функции [37]. В настройках программы обработки результатов внесены изменения условий измерения [38] для исследования бикомпонентных систем.

СЭМ-изображения биополимерных пленок получены на сканирующем электронном микроскопе Quattro S (ThermoFisher Scientific, Нидерланды). Подготовка образцов после вакуумной сушки дополнительно включала замораживание в жидком азоте для получения естественного скола неповрежденной внутренней поверхности биополимерного композита.

Оценка параметров поровой системы полимерных пленок после вакуумной сушки образцов и их измельчения в ступке проведена методом низкотемпературной адсорбции–десорбции паров азота с использованием газового анализатора Nova Series 1200e. При точности навески образца массой 0.2500 ± 0.0001 г и приведенной погрешности измерения давления 0.1% погрешность воспроизводимости данных прибора составляет менее 2%. Расчет распределения пор по размерам осуществлен компьютерной программой прибора на основании анализа ниспадающей ветви адсорбционно–десорбционной кривой методом Баррета–Джойнера–Халенда (ВНН). Коэффициент корреляции расчетной величины составляет 0.997–0.998.

Кинетику сорбционного поглощения альбумина пленками исследовали методом сорбции из ограниченного объема при температуре термостатирования растворов 35°C и варьируемой длительности экспозиции. Биополимерные пленки подвергали предварительному нагреву до 60°C для термоинактивации папаина. Раствор альбумина готовили на дистиллированной воде, фиксируя величину pH 6.0. Для получения кинетических кривых сорбции в серию стеклянных бюксов с притертой крышкой помещали навеску пленки

массой 1 ± 0.2 г (m), вводили 5 мл дистиллированной воды и выдерживали 10 мин для предварительного набухания полимера. В каждый из бюксов с определенным интервалом заливали 20 мл (V) раствора альбумина при начальной его концентрации 20 г/л (C_0). Количество образцов в серии обеспечивает последовательное проведение анализа через заданные интервалы времени (t) в течение 180 мин. Для определения текущего значения остаточной концентрации альбумина в растворе (C_t) из приповерхностного слоя раствора отбирали на анализ 1 мл жидкости. Содержание белка определяли на спектрофотометре UNICO 2800 по величине оптической плотности окрашенного комплекса с биуретовым реактивом при длине волны 540 нм, используя градуировочный график зависимости концентрации альбумина от оптической плотности. Количество альбумина, поглощенного в момент времени t (q_t , мг/г), рассчитывали с учетом разности начального и конечного содержания белка в растворе по уравнению:

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m.$$

Для описания сорбции альбумина в рамках диффузионных моделей определяли величину равновесной сорбции q_e и рассчитывали значения степени достижения равновесия F в текущий момент времени t по уравнению:

$$F = q_t/q_e.$$

Применимость пленочной модели Бойда проверяли при построении графической зависимости $-\lg(1 - F)$ от t [39]. Для проведения анализа в рамках модели внутренней диффузии Морриса–Вебера строили зависимость F от $t^{1/2}$ [40]. При наличии линейной аппроксимации рассчитывали величину константы скорости диффузии k_D (ммоль г⁻¹ мин^{-0.5}) в соответствии с уравнением модели [41]:

$$q_t = k_D t^{1/2} + c,$$

где c – параметр, характеризующий толщину пограничного слоя (мг г⁻¹).

Анализ сорбционной кривой в рамках модели гелевой диффузии использовали для определения значений эффективного коэффициента диффузии D_e и кинетического коэффициента B , исходя из уравнения Бойда для стадии внутридиффузионного лимитирования [42]:

$$\begin{aligned} F &= 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-D_e \pi^2 n^2 r^{-2} t) = \\ &= 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(B t n^2), \end{aligned}$$

где r – средний радиус зерна сорбента; n – натуральные числа от 1 до бесконечности.

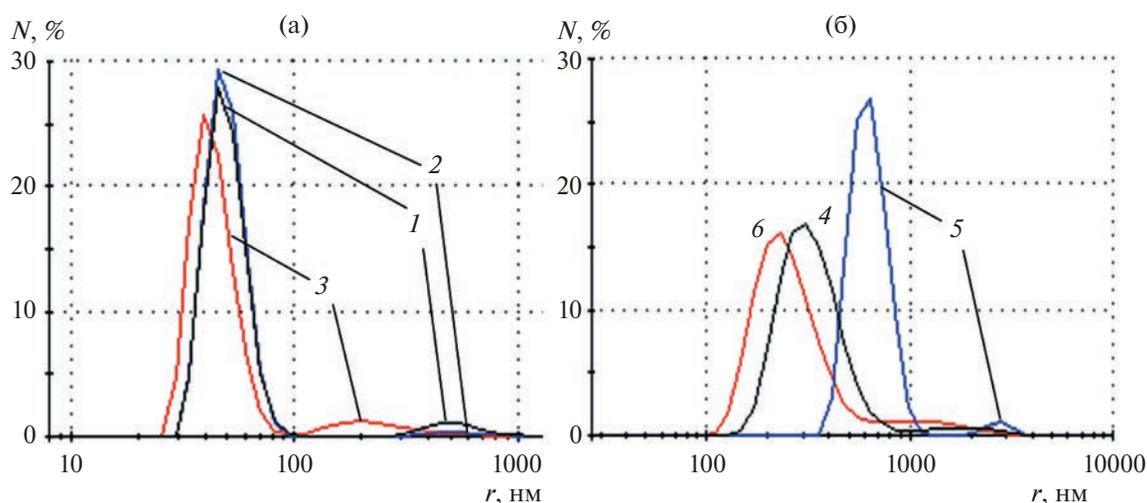


Рис. 1. Распределение относительного числа частиц (N) по размеру в гидрозолях альгината натрия (а) и его композиций с папаином (б): 1 – SA₁₀; 2 – SA₆₀; 3 – SA₃₀₀; 4 – SA-P₁₀; 5 – SA-P₆₀; 6 – SA-P₃₀₀.

Значения произведения Bt , используемые при построении зависимостей Bt от t , были определены по справочным данным [43, с. 194]. Величину коэффициента D_e рассчитывали по уравнению [44]:

$$D_e = Btr^2/\pi^2t.$$

Выбор адекватной кинетической модели осуществляли на основании результатов описания экспериментальных данных соотношениями следующего вида:

– модель псевдо-первого порядка:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e^* - k_1 t;$$

– модель псевдо-второго порядка:

$$t/q_t = 1/(k_2 \times q_e^{*2}) + t/q_e^*.$$

Анализ сорбции альбумина проводили с использованием графических зависимостей в координатах $\ln(q_e - q_t)$ от t для модели псевдо-первого порядка и в координатах t/q_t от t для модели псевдо-второго порядка [45, 46]. Расчет константы k_1 в модели Лагергрена проводили по тангенсу угла наклона аппроксимирующей зависимости, а величину предельной сорбции материала q_e^* определяли экстраполяцией зависимости на $t = 0$. Для модели Хо и Маккея показатель q_e^* рассчитывали по углу наклона аппроксимирующей линии, а экстраполяция графика $t = 0$ позволяет определить величину свободного члена в уравнении модели и рассчитать значение константы k_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка размера частиц в гидрозолях SA и бинарных системах SA-P

На рис. 1 представлены результаты экспресс-тестирования степени дисперсности полученных коллоидных систем. Кривая 1 практически воспроизводит зависимость фракционного распределения относительного числа частиц по их размеру, ранее приведенную в [22]. Это подтверждает стабильность свойств полимера в образцах, отбираемых из одной партии SA, и возможность преемственного проведения исследований.

Временной интервал между приготовлением коллоидных растворов и тестированием образцов составлял не более 90 мин. Этой паузы, по-видимому, достаточно в случае индивидуального гидрозоля SA₆₀ для релаксации структурных преобразований, возникающих в условиях переходного режима перемешивания (кривая 2). Вместе с тем влияние интенсивности перемешивания на состояние макромолекул SA подтверждается фиксацией изменений в присутствии папаина, проявляющейся в более существенном приросте размера частиц в бикомпонентной системе SA-P₆₀ по сравнению с SA-P₁₀ (кривые 5 и 4).

Дополнительное перемешивание в ламинарном низкоскоростном режиме не вызывает трансформации пространственной формы макромолекулы SA. При переходном режиме течения встраивание полимера в интенсивный поток вызывает развертывание макромолекулярного клубка. Но в отсутствии сшивающих агентов после перемешивания макромолекулы возвращаются в термодинамически выгодное состояние статистического клубка (кривая 2). При этом распределение числа частиц по размеру в гидрозоле SA₆₀ остается би-

Таблица 1. Параметры диаграмм распределения числа частиц по размерам в образцах индивидуальных и смесовых бикомпонентных гидрозолей

Образец	Параметры основного пика, $r \pm 1$ нм			Параметры шлейфа, $r \pm 10$ нм		
	ширина	среднее значение	мода	ширина	среднее значение	мода
SA ₁₀	34–110	77	45.6	308–995	652	478
SA ₆₀	34–110	77	45.6	308–859	583	478
SA ₃₀₀	29–95	62	39.4	110–742	426	198
SA-P ₁₀	148–995	571	308	995–3220	2108	1790
SA-P ₆₀	413–1152	783	641	2073–3219	2646	2780
SA-P ₃₀₀	110–641	266	229	742–2780	1761	1152

модальным, как и для низкоскоростного ламинарного режима. Наличие “шлейфа” (второго пика) обусловлено, по-видимому, присутствием в препарате молекул с повышенной степенью полимеризации, а также присутствием в промышленном препарате SA небольшого количества примесей двухвалентных металлов, обеспечивающих сшивку макромолекул. В пользу второго предположения свидетельствует продемонстрированное в табл. 1 уменьшение ширины шлейфа крупных частиц в растворе SA₆₀ и небольшое, но значимое перераспределение интенсивности пиков в сторону малоразмерных фракций по сравнению с образцом SA₁₀ (кривые 2 и 1).

Более значительные изменения претерпевает пик крупных частиц в препарате SA₃₀₀ (кривая 3). Его положение смещается в область меньших значений на 200 нм, параметр мода снижается в 2.4 раза (табл. 1). Очевидно, что интенсификация режима перемешивания не может привести к разрыву полимерной цепи. Более вероятной причиной наблюдаемых изменений крупноразмерных фракций является разрыв немногочисленных межмолекулярных сшивок ионами двухвалентных металлов и возобновление внутримолекулярных взаимодействий между гулуронатными сегментами внутри уплотненного макромолекулярного клубка после завершения работы мешалки.

Турбулентное перемешивание гидрозоля SA₃₀₀ также изменяет и параметры основного пика распределения числа частиц. Положение мода смещается на 6.2 нм в область меньших значений. Уменьшается асимметричность пика, характеризующая отклонение формы клубка макромолекул от сферической. Конформационную неоднородность частиц предлагают [47] характеризовать величиной отклонения между положением мода и средним значением ширины пика, которую обозначим как Δr . Уменьшение Δr основного пика препарата SA₃₀₀ в сравнении с SA₁₀ в 1.4 раза свидетельствует о повышении упорядоченности и уплотнении альгинатного клубка под влиянием

вихревых потоков при турбулентном перемешивании жидкости.

Бифункциональные молекулы папаина, обладая возможностью взаимодействия с реакционными центрами двух близкорасположенных макромолекул SA, фиксируют надмолекулярную структуру бикомпонентных систем SA-P, задаваемую условиями перемешивания. Как показано ранее [22], при ламинарном низкоскоростном перемешивании глобулы папаина формируют поверхностный адсорбционный слой на частицах SA. С учетом мольного соотношения компонентов вытекает, что среднестатистическое количество закрепленных на поверхности макромолекулярного клубка глобул фермента равно шести. Диаметрально расположенная аминогруппа в каждой из глобул папаина ищет взаимодействия с другой молекулой альгината. Следовательно, наблюдаемое для гидрозоля SA-P₁₀ смещение пиков в область больших значений гидродинамического радиуса частиц (кривая 5) является результатом образования многозвенных ассоциатов, существование которых подтверждено методом сканирующей электронной микроскопии [22]. Высокая структурная неоднородность ассоциатов в гидрозоле SA-P₁₀ отражается в увеличении параметра Δr в 8.4 раза по сравнению с характеристикой асимметричности частиц в гидрозоле SA₁₀ (табл. 1).

Фиксация изменений конформационного состояния SA при переходном режиме перемешивания в присутствии папаина проявляется в нарастающем смещении пиков по шкале размера частиц для гидрозоля SA-P₆₀ (кривая 6). Увеличение значений мода для основного пика и шлейфа крупных частиц достигает соответственно 2.1 и 1.6 раза по сравнению с параметрами образца SA-P₁₀ (табл. 1). Это сопровождается сокращением ширины основного пика в 1.2 раза и ширины шлейфа в 1.9 раза. Фактор структурной неоднородности Δr снижается в 1.9 раза в основном пике и в 2.4 раза в шлейфе.

Полученные результаты подтверждают предположение, что интенсификация перемешива-

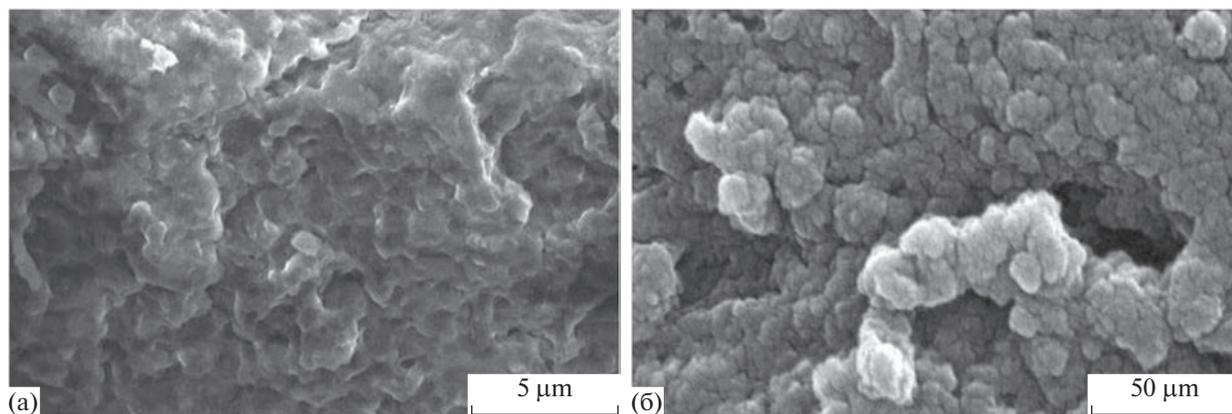


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечного скола пленочных образцов композиций SA-P₁₀ при увеличении ×20000 (а) и SA-P₆₀ при увеличении ×2000 (б).

ния при сохранении ламинарности потока способствует разворачиванию статистического клубка макромолекулы SA. Создаются благоприятные условия для взаимодействия фермента с карбоксильными группами соседних макромолекул SA, параллелизованных в интенсивном потоке жидкости. При последующей релаксации состояния коллоидной системы в формировании конформации статистического клубка участвуют не отдельные макромолекулы, а их интраструктурированные ассоциаты, скрепленные посредством солевых связей с молекулами фермента. При этом глобулы биокатализатора оказываются вовлеченными во внутреннюю организацию клубка и, исполняя роль межцепных распорок, способствуют его разрыхлению.

При турбулентном перемешивании фермент вводится в гидрозоль, преобразованный в структуру образца SA₃₀₀. Логично, что внедрение его глобул в структуру уплотненных клубков SA становится еще менее вероятным. Поскольку энергии электростатических взаимодействий недостаточно для формирования в потоке устойчивого адсорбционного слоя молекул папаина на частицах SA, стабилизация структуры SA-P₃₀₀ происходит уже после завершения перемешивания, продолжительность которого определяет степень уплотнения макромолекул SA. При одинаковой длительности перемешивания (20 мин) значение мода основного пика у образца SA-P₃₀₀ на 79 нм меньше в сравнении с SA-P₁₀ (табл. 1), ширина пика сокращается в 1.6 раза. Можно предполагать, что в образце SA-P₃₀₀ глобулы папаина не распределяются по поверхности клубка равномерно, а локализуются на ограниченном участке между макромолекулами, способствуя тем самым дополнительному уплотнению ассоциатов. Фактор структурной неоднородности $\Delta\gamma$ дисперсной фазы в гидрозоле SA-P₃₀₀ понижается в 7.1 раза, и его значение составляет лишь 16% от величины мода, что свиде-

тельствует о высокой степени приближения формы частиц к сферической. Вполне вероятно, что турбулентный режим перемешивания способствует образованию межмолекулярных ассоциатов гроздевидной формы, а в низкоскоростном потоке ассоциаты формируются в линейные цепочки.

Оценка пористости пленочных образцов SA и бинарных систем SA-P

Сферические образования макромолекул SA сохраняются в структуре высушенных образцов биополимерных пленок. С помощью электронной микроскопии на поперечном сколе материалов, полученных из индивидуальных и бинарных коллоидных растворов, обнаруживаются однотипные системы спаянных зерен (рис. 2). При этом на изображении SA-P₆₀ (рис. 2б) сопоставимые размеры субъединиц получены при увеличении в 10 раз меньше, чем для образца SA₁₀ (рис. 2а). При проведении съемки образцов SA-P₆₀ с большей степенью увеличения четкое изображение зерен получить не удастся. По-видимому, это обусловлено неравномерной генерацией вторичных электронов при воздействии сфокусированного пучка электронов на поверхность гибридных интраструктурированных ассоциатов, обладающих повышенной рыхлостью.

Высушенные биополимерные материалы, включая пленку SA-P₃₀₀ с наиболее плотной компоновкой макромолекулярных зерен, не являются монолитными образованиями и обладают системой пор, параметры которых оценены методом газовой адсорбции. Экспериментальные кривые поглощения азота имеют типичную форму для адсорбционных материалов IV типа по классификации IUPAC, в которых внутренний объем сформирован преимущественно мезопоровыми полостями [48]. Результаты анализа адсорбционных кривых методом Баррета–Джойнера–Халенды (табл. 2) свиде-

Таблица 2. Внутренний свободный объем (V_{fr}) и площадь удельной поверхности (S_a) пленочных образцов альгината и бикомпонентных систем

Образец	$V_{fr} \times 10^3, \text{см}^3/\text{г}$	$S_a, \text{м}^2/\text{г}$
SA ₁₀	13.0 ± 0.2	4.17 ± 0.01
SA-P ₁₀	12.6 ± 0.2	4.09 ± 0.01
SA-P ₆₀	17.5 ± 0.5	4.87 ± 0.05
SA-P ₃₀₀	9.1 ± 0.5	2.49 ± 0.03

тельствуют, что введение фермента при низкоскоростном перемешивании практически не изменяет характеристики поровой структуры частиц. Переходный режим обеспечивает возрастание внутреннего свободного объема V_{fr} и площади удельной поверхности S_a в 1.4 и 1.2 раза, а турбулентное

перемешивание приводит к снижению показателей соответственно в 1.4 и 1.7 раза.

Пористость образцов SA₁₀, SA-P₁₀ и SA-P₃₀₀ на 90–95% обеспечивается пустотами с поперечным размером (диаметром, D) до 20–30 нм (рис. 3а, 3б). В образце SA-P₆₀ на долю указанного диапазона D приходится только 74% общего объема пор и 92% удельной поверхности.

