

Том 42, Номер 7

ISSN 0207-401X
Июль 2023



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 42, номер 7, 2023

XXXIV Симпозиум “Современная химическая физика” (сентябрь 2022 г., Туансе)

Боднева В.Л., Кожушнер М.А., Лидский Б.В., Посвянский В.С., Трахтенберг Л.И.

Создание двумерной высокотемпературной сверхпроводимости при воздействии электрического поля 3

Зубанова Е.М., Рубцов Д.А., Голубева Е.Н.

Связь строения нитроксильных радикалов с их локализацией в растворах термочувствительных полимеров 10

Калинин А.П., Егоров В.В., Родионов А.И., Родионов И.Д., Родионова И.П.

Синхронизированное детектирование рентгеновского и вторичного флуоресцентного излучений образца монофотонными сенсорами 17

Каюмов Р.Р., Радаева А.П., Крупина А.А., Тарусина К.А., Лапшин А.Н., Шмыглева Л.В.

Литий-проводящая мембрана нафийон, пластифицированная смесью ДМСО–сульфолан 23

Москвичев С.С., Дмитриков П.В., Седуш Н.Г., Чвалун С.Н.

Исследование кинетики полимеризации L-лактода в присутствии $Ti(Tbse)_2$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии 33

Нескоромная Е.А., Бабкин А.В., Захарченко Е.А., Морозов Ю.Г., Кабачков Е.Н., Шульга Ю.М.

Композитные аэрогели на основе восстановленного оксида графена, декорированного наночастицами оксидов железа: синтез, физико-химические и сорбционные свойства 41

Несмелов А.А., Завьялов С.А., Малахов С.Н., Бакиров А.В., Кондратьев О.А., Стрельцов Д.Р., Велигжанин А.А., Храмов Е.В., Трофимов А.Д., Миннеханов А.А., Емельянов А.В., Демин В.А., Чвалун С.Н.

Синтез и свойства композитов на основе поли-пара-ксилилена и оксида молибдена 50

Орел В.Б., Манжуева А.А.

Механизм одnoreакторной стереоселективной сборки спирокеталевых производных из циклогексанона и фенилацетилена в среде КОН/ДМСО: квантовохимическое исследование 59

Руденко Е.И., Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Гришин М.В.

Моделирование адсорбции водорода и кислорода на наночастицах палладия, расположенных на графитовой подложке с различными дефектами 70

Чумакова Л.С., Бакулин А.В., Кулькова С.Е.

Влияние примесей на стабильность фаз Ti_5Si_3 и $TiSi$ 78

Шушин А.И., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А.

Особенности кинетики распада возбужденного синглетного состояния на пару триплетных экситонов в кристаллах рубрена 86

СОЗДАНИЕ ДВУМЕРНОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

© 2023 г. В. Л. Боднева^{1*}, М. А. Кожушнер, Б. В. Лидский¹,
В. С. Посвянский¹, Л. И. Трахтенберг^{1,2}

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

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

*E-mail: litrakh@gmail.com

Поступила в редакцию 16.01.2023;
после доработки 16.02.2023;
принята в печать 20.02.2023

Показано, что при воздействии электрического поля на пластинку высокотемпературного сверхпроводника при определенных условиях может возникнуть квазидвумерная сверхпроводимость. Это происходит, если в отсутствие электрического поля при температуре меньше максимальной температуры сверхпроводящего перехода концентрация носителей в пластине находится вне области существования сверхпроводимости. Изучение проведено для пластины лантан-стронциевого купрата при различных концентрациях дырок, температурах и разностях потенциалов. Оказалось, что квазидвумерный сверхпроводящий слой возникает вблизи поверхности пластины. Толщина сверхпроводящего слоя составляет несколько ангстрем и в исследованном диапазоне не зависит от величины поля. Его толщина зависит лишь от концентрации дырок и температуры. В то же время расстояние сверхпроводящего слоя от края пластины является функцией всех трех факторов. Сформулированы условия проведения эксперимента.

Ключевые слова: лантан-стронцевый купрат, двумерная сверхпроводимость, концентрация дырок, электрическое поле.

DOI: 10.31857/S0207401X2307004X, EDN: YAYSGJ

ВВЕДЕНИЕ

Сверхпроводящий переход и высокотемпературная сверхпроводимость (ВТСП) [1] обеспечиваются спариванием электронов или дырок. При синтезе в купратных оксидах, в результате частичной замены элементов в их составе или изменения содержания кислорода образуются куперовские пары (см. обзор [2]). Валентность заменяемого элемента может быть как меньше, так и больше, чем у заменяющего. При такой замене возникают свободные электроны либо дырки. Область существования сверхпроводимости на плоскости с абсциссой — “концентрация носителей” и ординатой — “температура” находится для всех купратов под колоколообразной кривой. Эта кривая имеет вид “квазипараболы”: на оси абсцисс лежит основание, а ордината вершины этой “квазипараболы” соответствует максимуму температуры сверхпроводящего перехода [3]. При этом каждой температуре соответствуют два значения концентрации носителей: x_{c1} и x_{c2} ($x_{c1} < x_{c2}$), ниже и выше которых сверхпроводимость отсутствует.

Ключевую роль при возникновении сверхпроводимости играет концентрация носителей заряда, которую можно менять по толщине сверхпроводящей пластины, прикладывая перпендикулярно к ней постоянное электрическое поле. При этом если слой, в котором реализуется необходимая для создания сверхпроводимости концентрация носителей, имеет малую толщину, то можно говорить о возникновении двумерной сверхпроводимости.

Возможность возникновения квазидвумерной сверхпроводимости обсуждалась в работе [4] с использованием двухчастичной корреляционной функции. В дальнейшем проводилось изучение двумерной сверхпроводимости на границе раздела между двумя соприкасающимися слоями сложных оксидов — LaAlO_3 и SrTiO_3 [5]. Оказалось, что температура сверхпроводящего перехода ≈ 200 мК при толщине сверхпроводящего слоя 10 нм. Кроме того, влияние структурного беспорядка на квазидвумерную сверхпроводимость в поверхностном слое свинца изучалось теоретически и экспери-

ментально в работе [6]. С помощью сканирующей туннельной микроскопии было показано, что четкая атомная организация определяет устойчивость сверхпроводящего параметра порядка по отношению к структурным дефектам. Имеется также обширный обзор [7], где представлено теоретическое и экспериментальное изучение двумерной сверхпроводимости. Недавно в двойном слое атомов индия и молекул Fe-фталоцианина на поверхности кремния с температурой перехода в области 2.94–3.09 К была также обнаружена квазидвумерная сверхпроводимость [8]. Поверхностная сверхпроводимость возникает в этом случае из-за взаимодействия электронов с адсорбционным слоем молекул, обладающих магнитным моментом.

Что касается возникновения высокотемпературной двумерной сверхпроводимости, то эта проблема теоретически и экспериментально обсуждалась на примере монослойных пленок FeSe в обзоре [9]. В этом обзоре обсуждались особенности электронной структуры, модели куперовского спаривания и механизмы увеличения температуры сверхпроводящего перехода T_c в монослоях по сравнению с объемными образцами. И, наконец, в работе [10] сообщалось о наблюдении двумерной сверхпроводимости в гетероструктуре, состоящей из изолирующей сегнетоэлектрической пленки с температурой $T_c \approx 30$ К. Сверхпроводимость была обнаружена в промежутке между слоями ферроэлектрика $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ и изолятора La_2CuO_4 .

Возникновение квазидвумерной сверхпроводимости, как упомянуто выше, может быть связано также с воздействием внешнего электрического поля. Действительно, электрическое поле может изменять плотность носителей заряда вблизи края проводника, а так как от этого параметра зависит температура перехода T_c , то при воздействии электрического поля сверхпроводимость может возникнуть там, где ее не было. Первая попытка влиять на величину T_c электрическим полем была предпринята еще до открытия ВТСП в экспериментальной работе [11], где было обнаружено изменение температуры перехода на величину $\sim 10^{-4}$ К в тонких пленках In и Sn в электрическом поле $2.6 \cdot 10^5$ В/см при гелиевых температурах. Предлагалось также воздействовать на величину T_c в тонких полосках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, изменяя плотности носителей в результате проникновения в сверхпроводник электронов под действием электрического поля из металлических обкладок [12, 13].

Оказалось, что в высокотемпературных сверхпроводниках электрическим полем можно влиять на механизм спаривания носителей [14]. Сильное поле ($\sim 10^8$ В/см) может изменить как концентрацию носителей, так и механизм спаривания. Дей-

ствительно, как показано в работе [15], в тонких пластинах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ приход носителей из металла изменяет их концентрацию. В обзоре [16] процитированы публикации, в которых обсуждается влияние на сверхпроводимость электрического поля. Вообще говоря, электрическое поле может влиять на различные характеристики структурированного на наноуровне твердого тела (см., например, [17, 18])

В данной работе рассматривается возникновение СП-состояния в приповерхностном слое изолированной ВТСП-пластины при температуре $T < T_c$ под действием перпендикулярного к пластине электрического поля, при котором происходит изменение плотности носителей тока. В отличие от статей [12, 13], где при воздействии электрического поля носители заряда проникали в ВТСП-пластину из металлических обкладок, здесь пластина изолирована, и речь может идти только о перераспределении заряда.

Ясно, что при воздействии поперечного электрического поля на пластину оксида у одной из ее поверхностей плотность носителей заряда должна уменьшиться, а у другой – увеличиться. Если при данной температуре без поля средняя плотность носителей меньше критической (x_{c1}), то при воздействии поперечного поля их плотность вблизи одного из краев пластины может стать больше x_{c1} и в пластине появится сверхпроводящий слой. Аналогичная ситуация возникает, если средняя плотность носителей будет больше x_{c2} . Только в этом случае, при воздействии поля, сверхпроводимость возникает у другого края пластины. Нетрудно видеть, что мы имеем дело со сверхпроводящим транзистором, при этом роль триггера играет поперечное электрическое поле.

Расчеты проведены для купрата $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, для которого недавно был разработан механизм спин-поляронной связи спинов ионов меди и кислородных дырок [19, 20], а также найдена зависимость температуры перехода от плотности носителей [3]. Кроме того, была получена энергетическая структура зоны дырок в лантан-стронциевом купрате, близкая к экспериментальной.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим ВТСП-пластину $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ толщиной d и диэлектрической проницаемостью η со средней концентрацией дырок x_0 и максимальной температурой перехода к сверхпроводимости T_c^{max} . Горизонтальная прямая ($T = \text{const}$) на плоскости “концентрация дырок” (x) – “температура”, если $T < T_c^{\text{max}}$, пересекает “критическую параболу”, которая ограничивает область существования сверхпроводимости. Пересечение происходит в двух точках: с абсциссами $x_{c1}(T)$ и $x_{c2}(T)$.

Сверхпроводящий переход будет осуществляться при температуре T в случае выполнения условия $x_{c1}(T) \leq x_0 \leq x_{c2}(T)$. Эта пластина выходит из режима сверхпроводимости при $x_0 < x_{c1}(T)$ и $x_0 > x_{c2}(T)$. Если приложить электрическое поле перпендикулярно пластине, то между ее границами возникнет разность потенциалов U . Тогда дырки будут перетекать из области больших потенциалов в области малых потенциалов и их концентрация будет меняться по толщине пластины. В результате, даже если выполняются условия $x_0 < x_{c1}(T)$ и $x_0 > x_{c2}(T)$, т.е. при пониженной или повышенной концентрации дырок, под действием электрического поля может образоваться “квазидвумерный” сверхпроводящий слой. Данная работа посвящена определению зависимости толщины этого слоя и его места расположения в пластине от температуры, концентрации дырок и величины электрического поля.

ФУНКЦИОНАЛ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ

Для того чтобы найти толщину и расположение сверхпроводящего слоя в ВТСП-пластине, будем исходить из принципа минимума свободной энергии, который позволяет получить распределение дырок в системе. Свободная энергия F в данном случае равна сумме двух слагаемых: свободной энергии неоднородного дырочного газа (F_1) и электростатической энергии (F_2). Исходя из основного принципа вариационного исчисления, будет проведена минимизация функционала F по плотности дырок $n(z) = x(z)\Omega^{-1}$, где z — координата, перпендикулярная поверхности пластины, а Ω — объем элементарной ячейки купрата $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, равный 1180 а.е. (здесь и далее все физические величины задаются в атомных единицах).

Функционал F_1 имеет вид (см. монографию [21])

$$F_1 = \int_0^d dz F_1(z), \quad (1)$$

$$F_1(z) = \mu(z)n(z) - \frac{2kT}{\pi^2\Omega} \int_0^{2\pi/a} \int_0^{2\pi/a} dp_x dp_y \times \\ \times \ln \left\{ 1 + \exp \left[\frac{\mu(z) - \varepsilon(p_x, p_y; n(z))}{kT} \right] \right\}. \quad (2)$$

Выражение (2) показывает зависимость плотности свободной энергии F_1 неоднородного дырочного газа от координаты z . Как известно, дырки в кристалле $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ движутся в сверхпроводящих плоскостях CuO_2 . Эти квадраты имеют оси симметрии — абсциссы и ординаты, которые перпендикулярны сторонам квадратов [20]. Следовательно, энергетические зоны в обратной двумер-

ной решетке одинаковы для каждого из четырех секторов этой квадратной решетки [20]. Поэтому интегрирование по импульсам p_x, p_y в выражении (2) можно проводить только в одном квадрате обратной решетки $[0 \leq p_x \leq \pi/a; 0 \leq p_y \leq \pi/a]$, а результат интегрирования следует умножить на 4. Здесь a — длина стороны квадрата O_4 в элементарной ячейке $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

Локальный химический потенциал, $\mu(z)$, зависит от плотности дырок и определяется с помощью трансцендентного уравнения:

$$n(z) = \frac{2}{\pi^2\Omega} \int_0^{2\pi/a} \int_0^{2\pi/a} dp_x dp_y \times \\ \times \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{\mu(z) - \varepsilon(p_x, p_y; n(z))}{kT} \right] \right\}^{-1}. \quad (3)$$

Учитывая, что ширина энергетической щели (Δ_0) в выражении для плотности состояний является функцией температуры, координат обратной решетки и плотности дырок [20], показатель экспоненты в выражениях (2), (3) можно записать в виде

$$\mu(z) - \varepsilon(p_x, p_y; n(z)) = \\ = \left[\Delta_0(T, n(z)) (\cos(p_x a) - \cos(p_y a)) \right]^2 + \\ + [\mu(z) - E_1(p_x, p_y; n(z))]^2 \Big)^{1/2}. \quad (4)$$

Зависимости первого и второго слагаемых в правой части уравнения (4) от координат обратной решетки, температуры и плотности дырок найдены в экспериментальной и теоретических работах [3, 19, 20], и в дальнейшем будут использоваться их численные значения.

Электростатическая энергия, согласно монографии [22], определяется функционалом

$$F_2 = (\eta/8\pi) \int_0^d dz (d\phi/dz)^2. \quad (5)$$

Здесь потенциал ϕ есть решение уравнения Пуассона

$$d^2\phi/dz^2 = -(4\pi/\eta)[n(z) - n_-] \\ \text{при } \phi(0) = 0 \text{ и } \phi(d) = U, \quad (6)$$

где n_- — средняя плотность анионов, равная средней плотности дырок; величина U определена выше.

Следует отметить, что энергия дырок $\varepsilon(p_x, p_y; n(z))$ в формулах (2), (3) описывается уравнением (4), поскольку сверхпроводящие пары не дают вклада в свободную энергию. Однако выражение для плотности дырок в уравнении Пуассона (6) включает в себя сверхпроводящие пары, так как сверхпроводящие пары имеют заряд.

МЕТОДОЛОГИЯ И АППРОКСИМАЦИИ

Распределение положительно заряженных частиц — дырок, обеспечивающее минимизацию свободной энергии, определяется с помощью основного принципа вариационного исчисления [23]. Согласно этому принципу экстремаль функционала вычисляется из условия, что его вариация равна нулю. Как известно [3], максимальное значение ширины энергетической щели в соединении $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ равно 87.8 К. Проведенные нами численные эксперименты (при нахождении численных решений использовалась толщина пластины, равная 200 а.е.) показали, что ширина энергетической щели практически не зависит от концентрации дырок и температуры в области $\Delta x_0 = 0.25$ а.е. и $\Delta T = 40$ К. Именно эта область соответствует экспериментальным данным и нашим расчетам. Более того, оказалось, что решение трансцендентного уравнения (3) в области $\Delta_0(T, n(z)) < 105$ К от величины щели также не зависит. Поэтому в расчетах вариация $\Delta_0(T, n(z))$ полагалась равной нулю.

В этом случае нетрудно показать, что вариация свободной энергии системы равна

$$\delta F = \int_0^d (\mu + \phi) \delta n(z) dz. \quad (7)$$

Из равенства нулю вариации и условия сохранения в пластине числа дырок ($\int_0^d \delta n(z) dz = 0$) получаем $\mu + \phi = C$. Произвольная константа C определяется из условия электронейтральности пластины.

Таким образом, вдоль экстремали, на которой обеспечивается минимум свободной энергии, существует соотношение между электрическим потенциалом ϕ и химическим потенциалом μ . Используя это соотношение, решение трансцендентного уравнения (3) можно записать в виде $n(z) = n(\phi(z))$. Подставляя его в правую часть уравнения (6), получим дифференциальное уравнение второго порядка относительно неизвестной ϕ . Стационарная краевая задача (6) решается методом установления с использованием неявной разностной схемы [24].

ПАРАМЕТРЫ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СЛОЯ

Концентрационная зависимость температуры перехода в сверхпроводящую фазу, $T_c(x)$, для купрата $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ изучалась экспериментально в ряде работ (см., например, [3, 25–27]). Эта зависимость имеет максимум и может быть аппроксимирована в координатах (x, T) с неплохой точностью в виде параболы [28, 29]:

$$T_c(x) = -b(x_0 - x_{\max})^2. \quad (8)$$

На рис. 1 представлены результаты подгонки экспериментальных данных [3, 25–27] параболической зависимостью (8). Точки, соответствующие подавлениям на экспериментальных кривых, исключены из процедуры подгонки [30]. Видно, что параметры этих парабол отличаются незначительно, и мы будем использовать в расчетах результаты, полученные при подгонке данных рис. 1а, соответствующих результатам наиболее поздней статье [3]: $T_c^{\max} = 39$ К, $b = 3.1 \cdot 10^3$ К, $x_{\max} = 0.155$. Из соотношения (8) следует, что сверхпроводимость в отсутствие поперечного электрического поля возникает при температурах $T < T_c^{\max}$ в области концентраций дырок

$$0.155 - \sqrt{\frac{T_c^{\max} - T}{3100}} < x_0 < 0.155 + \sqrt{\frac{T_c^{\max} - T}{3100}}. \quad (9)$$

Подставляя численные значения в неравенства (9), получим интервал концентраций существования сверхпроводимости. Так, например, при $T = 30$ К с хорошей точностью этот интервал равен $0.1 \leq x \leq 0.21$.

Для определения параметров сверхпроводящего слоя в электрическом поле, направленном перпендикулярно пластине, были рассчитаны относительный электростатический потенциал ϕ/U и концентрация дырок как функция координаты z (по толщине пластины). Расчет проводился для различных температур, средних концентраций дырок и разностей потенциалов электрического поля, приложенного к пластине.

Ранее были рассчитаны величины потенциала и концентрации дырок в зависимости от расстояния z от поверхности пластины в электрическом поле, перпендикулярном плоскости пластины [31]. Оказалось, что основное изменение величины электростатического потенциала, а также концентрации дырок происходит только у краев пластины. Потенциал заметно меняется на расстоянии 2–3 Å в области его низких значений (малые z) и на расстоянии 4–8 Å, т.е. в области его высоких значений (большие z). Более того, эти изменения явно весьма значительны. Другими словами, около краев пластины электрические поля очень сильные, а во внутренней части поле равно нулю, как и должно быть в проводнике. Именно наличие больших электрических полей обеспечивает резкую неоднородность концентрации дырок по ширине пластины и возникновение сверхпроводящего слоя даже за пределами критической “квазипараболы” (рис. 1).

Ясно, что концентрация дырок в поле меньше в области большого потенциала и увеличивается в области малого потенциала. Поэтому сверхпроводимость при $x_0 > 0.155 + [(T_c^{\max} - T)/3100]^{1/2}$ может возникнуть около положительного полю-

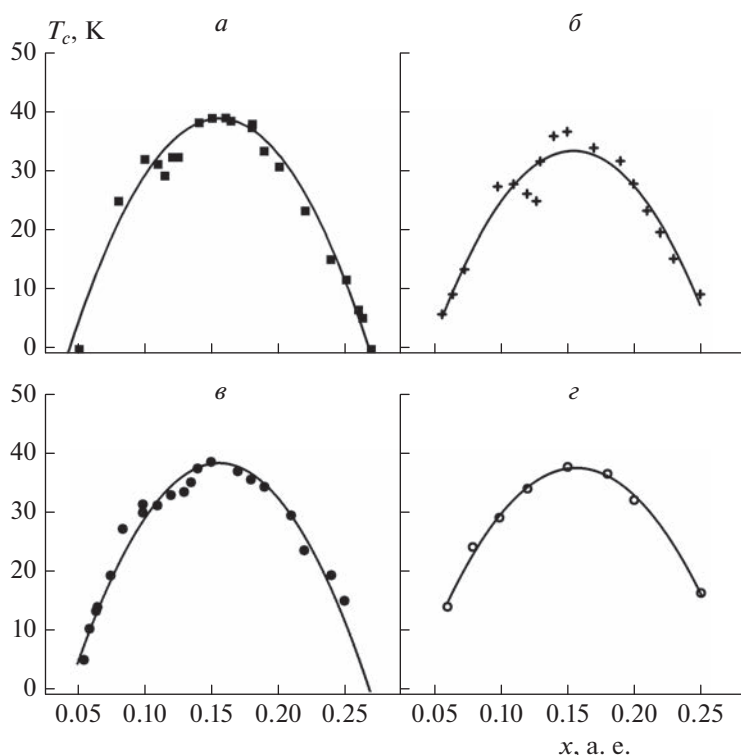


Рис. 1. Аппроксимация литературных экспериментальных данных [3, 25–27] параболическими кривыми. Точки – экспериментальные данные, кривые – результаты аппроксимации. График *а* – данные работы [3], *б* – [25], *в* – [26] и *г* – [27].

са, а если $x_0 < 0.155 - \left[\frac{(T_c^{\max} - T)}{3100} \right]^{1/2}$, – то только около отрицательного полюса батареи. Очевидно, что результат будет заметным, если разность потенциалов U имеет достаточную величину. Расчет может быть проведен для малых и больших значений x_0 по аналогичной методике. Так как результаты для обоих случаев принципиально не различаются, мы ограничимся только малыми x_0 .