Дифференциация вклада пор разного размера в величину показателей пористости (рис. 3в, 3г) проясняет детали изменения состояния SA в присутствии папаина. Пик субмикронных поровых пространств (4 нм) на диаграмме SA₁₀, по-видимому, сформирован пустотами немногочисленных ячеек “egg-box”, которые образованы микропримесями двухвалентных металлов в гулуронатных блоках полисахарида [49]. Амплитуда этого пика не меняется при интенсификации ламинарного режима перемешивания, но снижается при

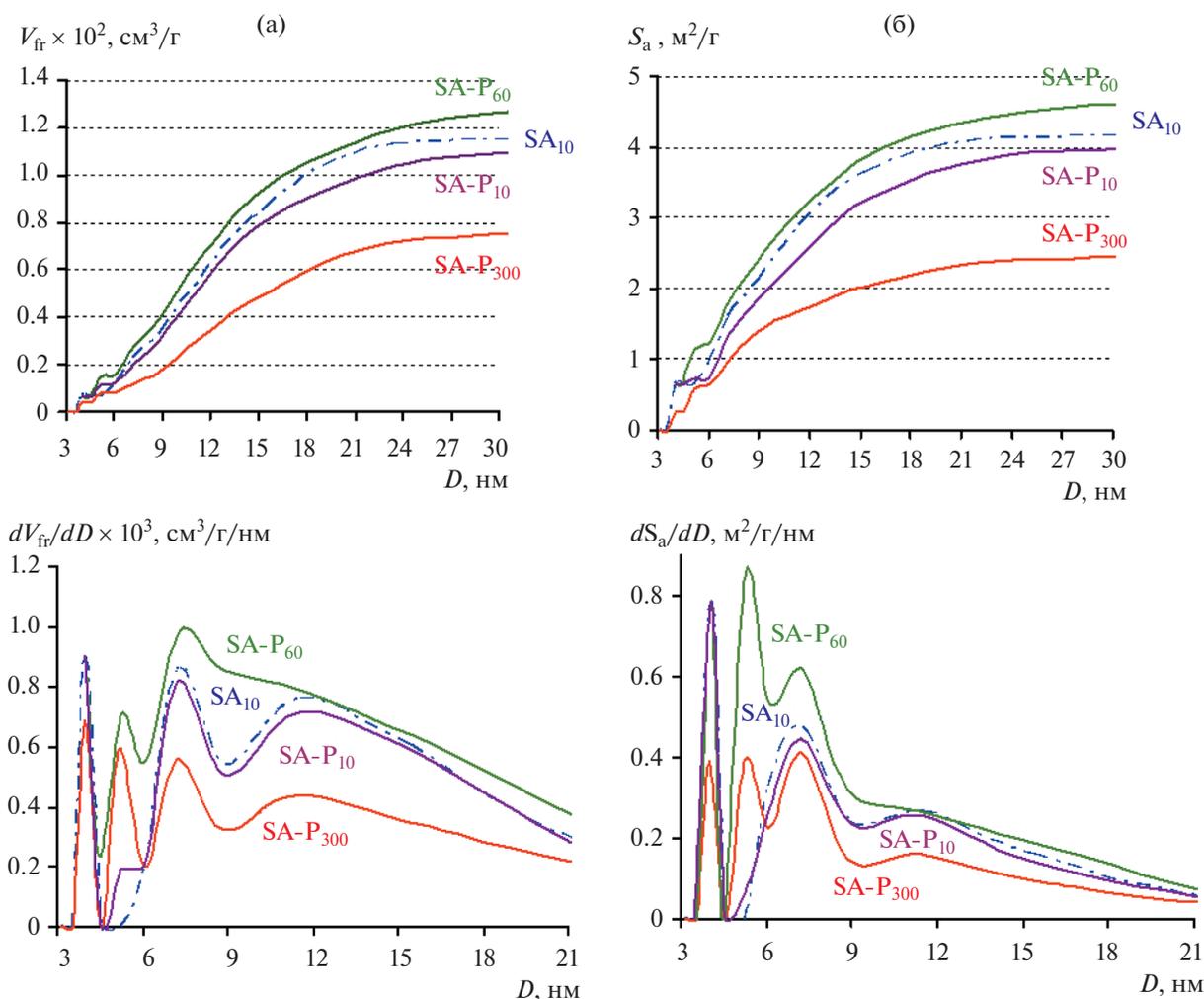


Рис. 3. Распределение по размеру пор внутреннего свободного объема (а) и удельной поверхности (б), и дифференциальный вид распределения внутреннего свободного объема (в) и удельной поверхности (г) в образцах биополимерных пленок.

использовании турбулентных условий синтеза гидрозоля SA-P₃₀₀, что согласуется с уменьшением размера крупных фракций гидрозоля SA₃₀₀ (см. кривая 3 на рис. 1).

Основной вклад в характеристики поровой системы пленки SA₁₀ вносят поры с диаметром 7 и 12 нм. Присутствие папаина в бикомпонентных образцах проявляется, прежде всего, в появлении нового интенсивного пика в области 5 нм на кривых изменения обоих показателей. Данный параметр согласуется с установленным размером глобулы фермента [22]. Правомерно полагать, что возникновение в бинарном препарате нового элемента поровой системы с регулярными геометрическими характеристиками обусловлено формированием прослойки между макромолекулами SA, которые сшиваются молекулами вводимого папаина. Наименьшую интенсивность новые пики имеют в образце SA-P₁₀. Увеличение их вклада в образце SA-P₃₀₀ может быть обусловлено вышеотмеченной неоднородностью распределения фермента по поверхности макромолекулярных клубков полисахарида и концентрированием их в зонах сшивки, что приводит к образованию интермолекулярных пространств (площадок) с более продолжительной конфигурацией и регулярной толщиной зазора.

В наибольшей степени новые пористые образования проявляются в образце SA-P₆₀, чему в условиях интенсивного ламинарного потока жидкости способствует возникновение регулярных сшивок между развернутыми и сближающимися макромолекулами SA. С учетом малого диаметра образующихся полостей закономерно, что при переходе от SA-P₁₀ к SA-P₆₀ прирост объемного показателя dV_{fv}/dD в 1.8 раза сопровождается более значимым нарастанием показателя удельной поверхности dS_a/dD в 2.8 раза.

Следует заметить, что в образцах SA-P₁₀ и SA-P₃₀₀ новые межмолекулярные образования оказывают неблагоприятное (уплотняющее) влияние на основные элементы мезопоровой структуры полисахарида. В противоположность этому интраструктурные взаимодействия компонентов в образце SA-P₆₀ способствуют разрыхлению прилегающих областей в результате увеличения плотности заряда карбоксильных группировок в объеме конформационного клубка нескольких объединенных макромолекул.

Анализ кинетических параметров внешне- и внутридиффузионного лимитирования абсорбции альбумина набухшими биополимерными пленками

Получение экспериментальных кривых сорбции альбумина пленочными материалами (рис. 4а) воспроизводит условия применения ранозаживляющих повязок, которые перед употреблением смачиваются водой. Набухшая пленка биополимерного

слоя представляет собой микрогетерогенную систему, в которой сорбированная влага структурирована не только внутри макромолекулярных зерен SA, но и между ними. В связи с высокой плотностью отрицательного заряда на поверхности клубка SA, пространства между структурными субъединицами представляют собой зону дальней гидратации полимера с упорядоченной ориентацией диполей воды, что и обуславливает эффект загущения жидкости. Общее число молекул воды в оболочке макромолекулы варьирует от 200 до 500 единиц в зависимости от степени полимеризации SA. Еще более уплотненная структура растворителя характерна для зоны ближней гидратации мономерных звеньев полимерной цепи.

В связи с этим процесс поглощения белковых компонентов экссудата в контакте с раневой жидкостью следует подразделять на внешнюю диффузию к поверхности частиц и внутреннюю диффузию в структуре набухшего зерна. Для проектирования эффективности действия разрабатываемых лечебных материалов ключевое значение имеет оценка параметров внешне- и внутридиффузионного лимитирования процессов сорбции.

При анализе литературы выявлены типичные ошибки применения модели Бойда для описания стадии внешней диффузии, когда невозможность линеаризации точек трактуется как отсутствие внешнедиффузионного лимитирования, либо результаты линеаризуют, но без учета нулевой временной точки [50, 51]. Оба варианта нужно признать ошибочными. Правильная интерпретация предполагает контроль длительности начального периода сорбции, когда экспериментальные данные в координатах модели Бойда лежат на векторе, исходящем из начала координат (см. рис. 4б). Длительность этого периода t_1 характеризует связывание сорбата на доступных реакционных центрах, расположенных на поверхности макромолекулярных зерен. На дальнейших участках экспериментальные значения (точки) достаточно быстро отклоняются от векторов, отражая тормозящее влияние внутренней диффузии.

Для пленок SA₁₀ лимитирующее влияние внешней диффузии проявляется только в первые 5–10 мин (табл. 3). В дальнейшем сорбционный процесс испытывает более существенное торможение в сравнении с динамикой диффузионного восполнения альбумина на поверхности зерен SA. Примечательно, что в этом случае уровень сорбционного связывания альбумина на стадии интенсивного массопереноса F_1 превышает 40%.

Возрастание длительности t_1 для бикомпонентных материалов связано с преумножением поверхностного заряда межмолекулярных образований, а также с увеличением размера частиц, что повышает толщину диффузной части двойного электрического слоя. Последнее обстоятельство оказывает,

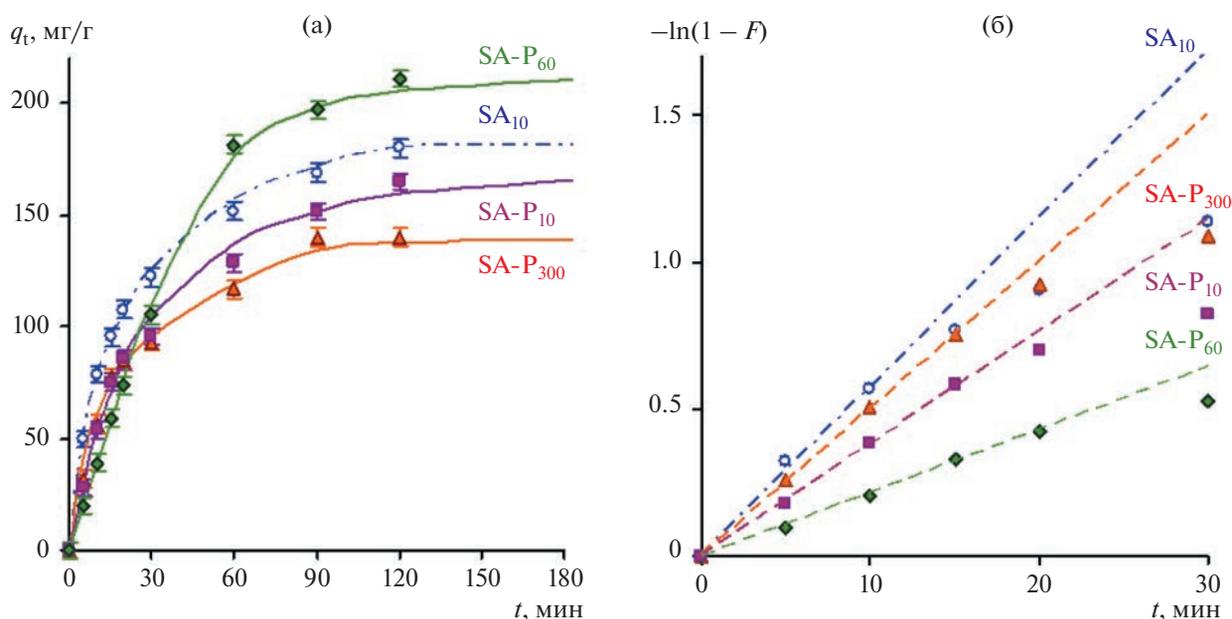


Рис. 4. Зависимости сорбционного поглощения альбумина биополимерными пленками (а) и их интерпретация в координатах диффузионной модели Бойда (б).

по-видимому, наиболее существенное влияние, поскольку усиление эффективности торможения при заполнении наружных сорбционных центров в ряду $SA-P_{300} \rightarrow SA-P_{10} \rightarrow SA-P_{60}$ совпадает с последовательностью увеличения геометрических параметров дисперсной фазы коллоидных растворов (см. табл. 1).

Результаты анализа сорбционных кривых с применением модели Морриса–Вебера (рис. 5а) демонстрируют, что экспериментальные данные (точки) могут быть вполне удовлетворительно аппроксимированы линейными зависимостями с приемлемым коэффициентом детерминации R^2 (см. пунктирную линию для образца $SA-P_{10}$). При этом справедливо будет признать, что в целом

межфазный массоперенос лимитирован стадией внутренней диффузии.

Вместе с тем мы считаем правомерным предложенное в ряде последних работ [52, 53] использование модели Морриса–Вебера для раздельного анализа участков кинетической кривой при описании сорбционных процессов со смешанным типом диффузионного лимитирования. При этом положение точки излома целесообразно определять с учетом длительности стадии внешнедиффузионного торможения, устанавливаемой при интерпретации результатов в рамках модели Бойда.

Как следует из приведенных в табл. 3 значений коэффициентов R^2 для образца $SA-P_{10}$, выделение двух линеаризуемых участков обеспечивает более

Таблица 3. Результаты описания сорбции альбумина биополимерными материалами с использованием диффузионных моделей

Образец	Модель внешней диффузии Бойда		Модель Морриса–Вебера				Модель гелевой диффузии		
	t_1 , мин	F_1 , %	константа скорости диффузии, $\text{мг г}^{-1} \text{мин}^{-0.5}$				кинетический коэффициент, $B \times 10^4, \text{с}^{-1}$	эффективный коэффициент диффузии, $D_e \times 10^{12}, \text{м}^2 \text{с}^{-1}$	R^2
			k_{D1}	$R^2(1)$	k_{D2}	$R^2(2)$			
SA_{10}	5–10	42.8–44.4	28.9	0.992	11.4	0.996	12.5	18.3	0.993
$SA-P_{10}$	10–15	40.4–42.0	27.7	0.997	11.3	0.993	12.1	17.7	0.996
$SA-P_{60}$	15–20	34.0–35.8	26.4	0.998	22.2	0.998	19.2	5554.3	0.991
$SA-P_{300}$	10–13	49.0–50.8	28.4	0.994	9.4	0.997	10.9	11.9	0.998

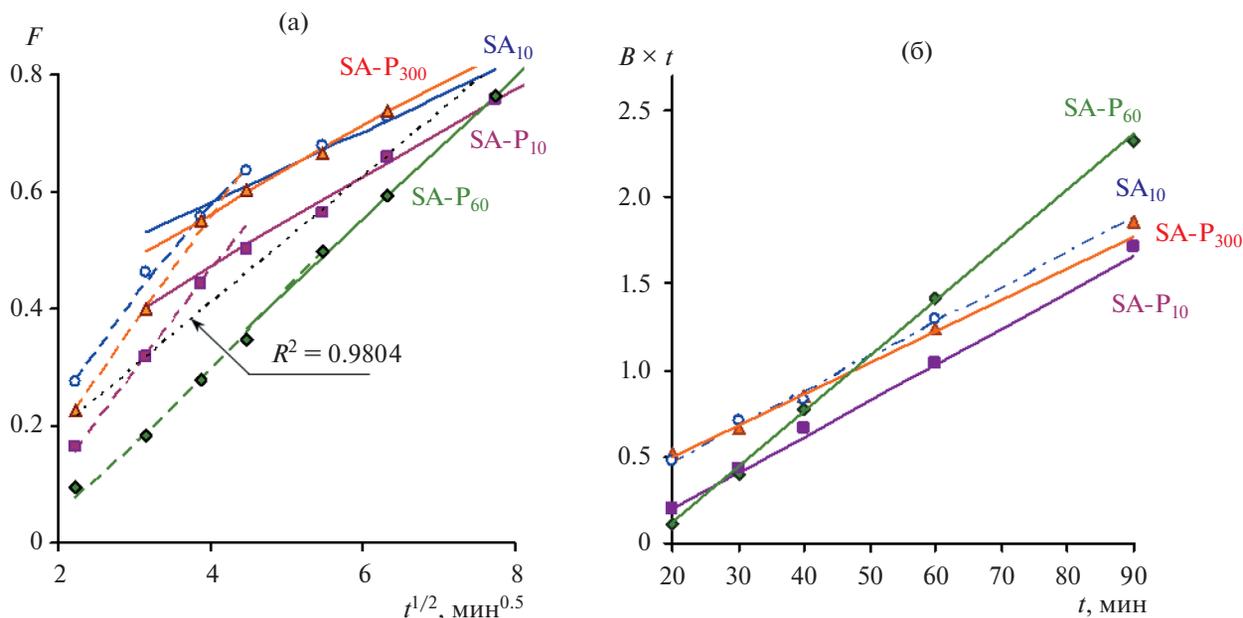


Рис. 5. Анализ абсорбции альбумина биополимерными пленками в координатах диффузионной модели Мориса–Вебера (а) и модели гелевой диффузии (б).

высокую степень аппроксимации экспериментальных данных и позволяет провести количественную оценку последовательных стадий межфазного массопереноса по соответствующим значениям констант скорости диффузии k_{D1} и k_{D2} .

Замедление внешней диффузии в присутствии папаина охарактеризуем по разности значений константы k_{D1} для базового образца SA₁₀ и бинарных материалов, используя обозначение Δk_{D1} . Показатель Δk_{D1} имеет минимальное значение для образца SA-P₃₀₀. Его величина нарастает в 2.4 раза при переходе к образцу SA-P₁₀, а при переходе к SA-P₆₀ – в 5 раз. Однако наименьшее торможение внешней диффузии в случае SA-P₃₀₀ не добавляет образцу привлекательности в связи с максимальным замедлением стадии внутренней диффузии. Малоинтенсивный ламинарный режим синтеза бинарной композиции практически не ухудшает показатель k_{D2} относительно SA₁₀. А наибольший уровень k_{D2} и наилучшее соотношение констант скорости диффузии на последовательных стадиях массопереноса k_{D1}/k_{D2} обеспечивает синтез бинарного композита в условиях переходного гидродинамического режима. В сравнении с образцом SA₁₀ отношение k_{D1}/k_{D2} понижается с 2.5 до 1.2 раза, отражая более равномерные условия диффузии альбумина в увлажненной пленке SA-P₆₀.

Анализ экспериментальных данных с применением аналитических решений модели гелевой диффузии проведен для диапазона t , который характеризует стадию внутридиффузионного лимитирования в вышеприведенном описании про-

цесса с помощью модели Мориса–Вебера. При определении эффективного коэффициента внутренней диффузии D_e использовали значения гидродинамического радиуса частиц по величине мода основного пика в индивидуальном гидрозоле SA₁₀ и параметрам макромолекулярных клубков, участвующих в формировании ассоциатов в бинарных коллоидных растворах (см. табл. 1).

Снижение для образца SA-P₃₀₀ значений параметров B и D_e соответственно в 1.15 и 1.54 раза по сравнению с контрольным аналогом SA₁₀ (табл. 3) связано с уплотнением внутренней структуры субъединиц при объединении макромолекул SA в ассоциаты. Маловероятно, что это может изменить структуру адсорбционного слоя молекул воды, участвующих в гидратации мономерных звеньев полисахарида. По-видимому, замедление подхода к карбоксильным группам обусловлено задержкой молекул альбумина в уплотненной зоне противоионов двойного электрического слоя.

В противоположность этому условия синтеза бинарной композиции SA-P₆₀ обеспечивают увеличение доступности внутреннего объема коллоидных частиц. В дополнение к показанному на СЭМ-изображениях (см. рис. 2б) повышению проницаемости гибридных зерен для пучка электронов фиксируем повышение величины эффективного коэффициента диффузии альбумина в 300 раз. Полученные результаты позволяют предполагать, что в отличие от исходного альгината натрия, в котором набухшее зерно имеет структурированное состояние геля, в объеме интраструк-

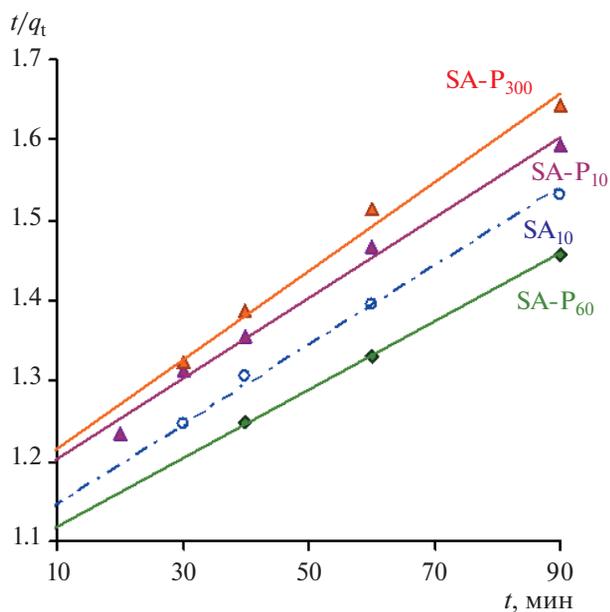


Рис. 6. Описание сорбции альбумина образцами биополимерных пленок при 35°C в координатах кинетической модели Хо и Маккея.

турированных ассоциатов имеется фаза несвязанного растворителя, обеспечивающего столь резкое ускорение внутреннего массопереноса.

Анализ кинетических параметров хемосорбционного взаимодействия альбумина с биополимерными пленками

Для оценки влияния структурной организации альгинатно-папаиновых ассоциатов на скорость абсорбционного взаимодействия с модельным сорбатом проведено сопоставление адекватности описания экспериментальных сорбционных кривых (рис. 4а) в рамках двух кинетических моделей: псевдо-первого порядка Лагергрена и псевдо-второго порядка Хо и Маккея. Применимость моделей принято иллюстрировать графически в координатах $\ln(q_e - q_t)$ от t для модели Лагергрена и в координатах t/q_t от t для модели Хо и Маккея

Таблица 4. Кинетические параметры сорбции альбумина биополимерными пленками по модели псевдо-второго порядка

Образец пленки	$k_2 \times 10^3$, Г МГ ⁻¹ МИН ⁻¹	q_e^* , МГ/Г	R^2
SA ₁₀	0.198	196.5	0.998
SA-P ₁₀	0.190	196.0	0.987
SA-P ₆₀	0.312	232.6	0.997
SA-P ₃₀₀	0.162	188.7	0.990

[54, 55]. Упуская демонстрацию менее приемлемого варианта анализа с помощью модели Лагергрена, отмечаем, что для исследуемых систем линейная графическая интерпретация кинетического участка сорбционных зависимостей при рН 6.0 получена в координатах модели псевдо-второго порядка (рис. 6). Степень аппроксимации экспериментальных данных значительно превышает необходимый минимум коэффициента детерминации $R^2 > 0.9$ (табл. 4).