Нас будет интересовать зависимость толщины сверхпроводящего слоя δ_{SC} и расстояния δ_0 от края пластины до начала области сверхпроводимости от U , T и x_0 . Из рис. 2 следует, что δ_{SC} очень слабо зависит от приложенного напряжения U . Расчеты показывают, что в диапазоне напряжений $3 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2}$ а.е. (0.082–0.544 эВ) при температуре 30 К и концентрации $x_0 = 0.09$ толщина слоя равна ≈ 4.8 Å и практически не меняется. Что касается величины δ_0 , то в том же диапазоне напряжений она меняется заметно – от 1.1 до 2.15 Å, т.е. при увеличении потенциала сверхпроводящий слой отодвигается от края пластины.

Зависимость δ_{SC} от температуры оказалась гораздо более сильной по сравнению с зависимостью от U . При этом необходимо очень аккуратно подходить к выбору концентрации дырок, при которой следует проводить расчет. Так, при концентрации

$x_0 = 0.09$, разности потенциалов $U = 0.01$ а.е. и температуре 30 К толщина слоя $\delta_{SC} = 4.77$ а.е. Однако уже при температуре 25 К и той же средней кон-

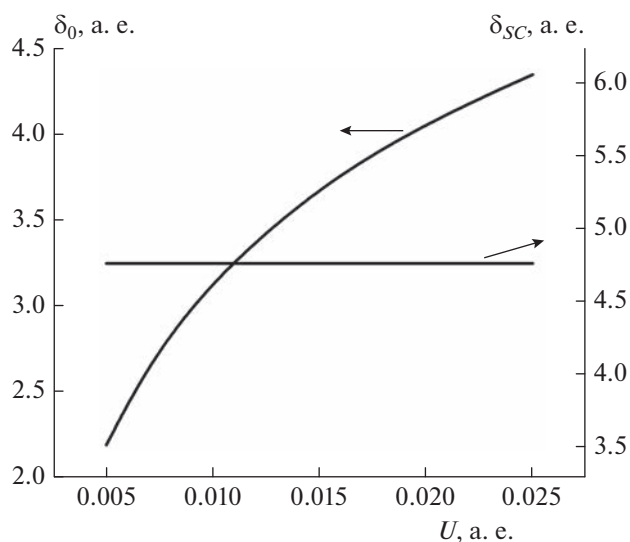


Рис. 2. Зависимость расстояния δ_0 от края пластины до начала области сверхпроводимости и толщины сверхпроводящего слоя δ_{SC} от напряжения при температуре $T = 30$ К и концентрации дырок $x_0 = 0.09$.

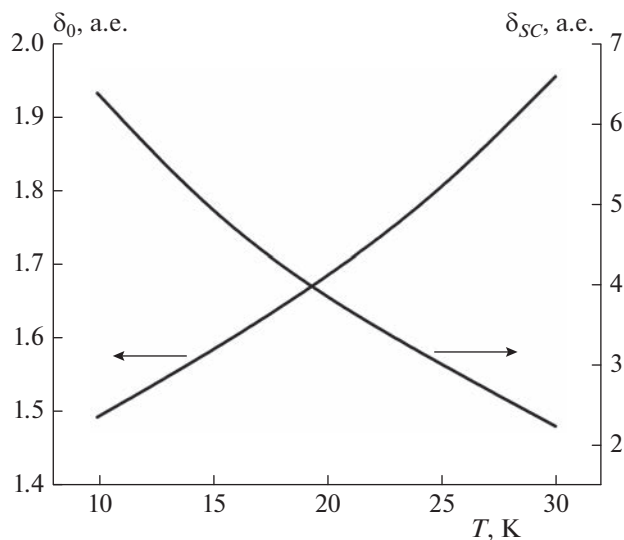


Рис. 3. Зависимость расстояния δ_0 от края пластины до начала области сверхпроводимости и толщины сверхпроводящего слоя δ_{SC} от температуры при напряжении $U = 0.01$ а.е. (0.27 эВ) и концентрации дырок $x_0 = 0.05$ а.е.

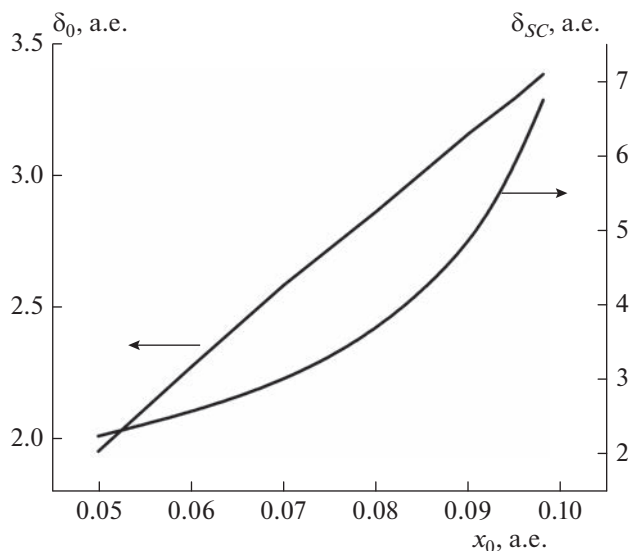


Рис. 4. Зависимость расстояния δ_0 от края пластины до начала области сверхпроводимости и толщины сверхпроводящего слоя δ_{SC} от средней концентрации дырок $x_0 < x_{c1} = 0.1$ а.е. при температуре $T = 30$ К и напряжении $U = 0.01$ а.е. (0.27 эВ).

концентрации дырок вся пластина становится сверхпроводящей при любых z (см. рис. 1а). Поэтому для проведения расчетов выбираем концентрацию дырок так, чтобы значение x_0 всегда было левее границы параболы ($x_0 < x_{c1}$). Если выбрать значения x_0 и U , равными 0.05 а.е. и 0.01 а.е. соответственно, то при заметном изменении температуры — от 10 до 30 К величина δ_{SC} будет изменяться в диапазоне 6.4 – 2.2 а.е. (3.2 – 1.1 Å) — см. рис. 3. При этом расстояние между сверхпроводящим слоем и границей пластины δ_0 изменяется лишь только на десятые ангстрема: 0.75 – 0.95 Å.

Вместе с тем δ_{SC} очень сильно зависит от разницы между x_0 — реальной концентрацией дырок и x_{c1} — граничной концентрацией спонтанного возникновения сверхпроводимости. Пока концентрация дырок относительно далека от x_{c1} , δ_{SC} находится в интервале 2.2 – 6.8 а.е. и увеличивается не слишком быстро (см. рис. 4).

Величина δ_{SC} , как и следовало ожидать, резко растет при приближении x_0 к x_{c1} и стремится к полной толщине пластины. Интересно, что сверхпроводящий слой под действием электрического поля отодвигается от края пластины при увеличении концентрации дырок. Очевидно, что даже при достижении концентрацией x_0 граничной концентрации x_{c1} при включенном электрическом поле вблизи края пластины останется несверхпроводящая полоса. При увеличении U последняя будет увеличиваться и вполне может занять заметную часть пластины. Ясно, что размер этой полосы зависит от концентрации дырок. При достаточной

концентрации дырок и большой величине поля можно опять прийти к узкому сверхпроводящему слою.

Существенное изменение концентрации дырок происходит только в тех областях, где резко меняется потенциал, т.е. там, где электрическое поле велико. Размер этих областей составляет несколько ангстрем и заметно меньше толщины пластины. Причем находятся эти области вблизи краев пластины. В соответствии с этим положение и размер сверхпроводящих слоев очень слабо изменяются с увеличением толщины пластины. Таким образом, в любой ВТСП-пластине с разумными толщиной и поперечным напряжением при $T < T_c^{max}$ и с концентрацией дырок вне сверхпроводящего промежутка (9) может возникнуть приповерхностный тонкий сверхпроводящий слой. Из рис. 4 следует, что толщина слоя может только уменьшаться при удалении x_0 от границ сверхпроводящего промежутка (9), т.е. эта толщина всегда не превышает нескольких ангстрем. Это значит, что двумерная сверхпроводимость может быть создана в слое любого ВТСП без специальных адсорбентов, и лишь путем воздействия не слишком сильных электрических полей только толщина и положение сверхпроводящего слоя будут определяться свойствами материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена пластина купрата в перпендикулярном поверхности пластины электрическом поле. Продемонстрирована возможность созда-

ния тонкого сверхпроводящего слоя, если материал пластины передопиран или недоопиран. Толщина сверхпроводящего слоя составляет несколько ангстрем, т.е. можно говорить о возникновении двумерной сверхпроводимости.

Потенциал и концентрация дырок изменяются по толщине пластины, и сверхпроводящий слой в зависимости от средней концентрации дырок x_0 может возникнуть как в области большего, так и меньшего потенциала. Для $x_0 < x_{c1}$ сверхпроводящий слой образуется в области меньшего потенциала, т.е. при малых z . При $x_0 > x_{c2}$ сверхпроводящий слой образуется там, где потенциал больше, т.е. возле другой стороны пластины, при z , близких к d . Приповерхностный сверхпроводящий слой может как примыкать к краю пластины, так и находится от него на некотором расстоянии δ_0 .

Возникновение квазидвумерного сверхпроводящего слоя легко обнаружить экспериментально. Для этого можно использовать пластину купрата $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ толщиной, например, 100 Å при температуре меньше 39 К и $x_0 < x_{c1}$. Оценки проводились для этого купрата, так как для него известны зависимость температуры перехода от плотности носителей и энергетические параметры. Боковые поверхности пластины следует покрыть изолятором и к ним приложить электрический потенциал в несколько десятых вольта. В данной работе рассчитаны толщина сверхпроводящего слоя и его расстояние до поверхности пластины в зависимости от U , T и x_0 . Эти величины можно будет сравнить с полученными экспериментально. Ясно, что рассматриваемый эффект можно наблюдать не только в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, но и в других ВТСП-материалах, с более удобным для исследований температурным диапазоном.

Нетрудно видеть, что проведенное рассмотрение является также физической основой для создания сверхпроводящего транзистора. Действительно, даже при небольших поперечных напряжениях несверхпроводящая пластина может стать сверхпроводящей, т.е. в ней возможно возникновение продольных токов ВТСП. Отметим также отсутствие ограничений на время срабатывания такого транзистора.

Авторы выражают глубокую благодарность В.В. Валькову, Д.М. Дзедзисашвили и К.С. Пигальскому за плодотворные обсуждения работы.

Работа поддержана субсидией Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение госзадания тема № 122040500071-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bednorz J.G., Müller K.A. // Z. Phys. B. 1986. V. 4. P. 189.
2. Keimer B., Kivelson S.A., Norman M.R. et al. // Nature. 2015. V. 518. P. 179.
3. Yoshida T., Zhou X.J., Lu D.H. et al. // J. Phys.: Cond. Matt. 2007. V. 19. P. 125209.
4. Rice T.M. // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. P. 1889.
5. Reyren N., Thiel S., Cavaglia A.D. et al. // Science. 2007. V. 317. P. 1196.
6. Brun C., Cren T., Cherkez V. et al. // Nature Phys. 2014. V. 10. P. 444.
7. Uchihashi T. // Supercond. Sci. Technol. 2016. V. 30. P. 1.
8. Uchihashi T., Yoshizawa S., Minamitani E. et al. // Molec. Syst. Des. Eng. 2019. V. 4. P. 511.
9. Садовский М.В. // УФН. 2016. Т. 186. С. 1035.
10. Pavlov D.P., Zagidullin R.R., Mikhailov V.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 122. P. 237001.
11. Glover R.E., Sherill M.D. // Phys. Rev. Lett. 1960. V. 5. P. 248.
12. Shkuratov S.I. // J. Vac. Sci. Technol. 1993. V. 11. P. 353.
13. Sakai S. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 9042.
14. Moravets K. // Ibid. 2002. V. 66. P. 172508.
15. Konsin P., Sorkin B. // Ibid. 1998. V. 58. P. 5795.
16. Ahn C.H., Triscone J.-M., Mannhart J. // Nature. 2003. V. 424. P. 1015.
17. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Катин К.П. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 80.
18. Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 60.
19. Val'kov V.V., Dzebisashvili D.M., Barabanov A.F. // Phys. Lett. A. 2015. V. 379. № 5. P. 421.
20. Вальков В.В., Дзедзисашвили Д.М., Барабанов А.Ф. // Письма ЖЭТФ. 2016. Т. 104. С. 745.
21. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1995.
22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
23. Gelfand I.M., Fomin S.V. Calculus of variations. N.J.: Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1963.
24. Годунов С.К., Рябенский В.С. Разностные схемы. М.: Наука, 1977.
25. Takagi H., Cava R.J., Marezio M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 3777.
26. Nagano T., Tomioka T.Y., Nakayama Y. et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 9689.
27. Yamada K., Lee C.H., Kurahashi K. et al. // Ibid. 1998. V. 57. P. 6165.
28. Takagi H., Ido T., Ishibashi S. et al. // Ibid. 1989. V. 40. P. 2254.
29. Torrance J.B., Bezing A., Nazzari A.I., Huang T.C. et al. // Ibid. P. 8872.
30. Liang R., Bonn D.A., Hardy W.N. // Ibid. 2006. V. 73. P. 180505.
31. Кожушнер М.А., Посвянский В.С., Лидский Б.В. и др. // ФТТ. 2020. Т. 62. № 8. С. 1154.

СВЯЗЬ СТРОЕНИЯ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С ИХ ЛОКАЛИЗАЦИЕЙ В РАСТВОРАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2023 г. Е. М. Зубанова^{1*}, Д. А. Рубцов¹, Е. Н. Голубева¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: kate_zub@mail.ru

Поступила в редакцию 16.01.2023;

после доработки 16.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (методика спинового зонда) была применена для выяснения влияния структуры молекул на примере нитроксильных радикалов на их локализацию в водных растворах термочувствительного поли-N-изопропилакриламида в ходе фазового перехода клубок–глобула. Показано, что гидрофобный зонд малого размера 4-гидроксibenзоат-ТЕМПО практически полностью (до 95% от общего количества) захватывается образующейся в ходе фазового перехода глобулой, в то время как крупный зонд метил-5-доксилстеарат, содержащий длинный алкильный хвост, не заходит в полимерную глобулу.

Ключевые слова: термочувствительные полимеры, нитроксильные радикалы, переход клубок–глобула, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.

DOI: 10.31857/S0207401X23070191, **EDN:** YGQTXS

1. ВВЕДЕНИЕ

Термочувствительные полимеры – высокомолекулярные соединения, которые претерпевают резкое, нелинейное изменение физических свойств, прежде всего растворимости или, в случае сшитого геля, объемных параметров в ответ на изменение температуры [1–3]. Классическим термочувствительным полимером является поли-N-изопропилакриламид (PNIPAM), который содержит в своем звене гидрофобные алкильные фрагменты и гидрофильные амидные группы [4]. При температурах ниже нижней критической температуры растворения (НКТР), равной 32 °С, этот полимер растворим в воде за счет образования водородных связей между молекулами воды и полимерными цепями [5]. По достижении НКТР водородные связи разрушаются, гидрофобные взаимодействия превалируют, что приводит к переходу полимерных цепей из состояния неориентированного клубка в компактную глобулу [6]. Данный переход лежит в физиологическом диапазоне температур, что позволяет использовать PNIPAM в биомедицине [1], например, в системах контролируемой доставки лекарств [7], тканевой инженерии [8] или в качестве покрытий и подложек для получения клеточных пластов [9].

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в рамках методик спинового зонда и спиновой метки активно применяется для определения свойств полимерных систем [10], в том числе для оценки подвижности цепей полимера [11–13], вязкости [14], микрополяриности [15] и pH [16] в растворах и гелях. В случае растворов термочувствительных полимеров методика спинового зонда позволяет делать выводы о структуре и динамике неоднородностей, образующихся в растворах при повышении температуры за счет захвата зонда образующейся полимерной глобулой [17]. В качестве спиновых зондов обычно используют стабильные нитроксильные радикалы, так как их магнитно-резонансные (тензор сверхтонкого взаимодействия (СТВ), *g*-тензор) и динамические (время вращательной корреляции) параметры зависят от окружения зонда. Ранее с использованием нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО) методика спинового зонда была применена как для определения НКТР в водных растворах PNIPAM [18] и его сополимеров [19], так и для оценки микрополяриности и микродинамики образующихся в ходе фазового перехода клубок–глобула неоднородностей. Было показано, что спектр ЭПР радикала ТЕМПО в водном

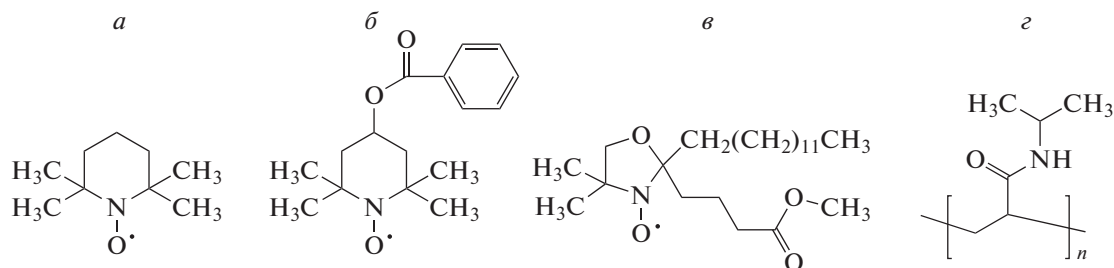


Рис. 1. Структурные формулы нитроксильных зондов TEMPO (а), 4-гидроксibenзоато-TEMPO (б), метиловый эфир 5-доксилстеариновой кислоты (в) и поли-N-изопропилакриламида (PNIPAM) (г).

растворе PNIPAM, зарегистрированный выше НКТР, представляет собой сумму спектров радикалов во внешней водной среде и в полимерной глобуле, при этом доля зондов в глобуле составляет около 70% [18].

Одним из факторов, который определяет распределение нитроксильного радикала между гидрофобной полимерной глобулой и внешним водным раствором, является сродство к воде, т.е. гидрофильность или гидрофобность (лиофильность) зонда [20]. Так, гидрофильный радикал, 4-гидрокси-ТЕМПО [21] и положительно заряженный 4-триметиламино-ТЕМПО (CAT1) [20] практически не заходят в глобулы полиоксамеров и PNIPAM в ходе фазового перехода клубок—глобула. Размер зонда также может оказывать влияние на его локализацию в растворах термочувствительных полимеров и характеризовать размер глобул. Например, спин-меченные производные стеариновой кислоты заходят в объемные (около 20 нм) гидрофобные полости полимеров на основе полиэтиленгликоля [15, 22, 23].

Цель данной работы — выяснение влияния гидрофобности и размера нитроксильного радикала на его локализацию в водных растворах поли-N-изопропилакриламида в ходе фазового перехода клубок—глобула. Влияние гидрофобности зонда оценивали путем сравнения коэффициентов распределения амфифильного радикала TEMPO ($\log P_{ow} = 1.79$) [24] и более гидрофобного радикала 4-гидроксibenзоато-ТЕМПО (4-НВТ, $\log P_{ow} = 2.63$) [25] в системе глобула—водный раствор. Гидрофобный радикал, имеющий длинный алкильный заместитель — метиловый эфир 5-доксилстеариновой кислоты (5-DSM, $\log P_{ow} = 6.12$) был выбран для оценки влияния размера зонда. Производные доксил-стеариновой кислоты часто применяют для изучения структуры гидрофобных липидных систем, с которыми они образуют мицеллы [26]. Для получения индивидуальных спектров зондов в полимерных глобулах была ис-

пользована методика подавления сигнала радикалов в водной фазе за счет спин-обменного взаимодействия с парамагнитными ионами меди (II) [27].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стабильные нитроксильные радикалы 4-гидрокси-2,2,6,6-тетрамethylпиперидин-1-оксилбензоат, 2-этил-2-(15-метокси-15-оксопентадецил)-4,4-диметил-3-оксазоли-динилоксил, а также дигидрат хлорида меди (II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) компании Sigma-Aldrich (USA) использовали без дополнительной очистки. Структурные формулы исследуемых радикалов, а также радикала TEMPO представлены на рис. 1а–в.

Поли-N-изопропилакриламид (PNIPAM), любезно предоставленный нам сотрудниками лаборатории катализа полимеризационных процессов НИИ физико-химических проблем БГУ (Минск, Беларусь), был синтезирован (рис. 1г) путем радикальной полимеризации с использованием AIBN в качестве инициатора [18]. Согласно данным гель-проникающей хроматографии средняя числовая молекулярная масса полимера составила $M_n = 175.5$ кДа, коэффициент полидисперсности $D = 4.3$.

Водные 10%-ные растворы PNIPAM готовили путем растворения необходимых количеств полимера в предварительно приготовленных ~0.2 мМ водных растворах радикалов 4-НВТ и 5-DSM в течение 24 ч при температуре 4°C. Образцы (8–10 мг) полученных растворов помещали в капилляры диаметром 2 мм и запаивали для предотвращения испарения воды. Для регистрации индивидуальных спектров зондов в глобулах в исследуемые растворы добавляли кристаллический дигидрат хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для получения 0.1 М растворов ионов Cu^{2+} , как рекомендовано в работе [18].

Спектры ЭПР регистрировали с помощью радиоспектрометра X-диапазона EMX-500 при тем-

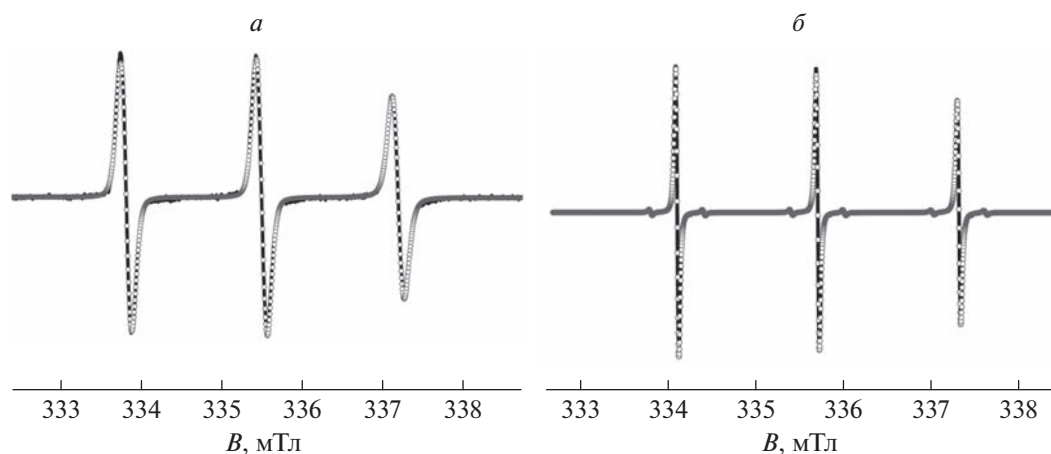


Рис. 2. Спектры ЭПР нитроксильных зондов в 10%-ном водном растворе PNIPAM, зарегистрированные при комнатной температуре (22°C): 4-гидроксibenзоато-ТЕМПО-бензоат (а), метиловый эфир 5-доксилстеариновой кислоты (б). Сплошные линии — экспериментальные спектры, кружочки — результаты моделирования.