Полученные значения константы скорости хемосорбционного взаимодействия k_2 дают завершающую информацию для обоснования режима приготовления альгинатно-папаиновых гидрозолей. Низкоскоростной режим получения бикомпонентной сорбирующей матрицы практически не изменяет уровень предельной поглотительной способности (снижение q_e^* менее 0.3%) и незначительно (1.04 раза) замедляет абсорбционное связывание белкового маркера. Турбулентный режим синтеза бикомпонентного материала снижает предельную сорбционную емкость по альбумину на 4.1% и замедляет хемосорбционное связывание в 1.2 раза.

Результаты, полученные для композиции SA-P₆₀, демонстрируют одновременное повышение и скоростного параметра в 1.6 раза, и уровня предельной сорбционной емкости q_e^* в 1.2 раза по сравнению с базовым образцом SA₁₀. Это свидетельствует о возрастающей доступности функциональных групп в объеме гибридных биополимерных зерен, что создает благоприятные условия и для конкурентного взаимодействия белкового сорбата с молекулами фермента внутри набухших интраструктурированных ассоциатов полисахарида.

Исходя из уравнения кинетической модели псевдо-второго порядка, может быть определено расчетное количество эффективно связываемых белковых веществ раневого экссудата q_{t_k} в течение заданной длительности контаминации t_k :

$$q_{t_k} = t_k / \left(\frac{1}{k_2 q_e^*} + \frac{t_k}{q_e^*} \right).$$

Таким образом, в результате проведенных исследований получены значения предельной сорбционной емкости q_e^* и константы скорости хемосорбции k_2 , которые позволяют рассчитать необходимое содержание биополимерной матрицы на ранозаживляющей повязке или оптимальную длительность ее наложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам анализа размера частиц в гидрозоле альгината натрия и в его бинарных раство-

рах с папаином, СЭМ-изображений биополимерных пленок и параметров их пористости подтверждены изменения характера межмолекулярных взаимодействий при интенсификации режима перемешивания на стадии введения фермента в раствор полисахарида. Низкоскоростной ламинарный режим способствует образованию цепочечных ассоциатов за счет скрепления макромолекулярных клубков альгината бифункциональными молекулами папаина. Вихревые потоки при турбулентном перемешивании формируют гроздевидные ассоциаты с уплотненной конформацией статистических клубков полисахарида. Перемешивание в интенсивном ламинарном (переходном) режиме создает условия для образования интраструктурированных ассоциатов с увеличенным в 2 и 2.8 раза размером частиц и более рыхлой структурой, что выражается в повышении внутреннего свободного объема биополимерной пленки в 1.4 и 1.9 раза в сравнении с продуктами синтеза при низкоскоростном ламинарном и турбулентном режимах перемешивания.

Получено экспериментальное подтверждение влияния структурной организации коллоидных систем на кинетику сорбционного поглощения альбумина биополимерными пленками. Гибридный композит, синтезированный в переходном гидродинамическом режиме, характеризуется максимальной длительностью стадии внешнедиффузионного лимитирования, наиболее близким соотношением констант скорости на последовательных стадиях внешне- и внутридиффузионного массопереноса благодаря 300-кратному увеличению эффективного коэффициента диффузии в объеме зерен интраструктурированного ассоциата. Хемосорбционное связывание альбумина подчиняется кинетической модели псевдо-второго порядка. Переходный режим синтеза бинарной композиции обеспечивает увеличение скорости взаимодействий в 1.6 раза и предельной сорбционной емкости в 1.2 раза по сравнению с базовым образцом альгинатной пленки. Предложено соотношение для определения дозировки биополимерной матрицы на ранозаживляющей повязке с учетом расчетного связывания белковых веществ раневого экссудата и требуемой продолжительности контаминации.

БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использована приборная база ЦКП «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (проект № 122040500050-5) для реализации по про-

грамме «РАЗВИТИЕ» Фонда содействия инновациям (№ 596ГРНТИС5/63447 от 26.11.2020).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhang H., Cheng J., Ao Q.* Preparation of alginate-based biomaterials and their applications in biomedicine // *Marine Drugs*. 2021. V. 19. № 5. P. 264. <https://doi.org/10.3390/md19050264>
2. *Abourehab M.A., Rajendran R.R., Singh A., Pramanik S., Shrivastav P., Ansari M.J., Manne R., Amaral L.S., Deepak A.* Alginate as a promising biopolymer in drug delivery and wound healing: A review of the state-of-the-art // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. № 16. P. 9035. <https://doi.org/10.3390/ijms23169035>
3. *Liu Z., Chen X., Huang Z., Wang H., Cao S., Liu C., Yan H., Lin Q.* One-pot synthesis of amphiphilic biopolymers from oxidized alginate and self-assembly as a carrier for sustained release of hydrophobic drugs // *Polymers*. 2022. V. 14. № 4. P. 694. <https://doi.org/10.3390/polym14040694>
4. *Ilgin P., Ozay H., Ozay O.* Synthesis and characterization of pH responsive alginate based-hydrogels as oral drug delivery carrier // *J. Polym. Res.* 2020. V. 27. P. 251. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02231-0>
5. *Roquero D.M., Smutok O., Othman A., Melman A., Katz E.* “Smart” delivery of monoclonal antibodies from a magnetic responsive microgel nanocomposite // *ACS Appl. Bio Mater.* 2021. V. 4. P. 8487–8497. <https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00994>
6. *Roquero D.M., Katz E.* “Smart” alginate hydrogels in biosensing, bioactuation and biocomputing: State-of-the-art and perspectives // *Sensors and Actuators Reports*. 2022. V. 4. P. 100095. <https://doi.org/10.1016/j.sn.2022.100095>
7. *Zhao Q., Li C., Shum H.C., Du X.* Shape-adaptable bio-devices for wearable and implantable applications // *Lab Chip*. 2020. V. 20. P. 4321–4341. <https://doi.org/10.1039/d0lc00569j>
8. *Biswas A., Bornhoeft L.R., Banerjee S., You Y.H., McShane J.* Composite hydrogels containing bioactive microreactors for optical enzymatic lactate sensing // *ACS Sens.* 2017. V. 2. P. 1584–1588. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00648>
9. *Roquero D.M., McCorduck B., Bollella P., Smutok O., Melman A., Katz E.* Biomolecule release from alginate composite hydrogels triggered by logically processed signals // *ChemPhysChem*. 2021. V. 22. № 19. P. 1967–1977. <https://doi.org/10.1002/cphc.202100458>
10. *Poncellet D.* Production of alginate beads by emulsification/internal gelation // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 2001. V. 944. P. 74–82. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2001.tb03824.x>
11. *Orue I.G., Vizcaino E.S., Sanchez P., Gutierrez F.B., Anda J.J.A., Hernandez R.M., Igartua M.* Bioactive and degradable hydrogel based on human platelet-rich plasma fibrin matrix combined with oxidized alginate in a

- diabetic mice wound healing model // Mater. Sci. Eng. C. 2022. V. 135. № 1. P. 112695.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2022.112695>
12. *Sivan S.S., Bonstein I., Marmor Y.N., Amit M.* Encapsulation of human-bone-marrow-derived mesenchymal stem cells in small alginate beads using one-step emulsification by internal gelation: *In vitro*, and *in vivo* evaluation in degenerate intervertebral disc model // *Pharmaceutics*. 2022. V. 4. № 6. P. 1179.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14061179>
 13. *Abouzeid R.E., Khiari R., Salama A., Diab M., Beneventi D., Dufresne A.* *In situ* mineralization of nano-hydroxyapatite on bifunctional cellulose nanofiber/polyvinyl alcohol/sodium alginate hydrogel using 3D printing // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 160. P. 538–547.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.181>
 14. *Sardelli L., Tunesi M., Briatico-Vangosa F., Petrini P.* 3D-Reactive printing of engineered alginate inks // *Soft Matter*. 2021. V. 17. № 8. P. 8105–8117.
<https://doi.org/10.1039/D1SM00604E>
 15. *Siwal S.S., Mishra K., Saini A.K., Alsanie W., Kovalcik A., Thakur K.* Additive manufacturing of bio-based hydrogel composites: Recent advances // *J. Polym. Environ.* 2022. V. 30. P. 4501–4516.
<https://doi.org/10.1007/s10924-022-02516-z>
 16. *Varaprasad K., Jayaramudu T., Kanikireddy V., Toro C., Sadiku E.R.* Alginate-based composite materials for wound dressing application: A mini review // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 236. P. 116025.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116025>
 17. *Pereira R., Carvalho A., Vaz D.C., Gil M.H., Mendes A., Bárto P.* Development of novel alginate based hydrogel films for wound healing applications // *Int. J. Biol. Macromol.* 2013. V. 52. P. 221–230.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.09.031>
 18. *Soleimanpour M., Mirhaji S.S., Jafari S., Derakhshankhah H., Mamashli F., Nedaei H., Karimi M.R., Motasadzadeh H., Fatahi Y., Ghasemi A., Nezamtaheri M., Mohadese K., Teimouri M., Goliaei B., Delattre C., Saboury A.A.* Designing a new alginate-fibrinogen biomaterial composite hydrogel for wound healing // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. P. 7213.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-11282-w>
 19. *Su Y., Yrastorza J., Matis M., Cusick J., Zhao S., Wang G., Xie J.* Biofilms: Formation, research models, potential targets, and methods for prevention and treatment // *Adv. Sci.* 2022. V. 9. № 29. P. 2203291.
<https://doi.org/10.1002/advs.202203291>
 20. *Balakireva A.V., Kuznetsova N.V., Petushkova A.I., Savvateeva L.V., Zamyatin A.A.* Trends and prospects of plant proteases in therapeutics // *Curr. Med. Chem.* 2019. V. 26. № 3. P. 465–486.
<https://doi.org/10.2174/0929867325666171123204403>
 21. *Фидоровская Ю.С., Медушева Е.О., Коровина М.А., Кричевский Г.Е., Олтаржевская Н.Д.* Особенности технологии получения раневых покрытий с протеолитическим и антимикробным действием // *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*. 2021. Т. 395. № 5. С. 137–143.
https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_5_137
 22. *Кокшаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В., Кричевский Г.Е., Фидоровская Ю.С.* Свойства гидроколлоидов альгината натрия при сорбционном связывании папаина // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83. № 6. С. 660–675.
<https://doi.org/10.31857/S0023291221060070>
 23. *Бирштейн Т.М.* Конформации макромолекул и внутримолекулярные конформационные переходы // *Высокомолекулярное соединение. Сер. А*. 2019. Т. 61. № 6. С. 542–552.
 24. *Derkach S.R., Voron'ko N.G., Sokolan N.I., Kolotova D.S., Kuchina Y.A.* Interactions between gelatin and sodium alginate: UV and FTIR studies // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2020. V. 41. № 5. P. 182617031.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1611437>
 25. *Feng L., Cao Y., Xu D., You S., Han F.* The ultrasound technology for modifying enzyme activity // *Ultrason. Sonochem.* 2016. V. 32. P. 145–150.
<https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2016.02.07>
 26. *Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S.* The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics // *J. Am. Chem. Soc.* 1947. V. 69. № 11. P. 2836–2848.
<https://doi.org/10.1021/ja01203a066>
 27. *Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И., Селеменов В.Ф., Бородина Е.В., Рёсснер Ф.* Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 5. С. 784–794.
 28. *Weber J.W.J., Morris J.C.* Kinetics of adsorption on carbon from solution // *J. Sanitary Eng. Division*. 1963. V. 89. № 2. P. 31–60.
 29. *Lagergren S.* About the theory of so-called adsorption of soluble substances // *Kung Sven Vetén Hand.* 1898. V. 24. № 4. P. 1–39.
 30. *Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G.* Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review // *Sep. Purif. Methods*. 2000. V. 29. № 2. P. 189–232.
<https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
 31. *Javadian H.* Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyaniline/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. V. 20. № 6. P. 4233–4241.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.026>
 32. *Turner B., Henley B.J., Sleep S., Sloan, S.W.* Kinetic model selection and the Hill model in geochemistry // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2015. V. 12. № 8. P. 2545–2558.
<https://doi.org/10.1007/s13762-014-0662-4>
 33. *Hubbe M., Azizian S., Douven S.* Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review // *Bioresources*. 2019. V. 14. № 3. P. 7582–7686.
<https://doi.org/10.15376/biores.14.3.7582-7626>
 34. *Kornilova N., Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O., Bikbulatova A., Nikiforova E.* Enterosorbents based on rhubarb biomass with a hybrid polymer-inorganic coating for the immobilization of azaheterocyclic mycotoxins // *Coatings*. 2023. V. 13. № 4. P. 684.
<https://doi.org/10.3390/coatings13040684>
 35. *Кокшаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В.* Влияние строения пектиновых веществ льняных кормовых

- добавок на абсорбционное связывание азаетероциклических микотоксинов // Рос. хим. журн. 2021. Т. 65. № 1. С. 12–35.
<https://doi.org/10.6060/rcj.2021651.2>
36. *Кокшаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В.* Кинетика сорбции теофиллина в гидрогелях пектинов с различающимися структурными свойствами // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 4. С. 562–569.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722040161>
37. *Yan Y.D., Clarke J.H.R.* In-situ determination of particle size distributions in colloids // Adv. Colloid Interface Sci. 1989. V. 29. P. 277–318.
[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(89\)80011-9](https://doi.org/10.1016/0001-8686(89)80011-9)
38. *Кокшаров С.А.* О применении метода динамического светового рассеяния для оценки размера наночастиц в бикомпонентном гидрозолье // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 1. С. 33–36.
39. *Chatterjee A., Schiewer S.* Multi-resistance kinetic models for biosorption of Cd by raw and immobilized citrus peels in batch and packed-bed columns // Chem. Eng. J. 2014. V. 224. P. 105–116.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.017>
40. *Kim T., An B.* Effect of hydrogen ion presence in adsorbent and solution to enhance phosphate adsorption // Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 2777.
<https://doi.org/10.3390/app11062777>
41. *Сазонова В.Ф., Перлова О.В., Перлова Н.А., Поликарпов А.П.* Сорбция соединений урана(VI) на поверхности волокнистого анионита из водных растворов // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. № 2. С. 219–226.
<https://doi.org/10.7868/S0023291217020136>
42. *Маслова М.В., Иваненко В.И., Герасимова Л.Г.* Влияние температуры на кинетику сорбции катионов стронция сорбентом на основе фосфата титана // Журн. физ. хим. 2019. Т. 93. № 7. С. 1002–1008.
<https://doi.org/10.1134/S0044453719060219>
43. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976.
44. *Viegas R.M.C., Campinas M., Costa H., Rosa, M.J.* How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes // Adsorption. 2014. V. 20. № 5–6. P. 737–746.
<https://doi.org/10.1007/s10450-014-9617-9>
45. *Moussout H., Ahlafi H., Aazza M., Maghat H.* Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models // Karbala Int. J. Modern Sci. 2018. V. 4. P. 244–254.
<https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>
46. *Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А.* Закономерности сорбции паров крезол на высокопористых материалах из биомодифицированной льняной костры // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 16–25.
<https://doi.org/10.31857/S0044185622010028>
47. *Kaszuba M., McKnight D., Connah M.T., McNeil-Watson F.K., Nobbmann U.* Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering // J. Nanopart. Res. 2008. V. 10. P. 823–829.
<https://doi.org/10.1007/s11051-007-9317-4>
48. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. под ред. К.В. Чмутова. М.: Мир, 1970.
49. *Morris E.R., Powell D.A., Gidley M.J., Rees D.A.* Conformations and interactions of pectins: I. Polymorphism between gel and solid states of calcium polygalacturonate // J. Mol. Biol. 1982. V. 155. № 4. P. 507–516.
[https://doi.org/10.1016/0022-2836\(82\)90484-3](https://doi.org/10.1016/0022-2836(82)90484-3)
50. *Maslova M., Ivanenko V., Evstropova P., Mudruk N., Gerasimova L.* Investigation on purification of saturated LiNO₃ solution using titanium phosphate ion exchanger: Kinetics study // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. P. 13416.
<https://doi.org/10.3390/ijms232113416>
51. *Ermolenko A., Shevelev A., Vikulova M., Blagova T., Altukhov S., Gorokhovskiy A., Godymchuk A., Burmistrov I., Offor P.O.* Wastewater treatment from lead and strontium by potassium polytitanates: Kinetic analysis and adsorption mechanism // Processes. V. 8. № 2. P. 217.
<https://doi.org/10.3390/pr8020217>
52. *Ma Y., Zhang B., Ma H., Yu M., Li L., Li J.* Polyethyleneimine nanofibrous adsorbent for highly effective removal of anionic dyes from aqueous solution // Sci. China Mater. 2016. V. 59. № 1. P. 38–50.
<https://doi.org/10.1007/s40843-016-0117-y>
53. *Campos N.F., Barbosa C.M., Rodriguez-Diaz J.M., Duarte M.M.* Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies // Adsorp. Sci. Technol. 2018. V. 36. № 7–8. P. 1405–1421.
<https://doi.org/10.1177/0263617418773844>
54. *Петрова Ю.С., Пестов А.В., Алифханова Л.М.К., Неудачина Л.К.* Динамика сорбции меди(II) и серебра(I) материалами на основе N-2-сульфоэтилхитозана с различной степенью сшивки // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 720–724.
<https://doi.org/10.7868/S0044453717040239>
55. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V.* Description of adsorption interactions of lead ions with functional groups of pectin-containing substances // J. Molecular Liquids. 2019. V. 283. P. 606.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.109>

УДК 538.911

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДЫ В УЗКИХ ЩЕЛЕВЫХ ПОРАХ

© 2023 г. Ю. Д. Фомин^{1, *}, Е. Н. Циок¹, С. А. Бобков², В. Н. Рыжов¹

¹Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,
Калужское шоссе, стр. 14, Москва, Троицк, 108840 Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Федеральный центр
коллективного пользования научным оборудованием “Комплекс моделирования и обработки данных
исследовательских установок мега-класса”, площадь Академика Курчатова, дом 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: fomin314@mail.ru

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

В настоящей работе методами молекулярно-динамического моделирования изучается структура воды в узких щелевых порах. Рассматриваются поры с расстоянием между стенками от 6.2 до 15.5 Å. Структуры воды, полученные спонтанной кристаллизацией при охлаждении до $T = 300$ К, расшифровываются на основе двумерных и трехмерных параметров порядка. Показано, что наблюдаемые структуры можно описать, как срезы ГЦК или ГПУ кристаллов.

DOI: 10.31857/S0023291223600360, EDN: WRPНCO

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что поведение системы частиц, помещенных в пористую среду, может существенно отличаться от системы без геометрических ограничений (в настоящее время принято называть системы с геометрическими ограничениями системами в конфайнменте) [1]. Общим для всех жидкостей в конфайнменте является то, что в них возникают модуляции плотности. Например, в щелевой поре жидкость будет разбиваться на несколько слоев, параллельных стенкам. Конфайнмент может существенно изменить температуру плавления системы. Более того, зависимость температуры плавления от ширины поры оказывается немонотонной [2].

Важным эффектом конфайнмента является возможность возникновения упорядоченных структур, не наблюдаемых в объемных системах того же химического состава. Например, в работах [3, 4] методами компьютерного моделирования была изучена структура воды, заключенной в углеродные нанотрубки, и было показано, что вода в нанотрубках может кристаллизоваться в ненаблюдаемые в объемной воде структуры. В ряде работ изучалась структура углеводородов в условиях конфайнмента [5–7], в том числе в случае течения Куэтта [8, 9].

В нашей недавней работе [10] изучалась структура системы с потенциалом Стиллинжера–Вебера [11] в узкой щелевой поре. Параметры потенциала были выбраны для описания кремния. Было показано, что фазовая диаграмма этой системы в условиях узкой щелевой поры (ширины 10 Å) существенно изменяется по сравнению с фазовой диаграммой объемного кремния. Так, в щелевой поре система может кристаллизоваться в кубическую структуру и в структуру, в которой часть слоев состоит из шестиугольников, часть – из четырехугольников. Насколько нам известно, это первая работа, в которой в явном виде получено, что разные слои системы имеют существенно различную кристаллическую структуру [10].

Наиболее простыми для экспериментального изучения систем в условиях конфайнмента являются коллоидные системы [12–14]. Во многих случаях взаимодействие коллоидов, зажатых между двумя пластинками, можно описать простым потенциалом твердых сфер, а стенки считать бесструктурными. В этом случае при кристаллизации система распадается на несколько слоев с треугольной или квадратной симметрией [12–14]. В нашей недавней работе было показано, что получившуюся структуру можно рассматривать, как

Таблица 1. Ширина поры и число частиц в данной поре

Ширина поры, Å	Число молекул воды
6.2	7200
9.3	10800
12.4	14400
15.5	18000

срез гранцентрированного кубического (ГЦК) или гексагонального плотноупакованного (ГПУ) кристаллов [15]. Интересно, что аналогичные результаты были получены для системы Леннард-Джонса и в случае более сложной геометрии – кристаллизация капли леннард-джонсовской жидкости на поверхности графена происходит в смесь ГЦК и ГПУ структур [16]. Экспериментальное изучение нанопузырьков благородных газов в условиях конфайнмента приведено в работе [17].