пературах 22–90°C с использованием температурной приставки (Bruker, Germany). Точность термостатирования составила $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Спектры регистрировали при мощности 0.8 мВт и амплитуде модуляции 0.02–0.08 мТл, развертка составила 8–12 мТл. При этих условиях не наблюдали искажение формы спектральных линий и насыщение сигнала.

Математическое моделирование спектров ЭПР проводили с использованием программного пакета Matlab и модуля EasySpin [28]. Моделирование спектров радикала 4-NBT и спектров радикала 5-DSM при температуре ниже 30°C проводили в рамках модели свободного изотропного вращения, реализованной в EasySpin как функция “garlic”. Моделирование спектров радикала 4-NBT при температуре выше 30°C проводили в рамках модели анизотропного заторможенного вращения [29], реализованной в EasySpin как функция “chili”. Форму линий спектра ЭПР описывали как конволюцию гауссовой и лоренцевой функций. В качестве начальных значений магнитно-резонансных параметров (тензоров СТВ и g -тензоров) радикала 4-NBT использовали данные из работы [30]. Соответствующие параметры радикала 5-DSM были оценены из экспериментальных спектров по расстоянию между крайними компонентами спектра ЭПР и положению центра сигнала. В случае радикала 5-DSM, помимо сверхтонкого расщепления на ядре ^{14}N , при математическом моделировании спектров ЭПР учитывали сверхтонкое расщепление на ядрах ^{13}C метильных заместителей и атомов углерода оксазолидинового кольца. Значение изотропной константы СТВ (0.6 мТл) на ядрах ^{13}C в ходе моделирования

не варьировали. Качество моделирования оценивали путем вычисления среднеквадратичного отклонения разностных спектров, которое для всех теоретических спектров составило менее 1%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ЭПР радикалов 4-NBT и 5-DSM в 10%-ном водном растворе PNIPAM при комнатной температуре представляют собой триплет, обусловленный сверхтонким расщеплением на ядрах азота ^{14}N , имеющих ядерный спин $I = 1$ (рис. 2). В спектрах радикала 5-DSM, помимо расщепления на ядрах азота, наблюдается дополнительное малоинтенсивное расщепление каждой компоненты, вызванное сверхтонким взаимодействием с ядрами ^{13}C ($I = 1/2$). Форма линий спектров соответствует изотропному быстрому вращению нитроксильных радикалов в растворе (частицы типа А). Значения констант СТВ и времен вращательной корреляции, полученные путем моделирования экспериментальных спектров в рамках модели быстрого вращения, представлены в табл. 1.

На рис. 3 представлены спектры ЭПР радикала 4-NBT в 10%-ном водном растворе PNIPAM при различных температурах. При повышении температуры от 22 до 27°C форма линий спектра 4-NBT практически не меняется. При температурах выше 27°C наблюдается снижение амплитуды сигнала, затем, начиная с 32°C, линии уширяются и при температурах выше 50°C наблюдается расщепление крайней высокопольной компоненты на две. Согласно литературным данным [18], эти сигналы соответствуют радикалам в растворе (ча-

Таблица 1. Магнитно-резонансные и динамические параметры спиновых зондов в растворе PNIPAM при разных температурах, полученные в результате математического моделирования спектров ЭПР и значения константы распределения зондов глобула–раствор

Радикал	t , °C	Частицы типа А		Частицы типа Б					K_D
		a_{iso} , мТл	$\tau_{corr, iso}$, нс	a_{iso} , мТл	τ_{corr} , нс				
					iso	x	y	z	
ТЕМРО*	27	1.72	0.02	—	—	—	—	—	0
ТЕМРО*	80	1.72	0.002	1.60	0.7	20	0.3	1.3	20
4-НВТ	25	1.69	0.1	—	—	—	—	—	0
4-НВТ	90	1.68	0.01	1.63	1.9	1.0	2.0	10	140
5-DSM	25	1.61	0.02	—	—	—	—	—	0
5-DSM	90	1.61	0.01	—	—	—	—	—	0

* Данные из работы [18].

$$** K_D = \frac{C_B}{C_A}.$$

стицы типа А), детектируемым и ранее при более низких температурах, а также зондам в глобуле (частицы типа Б). Дальнейшее повышение температуры до 90°C приводит к увеличению амплитуд компонент спектра, отвечающих зонду в полимерной глобуле, что, по-видимому, связано с увеличением подвижности зондов в полимерной глобуле. Похожее изменение формы линий спектров наблюдали при регистрации спектров ЭПР радикала ТЕМРО в растворах термочувствительных полимеров, в том числе PNIPAM [18] и его сополимеров [19].

Регистрация спектров ЭПР радикала 4-НВТ в водном растворе PNIPAM в присутствии ионов Cu^{2+} позволяет получить индивидуальный спектр зонда в полимерной глобуле (частицы типа Б). Так, благодаря уширению сигнала частиц типа А до базовой линии за счет спин-обменного взаимодействия с парамагнитными ионами их спектр практически исчезает. При этом спиновые зонды, локализованные в полимерных глобулах, недоступны для парамагнитных ионов, и именно их спектр можно зарегистрировать. Действительно, при температурах $22\text{--}27^\circ\text{C}$ спектр ЭПР зонда 4-НВТ в водном растворе ионов Cu^{2+} не проявляется. Начиная с 29°C в спектре ЭПР данной системы регистрируется малоинтенсивный триплет, амплитуда которого растет при дальнейшем повышении температуры. Спектр 4-НВТ в 10%-ном водном растворе PNIPAM, зарегистрированный в присутствии ионов $\text{Cu}(\text{II})$ при 90°C , представлен

на рис. 4а. Видно, что он описан как спектр одной частицы в рамках модели анизотропного вращения нитроксида. Константа СТВ a_{iso} составила 1.63 мТл, времена вращательной корреляции — $\tau_x = 1 \text{ нс}$, $\tau_y = 2 \text{ нс}$, $\tau_z = 10 \text{ нс}$. Времена вращательной корреляции относительно осей X и Y близки и наблюдается заторможенность вращения вокруг оси Z . Стоит отметить, что анизотропия вращения радикала 4-НВТ в полимерной глобуле отличается от анизотропии вращения радикала ТЕМРО в аналогичной системе, описанной в работе [18]. В случае радикала ТЕМРО анизотропное вращение заторможено вокруг оси X , времена вращательной корреляции радикала ТЕМРО в глобуле при 80°C составили $\tau_x = 20 \text{ нс}$, $\tau_y = 0.3 \text{ нс}$, $\tau_z = 1.3 \text{ нс}$. По-видимому, радикалы по-разному ориентируются относительно полимерных цепей в глобуле. Гидрофобный фенильный фрагмент радикала 4-НВТ может координироваться по алкильным фрагментам за счет дисперсионных взаимодействий, что будет приводить к более свободному вращению нитроксильного фрагмента.

Полученные магнитно-резонансные и динамические параметры радикала 4-НВТ в полимерной глобуле были использованы для моделирования экспериментальных спектров радикала 4-НВТ в водном растворе PNIPAM при температурах выше НКТР как суммы спектров частиц типов А и Б. На рис. 4б представлен результат моделирования спектра, зарегистрированного при 90°C . Доля частиц типа Б при этой температуре составляет

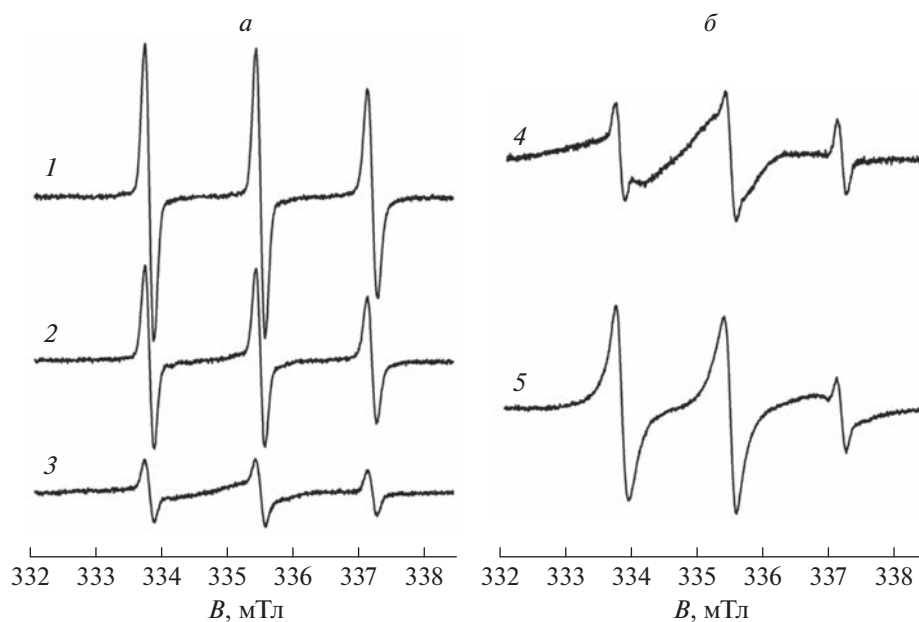


Рис. 3. Спектры ЭПР 4-гидроксibenзоато-ТЕМРО в 10%-ном водном растворе PNIPAM, зарегистрированные при 25 (1), 31 (2), 32 (3), 50 (4) и 90 °C (5).

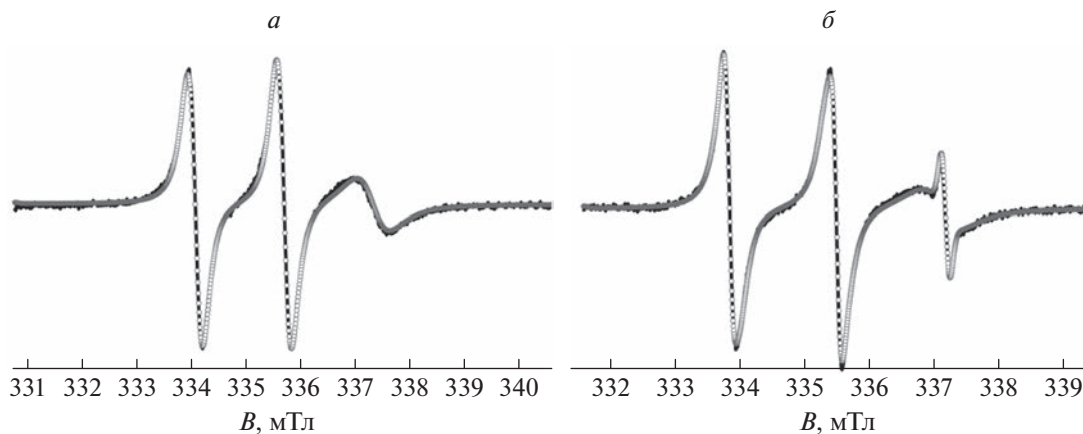


Рис. 4. Спектры ЭПР 4-гидроксibenзоато-ТЕМРО в 10%-ном водном растворе PNIPAM, зарегистрированные при 90 °C: в присутствии (а) и в отсутствие (б) ионов Cu(II). Сплошные линии — экспериментальные спектры, точки — результаты моделирования.

94%, в то время как для ТЕМРО аналогичное значение не превышает 70%. Полученные данные позволяют рассчитать константу распределения для спиновых зондов в системах глобула–раствор, K_D , при температурах выше НКТР: при 90 °C K_D составила 120 для 4-НВТ и 20 — в случае ТЕМРО соответственно (табл. 1).

На рис. 5 представлены спектры ЭПР радикала 5-DSM в 10%-ном водном растворе PNIPAM, зарегистрированные в интервале температур 25–

90 °C. Форма линий спектра практически не меняется при повышении температуры и во всем температурном диапазоне отвечает быстрому вращению нитроксильных радикалов, что также подтверждается математическим моделированием спектров ЭПР, зарегистрированных при разных температурах. Наблюдаемое незначительное уширение линий при температурах 50–90 °C, по-видимому, объясняется усилением спин-обменного взаимодействия при повышении температуры. Подобные эффекты, связанные с уширением

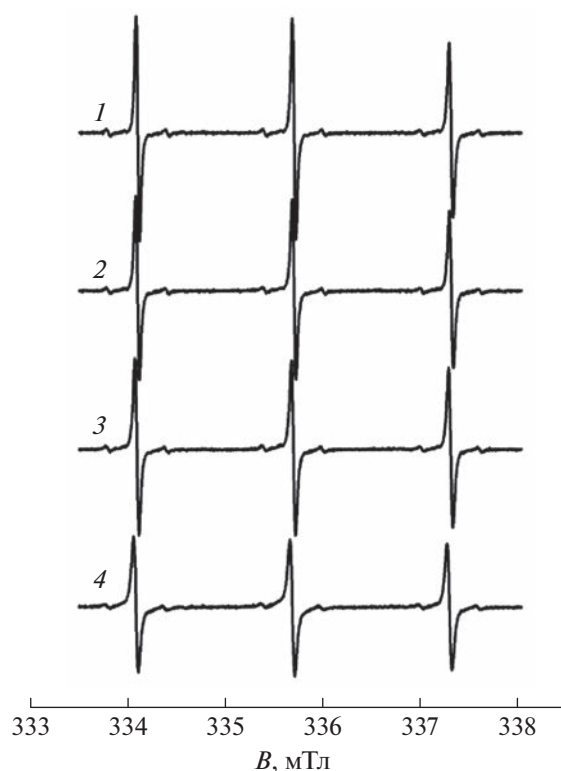


Рис. 5. Спектры ЭПР метилового эфира 5-доксилстеариновой кислоты в 10%-ном водном растворе PNIPAM, зарегистрированные при 22 (1), 35 (2), 50 (3) и 90 °C (4).

линий спектров ЭПР нитроксидов в растворах с ростом температуры, неоднократно наблюдали ранее, в том числе для растворов радикала ТЕМПО в воде [19]. Таким образом, несмотря на высокую гидрофобность, зонд 5-DSM локализован в гидрофильной области системы PNIPAM–вода во всем температурном диапазоне, в отличие от липидных систем, в которых зонд локализуется в гидрофобных областях и характеризуется заторможенным вращением [26]. По-видимому, значительный размер зонда не позволяет ему зайти в свободный объем глобул PNIPAM из-за стерических затруднений.

4. ВЫВОДЫ

С использованием спектроскопии электронного парамагнитного резонанса показано, что локализация спиновых зондов в водных растворах термочувствительного поли-N-изопропилакриламида в ходе фазового перехода клубок–глобула определяется гидрофобностью зонда и его размером. Гидрофобный зонд малого размера (до 10 нм) 4-гидроксibenзоато-ТЕМПО практически полностью (до 95% от общего количества) захватыва-

ется образующейся в ходе фазового перехода глобулой, в то время как крупный зонд, содержащий длинный алкильный хвост (метил-5-доксилстеарат), не заходит в полимерную глобулу. Полученные данные следует учитывать при выборе биологически активных веществ, используемых в системах доставки лекарств на основе поли-N-алкиламидов.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета, и при финансовой поддержке грантом Российского научного фонда № 22-73-00062.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ward M.A., Georgiou T.K. // *Polymers* (Basel). 2011. V. 3. № 3. P. 1215.
2. Gandhi A., Paul A., Sen S.O. et al. // *Asian J. Pharm. Sci.* 2015. V. 10. № 2. P. 99.
3. Khan A., Sajjad M., Shah L.A. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 15. № S1. P. S109.
4. Heskins M., Guillet J.E. // *J. Macromol. Sci. Part A – Chem.* 1968. V. 2. № 8. P. 1441.
5. Kubota K., Shouei F., Ando I. // *Polym. J.* 1990. V. 22. № 1. P. 15.
6. Podewitz M., Wang Y., Quoika P.K. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 123. № 41. P. 8838.
7. Cole M.A., Voelcker N.H., Thissen H. et al. // *Biomaterials.* 2009. V. 30. № 9. P. 1827.
8. Nash M.E., Healy D., Carroll W.M. et al. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 37. P. 19376.
9. Frolova A., Ksendzov E., Kostjuk S. et al. // *Langmuir.* 2021. V. 37. № 38. P. 11386.
10. EPR Spectroscopy. Applications in Chemistry and Biology / Eds. Drescher M., Jeschke G. Berlin: Springer, 2011. P. 67.
11. Иванова Т.А., Голубева Е.Н. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 6. С. 35.
12. Shibryaeva L.S., Lyusova L.R., Karpova S.G. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16. № 2. P. 334.
13. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В. // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 1. С. 57.
14. Климович М.А., Сажина Н.Н., Радченко А.Ш. и др. // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 2. С. 33.
15. Kurzbach D., Junk M.J.N., Hinderberger D. // *Macromol. Rapid Commun.* 2013. V. 34. № 2. P. 119.
16. Chumakova N.A., Golubeva E.N., Kuzin S.V. et al. // *Polymers* (Basel). 2020. V. 12. № 12. P. 3046.
17. Kurzbach D., Schömer M., Wilms V.S. et al. // *Macromolecules.* 2012. V. 45. № 18. P. 7535.
18. Zubanova E.M., Kostjuk S.V., Timashev P.S. et al. // *Polymers* (Basel). 2021. V. 13. № 21. P. 3829.
19. Zubanova E.M., Ivanova T.A., Ksendzov E.A. et al. // *Polymers* (Basel). 2022. V. 14. № 21. P. 4746.
20. Junk M.J.N., Jonas U., Hinderberger D. // *Small.* 2008. V. 4. № 9. P. 1485.
21. Junk M.J.N., Li W., Schlüter A.D. et al. // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2010. V. 49. № 33. P. 5683.

22. *Persson K., Bales B.L.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1995. V. 91. № 17. P. 2863.
23. *Beghein N., Rouxhet L., Dingizli M. et al.* // J. Controlled Release. 2007. V. 117. № 2. P. 196.
24. *Hunold J., Wolf T., Wurm F.R. et al.* // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 23. P. 3414.
25. *Spagnuolo M., Jacobson A.R., Baveye P.* // Environ. Toxicol. Chem. 2005. V. 24. № 10. P. 2435.
26. *De Queirós W.P., de Sousa Neto D., Alonso A.* // J. Controlled Release 2005. V. 106. P. 374.
27. *Caldararu H., Caragheorgheopol A., Dimonie M. et al.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7109.
28. *Stoll S., Schweiger A.* // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. № 1. P. 42.
29. *Schneider D.J., Freed J.H.* Spin Labeling: Theory and Applications. Boston (USA): Springer, 1989.
30. *Jarocho L.E.* // PhD Diss. 2014;
<https://doi.org/10.17615/1gb2-fr97>

СИНХРОНИЗИРОВАННОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО И ВТОРИЧНОГО ФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЙ ОБРАЗЦА МОНОФОТОННЫМИ СЕНСОРАМИ

© 2023 г. А. П. Калинин¹, В. В. Егоров^{2*}, А. И. Родионов³, И. Д. Родионов³, И. П. Родионова³

¹Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт космических исследований Российской академии наук, Москва, Россия

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: victor_egorov@mail.ru

Поступила в редакцию 16.01.2023;

после доработки 16.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

Приводится описание структуры и принципов функционирования устройства, предназначенного для детектирования рентгеновских и оптических фотонов, исходящих от образца, облучаемого синхротронным излучением или излучением рентгеновской трубки. Работа устройства заключается в определении времени задержки указанных оптических фотонов относительно рентгеновских. Приведены блок-схемы основных узлов устройства: монофотонного датчика рентгеновского излучения, монофотонного датчика оптического излучения и блока определения временной задержки с изложением принципов их функционирования. Указываются области научного и прикладного использования информации, получаемой с помощью рассматриваемого устройства.

Ключевые слова: рентгеновское излучение, флуоресценция, фотон, фотокатод, временная задержка, микроканальная пластина, синхроимпульс.

DOI: 10.31857/S0207401X23070087, **EDN:** YBPOIC

1. ВВЕДЕНИЕ

Для проведения элементного, структурного и химического анализов активно применяются методы, при которых используется облучение исследуемого образца достаточно интенсивным рентгеновским или лазерным излучением с последующей регистрацией рассеянного или вторичного излучения от образца [1–4]. Следует выделить особенно рентгенофлуоресцентные методы исследования [5–9]. Эти методы основаны на измерении зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце и широко используются в самых различных областях науки, промышленности, геологии, искусстве, экологии и др. Рентгенофлуоресцентный анализ – это быстрый, неразрушающий и безопасный для окружающей среды метод анализа, обладающий высокой точностью и воспроизводимостью результатов. Он заключается в регистрации характерного “вторичного” (флуоресцентного) излучения, исходящего из материала, который был возбужден в результате бомбардировки высокоэнергетическим рентгеновским излуче-

нием. При поглощении в веществе рентгеновского кванта возникают вторичные процессы передачи энергии, приводящие к излучению квантов с большей длиной волны и задержками по времени. Поэтому для изучения динамики процессов в веществе, кроме регистрации рассеянных рентгеновских квантов, необходима регистрация и оптического излучения, а также определение времени задержки последнего относительно импульса рентгеновского излучения. При этом точность определения задержки по времени для быстрых процессов может составлять единицы наносекунд. В частности, определение указанной выше задержки особенно актуально при рентгеноструктурном анализе с разрешением по времени.

Наиболее ярким примером уникальных структурных исследований, которые стали возможны только благодаря рентгеновскому излучению, являются исследования строения промежуточных и возбужденных структур в различных химических реакциях. В случае использования в качестве источника излучения синхротрона или рентгеновской трубки с фокусирующей оптикой рентге-

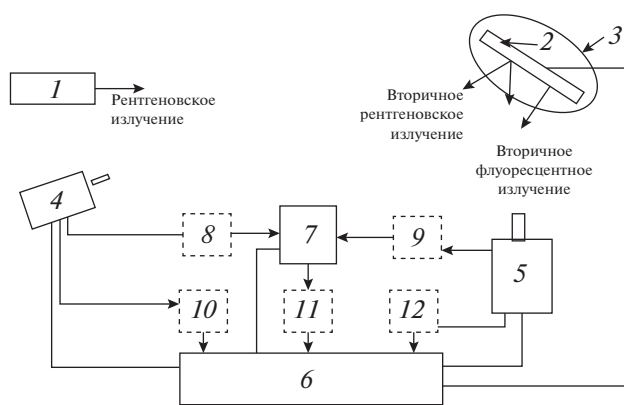


Рис. 1. Функциональная схема, поясняющая работу устройства (описание см. в тексте).

новый луч может быть остронаправленным и очень интенсивным. В то же время интенсивность рассеянного образцом рентгеновского сигнала и вторичного флуоресцентного излучения относительно невелика. Интенсивность же воздействия на исследуемый образец ограничена возможностью его разрушения. Таким образом, использование высокочувствительных и, в частности, монофотонных датчиков регистрации излучения остается всегда актуальным [10–12].

В связи с этим цель настоящей статьи заключается в описании конструкции и функционирования устройства, состоящего из монофотонных датчиков регистрации рентгеновского излучения и вторичного излучения оптического диапазона, исходящих от образца, а также блока измерения временной задержки импульса вторичного оптического излучения относительно импульса рентгеновского излучения.

2. ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ СХЕМА УСТРОЙСТВА И ПРИНЦИП ЕГО РАБОТЫ

Функциональная схема устройства регистрации рентгеновского и вторичного флуоресцентного излучений, и определения времени задержки второго относительно первого при облучении образца синхротронным излучением представлена на рис. 1. Соответственно, устройство состоит из трех узлов: датчика регистрации рассеянного образцом рентгеновского излучения, датчика регистрации вторичного оптического излучения и блока определения времени задержки оптического сигнала относительно рентгеновского.

Предлагаемый способ синхронизированной регистрации рентгеновского излучения и вторичного флуоресцентного излучения в монофотонном режиме при облучении образца рентгенов-

ским излучением реализуется с помощью последовательности следующих операций (см. рис. 1). В качестве источника рентгеновского излучения может использоваться как обычная рентгеновская трубка, так и синхротрон. Отличие синхротронного излучения от излучения рентгеновских трубок состоит в следующем: синхротронное излучение имеет широкий непрерывный спектр; сильно поляризовано; возникает короткими импульсами; сильно коллимировано (его лучи распространяются узким пучком типа света прожектора); обладает яркостью, на много порядков превышающей яркость излучения рентгеновских трубок.

Рентгеновское излучение, создаваемое источником 1 (рис. 1), попадает на исследуемый образец 2, размещенный на сканере 3, и вызывает рентгеновское и вторичное оптическое излучения образца. Излученные образцом вторичные рентгеновские фотоны в диапазоне длин волн 0.08–100 нм с энергией 15 кэВ – 100 эВ попадают на вход монофотонного детектора рентгеновского излучения (МДРИ) 4, в котором определяется угловая координатная информация 10 рентгеновского фотона, передаваемая затем на управляющую ЭВМ 6. Также в детекторе МДРИ формируется сигнал Start1 прихода рентгеновского фотона (8), который поступает на блок 7 определения временной задержки. Фотоны вторичного оптического излучения в диапазоне длин волн 0.25–0.8 мкм попадают на вход монофотонного детектора оптического излучения (МДОИ) 5, в котором определяется угловая координатная информация 12 оптического фотона, передаваемая затем на управляющую ЭВМ 6. Также в детекторе МДОИ формируется сигнал Start2 прихода оптического фотона (9), который поступает на блок 7 определения временной задержки. В этом блоке определяется время задержки T_z вторичного оптического излучения относительно времени регистрации рентгеновского излучения (11) образца (см. рис. 2). Алгоритм определения времени T_z состоит в следующем. Сигнал Start1 запускает работу блока определения времени $\Delta t_{p,ф}$ прихода рентгеновского фотона относительно ближайшего синхроимпульса (сигнал Stop1), который генерируется внутренним генератором блока измерения задержки. Сигнал Start2 запускает работу блока определения времени прихода $\Delta t_{o,ф}$ оптического фотона относительно ближайшего синхроимпульса (сигнал Stop2), который также генерируется внутренним генератором блока измерения задержки. Полученные временные интервалы при известном периоде $T_{\text{син}}$ следования синхроимпульсов позволяют определить время задержки

Таблица 1. Основные технические характеристики МДРИ

Характеристика	Значение
Частота импульсов воздействия	до 1 МГц
Точность привязки к временному стробу	не хуже 10 нс
Пространственное разрешение	не хуже 20 мкм
Точность временной привязки к оптическому сенсору	не хуже 10 нс
Диапазон регистрируемых энергий	от 100 эВ до 15 кэВ
Скорость счета рентгеновских фотонов в секунду	до 100000
Размер чувствительной поверхности	не менее 20 мм

Таблица 2. Основные технические характеристики МДОИ

Характеристика	Значение
Частота импульсов воздействия	до 1 МГц
Точность привязки к временному стробу	не хуже 10 нс
Пространственное разрешение	не хуже 20 мкм
Точность временной привязки к рентгеновскому сенсору	не хуже 10 нс
Диапазон регистрируемых энергий	от 0.25 до 0.8 мкМ
Скорость флуоресцентных фотонов в секунду	до 100000
Размер чувствительной поверхности фотоприемника	не менее 18 мм

до уровня возможности их регистрации зарядовыми усилителями. Это обеспечивает возможность монофотонной регистрации с определением времени поступления фотона на поверхность фотокатода с точностью до нескольких наносекунд. При этом одновременно определяются координаты поступления фотона на поверхность фотокатода. Также с последней МКП снимается сигнал Start1 прихода рентгеновского фотона, который передается на блок измерения временных задержек.

4. МОНОФОТОННЫЙ ДАТЧИК ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Блок-схема монофотонного датчика оптического излучения, регистрирующего его пространственное распределение на основе счета отдельных оптических фотонов с высоким пространственно-временным разрешением и синхронизированного относительно заданного временного строба, а также с монофотонным датчиком рентгеновского излучения представлена на рис. 4, где 5 – монофотонный датчик оптического излучения (МДОИ), 6 – управляющая ЭВМ, 7 – блок измерителя временной задержки, 9 – информация о временной задержке оптического сигнала относительно рентгеновского, 10 – координатная информация зарегистрированного фотона, 22 – объектив, 23 – фотоприемник, 24 – считывающая координатная и временная

электроника, 25 – модуль питания сборки из МКП; 26 – модуль питания блока электроники. Характеристики МДОИ приведены в табл. 2.

Вторичное ультрафиолетовое излучение образца, вызванное рентгеновским облучением, пройдя через объектив 22, поступает в фотоприемник 23. В результате воздействия УФ кванта на фотокатод фотоприемника образуются фотоэлектроны. По-

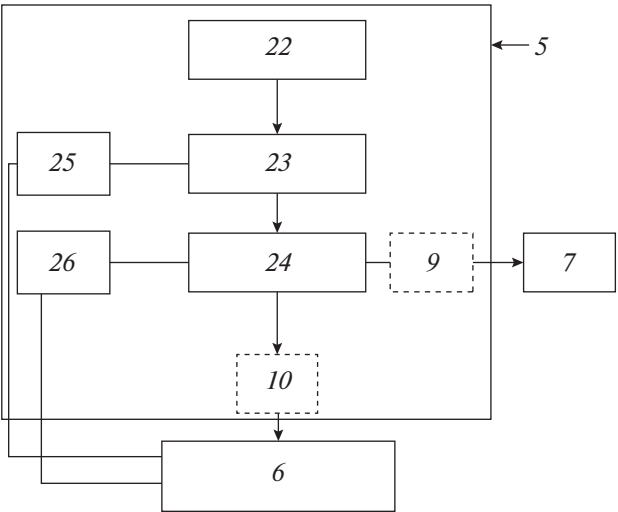


Рис. 4. Блок-схема монофотонного датчика оптического (ультрафиолетового) излучения (описание см. в тексте).

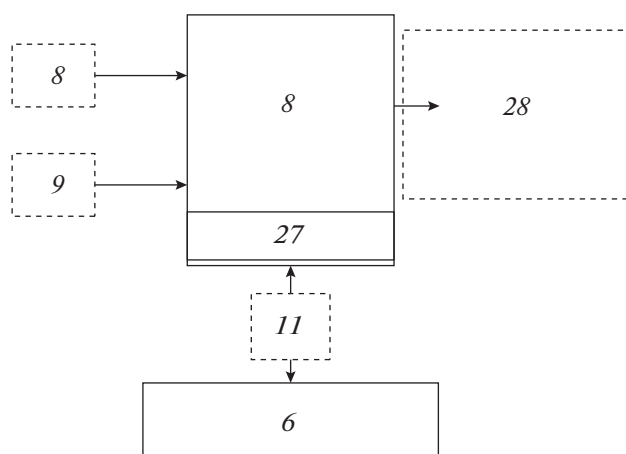


Рис. 5. Блок-схема блока определения временной задержки (подробнее см. в тексте).

следние умножаются сборкой из нескольких МКП до уровня возможности их регистрации зарядовыми усилителями. Это обеспечивает возможность монофотонной регистрации с определением времени поступления фотона на поверхность фотокатода с точностью до нескольких наносекунд. При этом одновременно определяются координаты поступления фотона на поверхность фотокатода с помощью управляющей ЭВМ. Также со второй МКП снимается сигнал Start2 прихода оптического фотона, который передается на блок измерения временных задержек.

5. БЛОК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕННОЙ ЗАДЕРЖКИ ОПТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ОТНОСИТЕЛЬНО РЕНТГЕНОВСКОГО

Блок-схема определения временных задержек представлена на рис. 5. Здесь 6 – управляющая ЭВМ; 7 – блок измерения временной задержки; 8 – сигнал Start1 от МДРИ, фиксирующего факт поступления рентгеновского фотона на фотокатод, 9 – сигнал Start2 от стартового канала, фиксирующего факт поступления оптического фотона на фотокатод; 11 – информация о временной задержке; 27 – внутренний генератор (генератор синхроимпульсов), 28 – рентгеновская трубка.

Сигнал Start1 (8) от МДРИ (см. рис. 1), фиксирующий факт поступления рентгеновского фотона на фотокатод, и сигнал Start2 (9) от МДОИ, фиксирующий факт поступления оптического фотона на фотокатод, подаются в блок 7 измерения временной задержки (см. рис. 5), в котором проводится определение временного положения рассеянного рентгеновского импульса и вторичного оптического сигнала относительно соответствующих синхроимпульсов, на основе которых

определяется временная задержка (11) поступления оптического фотона относительно прихода рентгеновского фотона. Информация о величине временной задержки подается на управляющую ЭВМ 6. При использовании в качестве источника рентгеновского излучения стандартной рентгеновской трубки 28 синхроимпульсы могут подаваться на этот источник.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование рентгеновского излучения для решения задач элементного, структурного и химического анализов вещества становится все более актуальным. В частности, это касается вопросов рентгеноструктурного анализа с разрешением по времени. В этой связи разработка описываемого выше устройства по измерению задержки по времени вторичного оптического излучения относительно исходящего от образца рентгеновского излучения при его облучении синхротроном или рентгеновской трубкой представляется злободневной и важной. Решению указанных выше задач во многом способствует использование высокочувствительных монофотонных датчиков рентгеновского и оптического (ультрафиолетового) излучений. Измерение временной задержки проводится с точностью не хуже 10 нс. Кроме того, устройство дает возможность определять координаты фотонов, исходящих от образца, что несомненно важно при структурном анализе исследуемого вещества. Это позволяет утверждать, что описанное устройство может стать эффективным инструментом во многих научных и прикладных областях, таких как кристаллография, химия, биология, медицина, рентгенография металлов и сплавов и др.

Работа выполнена при поддержке грантом Министерства высшего образования и науки РФ № 075-15-2021-1362 и частично поддержана средствами из госбюджета по госзаданию (тема № АААА-А20-120011690135-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев П.В., Трушин В.Н., Фаддеев М.А. Рентгеновский фазовый анализ поликристаллических материалов. Н. Новгород: Нижегородский ГУ, 2012.
2. Анфимов Д.Р., Голяк Иг.С., Небритова О.А., Фуфурин И.Л. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 10.
3. Матвеева И.А., Шашкова В.Т., Любимов А.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 30.
4. Гласкер Дж.П., Трублад К.Н. Анализ кристаллической структуры. М.: Мир, 1974.

5. Чижов П., Левин Э., Митяев А., Тимофеев А. Приборы и методы рентгеновской и электронной дифракции. М.: МФТИ, 2011.
6. Синицын Д.О., Лукин В.Ю., Грум-Гржимайло А.Н. и др. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 21.
7. Жорин В.А., Киселев М.Р., Мухина Л.Л., Пуряева Т.П., Разумовская И.В. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 2. С. 39.
8. <https://vk.com/@luconpro-vse-o-metode-rentgeno-fluorescentnogo-analiza-rfa-kak-eto-rab>
9. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа. Электронное учебно-методическое пособие. Н. Новгород: Нижегородский ГУ, 2012.
10. Belov A.A., Korovin N.A., Rodionov A.I. et al. // Automation Remote Control. 2014. V. 75. № 8. P. 1479.
11. Родионов И.Д., Родионов А.И., Родионова И.П. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 1; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19070136>
12. Родионов А.И., Родионов И.Д., Родионова И.П. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 61; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21100113>

XXXIV СИМПОЗИУМ “СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА”
(СЕНТЯБРЬ 2022 г., ТУАПСЕ)

УДК 541.6+544.1+544.6

ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩАЯ МЕМБРАНА НАФИОН,
ПЛАСТИФИЦИРОВАННАЯ СМЕСЬЮ ДМСО–СУЛЬФОЛАН

© 2023 г. Р. Р. Каюмов^{1*}, А. П. Радаева¹, А. А. Крупина^{1, 2}, К. А. Тарусина¹,
А. Н. Лапшин¹, Л. В. Шмыглева¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук,
Черноголовка, Россия

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

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

Поступила в редакцию 16.01.2023;

после доработки 16.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

В работе исследовано влияние состава двойной пластифицирующей смеси на основе диметилсульфоксида и сульфолана на физико-химические свойства литиевой формы мембраны Нафион. Для объяснения поведения электротранспортных свойств мембран проведены экспериментальные исследования межмолекулярных взаимодействий, термического поведения, а также ион-транспортных свойств полученных литий-проводящих полиэлектролитов методами ИК-спектроскопии, синхронного термического анализа и импедансной спектроскопии. Выявлена зависимость между смещением точки эвтектики в область меньшего содержания сульфолана по сравнению с объемными растворителями и составом пластификатора, при котором образцы имели наилучшую проводимость, равную 0.76 мСм/см при температуре 30°C.

Ключевые слова: полиэлектролит, Нафион-Li, апротонный растворитель, ИК-спектроскопия, синхронный термический анализ, ионная проводимость.

DOI: 10.31857/S0207401X23070099, **EDN:** YCALKG

1. ВВЕДЕНИЕ

В современном мире в последние десятилетия из-за быстрого роста количества используемых электронных устройств (мобильных телефонов, планшетов, “умных” часов, фитнес-браслетов и т.д.) растет спрос и на различные источники электроэнергии, в частности, литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Ионы Li^+ , безусловно, являются наиболее распространенными носителями заряда из-за повсеместного использования неводных литиевых батарей и апротонных литий-ионных аккумуляторов. Однако узкий диапазон рабочих температур (не ниже 0°C) и взрывоопасность таких устройств накладывают существенные ограничения на их применение. Перспективы повышения безопасности и расширения рабочего диапазона температур таких аккумуляторов связаны с заменой используемых в них в настоящее время жидких и гелевых электролитов [1] на полиэлектролиты — материалы, макромолекулы которых содержат в боковых заместителях анионные группировки с отрицательным зарядом, тогда как катионы связаны с макромолекулами за счет электростатического взаимодействия. Бла-

годаря такому строению полиэлектролиты обеспечивают униполярную проводимость по катиону.

Наиболее известным представителем этого класса материалов является перфторированная иономерная мембрана Нафион® (компания DuPont, USA), представляющая собой сополимер тетрафторэтилена и сульфосодержащего мономера [2, 3]. Неодинаковый характер ковалентно связанной боковой группы и основной цепи приводит к естественному разделению фаз, которое усиливается сольватацией (при введении молекул воды или растворителя). Такая морфология открывает уникальные возможности переноса ионов и растворителей, обеспечивая полимерной мембране при этом механическую, химическую, электрохимическую и термическую стабильность [4], что, в свою очередь, делает возможным широкое применение мембраны Нафион в качестве электролита/сепаратора в производстве водородных топливных элементов и других электрохимических устройств [4–7].

Известно, что протон в мембране Нафион достаточно легко замещается на другие катионы (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и др.) без потери химической и термической стабильности мембраны [8–22].

Таблица 1. Диэлектрическая постоянная (ϵ), динамическая вязкость (η), дипольный момент (μ), плотность (ρ), температура плавления ($T_{\text{пл}}$) и температура кипения ($T_{\text{кип}}$), теплоты плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) и испарения ($\Delta H_{\text{исп}}$) исследуемых растворителей [15, 32–35]

Растворитель	Структурная формула	ϵ	η , мПа · с	μ , Д	ρ , г/см ³	$T_{\text{пл}}$, °С	$T_{\text{кип}}$, °С	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г	$\Delta H_{\text{исп}}$, Дж/г
Сульфолан (SL)		43.3 (30 °С)	10.1 (30 °С)	4.8 (30 °С)	1.26 (30 °С)	28.5	285	11.4	484
ДМСО		45 (25 °С)	2.0 (25 °С)	4.0	1.1	18	189	184	648

Для повышения катионной проводимости до необходимого уровня в состав полиэлектролита вводится низкомолекулярный растворитель (пластификатор). Введение в такие модифицированные мембраны специально подобранных полярных апротонных растворителей позволяет получить полиэлектролиты с униполярной проводимостью по катиону металла порядка 10^{-5} – 10^{-3} См/см при комнатной температуре, близких по проводимости к жидким Li^+ -проводящим электролитам, применяемым в современных аккумуляторах [8, 10, 11, 20, 23–28]. Для пластификации мембраны Нафион в литиевой форме использовался широкий класс растворителей: карбонатные [10–12, 22, 23, 29], амидные [10, 11, 25], диметилсульфоксид (ДМСО) [8, 11, 19, 25], сульфолан (SL) [20, 27] и др. [11]. Несмотря на то, что применение индивидуальных растворителей для пластификации мембран Нафион позволяет в некоторых случаях достигать высоких литий-проводящих свойств, такие проблемы, как узкий интервал рабочих температур и узкое окно электрохимической стабильности, остаются нерешенными. Пластификация мембран бинарными и тройными смесями растворителей помогает решить эти проблемы [11, 14, 16, 17, 20, 26, 27, 30, 31].

Растущее использование смешанных растворителей в электрохимических исследованиях побудило провести исследование влияния состава пластифицирующих смесей апротонных растворителей с умеренно высокой диэлектрической проницаемостью на свойства литиевой формы мембраны Нафион. В качестве растворителей были выбраны ДМСО и SL, физические свойства которых приведены в табл. 1 по данным работ [15, 32–35]. Выбор растворителей обусловлен схожими физико-химическими свойствами. Несмотря на то, что температуры плавления обоих растворителей находятся в области положительных значений (табл. 1), смесь ДМСО и сульфолана плавится при значительно более низких температурах: эвтектическая смесь с мольным содержанием ДМСО, равным 55%, замерзает при температуре -20°C [36]. Можно ожидать, что введение такой

смеси в полимерную матрицу должно сдвинуть значения температуры фазового перехода полимерного электролита в область отрицательных температур за счет капиллярного эффекта и сольватации молекул растворителя катионом лития.

Остается непонятным, как состав пластифицирующей смеси влияет не только на фазовые переходы, но и на термическую стабильность в целом, а также межмолекулярные взаимодействия и ион-проводящие свойства литиевой формы мембраны Нафион. Поэтому такое исследование стало целью данной работы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался образец коммерческого полимера марки Нафион-115 с эквивалентным весом в кислой форме, равным 1100 г/моль, и толщиной 125 мкм (DuPont, США). Для очистки перед использованием мембрану обрабатывали 5%-ным раствором пероксида водорода в течение 2 ч при температуре 100°C , промывали дистиллированной водой, выдерживали в 1М растворе H_2SO_4 при 80 – 100°C в течение 1 ч и повторно промывали дистиллированной водой. Замена подвижных протонов на катионы Li^+ проводилась выдерживанием образцов в растворе 10 мас.% LiOH при 100°C в течение 2 ч с последующим тщательным промыванием дистиллированной водой. Полученные образцы мембран-Нафион- Li высушивали при 60°C в течение часа, после чего в стеклянной вакуумной печи модели Buchi (Швейцария) при температуре 130°C и давлении 10 мбар в течение 2–3 ч. Толщина сухой мембраны в литиевой форме составляла 125 мкм.

В качестве пластификаторов для мембран использовались бинарные смеси безводных ДМСО (Sigma-Aldrich, USA, > 99%) и сульфолана (Sigma-Aldrich, USA, > 99%) с различной мольной долей $\omega(\text{SL}) = 0.1$ – 0.9 . Растворители использовались без предварительной очистки; перед применением их выдерживали над активированными молекулярными ситами с размером пор 3 Å.

Для получения пластифицированных поли-электролитов высушенные образцы мембран Нафион-Li выдерживали в смеси растворителей в течение 2 сут в присутствии активированных молекулярных сит при комнатной температуре. Капли жидкой фазы смеси растворителей с поверхности мембран удаляли с помощью фильтровальной бумаги. Все работы с электролитами проводились в перчаточном боксе в инертной среде аргона, содержание O_2 и H_2O в атмосфере бокса составляло <1 ppm. Степень насыщения мембран Нафион-Li в бинарных смесях ДМСО-SL определяли по результатам синхронного термического анализа.

Термическую стабильность образцов определяли методом синхронного термического анализа (СТА) на термоанализаторе фирмы Netzsch модели STA 409 PC Luxx® (Germany). Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) записаны в температурном интервале $35-400^\circ\text{C}$ в потоке аргона при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Фазовые переходы в области отрицательных температур изучали с помощью метода ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Germany). Для этого образцы помещали в герметичные алюминиевые тигли и выдерживали при температуре -80°C в течение 10 мин, после чего их нагревали до $+50^\circ\text{C}$ со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Инфракрасные спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) приготовленных образцов регистрировали (в относительных единицах НПВО) при комнатной температуре под вакуумом (<1 гПа) с использованием ИК-фурье-спектрометра Vertex 70V и датчика НПВО с алмазным элементом фирмы Bruker (Germany) в диапазоне $50-4500\text{ см}^{-1}$ (разрешение — 4 см^{-1} , количество сканов — 50). Время операции, при которой гигроскопичный образец находился на воздухе и необходимое для переноса образца в приставку до запуска откачки кюветного отделения спектрометра, занимало не более 0.5–1 мин.