Если взаимодействие частиц более сложное, то, естественно, усложняется и фазовая диаграмма. В нашем цикле работ [18–24] изучались фазовые диаграммы системы сглаженных коллапсирующих сфер в трехмерном и двумерном пространствах и в щелевых порах различной ширины (до четырех диаметров частиц). Было прослежено, как изменяется фазовая диаграмма с изменением ширины поры. Оказалось, что некоторые структуры возникают в узких порах, но не наблюдаются в более широких. Так, фаза додекагонального квазикристалла существует в двумерной системе и в порах шириной до трех диаметров частиц, но пропадает в поре шириной в четыре диаметра частиц [25–27].

Большое внимание привлекает изучение воды в условиях конфайнмента. В экспериментальной работе [29] было получено, что в щелевой поре со стенками из графена вода кристаллизуется в кубическую фазу. В той же работе было проведено компьютерное моделирование методом молекулярной динамики с потенциалом SPC/E. В отличие от эксперимента, в моделировании получилась кристаллическая структура с треугольными двумерными кристаллами в слоях [29].

В ряде работ проводилось компьютерное моделирование структуры воды в узких щелевых по-

рах. В работах [30–32] было проведено компьютерное моделирование воды в щелевых порах с бесструктурными стенками. В работах [30, 31] применялась модель воды TIP5P [33], а в работе [32] – модель воды TIP4P/2005 [34]. Как было показано [35, 36], эти модели достаточно хорошо описывают фазовую диаграмму объемной воды. Было получено, что в области существования твердой фазы наблюдается несколько фазовых переходов между различными кристаллическими структурами. Следует отметить, что авторы работ [30–32] делали выводы о наличии фазовых переходов только на основе изменения структуры, но не наблюдали какие-либо термодинамические признаки фазового перехода, например, петлю ван дер Ваальса. Укажем отдельно, что работы [30, 31] выполнены одним коллективом авторов, а работа [32] – другим. При этом результаты работ обеих групп качественно совпадают, но в работе [32] выделено больше кристаллических фаз льда в щелевой поре.

В нашей недавней работе [27] было показано, что система сглаженных коллапсирующих сфер, качественное поведение которой похоже на поведение воды, также может кристаллизоваться в слои с треугольными или шестиугольными элементами. При этом более детальный анализ продемонстрировал, что слои с треугольной симметрией являются срезом ГЦК фазы, а с шестиугольной – ГПУ. Целью данной работы является изучение структуры воды в узких щелевых порах с целью описания этих структур как в терминах число слоев – симметрия слоя, так и в терминах трехмерных кристаллических решеток.

СИСТЕМА И МЕТОДЫ

В данной работе изучается структура воды в узких щелевых порах с несколькими значениями ширины поры. В зависимости от ширины поры изменяется число молекул воды в ней (см. табл. 1). Во всех случаях система имела форму квадрата в плоскости $X-Y$, в которой применялись периодические граничные условия. В направлении Z сверху и снизу были поставлены стенки без периодических граничных условий.

Взаимодействие молекул воды описывается в рамках потенциала TIP4P/2005 [33]. Леннард-джонсовская часть взаимодействия обрезалась на радиусе отсечки 13 Å. Кулоновское взаимодействие рассматривалось в рамках метода PPPM (Particle Particle Mesh) с коррекцией для систем в

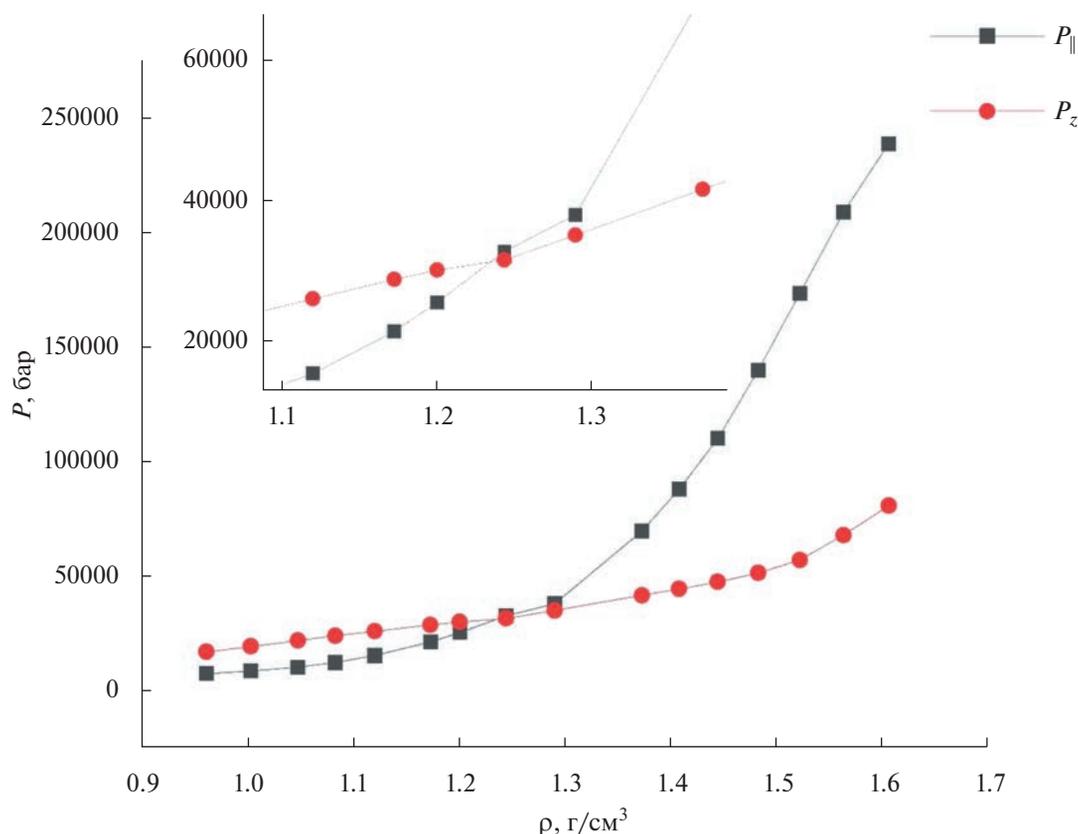


Рис. 1. Компоненты тензора давлений в системе шириной 6.2 Å, как функции плотности. Вставка увеличивает область вблизи плотности $\rho = 1.244$ г/см³.

конфайменте, выполненной согласно работе [28]. Следуя работам [30–32], мы моделируем стенки поры, как гладкие бесструктурные плоскости, взаимодействующие с атомами кислорода из молекул воды посредством потенциала Леннард-Джонса (9–3):

$$U_{\text{wall}} = \varepsilon \left(\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right). \quad (1)$$

Данный потенциал получается интегрированием потенциала Леннард-Джонса по полупространству. Параметры взаимодействия $\varepsilon = 0.299$ ккал/моль и $\sigma = 2.5$ Å, что соответствует стенке из парафина [32].

В работе изучалась структура системы, которая получается в результате спонтанной кристаллизации системы при разных плотностях. Для этого изменялся размер коробки в направлениях X и Y . Моделирование проводилось в NVT ансамбле (постоянное число частиц N , объем системы V и темпе-

ратура T). Сначала система моделировалась при высокой температуре 1000 К, при которой во всех случаях наблюдалась неупорядоченная структура. Потом система быстро охлаждается до $T = 300$ К (скорость охлаждения 7×10^{12} К/с). Для контроля температуры применяется термостат Ланжевена. Все приведенные ниже результаты соответствуют $T = 300$ К. Полученная структура моделировалась в течение 1 нс до достижения равновесия, после чего моделирование продолжалось еще 1 нс для определения ее свойств. Шаг интегрирования составлял 1 фс.

Размер коробки в плоскости X и Y изменялся от 147 до 190 Å. Плотность системы определялась, как $\rho = Nm_0/(L^2H)$, где m_0 – масса молекулы воды, L – размер коробки вдоль направлений X и Y , H – ширина поры. В заданном интервале размеров коробки плотность изменяется от 0.96 до 1.606 г/см³. Далее, чтобы отличать вычисленную таким образом плотность от распределения плотности

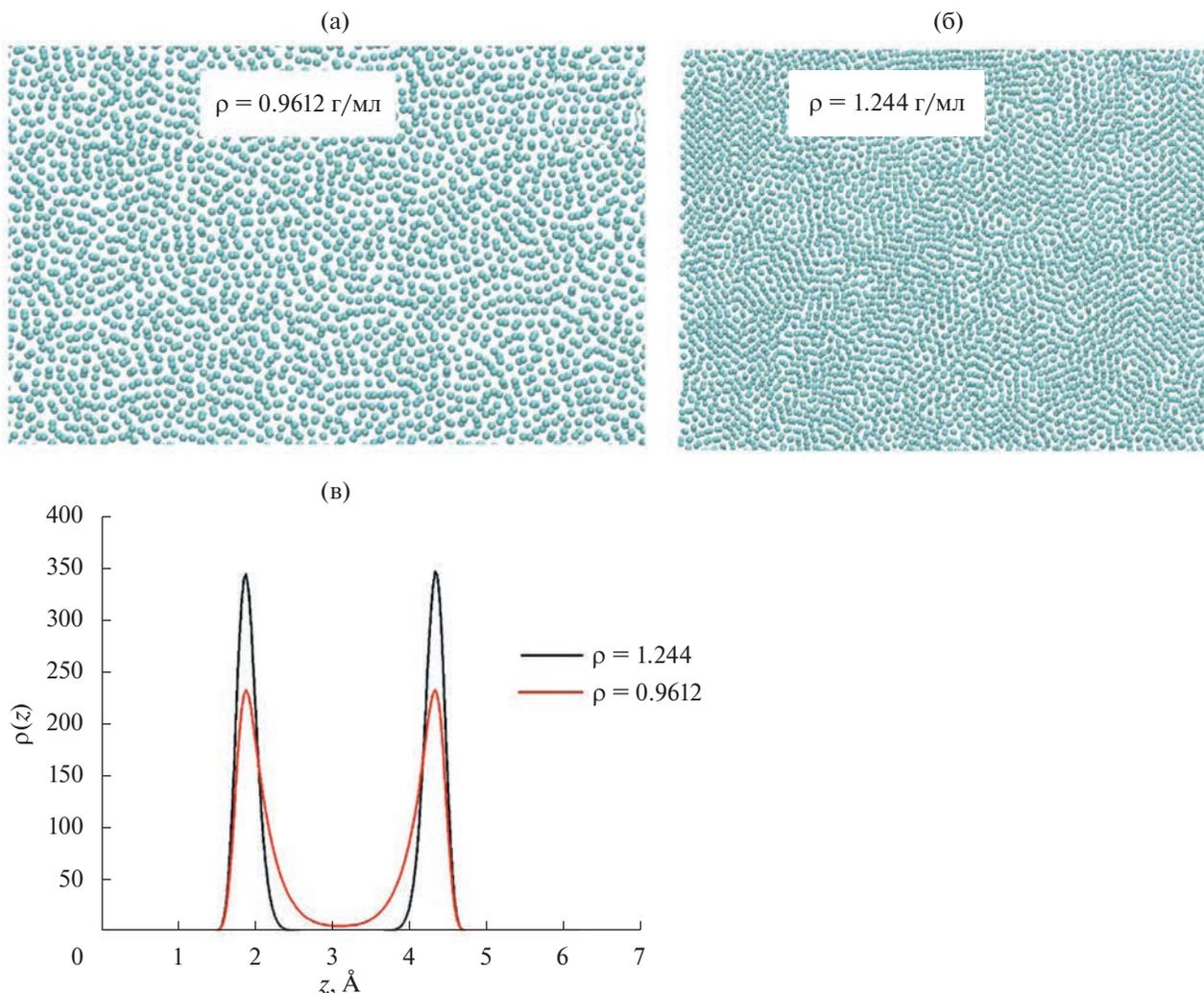


Рис. 2. Мгновенный снимок системы с $H = 6.2 \text{ \AA}$ при плотности $\rho = 0.9612 \text{ г/см}^3$; (б) То же самое для плотности $\rho = 1.244 \text{ г/см}^3$; (в) распределение плотности вдоль оси Z для систем на панелях (а) и (б). Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY).

вдоль оси Z , мы будем называть ее средней плотностью. Другим часто используемым методом определения эффективной плотности жидкости в конфайнменте является введение коррекции на то, что жидкость не может подойти вплотную к стенке. Тогда эффективная высота поры вычисляется, как $H_{\text{eff}} = H - \sigma$, где σ – параметр длины из потенциала взаимодействия жидкости со стенкой, а эффективная плотность $\rho_{\text{eff}} = \frac{Nm_0}{L^2 H_{\text{eff}}}$. Ясно, что определенная таким образом плотность оказывается выше, чем средняя плотность, определенная

предыдущим методом. Ниже мы приводим значения средней плотности, а в скобках рядом пишем соответствующие ей значения эффективной плотности. На графиках приводится только средняя плотность.

Для определения структуры системы применялось несколько разных методов. Во-первых, система, помещенная в щелевую пору, разбивается на несколько слоев. Поэтому было проведено вычисление распределения плотности системы вдоль оси Z . Для этого система разбивалась на слои толщиной dz и вычислялось число частиц в каждом таком слое:

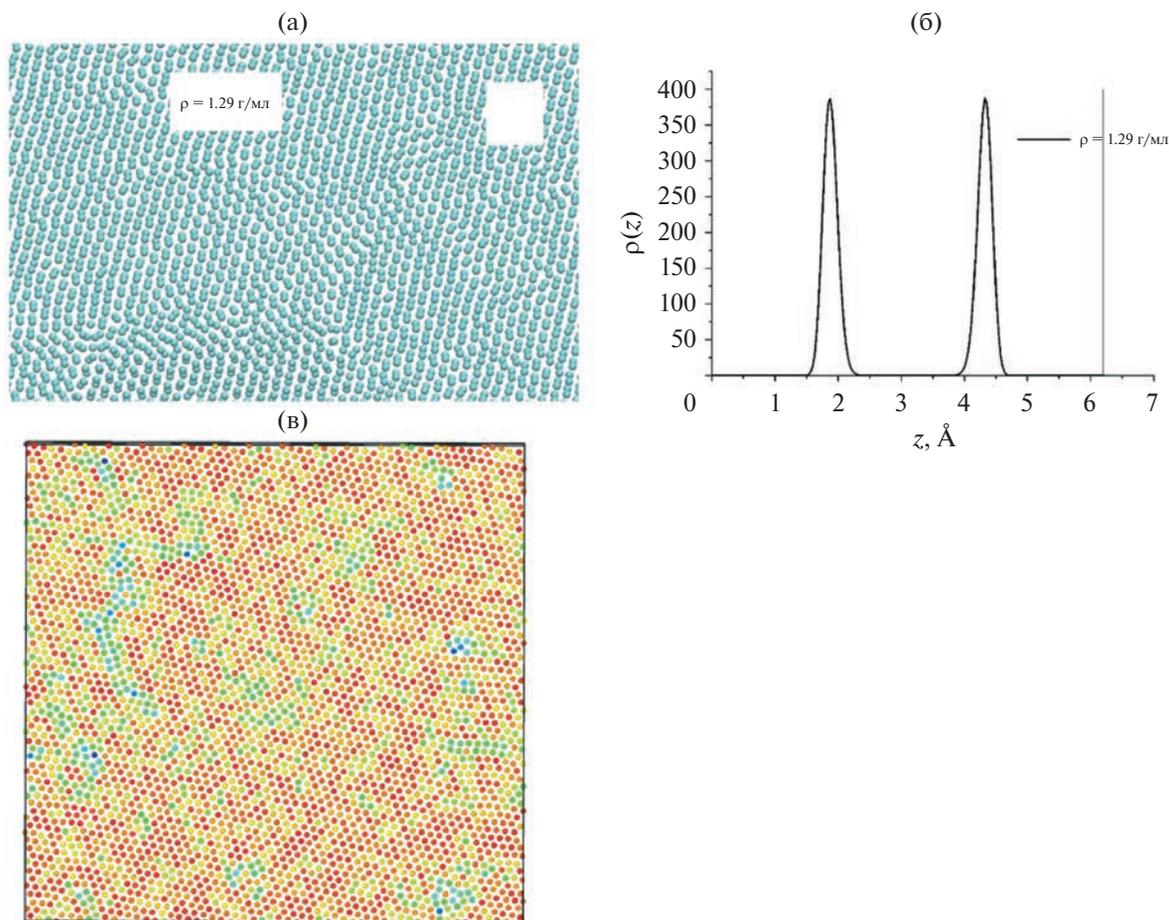


Рис. 3. Система с $H = 6.2 \text{ \AA}$ со средней плотностью $\rho = 1.29 \text{ г/см}^3$. (а) Мгновенный снимок системы. (б) Распределение плотности вдоль оси Z . Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY). (в) Снимок нижнего слоя системы. Раскраска частиц выполнена по параметру ψ_6 от синего ($\psi_6 = 0.0$) до красного ($\psi_6 = 1.0$).

$$\rho(z) = \frac{N(z + dz) - N(z)}{dz * S}, \quad (2)$$

где $\rho(z)$ — значение локальной плотности, $N(z)$ — число частиц в слое нижнего края коробки до высоты z , $S = L^2$ — площадь поперечного сечения коробки.

Во-вторых, вычислялись параметры порядка Штейнхарда–Нельсона Q_6 (в англоязычной литературе обычно называемые bond orientational order) [36]:

$$Q_l = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Q_{lm}^2 \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где $Q_{lm} = Y_{lm}(\theta, \phi)$ — сферические гармоники, построенные на углах между векторами от данной частицы до ее ближайших соседей и произвольно выбранной осью. Вычислялись параметры порядка Q_6 и Q_4 . Для идеальной ГЦК решетки значение этих параметров составляет $Q_6^{\text{ГЦК}} = 0.57452$ и $Q_4^{\text{ГЦК}} = 0.19094$, а для идеальной ГПУ структуры $Q_6^{\text{ГПУ}} = 0.48476$ и $Q_4^{\text{ГПУ}} = 0.09722$. Следуя работе [15], мы определяли частицы как ГЦК или ГПУ-подобные, если их параметры порядка отклонялись не более, чем на 0.05 от значений для идеальной решетки. Частицы, не являющиеся ГЦК или ГПУ-подобными, мы определяли как неупорядоченные (с неупорядоченной локальной структурой).

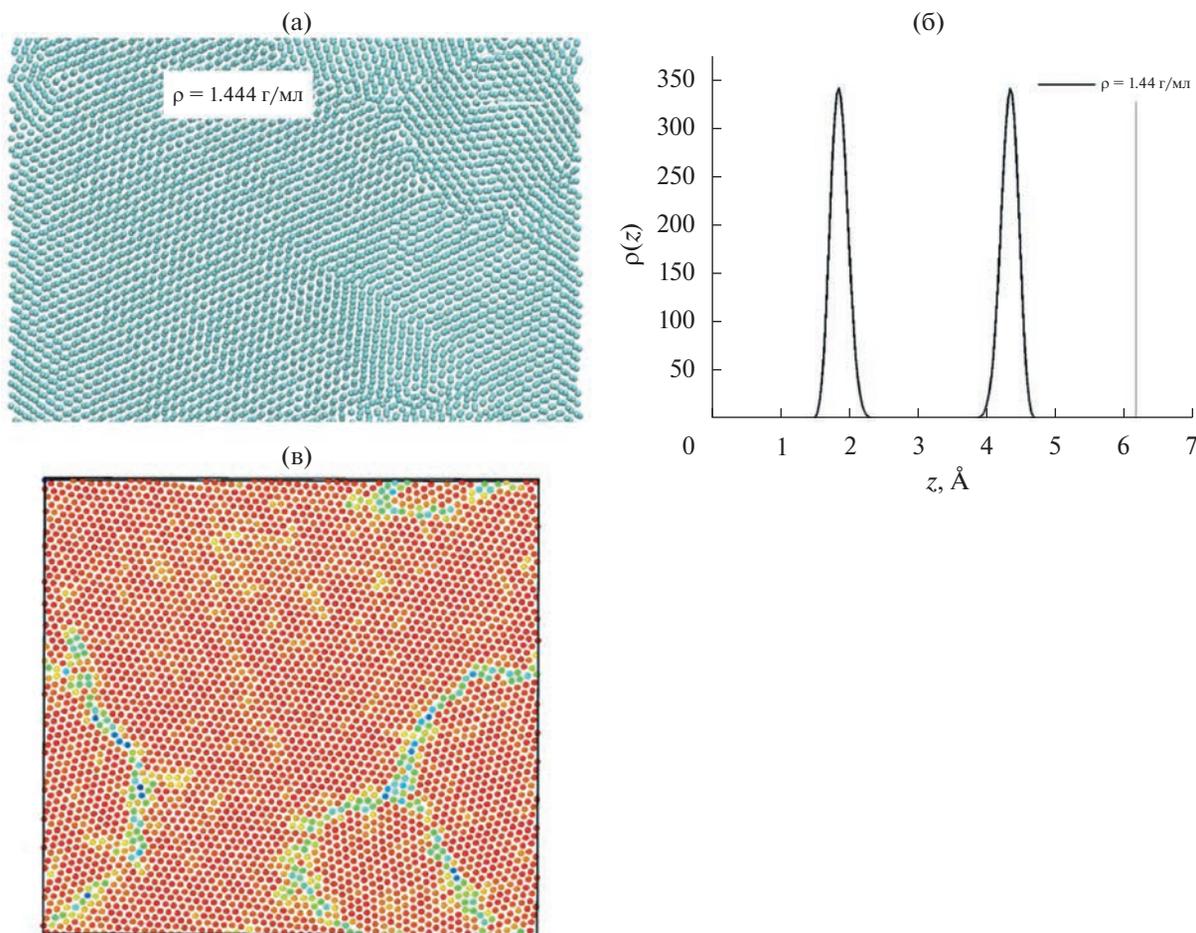


Рис. 4. Система с $H = 6.2 \text{ \AA}$ со средней плотностью $\rho = 1.444 \text{ г/см}^3$. (а) Мгновенный снимок системы. (б) Распределение плотности вдоль оси Z . Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY). (в) Снимок нижнего слоя системы. Раскраска частиц выполнена по параметру ψ_6 от синего ($\psi_6 = 0.0$) до красного ($\psi_6 = 1.0$).