Ионную проводимость образцов определяли в поперечном направлении мембраны методом импедансной спектроскопии в температурном диапазоне от $+70$ до -70°C . Регистрацию спектров импеданса проводили на приборе Z-3000 (“Элинс”, Россия) в интервале частот $0.1\text{ Гц}-3\text{ МГц}$ в симметричных двухэлектродных ячейках Ti/Нафион-Li/Ti с активной площадью поверхности мембраны 0.2 см^2 . Амплитуда внешнего переменного сигнала составляла 50 мВ. Для расчета протонной проводимости образцов использовали аппроксимацию полученных спектров экспериментальной ячейки согласно эквивалентной схеме, приведенной в работе [21]. Удельную ионную проводимость мембран σ (См/см) рассчитывали

по соотношению $\sigma = d/(RS)$, где d — толщина набухшей мембраны, см; R — сопротивление мембраны, Ом; S — площадь электрического контакта, см^2 .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термического анализа образцов мембран Нафион-Li, пластифицированных двойными смесями ДМСО-SL, в области положительных температур представлены на рис. 1. Начало потери массы наблюдается при нагревании образцов выше 70°C (рис. 1а). Процесс удаления растворителя из мембраны в зависимости от состава пластифицирующей смеси проходит в одну или две стадии, что подтверждается кривыми ДСК и первой производной кривых ТГА (рис. 1б). При $\omega(\text{SL}) = 0.1$ наблюдается один эндотермический пик с максимумом при 151°C ; с ростом содержания сульфолана до $\omega(\text{SL}) = 0.3$ на кривых ДСК появляется слабый второй пик с максимумом в области 200°C , интенсивность которого увеличивается с увеличением содержания SL. При большом содержании SL низкотемпературный пик, связанный с испарением ДМСО, полностью исчезает, что говорит о последовательном удалении из образца сначала ДМСО ($T_{\text{кип}}(\text{ДМСО}) = 189^\circ\text{C}$), а затем сульфолана ($T_{\text{кип}}(\text{SL}) = 285^\circ\text{C}$).

Принимая во внимание, что термическое разложение полимерной мембраны Нафион в литиевой форме начинается при нагревании выше 400°C [14, 37], потеря массы до этой температуры соответствует содержанию пластификатора в мембране (степени насыщения W). Полученные при температуре 350°C величины W приведены в табл. 2. У всех образцов значения степени насыщения образцов в бинарных смесях ДМСО-SL лежат в интервале 47–58%, что ниже, чем при насыщении в исходных индивидуальных растворителях (131% для ДМСО [8, 19] и 82–88% для SL [20, 26]). Это может быть связано с тем, что в отличие от воды молекулы апротонного растворителя могут проникать в тефлоновую матрицу (это явление было установлено при насыщении аммонийной формы мембраны Нафион в ДМСО [21]) и удаляться только при термическом разложении полимера. В данной работе это также подтверждается тем, что величина W не коррелирует с толщиной исследуемых полиэлектролитов: образцы с минимальной (при $\omega(\text{SL}) = 0.9$) и максимальной (при $\omega(\text{SL}) = 0.4$) степенью насыщения имеют одинаковую толщину 165 мкм (табл. 2).

На кривых ДСК, снятых в области отрицательных температур (рис. 2а), видно, что у всех исследуемых образцов наблюдаются эндотермические пики, связанные с плавлением смеси растворителей в мембране. Температура фазового перехода ($T_{\text{ф.п}}$) зависит от состава пластифицирующей

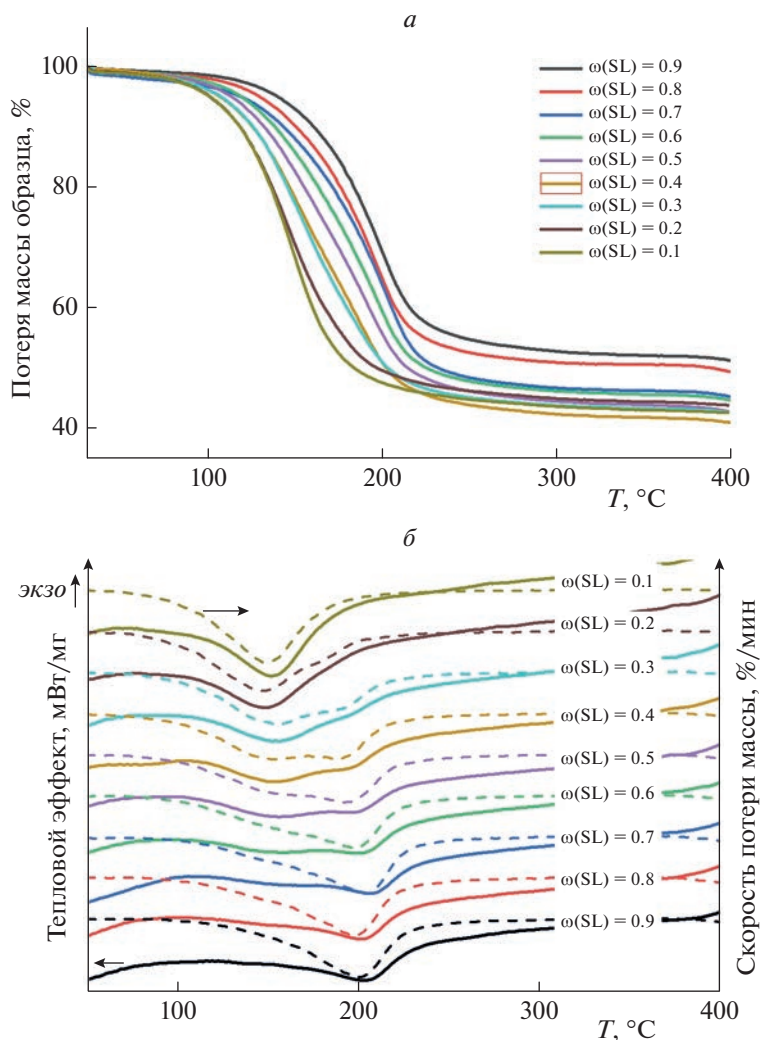


Рис. 1. а и б – Кривые ТГА и ДСК (сплошные линии) и первые производные ТГА-кривых (штриховые линии) мембран в литиевой форме, пластифицированных смесью ДМСО–SL.

смеси и лежит в интервале от $+12.9$ до -13.6°C . Зависимость $T_{\text{ф.п}}$ от состава допирующей смеси имеет форму, близкую к фазовой диаграмме жидкой смеси растворителей (простая эвтектическая форма, рис. 2б). Из этого рисунка видно, что при сравнении с фазовой диаграммой объемных смесей растворителей положение эвтектической точки для исследуемых образцов сдвинуто в область меньшего содержания сульфолана ($\omega(\text{SL}) = 0.56$ для объемных растворителей и 0.4 для растворителей в мембране). По мере приближения к точке эвтектики уменьшается площадь эндотермического пика, соответствующего теплоте плавления пластифицирующей смеси $\Delta H_{\text{пл}}$ (для исходных растворителей $\Delta H_{\text{пл}}(\text{SL}) = 11.4$ Дж/г [34] и $\Delta H_{\text{пл}}(\text{ДМСО}) = 184$ Дж/г [35]), что может свидетельствовать о замерзании не всего объема растворителя, введенного в полимерную матрицу за счет как капиллярного эффекта, так и сольвата-

ции ионом лития. Часть смеси ДМСО–SL находится в связанном состоянии с катионом лития и не замерзает. Фазовому переходу подвергается лишь часть пластифицирующей смеси, находящаяся в центре пор мембраны. Такое явление наблюдается также для различных форм мембран Нафион, насыщенных водой [38–40], ДМСО [8, 21] и смесями SL с этиленкарбонатом [14]. В нашей работе определение доли замерзшего растворителя невозможно, так как сложно установить, каким образом происходит процесс сольватации молекул каждого растворителя в смеси для каждого состава. Можно только предположить, что по мере приближения состава смеси SL–ДМСО к эвтектическому доля замерзшего растворителя снижается вследствие заметного уменьшения теплоты плавления смеси по сравнению с крайними значениями (рис. 2а).

Таблица 2. Толщина (d), степень насыщения (W), ионная проводимость (σ) и энергия активации проводимости (E_σ) образцов мембраны в зависимости от состава пластификатора

$\omega(\text{SL})$	d , мкм	W , % (ТГА)	σ (30 °C), мСм/см	σ (–70 °C), См/см	E_σ , эВ	
					выше $T_{\text{ф.п}}$	ниже $T_{\text{ф.п}}$
0.9	165	47.4	0.24	$7.22 \cdot 10^{-8}$	0.30	0.49
0.8	155	49.2	0.34	$2.67 \cdot 10^{-8}$	0.27	0.59
0.7	155	53.6	0.23	$7.88 \cdot 10^{-8}$	0.33	0.48
0.6	170	54.2	0.43	$9.13 \cdot 10^{-8}$	0.29	0.45
0.5	180	55.9	0.76	$7.19 \cdot 10^{-8}$	0.26	0.44
0.4	165	58.0	0.76	$5.55 \cdot 10^{-7}$	0.24	0.47
0.3	170	56.5	0.29	$1.70 \cdot 10^{-8}$	0.37	0.59
0.2	180	55.4	0.24	$1.24 \cdot 10^{-8}$	0.37	0.61
0.1	180	56.8	0.54	$6.29 \cdot 10^{-8}$	0.34	0.56

Изучение межмолекулярных взаимодействий в исследуемых системах проводили с помощью метода ИК-спектроскопии. На рис. 3а представлены обзорные спектры образцов мембран Нафион-Li, пластифицированных двойными смесями ДМСО-SL с градиентом концентраций 0.1–0.9 по SL. Спектры мембраны с $\omega(\text{SL}) = 0.5$, исходной непластифицированной мембраны, смеси растворителей и чистых растворителей по отдельности представлены на рис. 3б для лучшего представления происхождения полос на спектрах рис. 3а. Обзорные спектры дают общее представление о характере зависимости от состава образца и демонстрируют взаимное перераспределение интенсивностей полос поглощения в зависимости от соотношения пластифицирующего растворителя в составе мембраны. Отнесение полос ко-

лебаний проводили на основе данных из работ [19, 41, 42]. Более детальное изучение спектров поглощения позволяет отметить некоторые особенности взаимодействия смеси растворителей с полимерной матрицей мембраны Нафион-Li.

Несмотря на быстрый перенос образцов в кювету спектрометра, на спектрах наблюдаются полосы, соответствующие наличию воды. Так, слабые полосы $\nu(\text{OH})$ и $\delta(\text{HOH})$ адсорбированной воды с максимумами, соответственно, при 3420 см^{-1} и $1658\text{--}1668 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются у всех исследуемых образцов. Присутствием незначительного количества воды в образцах можно пренебречь в силу небольшой интенсивности поглощения. Между тем интенсивность этих колебаний немного снижается при увеличении концентрации SL относительно концентрации ДМСО в мембране. На пропорци-

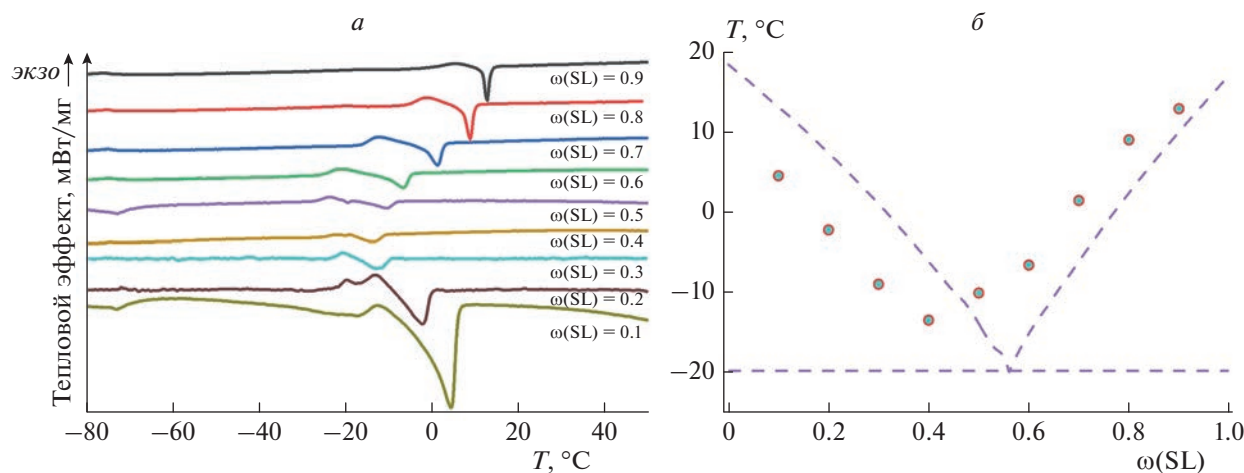


Рис. 2. а – Кривые ДСК в области отрицательных температур пластифицированных мембран Нафион-Li; б – зависимость температуры фазового перехода пластификатора ДМСО-SL в мембране от состава этой смеси (кружки). Для сравнения приведена фазовая диаграмма объемной смеси растворителей ДМСО-SL (штриховая линия) [32].

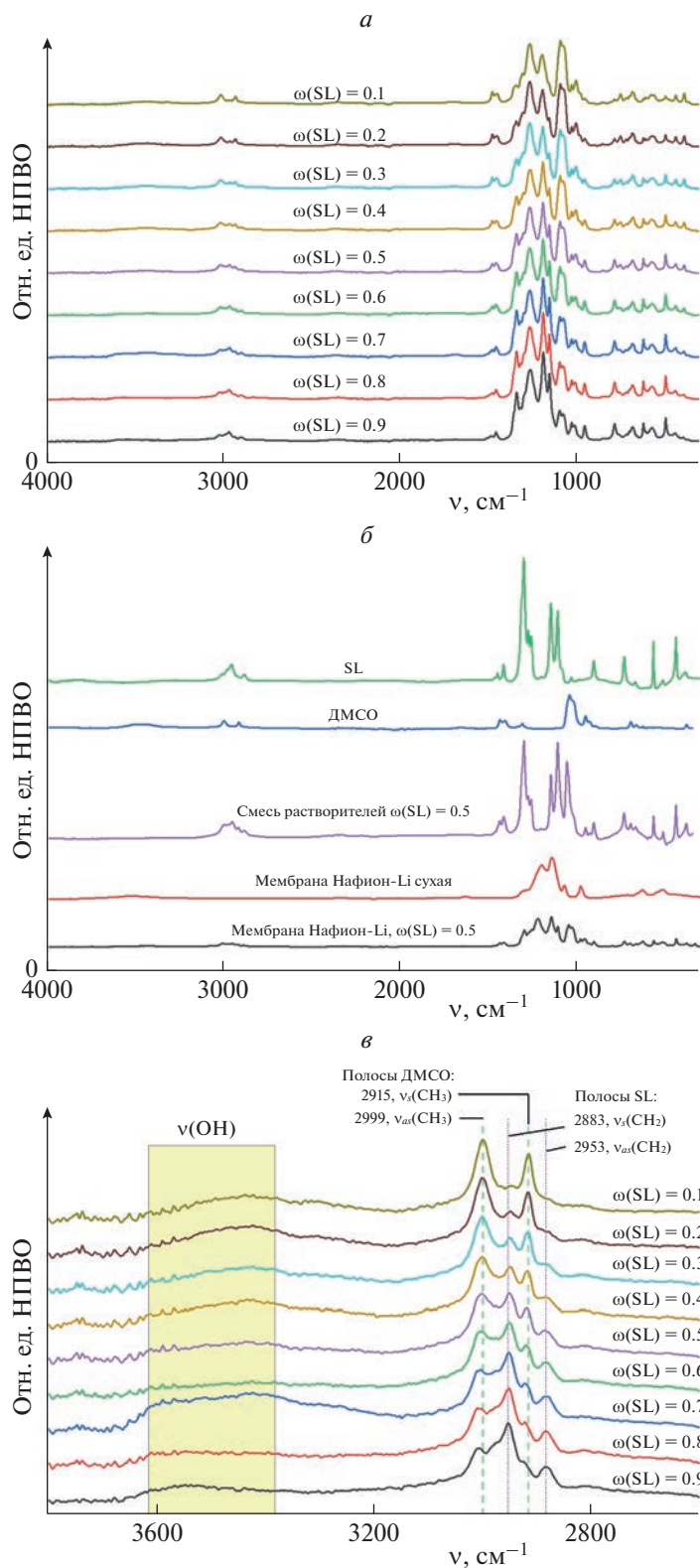


Рис. 3. *а* – Обзорные ИК-спектры НПВО исследуемых образцов пластифицированных мембран Нафийон-Ли с различным содержанием пластификатора, *б* – ИК-спектры НПВО пластифицированной мембраны, сухой мембраны, бинарной смеси растворителей и каждого из них по отдельности; *в* – контуры полос $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{CH}_3)$ ДМСО и $\nu(\text{CH}_2)$ сульфолана в ИК-спектрах НПВО пластифицированных мембран.

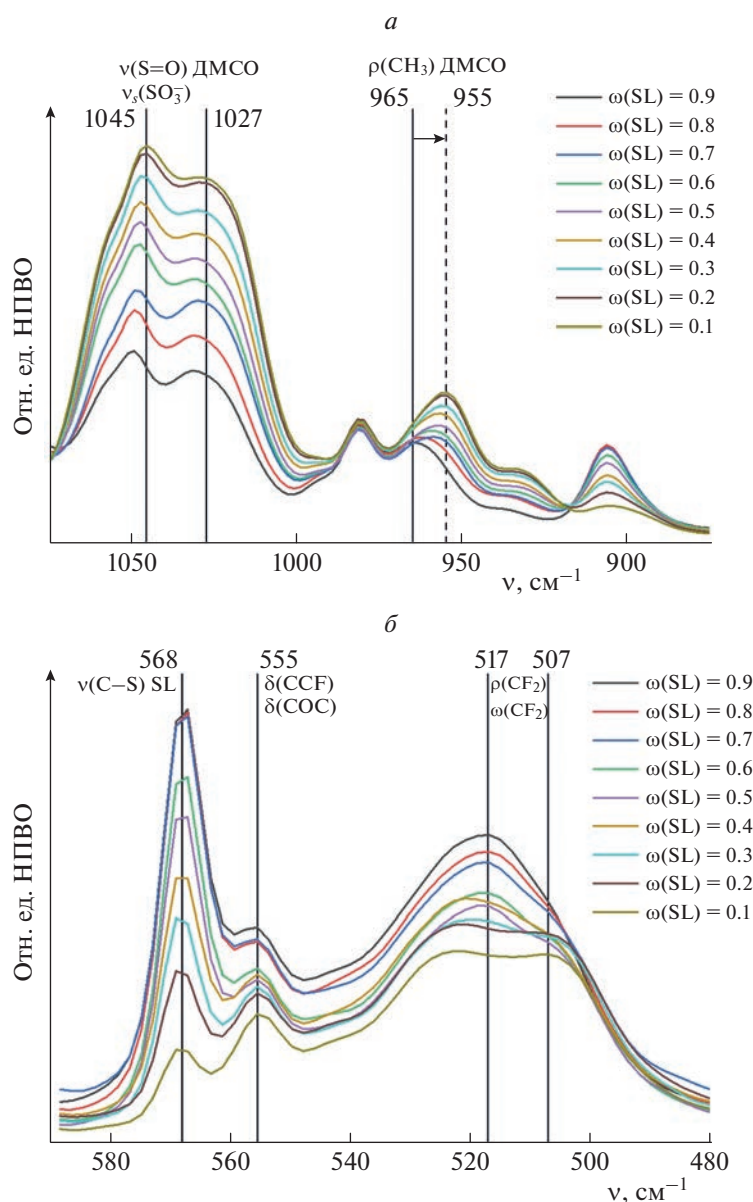


Рис. 4. *a* – Контуры полос $\rho(\text{CH}_3)$ и $\nu(\text{S}=\text{O})$ для ДМСО, $\nu_s(\text{SO}_3^-)$ и *б* – $\rho(\text{CF}_2)$, $\omega(\text{CF}_2)$, $\delta(\text{CCF})$, $\delta(\text{COC})$ полимерной матрицы в ИК-спектрах НПВО пластифицированных мембран Нафийон-Li.

ональное концентрациям растворителей проникание в матрицу мембраны указывает взаимное перераспределение интенсивностей частот валентного симметричного и антисимметричного колебаний (рис. 3*б*) групп: метиленовой для сульфолана ($\nu_s(\text{CH}_2)$ с максимумом при 2883 см^{-1} , $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ – при 2953 см^{-1} и метильной для ДМСО ($\nu_s(\text{CH}_3)$ – 2915 см^{-1} и $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ – 2999 см^{-1}).

Определить поведение сульфогруппы при изменении состава пластификатора достаточно сложно, поскольку происходит наложение полос симметричных колебаний $\nu_s(\text{SO}_3^-)$ и $\nu(\text{S}=\text{O})$ рас-

творителей (рис. 4*а*). Поэтому наибольший интерес для обсуждения вызывает поведение полосы поглощения $\rho(\text{CH}_3)$ ДМСО при 952 см^{-1} . С уменьшением содержания $\omega(\text{SL})$ в двойной пластифицирующей смеси ДМСО–SL, как и предполагалось, наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения $\rho(\text{CH}_3)$ ДМСО пропорционально увеличению интенсивностей $\nu(\text{S}=\text{O})$ ДМСО (1045 и 1027 см^{-1}), при этом максимум поглощения $\rho(\text{CH}_3)$ смещается в ряду увеличения концентрации ДМСО от 965 см^{-1} для $\omega(\text{SL}) = 0.9$ до 955 см^{-1} для $\omega(\text{SL}) = 0.1$ (рис. 4*а*), что может указывать на формирование устойчивого комплекса $\text{Li}^+(\text{ДМСО})_n$ с

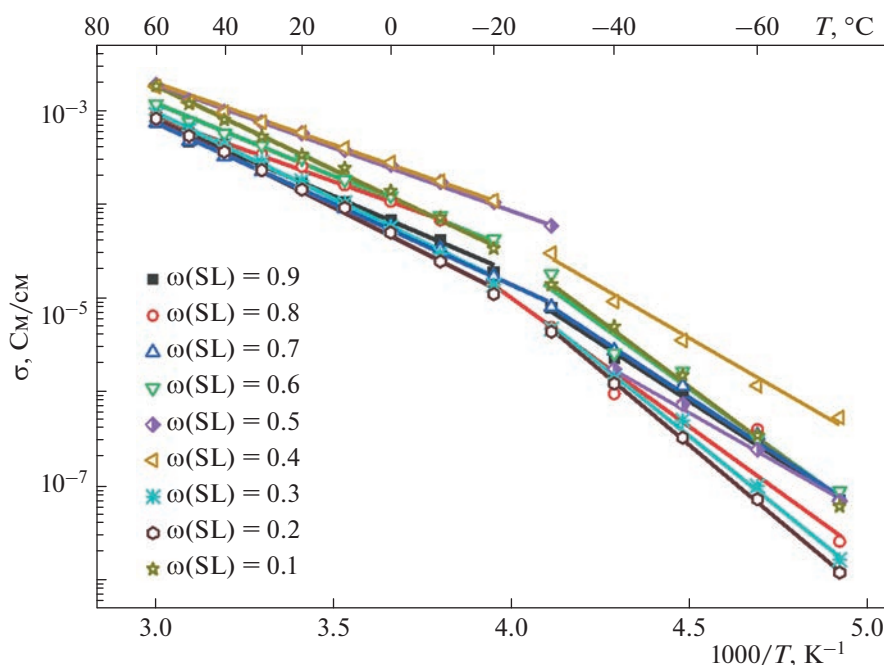


Рис. 5. Температурные зависимости ионной проводимости исследуемых образцов пластифицированных мембран с различным содержанием пластификатора.

вытеснением молекул сульфонала из координационной сферы иона Li^+ . На это же указывает уменьшение интенсивности полосы поглощения фторуглеродных связей полимерной матрицы $\rho(\text{CF}_2)$, $\omega(\text{CF}_2)$ в области 517 см^{-1} и появление плеча при 507 см^{-1} (рис. 4б) [19, 42].

Катионную проводимость мембраны определяли из анализа годографов импеданса, представляющих собой полуокружность или ее часть, переходящую в “шпору”. Рассчитанные величины ионной проводимости приведены на рис. 5. Величина ионной проводимости исследуемых образцов мембраны Нафион- Li при 30°C лежит в области $0.23\text{--}0.76\text{ мСм/см}$ (рис. 5, табл. 2). Максимум ионной проводимости наблюдается для значений $\omega(\text{SL}) = 0.4\text{--}0.5$ (область точки эвтектики смеси ДМСО-SL в мембране).

Температурные зависимости ионной проводимости линейны в координатах уравнения Аррениуса: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT)$. Наблюдаемые перегибы в диапазоне $-20\text{--}-30^\circ\text{C}$ свидетельствуют о существовании фазового перехода II рода, связанного с замерзанием пластифицирующей смеси в мембране. Отличие температур фазового перехода от данных ДСК может быть обусловлено тем, что незамерзающая часть смеси ДМСО-SL, находящаяся в связанном состоянии с Li^+ , продолжает участвовать в переносе катиона. Как показано ранее, из данных ИК-спектроскопии видно, что ионом лития в исследуемой бинарной смеси растворителей сольватируются преимуще-

ственно молекулы ДМСО. Такая избирательность в образовании комбинированной сольватной оболочки наблюдается у мембран Нафион- Li и Нафион- Na , пластифицированных другой парой растворителей (SL—этиленкарбонат) [14, 26, 27]. Так, в указанных работах было показано, что в сольватной оболочке катиона как лития, так и натрия в смесях этих растворителей преобладают молекулы карбоната, тогда как сульфолан находится в свободном объеме поры. При этом ниже температуры фазового перехода, в отличие от жидких электролитов, ионная проводимость исследуемых полиэлектролитов сохраняется, несмотря на снижение ее величины до $10^{-7}\text{--}10^{-8}\text{ См/см}$, а энергия активации проводимости E_σ , рассчитанная из угла наклона прямых, увеличивается в 1.5–2 раза (табл. 2).

Лучшим с точки зрения ионной проводимости является образец с $\omega(\text{SL}) = 0.4$. Это, по-видимому, объясняется тем, что у такой мембраны Нафион- Li наименьшая доля пластифицирующей смеси подвергается фазовому переходу, что подтверждается данными ДСК в области отрицательных температур. По величине ионной проводимости в области положительных температур, исследуемые в нашей работе системы не уступают ранее изученным литий-проводящим полимерным электролитам, величины проводимости которых приведены в обзоре [43]. При этом они обладают преимуществом за счет расширенного интервала рабочих температур по сравнению с

использованием индивидуальных растворителей, например, карбонатов, ДМСО или амидов. Стоит отметить, что, помимо электролита, для разработки эффективно работающих ЛИА, особенно при больших напряжениях, необходимо проводить работы по поиску и исследованию подходящих электродных материалов [44–46].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены физико-химические параметры (в том числе электротранспортные и термические, а также характер межмолекулярных взаимодействий) полимерных мембран Нафийон в литиевой форме, пластифицированных смесью растворителей ДМСО–SL. Из данных ИК-спектроскопии при большом содержании ДМСО в смеси растворителей наблюдается образование устойчивых комплексов $\text{Li}^+(\text{ДМСО})_n$ с вытеснением части молекул сульфолана из координационной сферы иона лития. Варьированием состава пластифицирующей смеси можно добиться сдвига температуры фазового перехода, связанного с замерзанием смеси растворителей в мембране, до -13°C с сохранением линейности температурной зависимости ионной проводимости вплоть до -30°C . При этом даже при -70°C сохраняется ионная проводимость $\sim 10^{-7}$ – 10^{-8} См/см, что свидетельствует о сохранении подвижности иона лития за счет образования комбинированной сольватной оболочки. Наибольшие величины (0.76 мСм/см при температуре 30°C) ионной проводимости мембран Нафийон, пластифицированных смесью ДМСО–SL, достигаются при содержании сульфолана $\omega(\text{SL}) = 0.4$ – 0.5 , поэтому полимерный электролит такого состава является перспективным для применения в полимерных литий-ионных аккумуляторах.

Физико-химические свойства электролитов изучались в рамках государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (тема № АААА-А19-119061890019-5). Ион-проводящие свойства мембран исследовались в рамках госзадания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (тема № НИОКТР 122112100037-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fan X., Wang C. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 10486.
2. Gibbs H.H., Griffin R.N. // Patent 3041317A US. 1962.
3. Connolly D.J., Gresham W.F. // Patent 3282875 US. 1966.
4. Kusoglu A., Weber A.Z. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 987.
5. Zhu L.Y., Li Y.C., Liu J. et al. // Pet. Sci (China). 2021. V. 19. P. 1371.
6. Ng W.W., Thiam H.S., Pang Y.L. et al. // Membranes (Basel). 2022. V. 12. № 5. P. 506.
7. Jiang B., Wu L., Yu L. et al. // J. Membr. Sci. 2016. V. 510. P. 18.
8. Sanginov E.A., Kayumov R.R., Shmygleva L.V. et al. // Solid State Ionics. 2017. V. 300. P. 26.
9. Yaroslavl'tsev A.B., Novikova S.A., Voropaeva D.Y. et al. // Batteries (Basel). 2022. V. 8. P. 162.
10. Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs M.G. et al. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 9387.
11. Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs M.G. et al. // J. Membr. Sci. 2001. V. 184. P. 257.
12. Sachan S., Ray C.A., Perusich S.A. // Polym. Eng. Sci. 2002. V. 42. P. 1469.
13. Su L., Darling R.M., Gallagher K.G. et al. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. P. A5253.
14. Krupina A.A., Kayumov R.R., Nechaev G.V. et al. // Membranes (Basel). 2022. V. 12. № 9. P. 840.
15. Вороняева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 10. С. 1132.
16. Kulova T., Skundin A., Chekannikov A. et al. // Batteries. 2018. V. 4. № 4. P. 61.
17. Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Kulova T.L. et al. // Solid State Ionics. 2018. V. 324. P. 28.
18. Вороняева Д.Ю., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембр. технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 315.
19. Карелин А.И., Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А. и др. // Мембр. мембр. технол. 2016. Т. 6. № 4. С. 366.
20. Каюмов Р.Р., Шмыглева Л.В., Евщик Е.Ю. и др. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 8. С. 507.
21. Kayumov R.R., Sanginov E.A., Shmygleva L.V. et al. // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. P. F3216.
22. Guglielmi M., Aldebert P., Pineri M. // J. Appl. Electrochem. 1989. V. 19. P. 167.
23. Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Kulova T.L. et al. // Ionics. 2018. V. 24. P. 1685.
24. Voropaeva D., Novikova S., Xu T. et al. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. № 48. P. 10217.
25. Сангинов Е.А., Евщик Е.Ю., Каюмов Р.Р. и др. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 10. С. 1115.
26. Istomina A.S., Yaroslavl'tseva T.V., Reznitskikh O.G. et al. // Polymers (Basel). 2021. V. 13. № 7. P. 1150.
27. Sanginov E.A., Borisevich S.S., Kayumov R.R. et al. // Electrochim. Acta. 2021. V. 373. P. 137914.
28. Cai Z., Liu Y., Liu S. et al. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 5690.
29. Liu Y., Cai Z., Tan L. et al. // Ibid. P. 9007.
30. Cao C., Wang H., Liu W. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 16110.
31. Simari C., Tuccillo M., Brutti S. et al. // Electrochim. Acta. 2022. V. 410. P. 139936.
32. Резницких О.Г., Истомина А.С., Борисевич С.С. и др. // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 6. С. 867.
33. Fulem M., Růžicka K., Růžicka M. // Fluid Phase Equilib. 2011. V. 303. № 2. P. 205.
34. Ahlers J., Lohmann J., Gmehling J. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. № 4. P. 727.
35. Domalski E.S., Hearing E.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. V. 19. P. 881.
36. Jannelli L., Pansini M. // J. Chem. Eng. Data. 1985. V. 30. P. 428.
37. Feldheim D.L., Lawson D.R., Martin C.R. // J. Polym. Sci. B. 1993. V. 31. P. 953.

38. *Thompson E.L., Capehart T.W., Fuller T.J. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. A2351.
39. *Lue S.J., Shieh S.J.* // J. Macromol. Sci. B. 2009. V. 48. P. 114.
40. *Смирнов В.А., Дубовицкий В.А., Денисов Н.Н. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 6. P. 72.
41. *Gruger A., Régis A., Schmatko T. et al.* // Vib. Spectrosc. 2001. V. 26. P. 215.
42. *Karelin A.I., Kayumov R.R., Sanginov E.A. et al.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2017. V. 178. P. 94.
43. *Bushkova O.V., Sanginov E.A., Chernyuk S.D. et al.* // Membranes and Membr. Technol. 2022. V. 4. № 6. P. 433.
44. *Bagheri S., Monajjemi M., Ziglari A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. Suppl. 1. P. S140.
45. *Chen Z., Shao Z., Siddiqui M.K. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. P. 156.
46. *Галашева А.Е., Рахманова О.Р., Катиг К.П. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. P. 80.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ L-ЛАКТИДА В ПРИСУТСТВИИ $Ti(Tbse)_2$ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© 2023 г. С. С. Москвичев^{1,2*}, П. В. Дмитрияков¹, Н. Г. Седуш^{1,3}, С. Н. Чвалун^{1,3}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: ssmoskv03@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022;

после доработки 12.07.2022;

принята в печать 20.07.2022

Полилактид — биоразлагаемый полимер, который с каждым годом все более активно применяется при производстве медицинских изделий и экологически безопасной упаковки. Актуальной задачей является поиск новых катализаторов для синтеза полилактида, которые не содержат токсичного олова и обеспечивают получение полимера с контролируемым комплексом свойств. В представленной работе синтезирован и охарактеризован каталитический комплекс на основе титана (IV). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована кинетика полимеризации L-лактида в присутствии этого катализатора, определена энтальпия реакции (-125.1 ± 1.5) Дж/г) и рассчитаны кинетические параметры уравнения Аррениуса ($E_a = (95.7 \pm 7.5)$ кДж/моль, $\ln A_{ef} = 22.7 \pm 1.9$).

Ключевые слова: полилактид, комплекс титана (IV), полимеризация с раскрытием цикла, кинетика.

DOI: 10.31857/S0207401X23070129, **EDN:** YC1PHG

1. ВВЕДЕНИЕ

Полилактид представляет собой биосовместимый и биоразлагаемый алифатический полиэфир, который широко используется в производстве как упаковочных материалов, так и биомедицинских изделий: хирургических нитей, систем доставки лекарств, каркасов для тканевой инженерии и других [1–5]. Высокомолекулярный полилактид синтезируют в основном путем полимеризации лактида с раскрытием цикла [6]. Наиболее распространенным катализатором является 2-этилгексаноат олова. Это соединение характеризуется высокой каталитической активностью и обеспечивает синтез высокомолекулярного полимера, однако в полученном материале присутствуют остатки олова, полностью избавиться от которых затруднительно [7]. Для использования материала в упаковке допускается содержание 2-этилгексаноата олова в пределах 1 вес.%, но для биомедицинских применений полилактида этот показатель гораздо ниже — 200 ppm. В связи с этим актуальной задачей является поиск не содержащих олова катализаторов полимеризации лактида с раскрытием цикла.

В последнее время в качестве катализаторов предложены металлические комплексы на основе алюминия [8], магния [9], лития [10], кальция [11], индия [12], цинка [13], циркония [14], иттрия [15] и железа [16]. Направленный дизайн окружающих металл лигандов позволяет изменять свойства металлического центра и предотвращать некоторые побочные реакции (перезэтерификация и реакции “back-biting”) [17], а также придавать функциональные свойства материалу, например свойство флуоресценции [18]. Комплексы металлов саленового типа и комплексы, содержащие феноксикетиминовые лиганды, продемонстрировали возможность стереоконтролируемой полимеризации лактида [19].

В качестве катализаторов полимеризации широко используют комплексы титана, например при производстве полиэтилена с контролируемой структурой и молекулярной массой [20]. Недавно сообщалось [21–23], что различные комплексы титана проявляют каталитическую активность и в полимеризации лактида.

В работе [20] изучали кинетические характеристики реакции полимеризации D,L-лактида в присутствии бис(3,5-ди-*трет*-бутилсалицилальдегид-

со-этаноламин)-комплекса титана (IV) $Ti(Tbse)_2$ и бензилового спирта. Реакцию проводили при температуре от 130 до 160°C в течение 4–24 ч. Максимальная степень конверсии $\alpha = 96\%$ достигалась за 26 ч при 160°C. На основании анализа кинетических кривых были определены частные порядки реакции: первый порядок по катализатору, второй — по мономеру. Были рассчитаны параметры уравнения Аррениуса: энергия активации составила 77 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель — $3.3 \cdot 10^{11} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{ч}^{-2}$.

В работе [24] был синтезирован би-титановый катализатор и исследована кинетика полимеризации D,L-лактида. Показано, что при 160°C равновесная степень превращения $\alpha = 96\%$ достигается за 16 ч. Подтверждено, что реакция полимеризации протекает по третьему порядку: второй порядок по мономеру, первый — по катализатору. Энергия активации составила 96 кДж/моль.

Одним из эффективных методов, позволяющих определять термодинамические и кинетические параметры химических реакций, является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Среди прочих методов исследования он выделяется точностью, высокой скоростью и простотой пробоподготовки, что дает возможность изучать протекание быстрых реакций. Этот метод позволяет всего за один эксперимент получить кривую ДСК, а затем и кинетическую кривую процесса полимеризации, в отличие от классического метода отбора проб. С применением метода ДСК нами ранее уже были исследованы кинетические закономерности и определены термодинамические параметры полимеризации лактида в присутствии ряда катализаторов: октоата олова [25], цинк-гуанидинового комплекса [26] и ацетилацетоната циркония [27].

В настоящей работе представлен метод синтеза комплекса $Ti(Tbse)_2$ титана (IV) — катализатора полимеризации лактида. Методом ДСК исследована кинетика полимеризации L-лактида в присутствии $Ti(Tbse)_2$ при различных температурах, рассчитаны параметры уравнения Аррениуса — энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для полимеризации использовали L-лактид производства фирмы “Corbion” (Netherlands), который от примесей воды очищали перекристаллизацией в бутилацетате марки “ОСЧ” производства фирмы “Компонент-Реактив” (Россия), а затем сушили в вакуумном шкафу при комнатной температуре. Для синтеза катализатора использовали 3,5-ди-третбутилсальциловый альдегид производства фирмы “Sigma-Aldrich” (USA), моноэтаноламин (“Sigma-Aldrich”, USA) и изопропок-

сид титана (“Sigma-Aldrich”, USA). В качестве растворителей использовали абсолютированный этанол (“Sigma-Aldrich”, USA) и толуол марки “ОСЧ” (“Компонент-Реактив”, Россия).

Кинетику полимеризации L-лактида исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре компенсационного типа DSC8500 производства компании PerkinElmer (USA) в изотермическом режиме. Реакцию проводили в токе азота (20 мл/мин) при температуре от 145 до 180°C. Точность определения температуры составляла 0.1°C. Реакционную смесь готовили следующим образом. Химическую посуду перед использованием прокаливали при 120°C в вакуумном шкафу. В коническую стеклянную колбу объемом 25 мл вводили 21 ммоль L-лактида, затем — 0.42 ммоль инициатора и тщательно перемешивали шпателем в течение 10 мин. Навеску реакционной смеси помещали в алюминиевый тигель объемом 50 мкл и герметично запечатывали его с помощью пресса. Навески взвешивали на электронных весах Sartorius CPA225D с точностью до 0.01 мг. Запись кривой ДСК включала три этапа. На первом этапе проводили нагревание от 30 до 120°C со скоростью 20°C/мин для получения однородного расплава (температура плавления L-лактида составляет 96°C), затем следовало нагревание от 120°C до температуры реакции со скоростью 100°C/мин, и далее процесс шел в изотермическом режиме в течение 6 ч. Герметичность тиглей контролировали путем взвешивания образца после окончания измерения. Обработка экспериментальных данных проведена с помощью пакета прикладных программ термического анализа Pyris Software Thermal Analysis версии 10.1.0.0412 компании Perkin-Elmer.

Строение синтезированного комплекса и степень превращения мономера определяли методом протонного магнитного резонанса с использованием прибора VNMR5 700 производства компании Varian-Agilent (USA) при комнатной температуре и рабочей частоте 700 МГц. Значение конверсии рассчитывали по интегральной интенсивности сигналов СН-групп мономера ($\delta = 5.06\text{--}5.13$ м.д.) и полимера ($\delta = 5.19\text{--}5.30$ м.д.). Предполагаемое строение титанового комплекса подтверждали методом инфракрасной спектроскопии с использованием комплекса ИК-фурье-спектроскопии Nicolet iS5 (“Thermo Scientific”, USA).

Элементный состав синтезированного катализатора $Ti(Tbse)_2$ анализировали методом сжигания в элементном анализаторе EA 1112 (“Thermo Finnigan Italia S.P.A”, Italian). Продукты сгорания (CO_2 , H_2O , NO_2 и др.) анализировали методом газовой хроматографии (хроматограф газовый 6890N фирмы “Agilent”, USA).

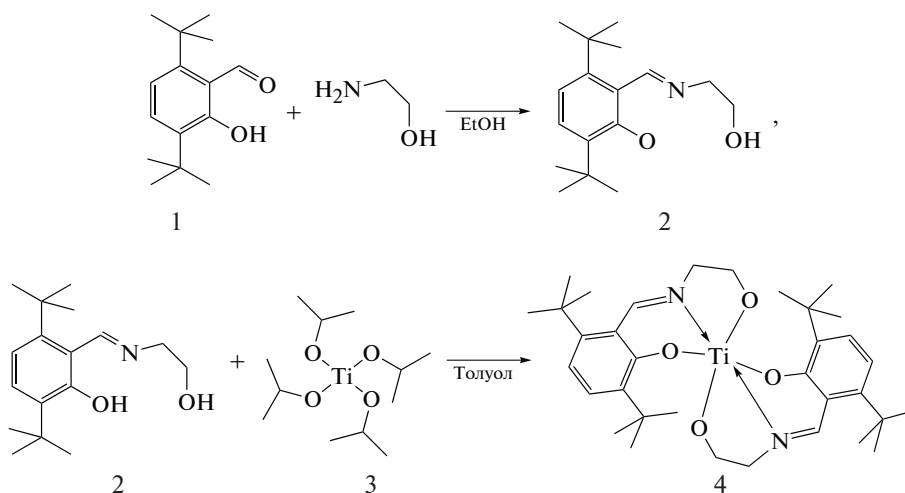


Рис. 1. Схема синтеза $\text{Ti}(\text{Tbse})_2$ из 3,5-ди-третбутилсалицилового альдегида: 1 — замещенный салициловый альдегид, 2 — основание Шиффа; 3 — изопропоксид титана, 4 — имино-феноксильный комплекс $\text{Ti}(\text{Tbse})_2$.

Температурную стабильность комплекса титана оценивали методом термогравиметрического анализа на приборе Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, USA) в динамическом режиме в диапазоне от 30 до 700 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин в токе азота частотой 99.999% (100 мл/мин). Использовали стандартный открытый платиновый тигель — держатель образцов. Точность определения температуры 0.1 °C. Точность весов — до 0.001 мг. Обработка экспериментальных данных проведена с помощью пакета прикладных программ термического анализа PyrisSoftwareThermalAnalysis версии 10.1.0.0412 компании Perkin-Elmer.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и характеристика $\text{Ti}(\text{Tbse})_2$

Синтетическая последовательность получения титанового комплекса представлена на рис. 1. В основе синтеза лежит описанный в работе [21] метод, который был модифицирован для увеличения выхода основания Шиффа и, как следствие, — целевого продукта.

Первая стадия. В трехгорлую колбу добавляли 3,5-ди-трет-бутилсалицилальдегид в количестве 25 ммоль и абсолютный этанол объемом 30 мл. После перемешивания в течение 1 ч по каплям добавляли 25 ммоль моноэтаноламина. Реакционную смесь кипятили при 80 °C с обратным холодильником в токе аргона (1.5 мл/мин) в течение 4 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. Спирт упаривали на роторном испарителе. Продукт желтого цвета (основание Шиффа) кристаллизовали при пониженной температуре и сушили в течение 24 ч при комнатной температуре и пониженном давлении (выход — 95%).

Вторая стадия. К раствору основания Шиффа в количестве 10 ммоль в толуоле объемом 15 мл добавляли 5 ммоль изопропоксида титана в токе аргона (1.5 мл/мин). Смесь перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Ярко-желтое твердое вещество получали после удаления толуола при пониженном давлении. Титановый комплекс выкристаллизовывали из раствора гексана (20 мл) при –30 °C (выход — 90%). Структуру полученного комплекса подтверждали методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Спектр ЯМР синтезированного титанового комплекса представлен на рис. 2.

На основании литературных данных о химических сдвигах и смещении электронной плотности [28] было доказано предполагаемое строение $\text{Ti}(\text{Tbse})_2$. Стоит отметить, что на спектре различимы сигналы в диапазоне 7.12–7.25 м.д., что говорит о наличии остатков толуола в синтезированном комплексе.

Инфракрасные спектры полученного основания Шиффа и металлического комплекса $\text{Ti}(\text{Tbse})_2$ представлены на рис. 3. Полосы при 1620 и 1280 см^{-1} были отнесены к иминному ($-\text{CH}=\text{N}-$) и валентному колебаниям фенольного гидроксила ($\text{Ar}-\text{O}$) соответственно. Отсутствие широкой полосы в диапазоне 3100–3500 см^{-1} подтверждает прямое взаимодействие атомов O с атомом Ti в титановом комплексе (1 на рис. 3), а вновь возникший пик при 550 см^{-1} свидетельствует об успешной координации между атомами N в основании Шиффа (2 на рис. 3) и атомом Ti в изопропоксиде титана.