Для того чтобы охарактеризовать структуру системы в слоях, вычислялись двумерные радиальные функции распределения $g_2(r)$ и двумерные параметры порядка треугольной и квадратной решеток.

Двумерные параметры ориентационного порядка для k -й частицы определяются следующим образом [37, 38]:

$$\psi_m(k) = \frac{1}{n_k} \sum_j^{n_k} e^{im\theta_{kj}}, \quad (4)$$

где n_k – число ближайших соседей k -й частицы, суммирование проводится по ближайшим соседям, θ_{kj} – угол между вектором, соединяющим k -ю частицу с j -м соседом и произвольной осью, i – мнимая единица. Параметр $m = 4$ для квадратной ре-

шетки и $m = 6$ для треугольной. В случае идеальной квадратной решетки $\psi_4 = 1$, а в случае идеальной треугольной решетки $\psi_6 = 1$. В данной работе применялась раскраска частиц в зависимости от значения параметра порядка, чтобы указать близость структуры к кристаллической решетке.

Выводы о полученной структуре производились на основе всех указанных выше методов.

Продольная и нормальная компоненты тензора давлений вычислялись по формуле:

$$P_{ab} = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij,a} F_{ij,b} \right\rangle, \quad (5)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $r_{ij,a}$ – расстояние между частицами i и j в направлении a ($a = x, y$ или z),

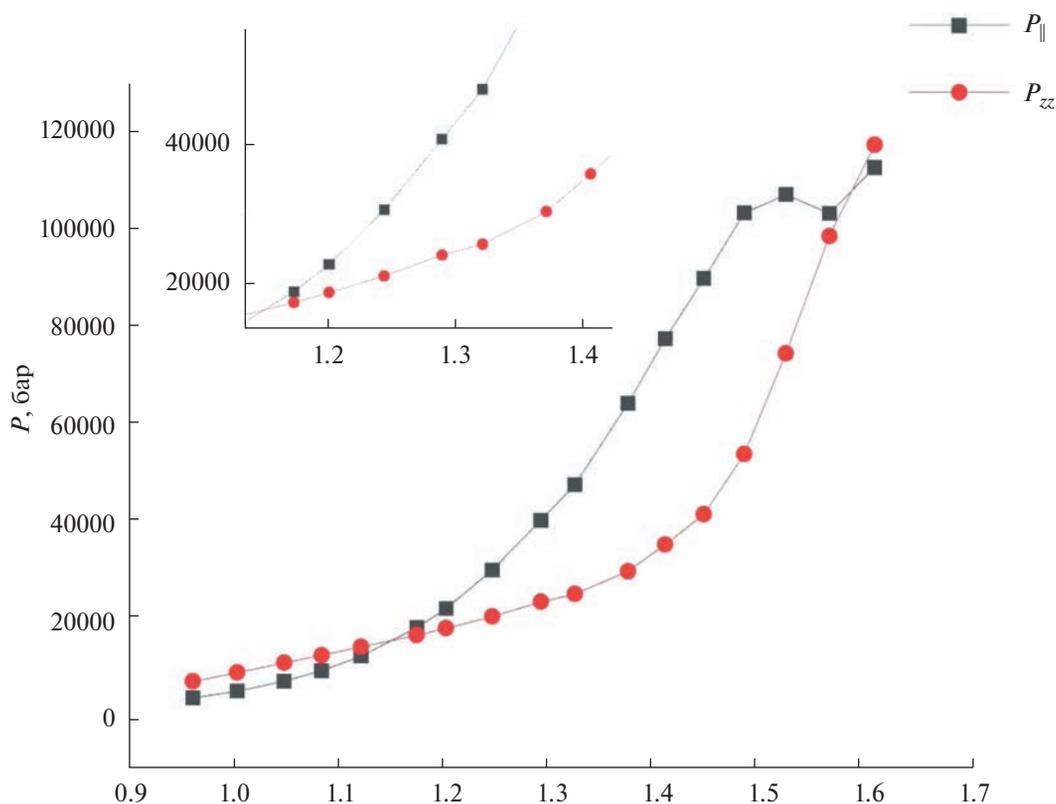


Рис. 5. Продольная и поперечная составляющие компоненты тензора давлений в системе с шириной поры 9.3 Å. Вставка увеличивает область вблизи плотности $\rho = 1.244$ г/см³.

а $F_{ij,b}$ — сила взаимодействия частиц i и j в направлении b ($b = x, y, z$). Продольное давление определяется, как $P_{\parallel} = \frac{1}{2}(P_{xx} + P_{yy})$, а нормальное — $P_z = P_{zz}$.

Моделирование проводилось с использованием пакета LAMMPS [40].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пора шириной 6.2 Å

Начнем рассмотрение структуры системы с самой узкой поры, ширина которой составляет 6.2 Å. На рис. 1 приведены продольная и перпендикулярная составляющие тензора давлений, как функции плотности системы. Обе кривые испытывают излом при плотности 1.244 (2.08) г/см³. Последующий анализ структуры системы показал, что при этой плотности система находится еще в неупорядоченном состоянии, тогда как при следующей рассматриваемой плотности (1.29 (2.16) г/см³) — уже в кристаллическом.

При всех плотностях, кроме самых высоких (1.563 (2.62) и 1.606 (2.69) г/см³), система распадается на два слоя. На рис. 2 показаны снимки системы при плотностях 0.961 (1.61) и 1.244 (2.08) г/см³ и распределение плотности вдоль оси Z . Видно, что с увеличением плотности степень структурированности возрастает, например, пики распределения плотности становятся выше и уже. В то же время при этих плотностях двумерная структура в слоях остается жидкой.

На рис. 3 приведены данные для системы со средней плотностью 1.29 (2.16) г/см³. На панели (а) показан мгновенный снимок системы, из которого видно, что в этом случае в системе наблюдается некоторое упорядочение. Система разбивается на два слоя (рис. 3б). Для анализа структуры в каждом из слоев были рассчитаны двумерные параметры порядка ψ_6 . На рис. 3в показан снимок одного из слоев системы, в котором частицы раскрашены в соответствии с величиной ψ_6 этой ча-

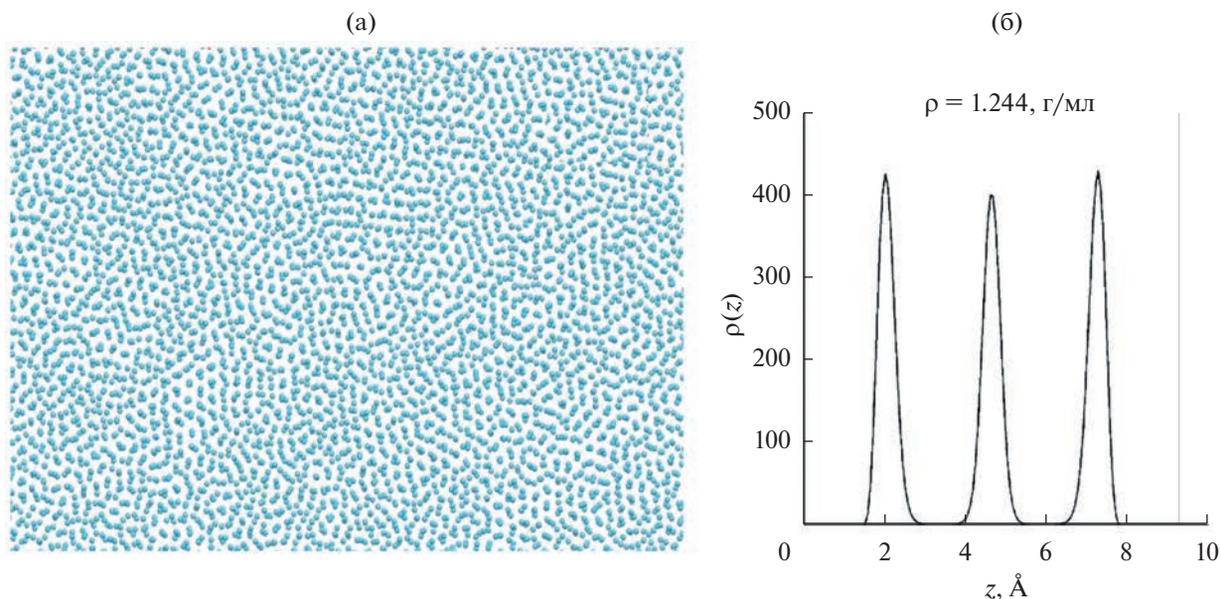


Рис. 6. (а) Мгновенная фотография системы с шириной поры 9.3 Å при плотности 1.244 г/мл; (б) распределение плотности вдоль оси Z в той же системе. Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY).

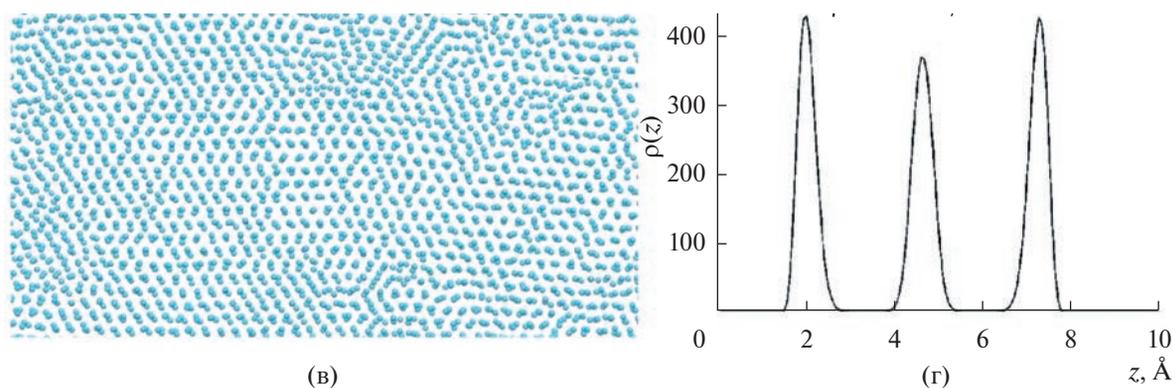


Рис. 7. Система с шириной поры 9.3 Å при средней плотности 1.322 г/мл. (а) Фотография системы. (б) Распределение плотности вдоль оси Z . (в) Фотография первого и (г) второго слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_6 (синий – $\psi_6 = 0$, красный – $\psi_6 = 1$).

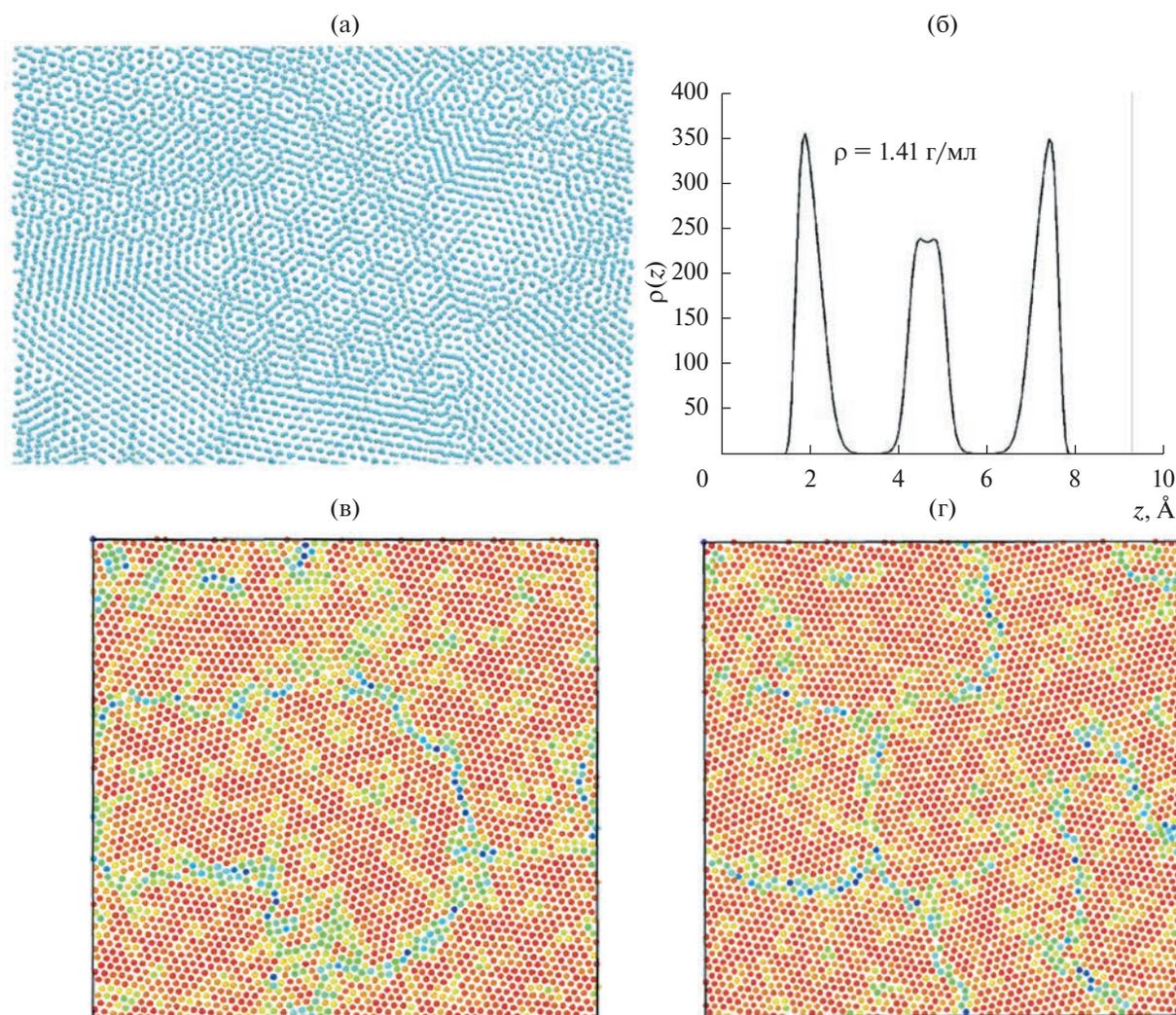


Рис. 8. Система с шириной поры 9.3 \AA при средней плотности 1.41 г/мл . (а) Фотография системы. (б) Распределение плотности вдоль оси Z . Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY). (в) Фотография первого и (г) второго слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_6 (синий – $\psi_6 = 0$, красный – $\psi_6 = 1$).

стицы: от синего ($\psi_6 = 0.0$) до красного ($\psi_6 = 1.0$). Видно, что подавляющее большинство частиц системы демонстрируют высокое значение параметра порядка, что говорит о формировании в слоях треугольного кристалла. Как и ожидается, при спонтанной кристаллизации в системе формируется несколько кристаллических зерен, разделенных границами, на которых параметр порядка принимает меньшие значения. Тем не менее, можно сказать, что в данном случае система кристаллизуется в два слоя с треугольной симметрией.

При дальнейшем увеличении плотности качественное поведение системы остается таким же. В

качестве примера, на рис. 4 приведены такие же данные для системы со средней плотностью $1.44 (2.41) \text{ г/см}^3$. Видно, что в системе увеличивается степень упорядочения (больше частиц в слое демонстрируют высокое значение параметра ψ_6), что является ожидаемым следствием увеличения плотности системы.

Пора шириной 9.3 \AA

В продолжение исследований было произведено моделирование системы с шириной поры 9.3 \AA . На рис. 5 показано уравнение состояния

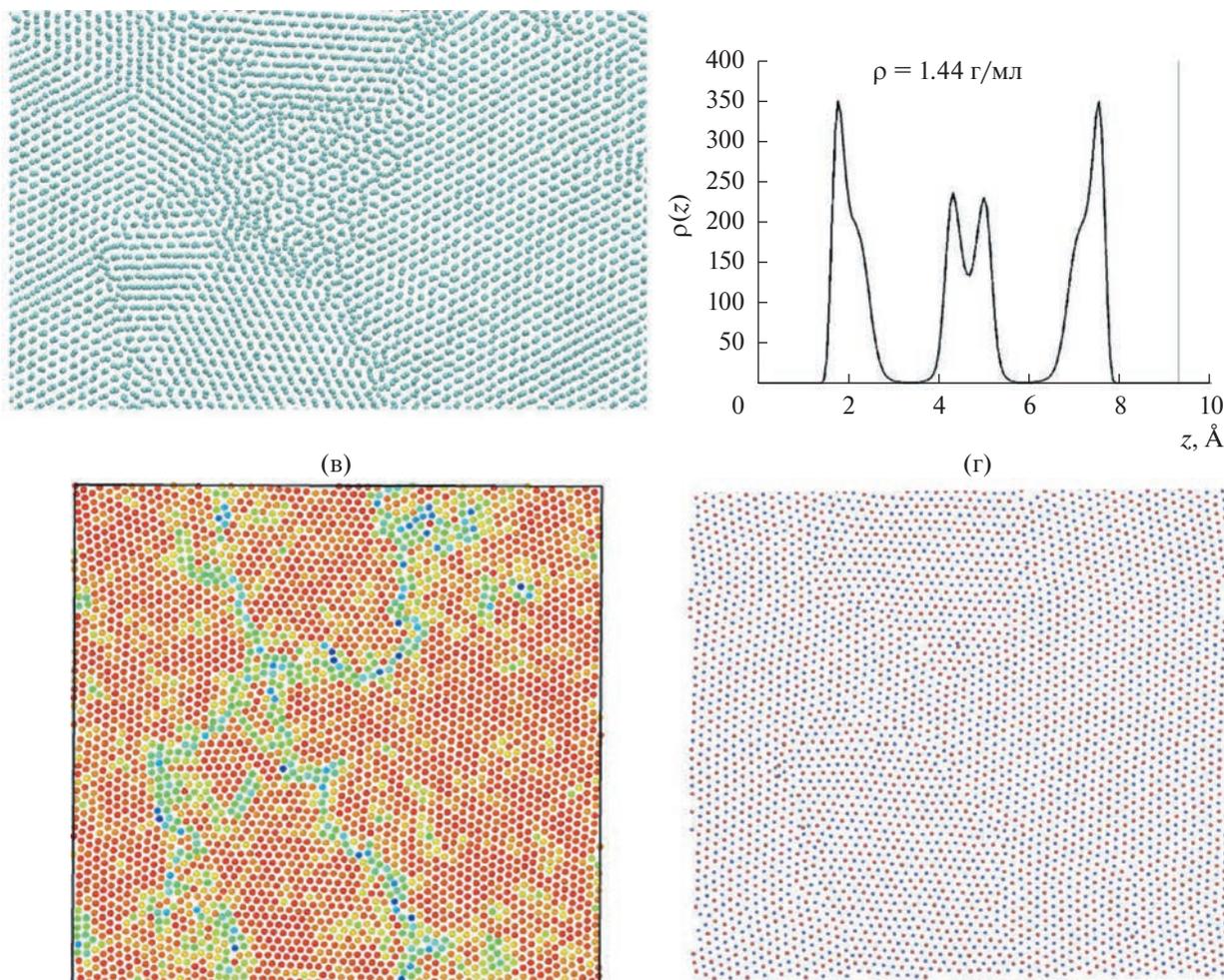


Рис. 9. Система с шириной поры 9.3 Å при средней плотности 1.41 г/мл. (а) Фотография системы. (б) Распределение плотности вдоль оси Z . Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY). (в) Фотография первого слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_6 (синий – $\psi_6 = 0$, красный – $\psi_6 = 1$). (г) Фотография второго и третьего слоев системы. Красные частицы принадлежат ко второму слою, а синие – к третьему.

этой системы. Наиболее заметной особенностью уравнения состояния является петля при плотностях 1.48 (2.02)–1.56 (2.13) г/см³. Кроме того, есть небольшие особенности при плотностях 1.244 (1.7)–1.29 (1.76) г/см³. Рассмотрим структуру этой системы при разных средних плотностях.