Посредством элементного анализа было определено процентное содержание базовых элементов в исходном образце катализатора: C — 67.19%,

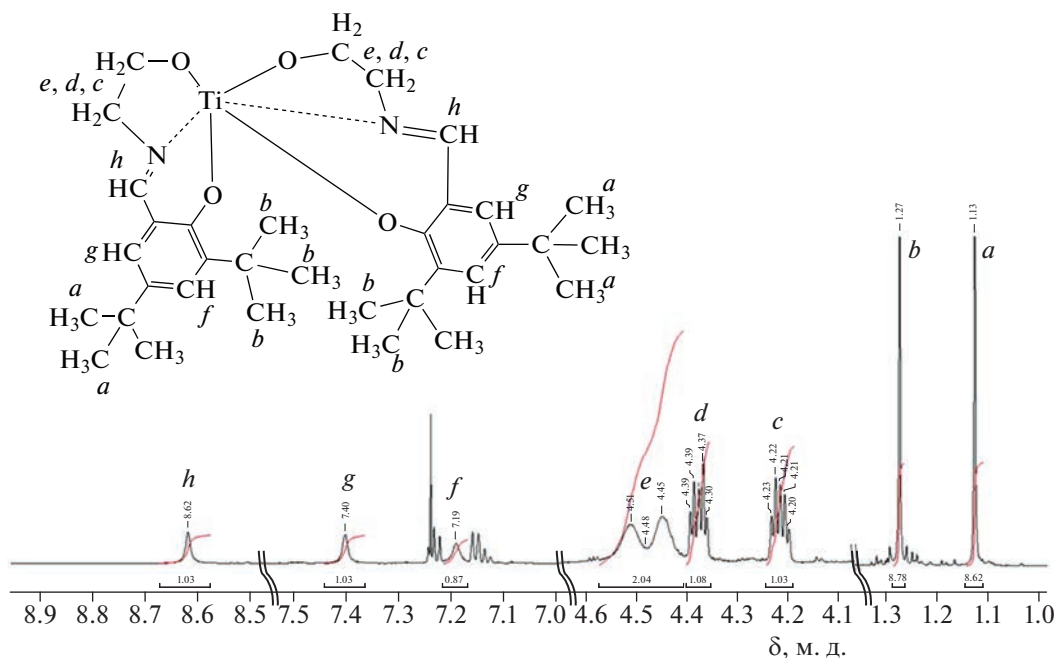


Рис. 2. Протонный ЯМР-спектр $\text{Ti}(\text{Tbse})_2$. Растворитель — CDCl_3 .

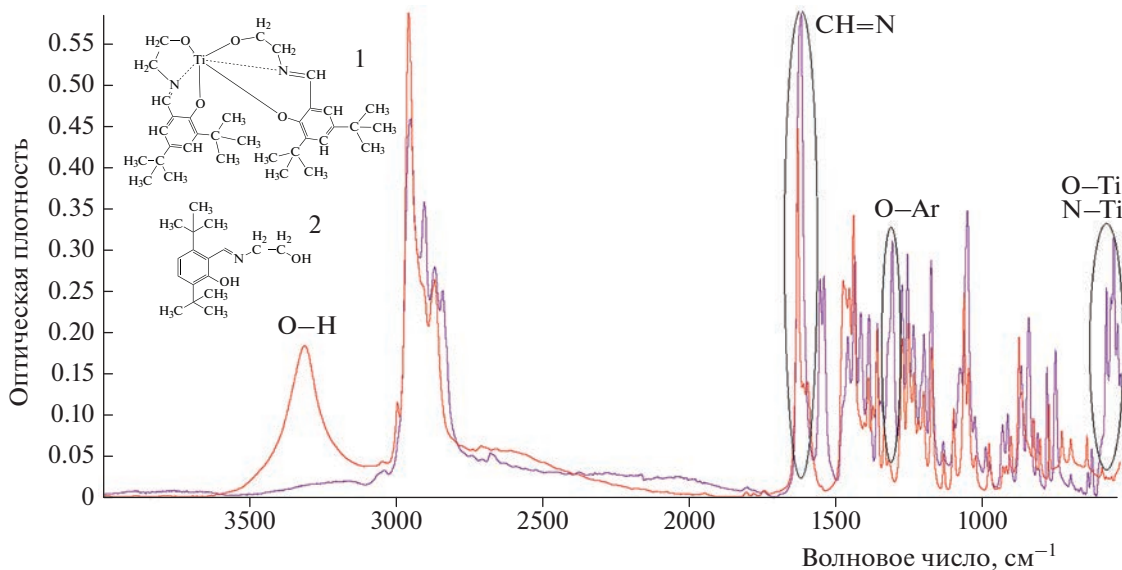


Рис. 3. ИК-спектры $\text{Ti}(\text{Tbse})_2$ (1) и основания Шиффа (2).

H — 8.32%, N — 4.69%. Расчетное процентное содержание при этом практически полностью совпадает с экспериментальным: C — 68.21%, H — 8.42%, N — 4.68%.

Термическую стабильность $\text{Ti}(\text{Tbse})_2$ оценивали методом термогравиметрического анализа (ТГА). На кривой ТГА видны две стадии деструкции. Первая стадия при 110–140°C соответствует

испарению толуола (0.5%), содержание которого в образце было подтверждено ЯМР-исследованиями. Вторая стадия при 225–350°C относится к разложению $\text{Ti}(\text{Tbse})_2$. Таким образом, было показано, что соединение стабильно до 225°C. Это позволяет использовать $\text{Ti}(\text{Tbse})_2$ в качестве катализатора для полимеризации лактида в расплаве в соответствующем диапазоне температур.

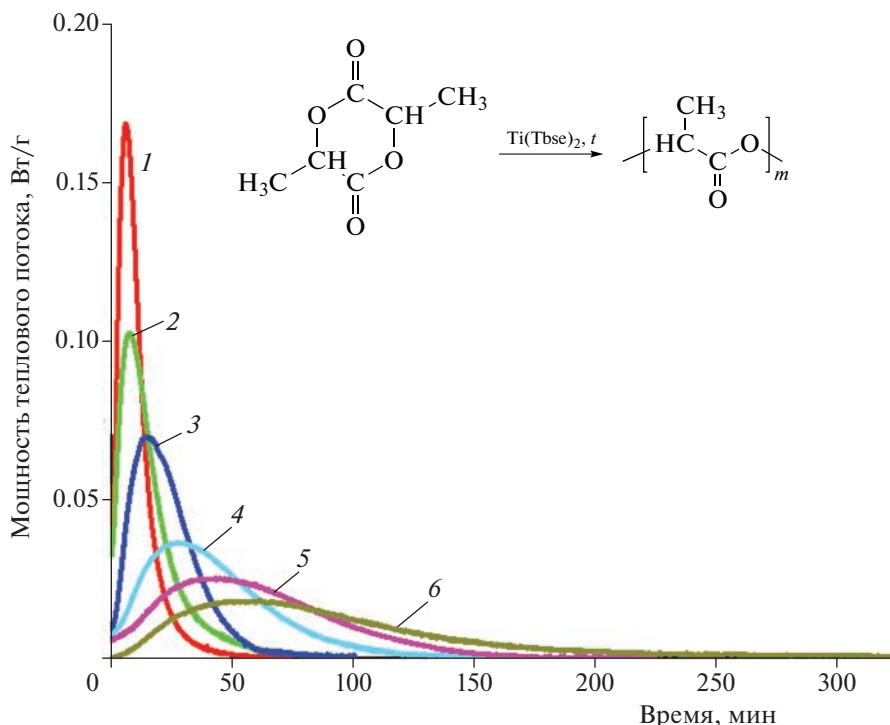


Рис. 4. Кривые ДСК полимеризации L-лактида в изотермическом режиме при разных температурах реакции, °C: 1 – 180, 2 – 170, 3 – 160, 4 – 155, 5 – 150, 6 – 145. Концентрация катализатора – 2 мольн. %.

Кривые ДСК для реакции полимеризации L-лактида

Полимеризация L-лактида с раскрытием цикла – экзотермическая реакция. Каждый акт раскрытия цикла мономера и присоединения к растущей цепи сопровождается выделением тепла, что позволяет исследовать реакцию в ячейке дифференциального сканирующего калориметра. Кривые ДСК (рис. 4) для реакции полимеризации L-лактида в присутствии титанового комплекса получали в изотермическом режиме в интервале температур 145–180 °C. Базовую линию проводили горизонтально, а ее уровень определяли по величине мощности теплового потока после окончания реакции. Площадь пика соответствует тепловому эффекту полимеризации при заданной степени конверсии. Поскольку образующийся в результате реакции поли(L-лактид) характеризуется температурой плавления 170–180 °C, то проведение эксперимента при температуре 145–150 °C может сопровождаться кристаллизацией продукта реакции с выделением тепла. В таком случае на ДСК-кривой будет наблюдаться суммарный тепловой эффект полимеризации и кристаллизации, что затруднит дальнейшую обработку кривых. С целью определения степени кристалличности в продукте реакции, полученном при 145 °C, непосредственно после окончания эксперимента (не охлаждая образец) проводили его анализ методом

ДСК в динамическом режиме (от 145 до 220 °C при скорости нагрева 10 °C/мин). Эндотермический эффект плавления обнаружен не был (рис. 5), что исключает возможности кристаллизации продукта в изотермическом процессе. Этот вывод также подтверждается близкими значениями теплового эффекта полимеризации, проведенной как при низких (145 °C), так и при высоких (220 °C) температурах. Таким образом, на ДСК-кривых наблюдается исключительно экзотермический эффект реакции.

Величину энтальпии полимеризации, $\Delta H_{\alpha=100\%}$, соответствующую степени конверсии $\alpha = 100\%$, рассчитывали из отношения теплового эффекта реакции к измеренной величине степени конверсии. Путем усреднения значений энтальпии всех экспериментов было получено значение, равное (-125.1 ± 1.5) Дж/г (табл. 1). В работе [26] экспериментально найденное значение энтальпии довольно близко и составляет (-131.9 ± 3.5) Дж/г. Конечные значения степени конверсии для всех образцов составляли примерно 96–98%.

Путем интегрирования кривых ДСК были получены кинетические кривые полимеризации при заданной температуре процесса (рис. 6a). Отсутствие резкого начала на кинетических кривых может быть связано со стерическими трудностями, вызванными объемными лигандами катализатора, замедляющими образование активных

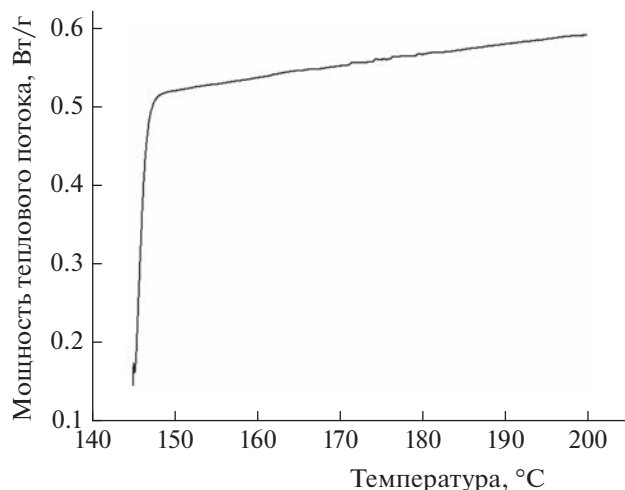


Рис. 5. Кривая ДСК образца поли(L-лактида), синтезированного при температуре 145°C. Нагрев инициировали непосредственно после окончания эксперимента по полимеризации, без охлаждения образца. Динамический режим, температурный диапазон – от 145 до 200°C, скорость нагрева – 10°C/мин.

центров реакции. Из рис. 6а видно, что с увеличением температуры реакция ускоряется. Например, при 145°C предельная конверсия достигается через 300 мин, а при 180°C – уже через 75 мин.

Кинетические параметры полимеризации L-лактида

Существующие модели химических реакций могут быть сведены к трем основным типам: ускоряющимся, замедляющимся и сигмоидальным (иногда также называемым автокаталитическими) [29]. Выбор кинетической модели реакции полимеризации предполагает изучение характера зависимости степени конверсии от времени и скорости реакции ($d\alpha/dt$) от степени конверсии. В случае полимеризации L-лактида под действием $Ti(Tbse)_2$ все интегральные кинетические кривые имеют S-образный характер (рис. 6а), а зависимости $d\alpha/dt$ от степени конверсии проходят через максимум (рис. 6б). Поэтому кинетическое уравнение для скорости полимери-

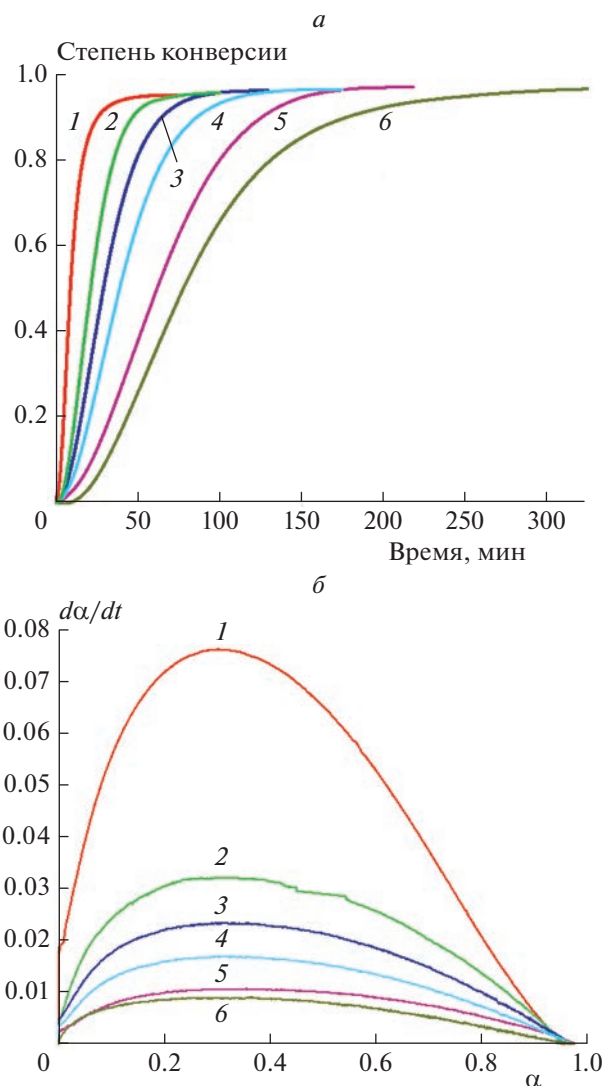


Рис. 6. Кинетические кривые (а) и графики зависимости $d\alpha/dt$ от степени конверсии (б) для полимеризации L-лактида при температурах от 145 до 180°C: 1 – 180, 2 – 170, 3 – 160, 4 – 155, 5 – 150, 6 – 145.

зации L-лактида сводится к сигмоидальной модели. Начальная и конечная стадии процесса демонстрируют ускоряющееся и замедляющееся поведение соответственно.

Таблица 1. Термодинамические и кинетические параметры полимеризации L-лактида под действием $Ti(Tbse)_2$

$T, ^\circ\text{C}$	Степень конверсии, %	$\Delta H_{\alpha=100\%}, \text{Дж/г}$	n	m	$n + m$	$\ln k_{ef}$
145	97.5	–123.0	1.11	0.58	1.69	–3.70
150	97.2	–124.2	1.05	0.56	1.61	–3.48
155	96.9	–124.9	1.06	0.53	1.59	–3.05
160	96.6	–125.0	1.09	0.55	1.64	–2.68
170	96.4	–126.5	1.15	0.53	1.68	–2.40
180	95.9	–127.1	1.12	0.56	1.68	–1.50

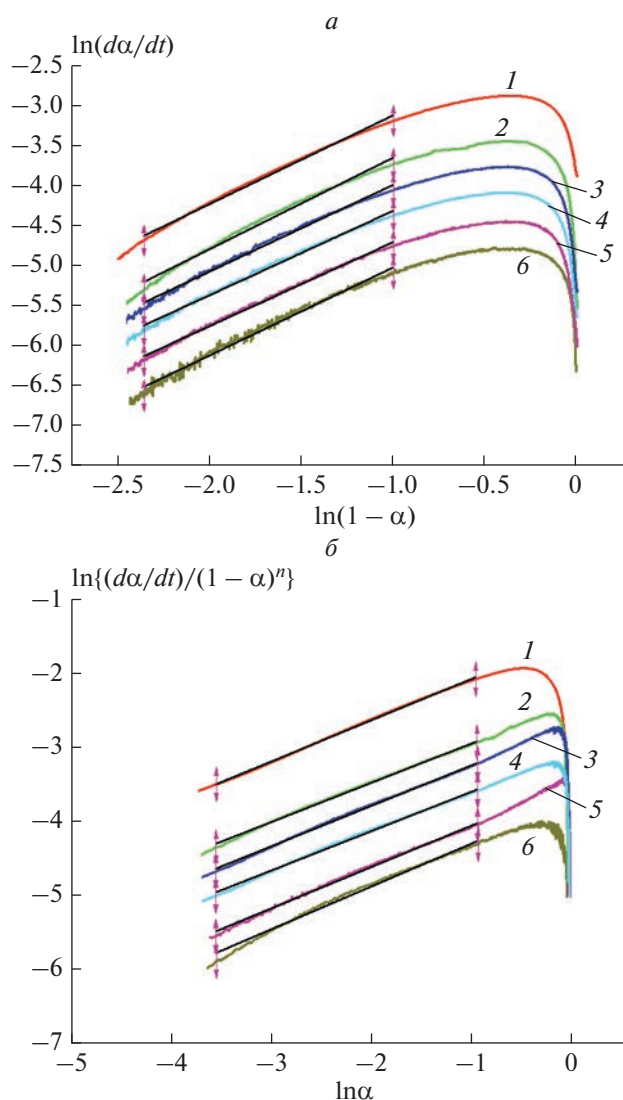


Рис. 7. Графики зависимости $\ln(d\alpha/dt)$ от $\ln(1-\alpha)$ – а и $\ln\{(d\alpha/dt)/(1-\alpha)^n\}$ от $\ln\alpha$ – б для полимеризации L-лактида при температурах от 145 до 180 °С. Обозначения те же, что и на рис. 5.

Наиболее общей и универсальной сигмоидальной моделью в полимерной химии [30] является кинетическая модель Сестака и Берггрена [31]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) = k\alpha^m (1-\alpha)^n,$$

где n и m – кинетические показатели реакции, а $n + m$ – общий порядок реакции. В случае реакции полимеризации L-лактида под действием $\text{Ti}(\text{Tbse})_2$ в выражение для скорости реакции следует добавить концентрацию катализатора $[\text{I}]$, тогда сумма $n + m$ будет характеризовать частный порядок по мономеру. Для упрощения уравнения значения k и $[\text{I}]^x$ объединяются в эффективную константу скорости полимеризации (k_{ef}):

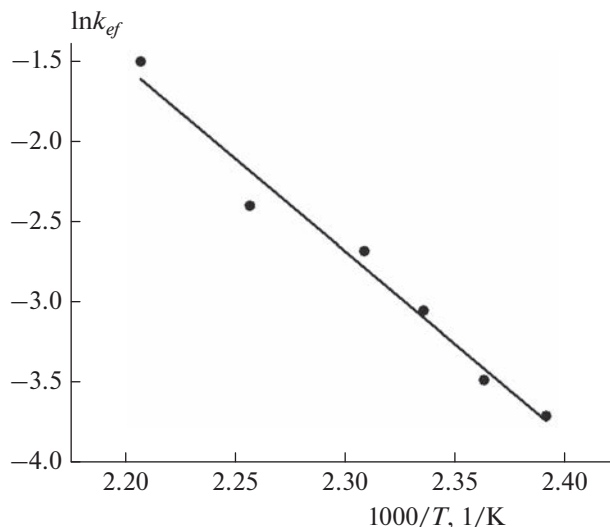


Рис. 8. Зависимость Аррениуса для полимеризации L-лактида при температурах от 145 до 180 °С.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m (1-\alpha)^n [\text{I}]^x = k_{ef}\alpha^m (1-\alpha)^n.$$

Значение n может быть определено из тангенса угла наклона зависимости (рис. 7а):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(k_{ef}\alpha^m) + n \ln(1-\alpha).$$

Значения n при всех исследуемых температурах полимеризации примерно равны 1.09 (табл. 1).

Для определения m и k_{ef} выражение $\ln(d\alpha/dt)$ перестраивают в следующее (рис. 7б):

$$\ln\left\{\frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^n}\right\} = \ln(k_{ef}) + m \ln\alpha.$$

Значения m при всех исследуемых температурах полимеризации примерно равны 0.55 (табл. 1).

Таким образом, частный порядок реакции по мономеру ($n + m$) равен 1.62, а уравнение для скорости реакции полимеризации L-лактида под действием $\text{Ti}(\text{Tbse})_2$ согласно сигмоидальной модели приобретает вид

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{ef}\alpha^{0.55} (1-\alpha)^{1.09}.$$

На основании полученных констант скорости (табл. 1) была построена зависимость Аррениуса (рис. 8), по тангенсу угла наклона прямой определена энергия активации E_a , а по ее пересечению с осью ординат – натуральный логарифм эффективного предэкспоненциального множителя, $\ln A_{ef}$:

$$E_a = (95.7 \pm 7.5) \text{ кДж/моль},$$

$$\ln A_{ef} = 22.7 \pm 1.9.$$

Величина энергии активации при проведении полимеризации в присутствии наиболее распространенного катализатора 2-этилгексаноата олова заметно ниже: (50 ± 5) кДж/моль [26], (45 ± 5) кДж/моль [27]. Тем не менее можно обеспечить достаточно короткое время реакции и компенсировать недостаток каталитической активности предложенного катализатора путем использования его высокой концентрации, что невозможно в случае оловосодержащих катализаторов из-за их токсичности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модифицированным методом синтеза получены каталитический комплекс $\text{Ti}(\text{Tbse})_2$, структура которого подтверждена методами ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Показана эффективность использования метода ДСК для исследования кинетики полимеризации L-лактида в присутствии $\text{Ti}(\text{Tbse})_2$, позволившего непосредственно из эксперимента получить кинетические кривые и значение энтальпии реакции. Определен тепловой эффект полимеризации L-лактида, который составил (-125.1 ± 1.5) Дж/г. Рассчитаны следующие кинетические параметры уравнения Аррениуса: $E_a = (95.7 \pm 7.5)$ кДж/моль, $\ln A_{ef} = 22.7 \pm 1.9$.