На рис. 6 показаны результаты для средней плотности 1.244 (1.7) г/см³. Видно, что в этом случае система находится в неупорядоченном состоянии. При этом в системе формируются три слоя. Отметим, что система распадается на три слоя

Таблица 2. Средняя и эффективная плотности кристаллизации воды в порах разной ширины

Ширина поры, Å	Средняя плотность, г/см ³	Эффективная плотность, г/см ³
6.2	1.29	2.16
9.3	1.41	1.93
12.4	1.4	1.75
15.5	1.48	1.76

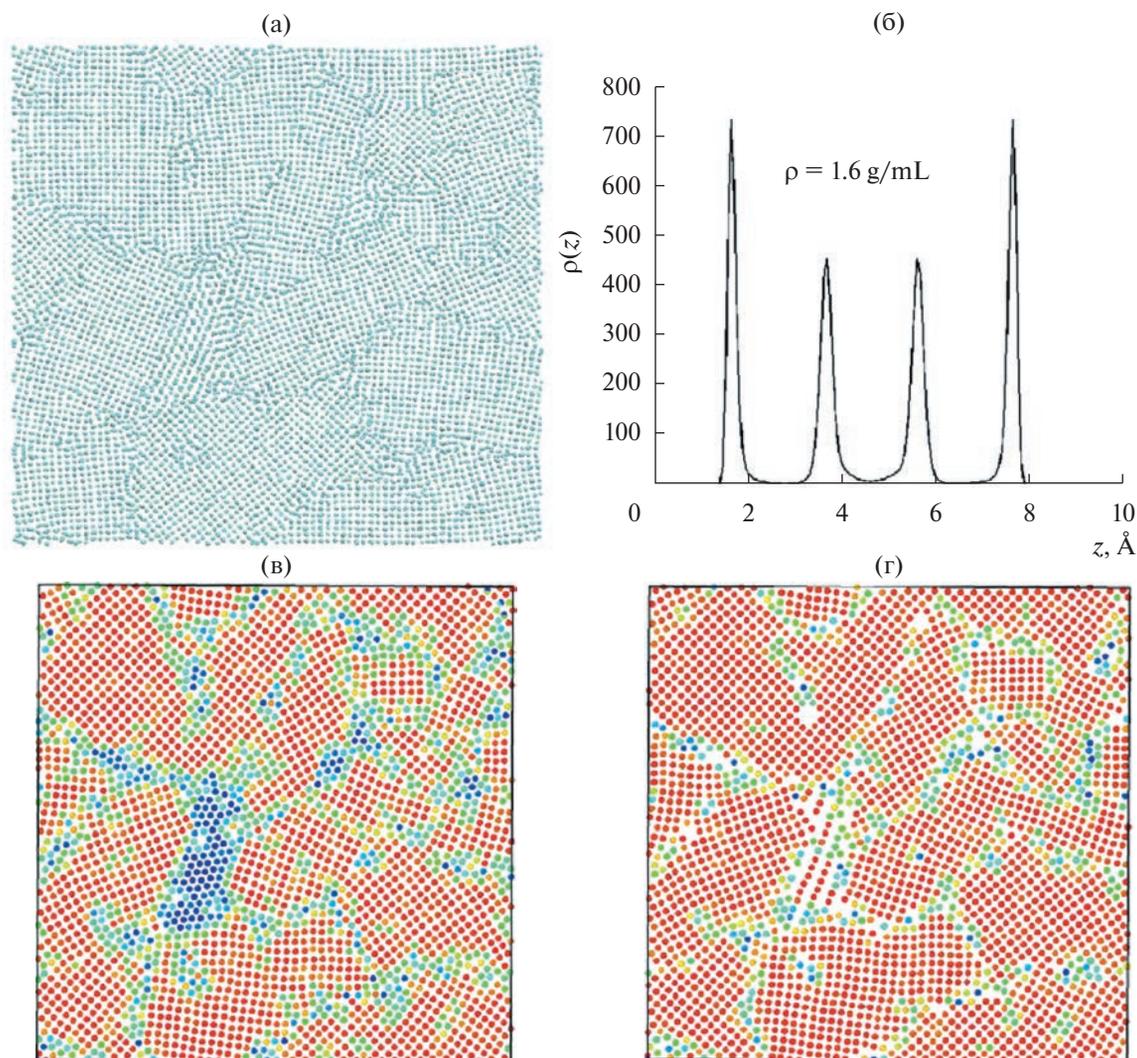


Рис. 10. Система с шириной поры 9.3 Å при средней плотности 1.61 г/мл. (а) Фотография системы. (б) Распределение плотности вдоль оси Z . (в) Фотография первого и (г) второго слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_4 (синий – $\psi_4 = 0$, красный – $\psi_4 = 1$).

вплоть до плотности 1.41 (1.93) г/см³, а при более высоких плотностях формирует уже четыре слоя.

Результаты для системы со средней плотностью 1.322 (1.81) г/см³ приведены на рис. 7. Видно, что в этом случае система демонстрирует некий слабый порядок. На панелях (в) и (г) приведены фотографии первого (внешнего) и второго (внутреннего) слоев системы. Частицы раскрашены по значениям параметра ψ_6 . В отличие от предыдущего случая, в системе с плотностью 1.322 (1.81) г/см³ наблюдаются кластеры треугольного кристалла. При этом концентрация этих кла-

стеров невелика. Кроме того, можно отметить, что внутренний слой оказывается более упорядоченным, чем внешний.

На рис. 8 приведены результаты для системы со средней плотностью 1.41 (1.93) г/см³. На фотографии системы отчетливо видны муаровы картинки, которые возникают, если разные слои системы демонстрируют кристаллическую структуру, но эти структуры повернуты друг относительно друга. Из распределения плотности вдоль оси Z видно, что средний пик начал распадаться на два. При этом и внутренний, и внешний слои демонстри-

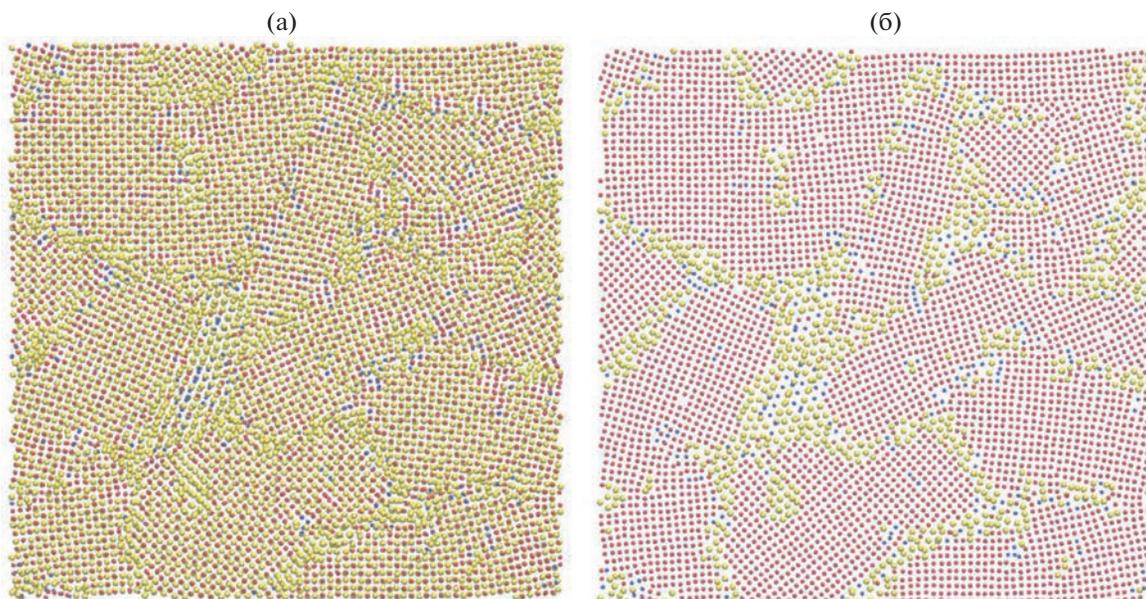


Рис. 11. Система с шириной поры 9.3 \AA при средней плотности 1.61 г/мл . (а) Фотография системы с разделением частиц по локальной структуре: красные – частицы с ГЦК-подобным локальным окружением, синие – с ГПУ-подобным, желтые – с неупорядоченным. (б) Фотография внутренних слоев системы. Частицы раскрашены таким же образом.

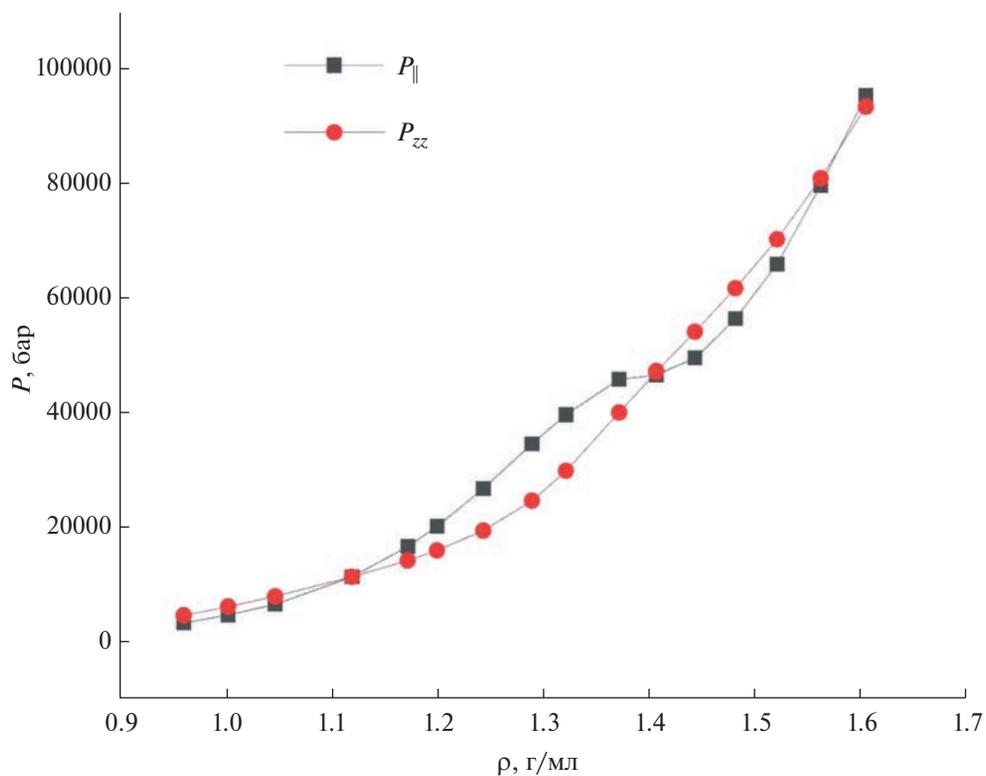


Рис. 12. Продольная и поперечная составляющие компоненты тензора давлений в системе с шириной поры 12.4 \AA .

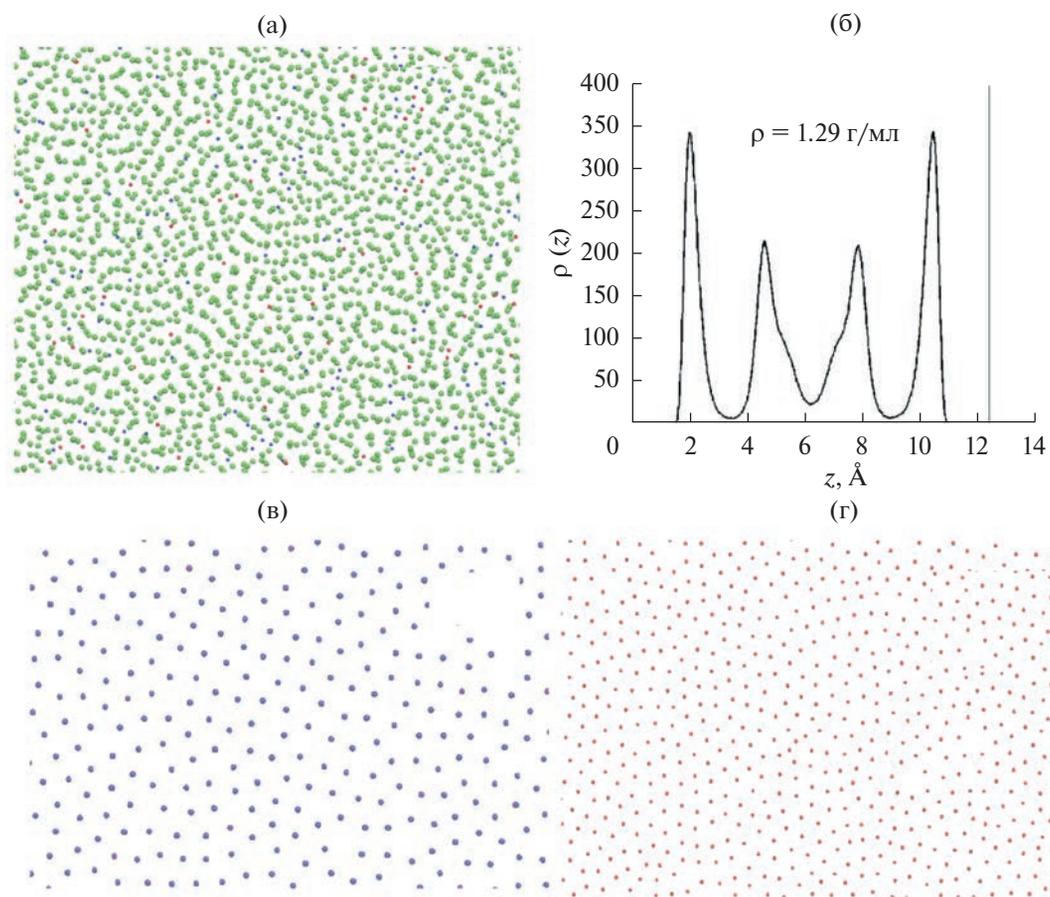


Рис. 13. Система с шириной поры 12.4 Å при средней плотности 1.29 г/см³. (а) Мгновенный снимок системы. (б) Распределение плотности вдоль оси Z. (в) Снимок внешнего слоя системы. (г) Снимок внутреннего слоя системы.

руют достаточно высокую концентрацию частиц с локальной структурой треугольного кристалла. Таким образом, можно сказать, что в этом случае система является сильно дефектным кристаллом.

Результаты для плотности 1.44 (1.97) г/см³ приведены на рис. 9. Из фотографии системы видно, что в ней сохраняются муаровы картинки, но, по сравнению с предыдущим случаем, они занимают гораздо меньшую площадь системы. Из этого можно сказать, что с увеличением плотности увеличивается “синхронизация” между слоями системы.

Распределение плотности вдоль оси Z демонстрирует четыре пика. При этом оказывается, что второй и третий слой (внутренние слои) сильно связаны друг с другом: частицы одного находятся над пустотами другого. В этой связи можно трактовать полученные результаты, как распад одного

слоя на два подслоя, как это происходит в изогнутых фазах [41].

Структура во внешних слоях и едином “втором-третьем” слое является треугольной, что видно из рис. 9в и 9г.

Только при плотности 1.61 (2.2) г/см³ система преобразуется в поликристалл с достаточно большими зернами (рис. 10). В этой системе сохраняются четыре слоя частиц (рис. 10б), при этом в каждом слое формируется квадратная фаза (рис. 10в и 10г). На рис. 11а показана фотография системы, в которой частицы окрашены в соответствии с трехмерными параметрами порядка Q_6 и Q_4 , а на рис. 11б — только внутренние слои системы, окрашенные таким же образом. Видно, что большая часть частиц является ГЦК-подобной. Отметим, что внешние слои идентифицируются как неупо-

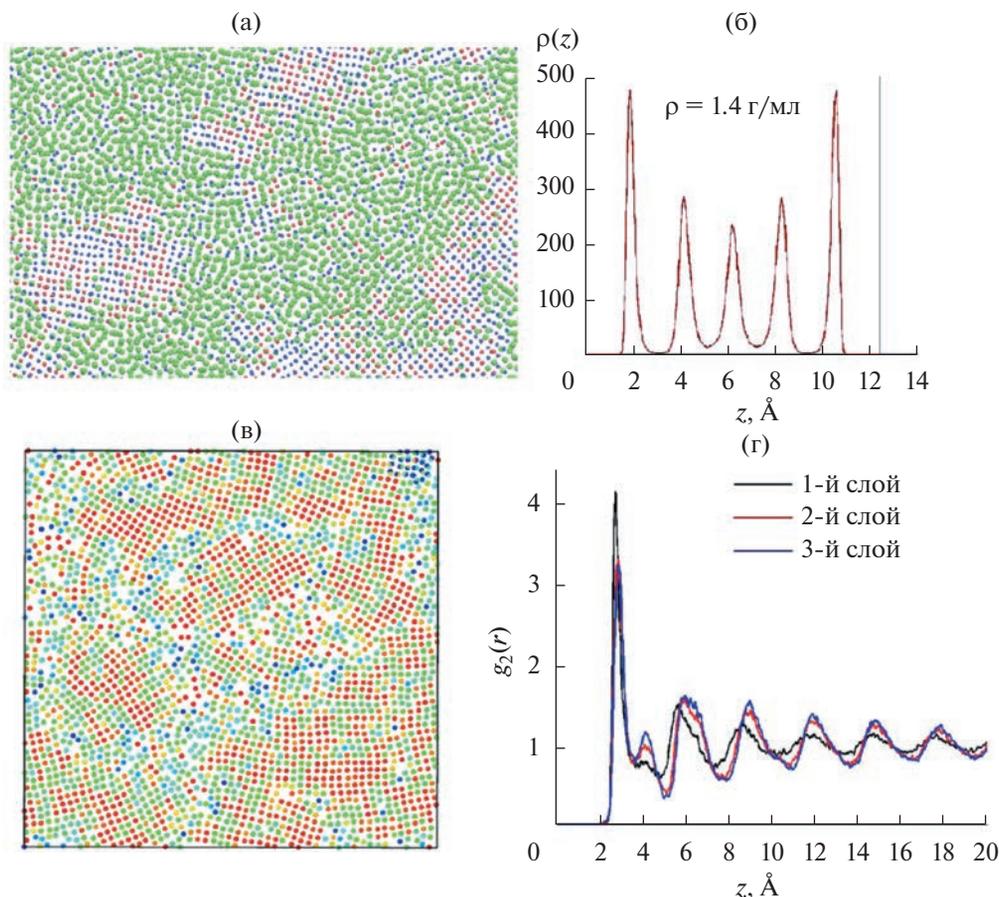


Рис. 14. Система с шириной поры 12.4 Å при средней плотности 1.4 г/см³. (а) Мгновенный снимок системы. Зеленые шары – частицы с неупорядоченным локальным окружением, красные – частицы с ГЦК-подобным локальным окружением, а синие – с ГПУ-подобным. (б) Распределение плотности вдоль оси Z . Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY). (в) Снимок третьего слоя системы. Частицы раскрашены в соответствии с параметром порядка ψ_4 (красный – $\psi_4 = 1$, синий – $\psi_4 = 0$). (г) Двумерные радиальные функции распределения в слоях.

рядоченные частицы ввиду того, что, находясь на границе, они имеют меньшее число соседей и, соответственно, не идентифицируются как кристаллоподобные частицы.

Известно, что температура плавления системы, помещенной в щелевую пору при фиксированной плотности, изменяется с увеличением ширины поры немонотонно. Аналогично, можно сказать, что плотность кристаллизации системы в щелевой поре при фиксированной температуре будет зависеть от ширины поры немонотонно. Полученные в данном разделе результаты можно трактовать двумя разными способами. Наиболее вероятным является то, что система кристаллизуется уже при плотности 1.29 (1.76) г/см³. При этом в условиях достаточно жесткого конфайнмента за

время моделирования система не успевает сформировать достаточно большие кристаллические зерна. Это приводит к тому, что мы наблюдаем достаточно упорядоченную структуру в каждом слое, но не видим трехмерную структуру. Только при плотности 1.61 (2.2) г/см³ в системе формируются большие зерна ГЦК структуры.

Пора шириной 12.4 Å

Перейдем к более широкой поре с расстоянием между стенками 12.4 Å. Уравнение состояния этой системы показано на рис. 12. Видно, что возникает петля при плотностях порядка 1.4 (1.75) г/см³, что говорит о наличии фазового перехода около этой плотности.

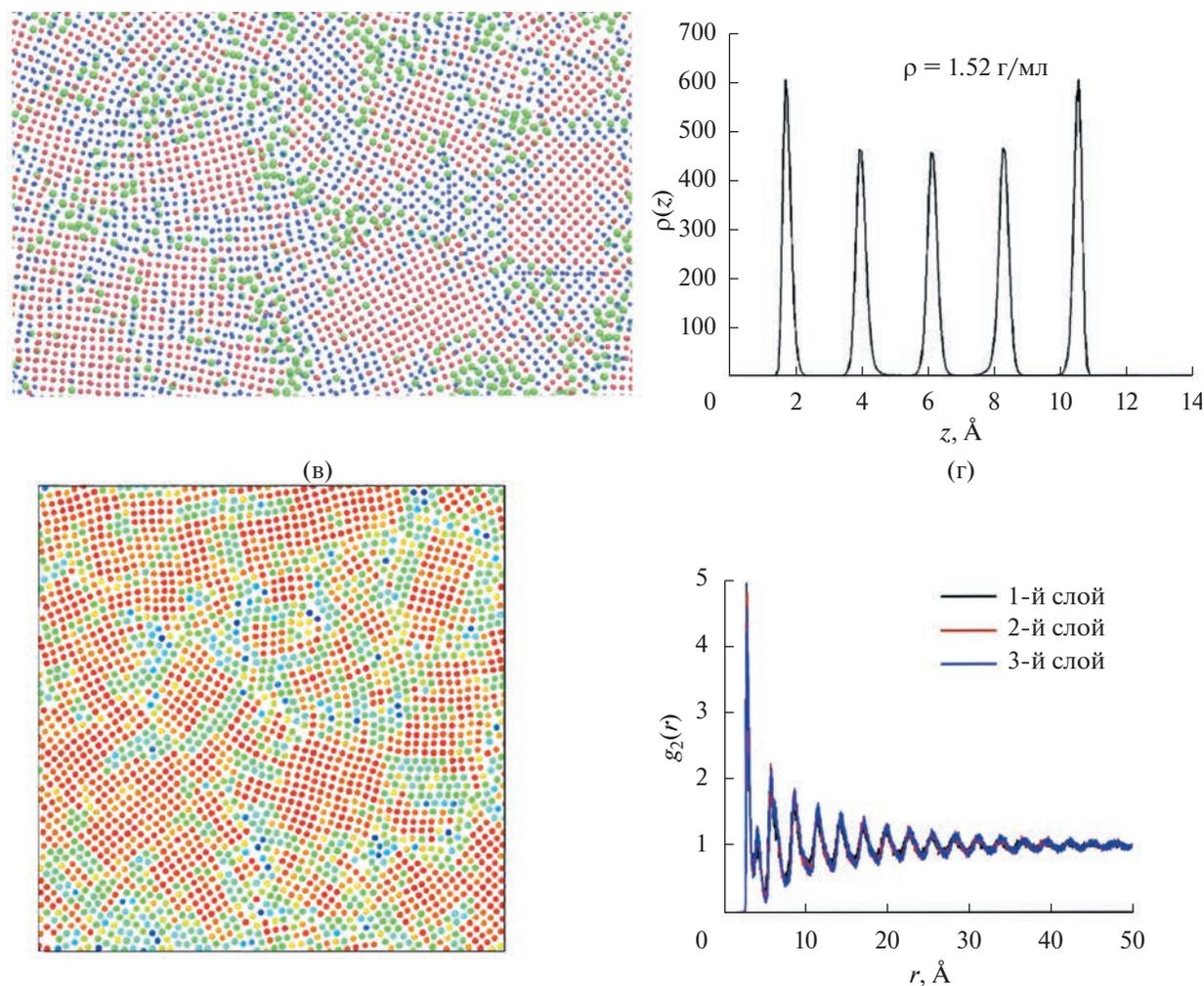


Рис. 15. Система с шириной поры 12.4 Å при средней плотности 1.52 г/см³. (а) Мгновенный снимок системы. Зеленые шары — частицы с неупорядоченным локальным окружением, красные — частицы с ГПК-подобным локальным окружением, а синие — с ГПУ-подобным. (б) Распределение плотности вдоль оси Z. (в) Снимок третьего слоя системы. Частицы раскрашены в соответствии с параметром порядка ψ_4 (красный — $\psi_4 = 1$, синий — $\psi_4 = 0$) (г) Двумерные радиальные функции распределения в слоях.

На рис. 13 приведены результаты для системы при средней плотности 1.29 (1.62) г/см³. Видно, что система распадается на четыре слоя без видимой внутренней структуры. Вычисление двумерных и трехмерных параметров порядка подтверждает, что система находится в неупорядоченном состоянии.

На рис. 14 показаны результаты для системы со средней плотностью 1.4 (1.75) г/см³. Из фотографии системы видно, что в ней появляются зерна кристаллической фазы. При этом в системе изменяется число слоев — их наблюдается пять. Однако как трехмерные, так и двумерные параметры порядка позволяют сделать заключение, что и на

уровне отдельных слоев, и на уровне системы в целом степень кристалличности невысокая.

При повышении плотности до 1.52 (1.9) г/см³ в системе остается пять слоев, но количество кристаллических кластеров увеличивается (рис. 15), а при плотности 1.6 (2.0) г/см³ система становится практически полностью разделена на кластеры ГПУ фазы (рис. 16).

Таким образом, в случае поры шириной 12.4 Å система формирует поликристаллическую ГПУ фазу с большим количеством дефектов. Это согласуется с результатами для поры шириной 9.3 Å.

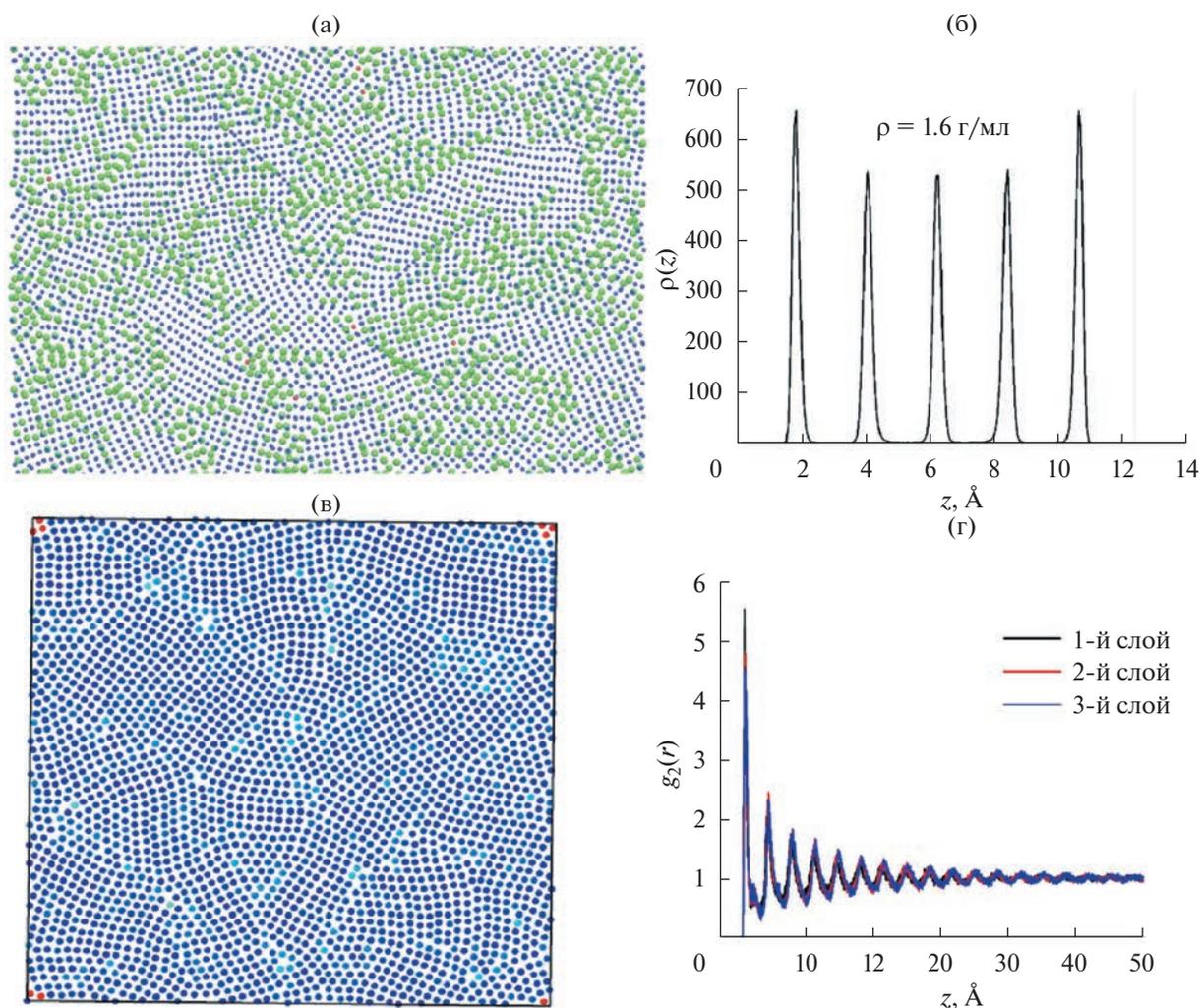


Рис. 16. Система с шириной поры 12.4 Å при средней плотности 1.6 г/см³. (а) Мгновенный снимок системы. Зеленые шары – частицы с неупорядоченным локальным окружением, красные – частицы с ГЦК-подобным локальным окружением, а синие – с ГПУ-подобным. (б) Распределение плотности вдоль оси Z . (в) Снимок третьего слоя системы. Частицы раскрашены в соответствии с параметром порядка ψ_4 (красный – $\psi_4 = 1$, синий – $\psi_4 = 0$). (г) Двумерные радиальные функции распределения в слоях.

Пора шириной 15.5 Å

Наиболее широкой порой, рассматриваемой в данной работе, является пора шириной 15.5 Å. Уравнение состояния этой системы показано на рис. 17. Перегиб на уравнении состояния возникает при плотности 1.37 (1.63) г/см³. Рассмотрим подробнее структуру системы при плотностях ниже указанной и выше нее.

Результаты для средней плотности 1.29 (1.54) г/см³ приведены на рис. 18. Из этого рисунка видно, что система разбивается на шесть слоев. При этом как система в целом, так и в каждом слое, система не демонстрирует никаких признаков кристаллического порядка. Примеча-

тельно, что при удалении от стенок высота пика распределения локальной плотности падает. Это хорошо согласуется с тем, что двумерные радиальные функции распределения (рис. 18г) имеют менее упорядоченный характер при удалении от стенок.

При увеличении средней плотности до 1.41 (1.68) г/см³ (рис. 19) в системе появляются локальные кластеры ГПУ и ГЦК структуры (рис. 19а). Слои, на которые распадается система, становятся более очерченными, так как локальная плотность в пространстве между слоями становится близка к нулю. При этом в самих слоях не обнаруживается признаков упорядочения в треугольную решетку.

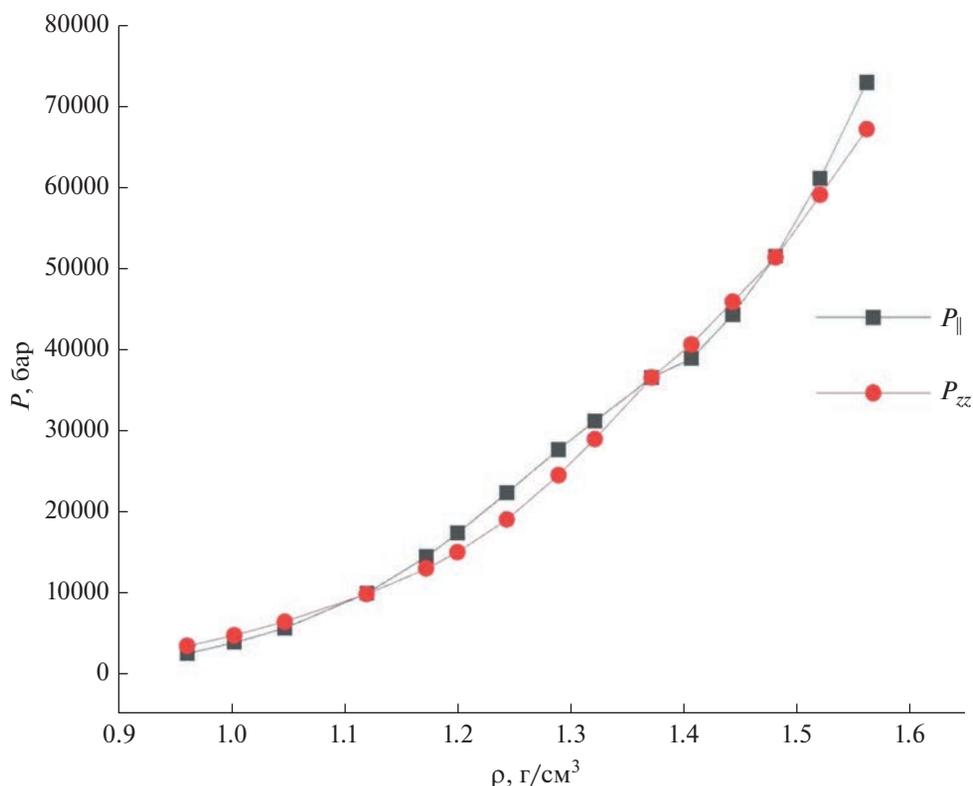


Рис. 17. Уравнение состояния системы с шириной поры 15.5 Å.

При средней плотности 1.48 (1.76) г/см³ кристаллические кластеры в системе становятся гораздо больше (рис. 20). Более того, двумерные радиальные функции распределения уже имеют кристаллический характер. Тем не менее, вычисление параметра ψ_6 еще не показывает, что в слоях системы сформировались треугольные кристаллы.

Только при очень высоких плотностях, например, при средней плотности 1.61 (1.92) г/см³, в системе наблюдается кристаллизация в поликристалл с достаточно большими зернами (рис. 21). При этой плотности не только трехмерные параметры порядка, но и параметры порядка в слоях показывают наличие кристаллической структуры.

Таким образом, перегиб на уравнении состояния соответствует появлению в системе кристаллических зерен, но достаточно большая часть системы становится кристаллической только при значительно более высоких средних плотностях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методом молекулярной динамики изучалась структура, получающаяся при спонтанной кристаллизации воды в узких щелевых порах различной ширины: от 6.2 до 15.5 Å. Во всех случаях система разбивалась на несколько слоев. В изучаемом диапазоне ширин пор и средних плотностей воды число слоев составляло от двух до шести.

Было показано, что во всех случаях система кристаллизовалась в поликристаллическую структуру с ГПУ и ГЦК зернами. Кристаллизация происходит достаточно легко в случае узких пор (6.2 и 9.3 Å), то есть, при переходе через перегиб на уравнении состояния сразу образуются большие кристаллические зерна, тогда как в более широких порах (12.4 и 15.5 Å) в точке перегиба на уравнении состояния возникают только небольшие кристаллические кластеры, а зерна достаточно большого

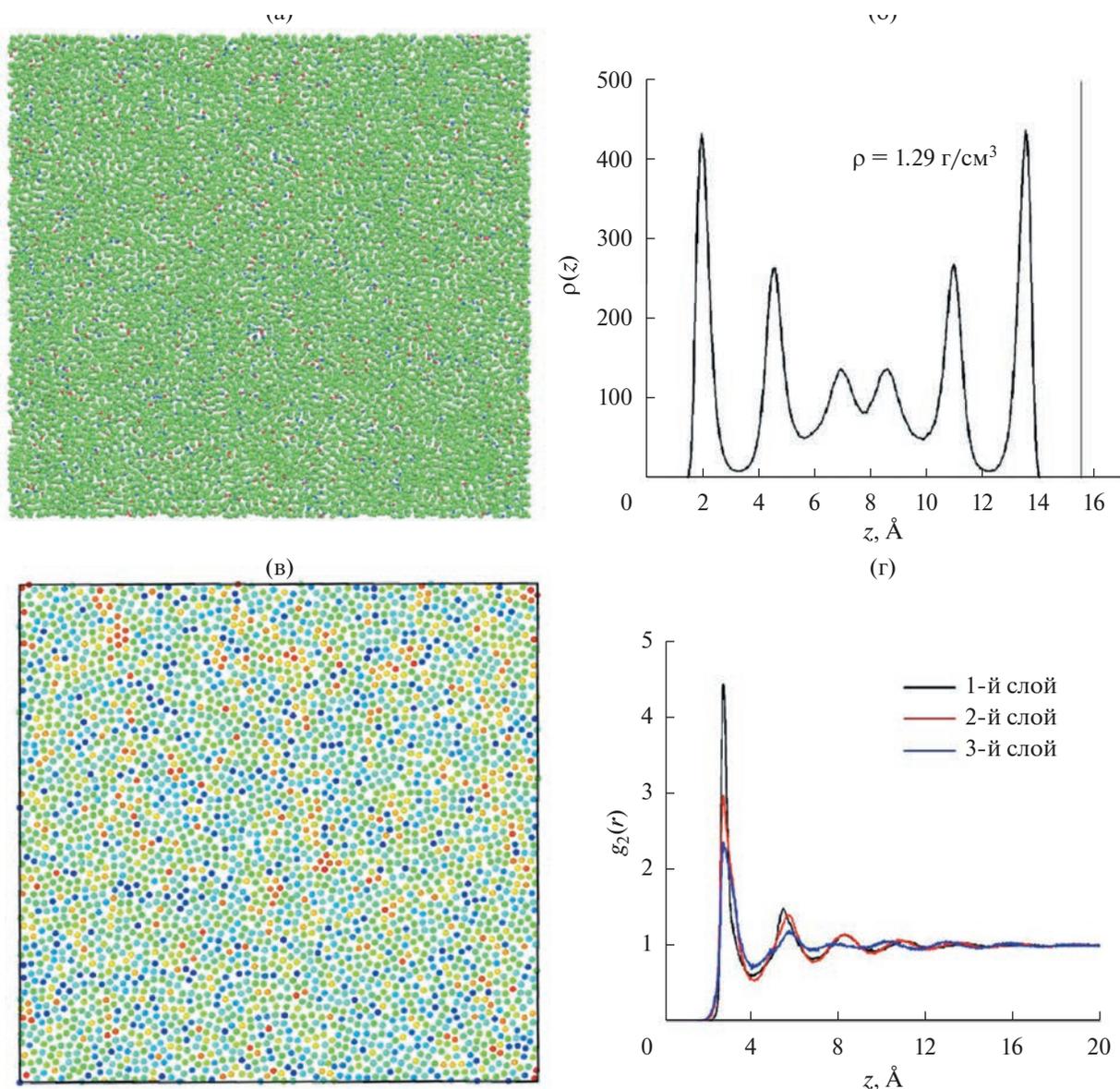


Рис. 18. Система с шириной поры 15.5 \AA при средней плотности 1.29 г/см^3 . (а) Фотография системы. Частицы раскрашены в соответствии с их локальной структурой. Зеленые – неупорядоченные, красные – частицы с ГЦК-подобным локальным окружением, синие – с ГПУ-подобным. (б) Распределение локальной плотности вдоль оси Z . (в) Фотография первого слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_6 (синий – $\psi_6 = 0$, красный – $\psi_6 = 1$). (г) Двумерные радиальные функции распределения в первых трех слоях.

размера появляются только при существенно больших средних плотностях.

В ряде предыдущих работ утверждалось, что вода в щелевой поре претерпевает несколько фазовых переходов: треугольная структура, шестиугольная и др. В нашей работе тоже наблюдается расщепление системы на слои, причем симметрия в слоях может изменяться с изменением сред-

ней плотности. Однако наша работа показывает, что, как и в случае с другими системами (система Леннард-Джонса и система сглаженных коллапсирующих сфер), все эти структуры могут быть сведены к ГПУ и ГЦК кристаллам.

При увеличении ширины поры эффективная плотность системы практически перестает зависеть от ширины (табл. 2). Отметим, что плотности

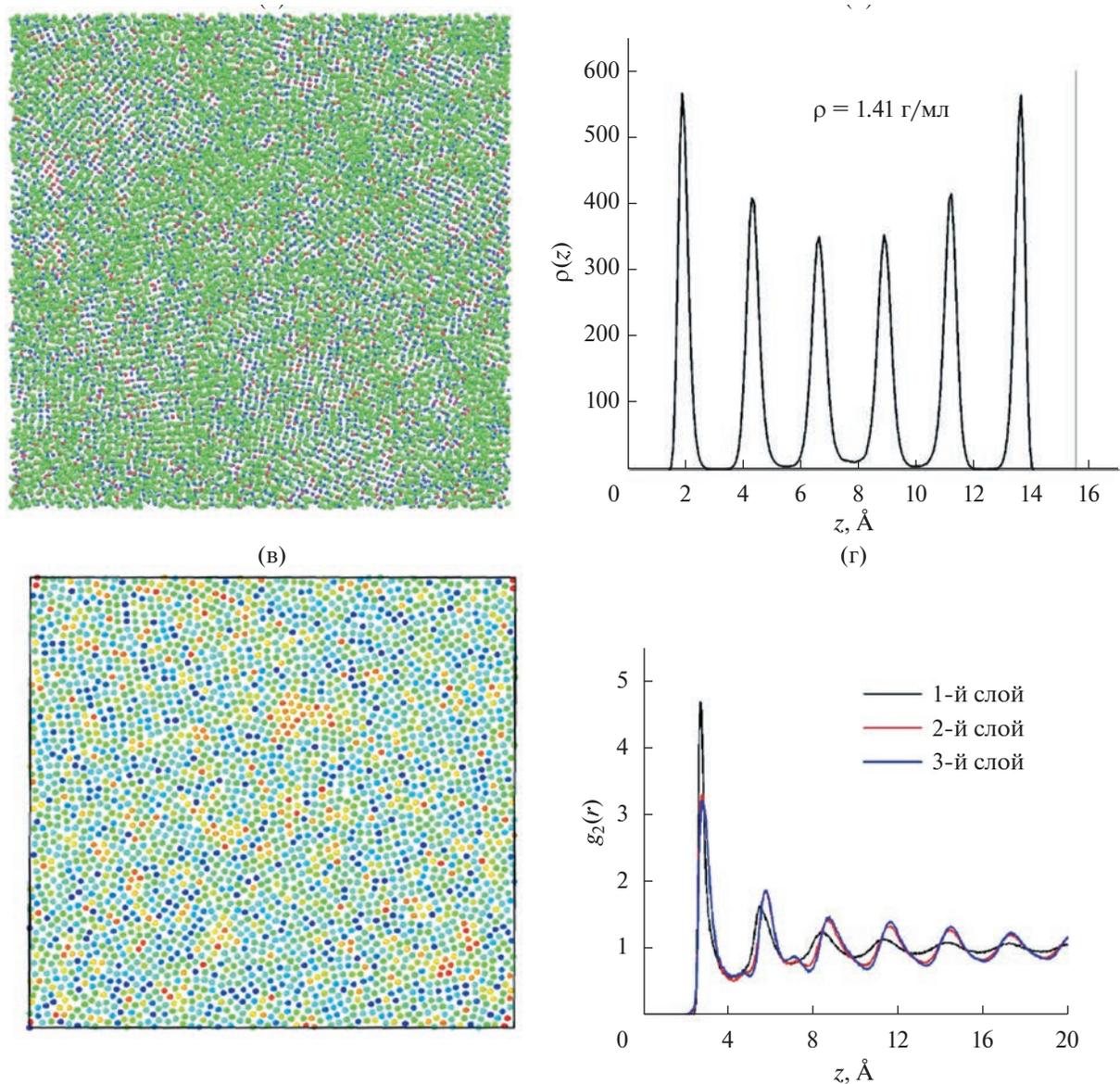


Рис. 19. Система с шириной поры 15.5 \AA при средней плотности 1.41 г/см^3 . (а) Фотография системы. Частицы раскрашены в соответствии с их локальной структурой. Зеленые – частицы с неупорядоченным локальным окружением, красные – с ГЦК-подобным, синие – с ГПУ-подобным. (б) Распределение локальной плотности вдоль оси Z . Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY). (в) Фотография первого слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_6 (синий – $\psi_6 = 0$, красный – $\psi_6 = 1$). (г) Двумерные радиальные функции распределения в первых трех слоях.

перехода оказываются очень высокими. При этом полученные плотности сопоставимы с плотностью фазы ice R, описанной в моделировании фазовой диаграммы воды с помощью той же модели TIP4P/2005 в работе [42]. Согласно указанной работе, фаза ice R характеризуется тем, что у каждого кислорода наблюдается 12 ближайших соседей,

что соответствует ГЦК и ГПУ структурам. Это позволяет утверждать, что между структурой объемной воды и воды в конфинменте возникают структурные аналогии.

В нашей работе не было обнаружено квадратного льда, который наблюдался в эксперименте [28]. Это может быть связано как с применявшей-

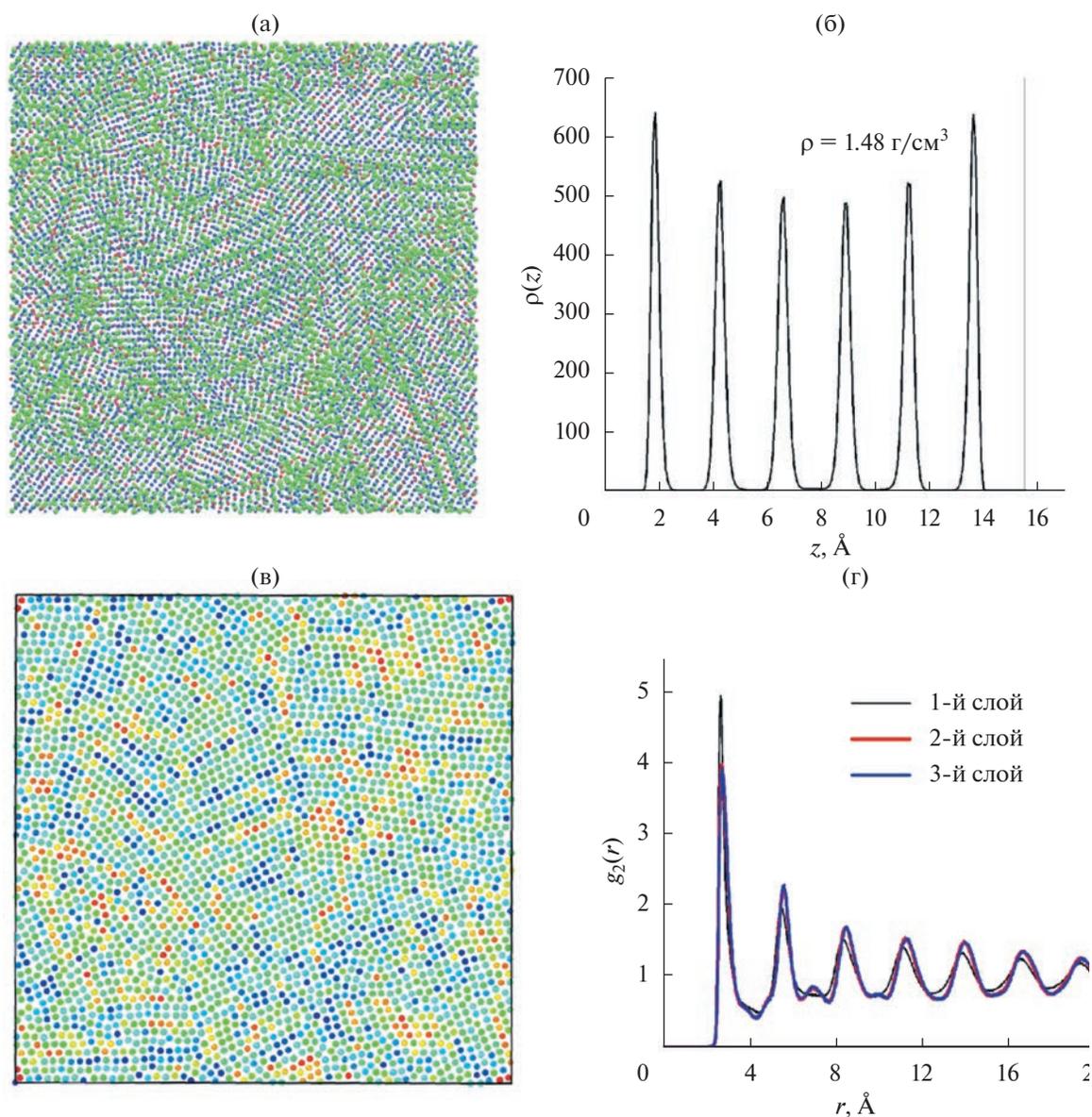


Рис. 20. Система с шириной поры 15.5 Å при средней плотности 1.48 г/см³. (а) Фотография системы. Частицы раскрашены в соответствии с их локальной структурой. Зеленые – частицы с неупорядоченным локальным окружением, красные – с ГЦК-подобным, синие – с ГПУ-подобным. (б) Распределение локальной плотности вдоль оси Z. Вертикальная линия показывает положение верхней стенки поры (нижняя стенка совпадает с осью OY). (в) Фотография первого слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_6 (синий – $\psi_6 = 0$, красный – $\psi_6 = 1$). (г) Двумерные радиальные функции распределения в первых трех слоях.

ся моделью воды (TIP4P/2005), которая была разработана для моделирования фазовой диаграммы объемной воды, так и с упрощенной моделью конфинмента (бесструктурные стенки, взаимодействующие с атомами кислорода посредством потенциала Леннард-Джонса (9-3)).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моде-

лирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru> и вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МСП РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 19-12-00092, <https://rscf.ru/project/19-12-00092/>).

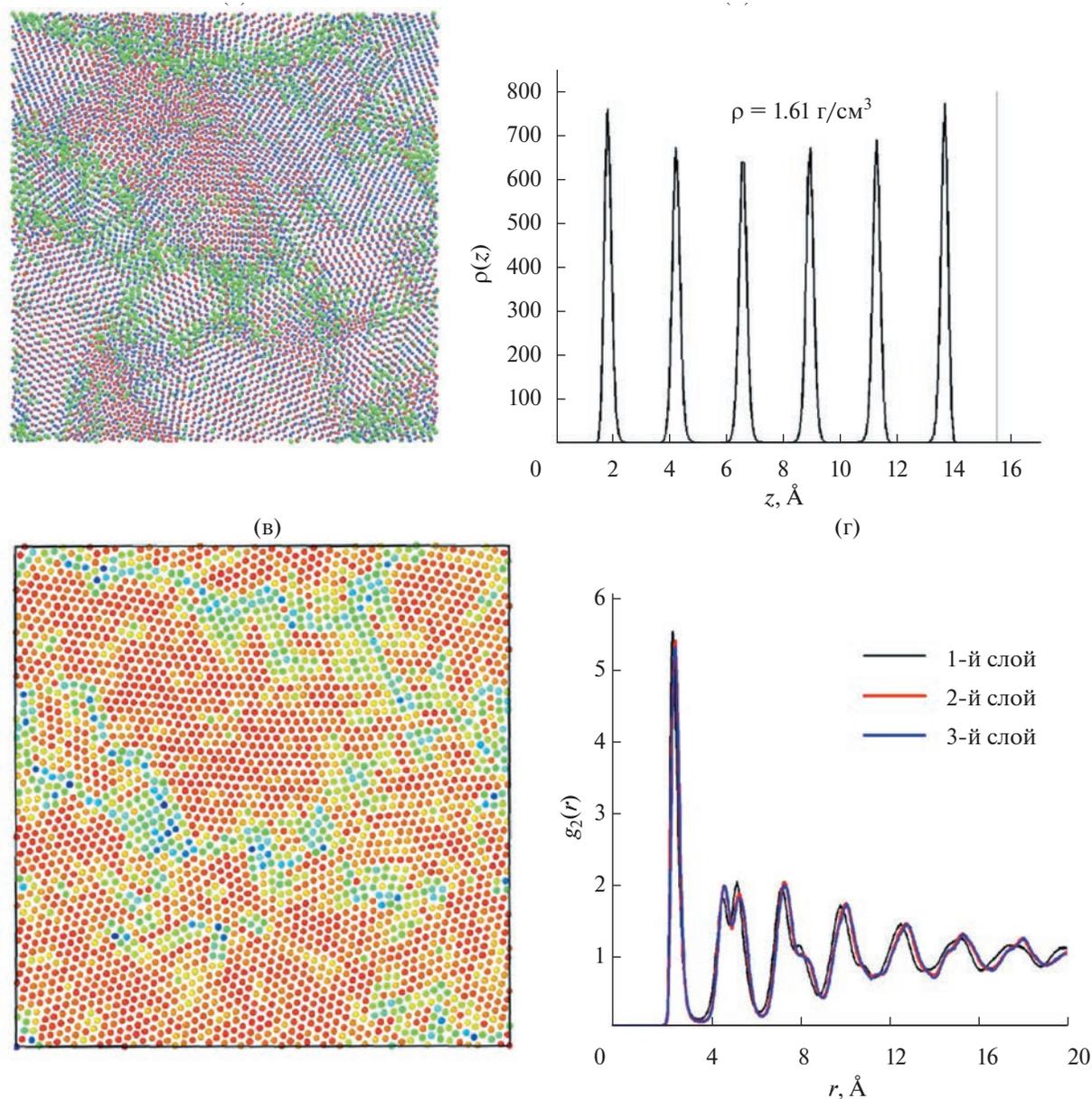


Рис. 21. Система с шириной поры 15.5 Å при средней плотности 1.61 г/см³. (а) Фотография системы. Частицы раскрашены в соответствии с их локальной структурой. Зеленые – частицы с неупорядоченным локальным окружением, красные – с ГЦК-подобным, синие – с ГПУ-подобным. (б) Распределение локальной плотности вдоль оси Z. (в) Фотография первого слоя системы. Частицы раскрашены по значению параметра ψ_6 (синий – $\psi_6 = 0$, красный – $\psi_6 = 1$). (г) Двумерные радиальные функции распределения в первых трех слоях.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mansoori G.A., Rice S.A. Advanced in Chemical Physics. Confined Fluids: Structure, Properties and Phase Behavior. New York, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781118949702.ch5>
2. Vishnyakov A., Neimark A.V. Specifics of freezing of Lennard-Jones fluid confined to molecularly thin layers // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 16. P. 7585. <https://doi.org/10.1063/1.1560938>
3. Takaiwa D., Hatano I., Koga K., Tanaka H. Phase diagram of water in carbon nanotubes // PNAS. 2008. V. 105. № 1. P. 39–43. <https://doi.org/10.1073/pnas.0707917105>
4. Pugliese P., Conde M.M., Rovere M., Gallo P. Freezing temperatures, ice nanotubes structures, and proton ordering of TIP4P/ICE water inside a single wall carbon nanotubes // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 121. № 45. P. 10371–10381. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06306>

5. *Fomin Yu. D.* Molecular dynamics simulation of benzene in graphite and amorphous carbon slit pore // *J. Comput. Chem.* 2013. V. 34. № 30. P. 2615–2624. <https://doi.org/10.1002/jcc.23429>
6. *Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N.* The behavior of benzene confined in a single wall carbon nanotube // *J. Comput. Chem.* 2015. V. 36. № 12. P. 901–906. <https://doi.org/10.1002/jcc.23872>
7. *Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N.* The behavior of cyclohexane confined in slit carbon nanopore // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. P. 184702. <https://doi.org/10.1063/1.4935197>
8. *Логунов М.А., Калинин А.Г., Писарев В.В.* Структура углеродородной жидкости и течения Куэтта в щелевых порах со стенками из пиррофиллита // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2022. Т. 64. С. 470–480. <https://doi.org/10.31857/S2308112022700262>
9. *Pisarev V.V., Kalinichev A.G.* Couette flow of pentane in clay nanopores: Molecular dynamics simulation // *Journal of Molecular Liquids.* 2022. V. 366. P. 120290. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120290>
10. *Shchukin I.A., Fomin Yu.D.* Crystal structure of a system with three-body interactions in strong confinement // *Results in Physics.* 2022. V. 34. P. 105239. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105239>
11. *Stillinger F.H., Weber Th.A.* Computer simulation of local order in condensed phases of silicon // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 31. № 8. P. 5262. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.5262>
12. *Pansu B., Pieranski P., Strzelecki L.* Thin colloidal crystals: a series of structural transitions // *Journal de Physique.* 1983. V. 44. № 4. P. 531–536. <https://doi.org/10.1051/jphys:01983004404053100>
13. *Murray Ch.A., Grier D.G.* Video microscopy of monodisperse colloidal systems // *Annual Review of Physical Chemistry.* 1996. V. 47. P. 421–462. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.47.1.421>
14. *Pansu B., Pieranski P., Pieranski Pa.* Structures of thin layers of hard spheres: High pressure limit // *Journal de Physique.* 1984. V. 45. № 2. P. 331–339. <https://doi.org/10.1051/jphys:01984004502033100>
15. *Fomin Yu.D.* Between two and three dimensions: Crystal structures in a slit pore // *J. Colloid and Interface Science.* 2020. V. 580. P. 135–145. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.046>
16. *Iakovlev E., Zhilyaev P., Akhatov. I.* Atomistic study of the solid state inside graphene nanobubbles // *Scientific Reports.* 2017. V. 7. P. 17906.
17. *Zamborlini G., Imam M., Patera L.L. et al.* Nanobubbles at GPa pressure under graphene // *Nano Letters.* 2015. V. 15. № 9. P. 6162–6169. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02475>
18. *Fomin Yu.D., Gribova N.V., Ryzhov V.N., Stishov S.M., Frenkel D.* Quasibinary amorphous phase in a three-dimensional system of particles with repulsive-shoulder interactions // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. № 6. P. 064512. <https://doi.org/10.1063/1.2965880>
19. *Gribova N.V., Fomin Yu.D., Frenkel D., Ryzhov V.N.* Waterlike thermodynamic anomalies in a repulsive-shoulder potential system // *Phys. Rev. E.* 2009. V. 79. P. 051202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.051202>
20. *Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N.* Complex phase behavior of the system of particles with repulsive shoulder and attractive well // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. № 4. P. 044523. <https://doi.org/10.1063/1.3530790>
21. *Dudalov D.E., Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N.* Melting scenario of the two-dimensional core-softened system: first-order or continuous transition? // *Journal of Physics: Conference Series.* 2014. V. 510. P. 012016. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/510/1/012016>
22. *Dudalov D.E., Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N.* Effect of a potential softness on the solid–liquid transition in a two-dimensional core-softened potential system // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. № 18C522. <https://doi.org/10.1063/1.4896825>
23. *Kryuchkov N.P., Yurchenko S.O., Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N.* Complex crystalline structures in a two-dimensional core-softened system // *Soft Matter.* 2018. V. 14. № 11. P. 2152–2162. <https://doi.org/10.1039/C7SM02429K>
24. *Dudalov D.E., Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N.* How dimensionality changes the anomalous behavior and melting scenario of a core-softened potential system? // *Soft Matter.* 2014. V. 10. № 27. P. 4966. <https://doi.org/10.1039/C4SM00124A>
25. *Tsiok E.N., Fomin Yu.D., Ryzhov V.N.* The effect of confinement on the solid–liquid transition in a core-softened potential system // *Physica A.* 2020. V. 550. P. 124521. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2020.124521>
26. *Fomin Yu.D., Teslyuk A.B.* The structure of a core-softened system in a narrow-slit pore // *Physics and Chemistry of Liquids.* 2022. V. 60. № 6. P. 809–826. <https://doi.org/10.1080/00319104.2022.2053973>
27. *Фомин Ю.Д., Циок Е.Н., Рыжов В.Н.* Структура системы сглаженных коллапсирующих сфер в сильном конфинменте // *Коллоидный журнал.* 2022. Т. 84. № 6. С. 809–826.
28. *Yeh In-Ch., Berkowitz M.L.* Ewald summation for systems with slab geometry // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. № 7. P. 3155–3162. <https://doi.org/10.1063/1.479595>
29. *Algara-Siller G., Lehtinen O., Wang F.C., Nair R.R., Kaiser U., Wu H.A., Geim A.K., Grigorieva I.V.* Square ice in graphene nanocapillaries // *Nature.* 2015. V. 519. P. 443–445. <https://doi.org/10.1038/nature14295>
30. *Kumar P., Buldyrev S.V., Starr F.W., Giovambattista N., Stanley H.Eu.* Thermodynamics, structure, and dynamics of water confined between hydrophobic plates // *Phys. Rev. E.* 2005. V. 72. № 5. P. 051503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.051503>
31. *Han S., Choi M.Y., Kumar P., Stanley H.Eu.* Phase transitions in confined water nanofilms // *Nature Physics.* 2010. V. 6. P. 685–689. <https://doi.org/10.1038/nphys1708>
32. *Zubeltzu J., Artacho E.* Simulation of water nano-confined between corrugated planes // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. № 19. P. 194509. <https://doi.org/10.1063/1.5011468>
33. *Mahoney M.W., Jorgensen W.L.* A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions //

- J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 20. P. 8910–8922.
<https://doi.org/10.1063/1.481505>
34. *Abascal J.L.F., Vega C.* A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005 // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. № 23. P. 234505.
<https://doi.org/10.1063/1.2121687>
35. *Sanz E., Vega C., Abascal J.L.F., MacDowell L.G.* Phase Diagram of Water from Computer Simulation // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. № 25. P. 255701.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.255701>
36. *Vega C., Abascal J.L.F., Sanz E., MacDowell L.G., McBride C.* Can simple models describe the phase diagram of water? // Journal of Physics: Condensed Matter. 2005. V. 17. № 45. P. S3283–S3288.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/45/013>
37. *Steinhardt P.J., Nelson D.R., Ronchetti M.* Bond-orientational order in liquids and glasses // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 2. P. 784.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.784>
38. *Halperin B.I., Nelson D.R.* Theory of two-dimensional melting // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. № 2. P. 121.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.41.121>
39. *Nelson D.R., Halperin B.I.* Dislocation-mediated melting in two dimensions // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 5. P. 2457.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.2457>
40. *Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R. et al.* LAMMPS – a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // Computer Physics Communications. 2022. V. 271. P. 108171.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>
41. *Chou T., Nelson D.R.* Buckling instability of a confined colloid crystal // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. № 6. P. 4611.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.48.4611>
42. *Hirata M., Yagasaki T., Matsumoto M., Tanaka H.* Phase diagram of TIP4P/2005 water at high pressure // Langmuir. 2017. V. 33 № 42. P. 11561–11569.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01764>