Исследования методами ГПХ, ИК-спектроскопии, ЯМР, ТГА и ДСК проведены в Ресурсных центрах НИЦ “Курчатовский институт”.

Работа выполнена при поддержке внутреннего гранта НИЦ “Курчатовский институт” (приказ № 2755 от 28.10.2021 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гомзяк В.И., Седуш Н.Г., Пучков А.А., Поляков Д.К., Чвалун С.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 2021. Т. 63. № 3. С. 190.
2. Седуш Н.Г., Кадина Ю.А., Разуваева Е.В. и др. // Росс. нанотехнологии. 2021. Т. 16. № 4. С. 462.
3. Трофимчук Е.С., Поцелеев В.В., Хавпачев М.А., Москвина М.А., Никонорова Н.И. // Высокомолекуляр. соединения. С. 2021. Т. 63. № 2. С. 190.
4. Иванова Т.А., Голубева Е.Н. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 35.
5. Попов А.А., Зыков А.К., Масталыгина Е.Е. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 71.
6. Роговина С.З., Алексанян К.В., Владимиров Л.В., Берлин А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 39.
7. Weidner S. M., Kricheldorf H.R. // J. Polym. Sci. Pol. Chem. 2018. V. 56. № 24. P. 2730.
8. Stanford M.J., Dove A.P. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 486.
9. Chamberlain B.M., Cheng M., Moore D.R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 3229.
10. Kasperczyk J.E. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 3937.
11. Wheaton C.A., Hayes P.G., Ireland B.J. // Dalton Trans. 2009. № 25. P. 4817.
12. Myers D., White A.J.P., Forsyth C.M. et al. // Angewandte Chemie. 2017. V. 129. № 19. P. 5361.
13. Fuchs M., Schmitz S., Schafer P.M. et al. // Eur. Polym. J. 2020. V. 122. P. 109302.
14. Dobrzynski P. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2004. V. 42. P. 1886.
15. Xu T.T.-Q., Yang G.-W., Liu C. et al. // Macromolecules. 2017. V. 50. № 2. P. 515.
16. Biernesser A.B., Bo Li, Byers J.A. // J. Amer. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 44. P. 16553.
17. Kricheldorf H., Kreiser-Saunders I., Stricker A. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 3. P. 702.
18. Sedush N.G., Izraylit V.V., Mailyan A.K. et al. // Mendeleev Communications. 2017. V. 27. № 3. P. 281.
19. Hornmairun P., Marshall E.L., Gibson V.C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 2688.
20. Thomas C.M. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 165.
21. Xu T.-Q., Gao W., Mu Y. et al. // Polyhedron. 2007. V. 26. P. 3357.
22. Press K., Cohen A., Goldberg I. et al. // Angew. Chem. 2011. V. 123. P. 3591.
23. Hu C., Wang Y., Xiang H. et al. // Polym. Intern. 2012. V. 61. № 10. P. 1564.
24. Durr C.B., Williams C.K. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 22. P. 14240.
25. Li X., Yang B., Zheng H. et al. // PLoS One. 2018. V. 13. № 8.
26. Sedush N.G., Chvalun S.N. // Europ. Polym. J. 2015. V. 62. P. 198.
27. Kalinin K.T., Sedush N.G., Dmitryakov P.V. et al. // ChemistryOpen. 2021. V. 9. № 10. P. 1027.
28. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.
29. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M. et al. // Thermochim. Acta. 2011. V. 520. P. 1.
30. Limwanich W., Punyodom W., Kungwan N., Meepowpan P. // Intern. J. Chem. Kinet. 2015. V. 47. № 11. P. 734.
31. Sestak J., Berggren G. // Thermochim. Acta. 1971. V. 3. P. 1.

КОМПОЗИТНЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА, ДЕКОРИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Е. А. Нескоромная¹, А. В. Бабкин^{2*}, Е. А. Захарченко¹, Ю. Г. Морозов³,
Е. Н. Кабачков⁴, Ю. М. Шульга⁴

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

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

³Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

⁴Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук,
Черноголовка, Россия

*E-mail: A.V.Babkin93@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.12.2022;

после доработки 26.12.2022;

принята в печать 20.01.2023

В настоящей работе методом сушки в сверхкритическом изопропанолe получены аэрогели на основе оксида графена, декорированного наночастицами оксидов железа. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии изучены морфология и структура графеновой матрицы и железосодержащих наночастиц синтезированных образцов с расчетными исходными содержаниями железа 9, 18 и 36 мас.%. Проведены сравнительные исследования содержания углерода и водорода в структуре синтезированных аэрогелей, оценены их магнитные характеристики при комнатной температуре. Проведены сорбционные эксперименты при извлечении тяжелых и редкоземельных элементов из многокомпонентных водных растворов сложного состава.

Ключевые слова: оксид графена, наночастицы оксидов железа, сверхкритическая сушка, аэрогель, намагниченность, сорбционные свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X23070130, **EDN:** YFHLEQ

1. ВВЕДЕНИЕ

Современные экологические вызовы становятся ключевым фактором, определяющим эффективность развития практически всех отраслей промышленного производства [1]. Одной из основных проблем в области рационального природопользования является значительное загрязнение водных сред, вызванное, в первую очередь, бесконтрольным сливом образующихся отходов различных производств и нерациональным природопользованием [2]. Именно поэтому вопросы комплексной водоочистки от примесей различной природы являются основополагающими, а их актуальность в следующие десятилетия будет значительно возрастать [3].

В последние годы в вопросах сорбционной очистки значительное развитие получила область синтеза высокопористых композиционных аэрогелей методами сверхкритической или лиофильной

сушки [4–7]. Сочетание развитой удельной поверхности и пористости, высоких прочностных характеристик и термостабильности делают такие материалы потенциально интересными для применения в очистке водных сред [8].

Ранее в работе [9] нами сообщалось о возможности получения композитных аэрогелей на основе оксида графена (ОГ), декорированного наночастицами оксидов железа. Максимальной сорбционной емкостью по метиленовому синему (~1400 мг/г) обладал образец с содержанием оксида железа ~22 мас.%. Важно отметить, что полученное значение адсорбционной емкости значительно превосходит аналогичный параметр для многих типов композиционных материалов на основе ОГ и наночастиц железа, полученных в работах [10–13]. При анализе механизма адсорбционного взаимодействия мы предположили, что высокая поглотительная способность синтезированных аэрогелей может быть связана с размером

агрегатных комплексов оксидов железа, осажденных на поверхности графена. Большее массовое содержание оксида железа в аэрогеле позволяет также предполагать, что отработанный композиционный сорбент можно извлекать из воды с помощью постоянного магнитного поля. При этом магнитные свойства полученных адсорбентов до сих пор не были комплексно изучены.

Таким образом, необходимо установить, какое количество наночастиц оксидов железа в структуре аэрогеля является оптимальным не только с точки зрения сорбционных свойств получаемых материалов, но и с точки зрения значения намагниченности насыщения в приложенном магнитном поле. Именно поэтому цель настоящей работы — исследование влияния состава синтезированных композиционных аэрогелей на основе ОГ, декорированного наночастицами оксидов железа, на их сорбционные и магнитные характеристики. Полученные данные позволят сформировать обоснованную методику получения высокоэффективных магнитоактивных аэрогелей для комплексной очистки загрязненных водных сред от примесей различного происхождения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для синтеза аэрогелей использовали: оксид графена в виде водной дисперсии с содержанием сухого вещества 1 мас.% (“НаноТехЦентр”, Тамбов, Россия), хлорид железа (III) 6-водный ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ацетат натрия 3-водный ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), аскорбиновую кислоту (АК) пищевую ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), гидроксид натрия (NaOH), калий углекислый (карбонат калия, поташ) (K_2CO_3), изопропиловый спирт (изопропанол, пропанол-2) ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$).

Получение аэрогелей

Синтез графенового гидрогеля, декорированного наночастицами гидроксидов железа. Исходную водную дисперсию ОГ (500 г) обрабатывали ультразвуком в течение 60 мин для лучшего диспергирования, после чего в нее вносили предварительно подготовленный водный раствор ацетата железа, полученный смешением водных растворов — 0.0245 моль $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.0735 моль NaOOCCH_3 . При смешении наблюдалось быстрое повышение вязкости смеси с последующим гелеобразованием. Полученная смесь при постоянном перемешивании (150 об/мин) нагревалась до температуры кипения и выдерживалась в течение 10 мин. Далее реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, затем для нейтрализации уксусной кислоты, образующейся в результате

реакции гидролиза ацетата железа, вносили 15 мл водного раствора NaOH (0.0735 моль). Для восстановления ОГ использовали аскорбиновую кислоту (0.1812 моль), которую предварительно растворяли в 100 мл деионизированной воды и смешивали с 50 мл водного раствора NaOH (0.1812 моль) для получения натриевой соли аскорбиновой кислоты. Полученный раствор по каплям вносили в структуру сформированного гидрогеля. Смесь выдерживали при температуре кипения воды в течение 2 ч в инертной среде и после охлаждения продукт промывали деионизированной водой до нейтрального pH фильтрата на воронке Бюхнера. С помощью вакуумного насоса через колбу Бунзена удаляли поверхностную воду из полученного на фильтре гидрогеля.

Для определения массового содержания железа в структуре гидрогеля синтезированные образцы высушивали до неизменной массы при температуре 80 °С, после чего отжигали в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 2 ч.

Получение ферромагнитного графенового аэрогеля. Известно, что сверхкритические спирты обладают восстанавливающими свойствами [14], поэтому в качестве флюида использовали изопропиловый спирт, который в сверхкритических условиях позволяет восстановить гидроксиды железа до оксидов в виде ферромагнитных частиц (в частности, Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Полученный на предыдущем этапе гидрогель помещали в нетканый полипропиленовый материал и выдерживали в изопропиловом спирте, в который дополнительно был внесен карбонат калия в качестве осушителя, инициирующего вытеснение воды из пористой структуры гидрогеля. Процесс замещения воды в гидрогеле на спирт занимал 3–5 сут. Далее полученный алкоголь загружали в автоклав высокого давления, добавляли необходимое количество изопропилового спирта (исходя из объема реакционного пространства и плотности сверхкритического изопропанола), герметично закрывали, продували аргоном, нагревали и выдерживали в течение 6 ч. Для проведения процесса сушки в среде сверхкритического изопропилового спирта необходимо, чтобы температура в реакционном пространстве была не ниже 245–250 °С, при этом давление составляло 5–7 МПа. По истечении указанного времени давление постепенно снижали, при этом поддерживая температуру среды не ниже 240 °С. Отходящие пары сверхкритического изопропилового спирта конденсировали в теплообменном аппарате. Далее автоклав охлаждали и выгружали полученный аэрогель.

Получение образцов аэрогелей с различным содержанием оксидов железа. Синтез образцов аэрогелей с различным содержанием оксидов железа

проводили по методике, описанной выше, но пропорционально изменяли массовое соотношение хлорида железа и ацетата натрия, а также гидроксида натрия, необходимого для нейтрализации образующейся уксусной кислоты. Таким образом были получены образцы аэрогелей на основе ОГ с содержанием железа 9, 18, и 36 мас.%, которые далее будут обозначены как GO/FeNp-9, GO/FeNp-18 и GO/FeNp-36 соответственно.

Сорбционные исследования проводили с использованием следующих растворов. Многокомпонентный стандартный раствор ($pH = 3$), содержащий: Al, Ba, Be, Cd, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, La, Mn, Nb, Sm, Sr, Th, V, Zr, Ca, K, Mg, Na, Cu, Ni, Co, U с концентрацией 0.1 мг/л каждого элемента. Для создания необходимой величины pH использовали раствор трис(гидроксиметил)аминометана (трис-буфер). Навеску сорбента 20 мг контактировали с 15 мл раствора при постоянном перемешивании в течение 60 мин. После сорбции для отделения жидкой фазы от сорбента растворы центрифугировали в течение 20 минут при скорости 8000 об/мин. Степень извлечения компонентов из растворов рассчитывали по формуле

$$R = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100\%,$$

где $C_{\text{нач}}$ — начальная концентрация определяемого элемента в растворе, мг/л; $C_{\text{кон}}$ — концентрация элемента в растворе после сорбции, мг/л; R — степень извлечения, %.

Анализ синтезированных образцов

Элементный анализ был проведен на CHNS анализаторе “Vario Micro cube” (Elementar, Germany). ИК-спектры получены при комнатной температуре в диапазоне частот 400–4000 см^{-1} на ИК-фурье-спектрометре “Spectrum Two” (Perkin-Elmer, USA) с датчиком нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Примерно 15–20 мг каждого из образцов помещали в нейлоновый держатель и исследовали с помощью вибрационного магнетометра компании EG&G Princeton Applied Research (USA) “M4500” при температуре 300 К. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) получены с использованием фотоэлектронного спектрометра “PHOIBOS 150 MCD” (SPECS, Germany) и рентгеновской трубки с магнито-вым катодом ($h\nu = 1253.6$ эВ). Абсолютное давление в камере спектрометра не превышало $4 \cdot 10^{-8}$ Па. Спектры регистрировали в режиме постоянной энергии пропускания. Обработка данных проводилась с использованием программы “CasaXPS” версии 2.3.23.

Структуру и морфологию синтезированных материалов оценивали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе “Mira3 LMH” (TESCAN, Czech Republic). Для идентификации наночастиц оксидов железа применяли метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), с использованием микроскопа “JEM 2010” (JEOL, Japan). Содержание элементов в растворе до и после сорбции определяли с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) на атомно-эмиссионном спектрометре “iCAP 6500 Duo” (Thermo Fisher Scientific, USA).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии синтезированных образцов аэрогелей с различным содержанием железа представлены на рис. 1. Анализ микрофотографий позволяет сделать несколько выводов. Во-первых, в процессах сверхкритической сушки в образцах удается сформировать развитую углеродную структуру с большим количеством пор и транспортных каналов различного размера. Это потенциально будет способствовать вовлечению большей доли материала в процессы адсорбционного взаимодействия и, как следствие, росту сорбционных характеристик. Важно также отметить, что структуры поверхности образцов GO/FeNp-9 и GO/FeNp-18 более пористые, чем у образца GO/FeNp-36. Возможно, это связано с большим содержанием железа в структуре материала. При этом очевидно, что в образцах GO/FeNp-9 и GO/FeNp-18 достаточно сложно идентифицировать наночастицы железа (особенно при указанном увеличении). Однако в образце GO/FeNp-36 на углеродной поверхности расположено достаточно большое количество светлых сферических агломератов, возможно являющихся наночастицами железа. В образцах GO/FeNp-9 и GO/FeNp-18, предположительно, наночастицы железа инкапсулированы в структуре восстановленного ОГ, сформировавшего в процессе сверхкритической сушки высокопористый устойчивый каркас.

Для идентификации наночастиц железа в синтезированных образцах аэрогелей был проведен анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2). В структуре исследуемых образцов удалось идентифицировать наночастицы железа в форме $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Очевидно, что размер идентифицированных наночастиц в данном случае лежит в диапазоне до 15–20 нм. При этом они достаточно хорошо распределены в углеродной матрице. Ранее авторами было показано, что в процессах сверхкритического восстановления гидроксидов железа до их оксидов в присутствии ОГ

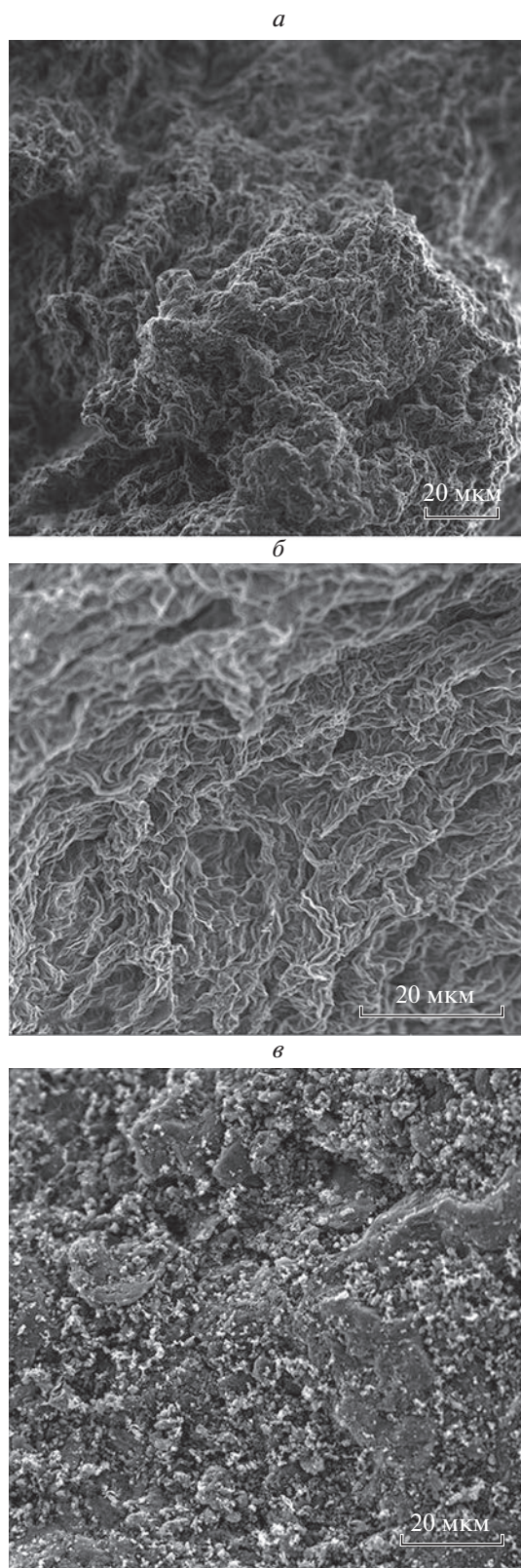


Рис. 1. Полученные методом СЭМ микрофотографии поверхности синтезированных образцов аэрогелей с различным содержанием железа: *а* – GO/FeNp-9 (9 мас.%), *б* – GO/FeNp-18 (18 мас.%), *в* – GO/FeNp-36 (36 мас.%).

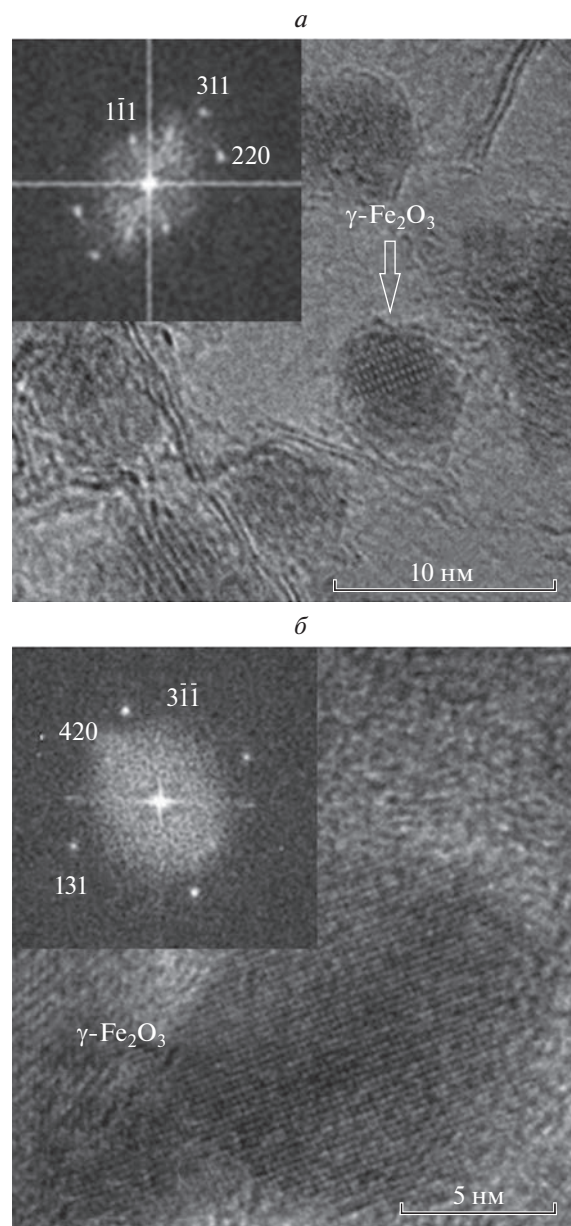


Рис. 2. Полученные методом ПЭМ микрофотографии синтезированных образцов GO/FeNp.

могут образовываться также частицы в форме Fe_3O_4 [15]. Известно, что представленные формы оксидов железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4) являются магнетиками, что может позволить использовать постоянный магнит для извлечения отработанного сорбента из водной среды. Следует также отметить, что наночастицы железа были идентифицированы во всех синтезированных образцах. Однако в образцах GO/FeNp-9 и GO/FeNp-18 они распределены более равномерно, и практически не образуют крупных агломератов (рис. 1), при том что в образце GO/FeNp-36 присутствуют частицы

большого размера, и также возможно идентифицировать микрометровые агломераты, что потенциально связано с высоким содержанием железа (36 мас.%).

Для анализа содержания кислорода и углерода синтезированные образцы композиционных аэрогелей были исследованы также методом элементного анализа CHNS. Результаты представлены в табл. 1. Как и следовало ожидать, в образцах присутствуют все элементы, характерные для ОГ. Содержание кислорода антибатно по отношению к содержанию железа, которое использовали при синтезе аэрогелей (первая колонка в табл. 1). Соотношение кислорода и углерода O/C в образце GO/FeNp-36, в котором максимальное содержание оксида железа (и, следовательно, потенциально больше кислорода), соответствует восстановленному оксиду графена. Это говорит о высокой степени восстановления ОГ аскорбиновой кислотой, а также частично в процессах сверхкритической сушки. При этом количество углерода закономерно уменьшается с ростом доли железа в структуре материала. Следует также отметить, что азот в небольших концентрациях может появляться в ОГ в ходе восстановления на воздухе [16].

Синтезированные образцы композиционных аэрогелей GO/FeNp были проанализированы методом ИК-фурье-спектроскопии. Результаты представлены на рис. 3.

Все спектры соответствуют хорошо восстановленному ОГ [17–19]. На спектрах отсутствуют острые пики, соответствующие кислородсодержащим функциональным группам, что подтверждает эффективное восстановление ОГ при синтезе аэрогелей. Полоса поглощения при $\approx 1580\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ обусловлена графеновыми доменами, что подтверждает преобладание C=C связей и формирование sp^2 -структуры частично восстановленного оксида графена [20]. Пик в области 1160 см^{-1} характерен для колебаний C–H связей в структуре графена [21]. На спектре образца GO/FeNP-36 в области $570\text{--}530\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, красная кривая) идентифицируется пик, обусловленный валентными колебаниями связей Fe–O [22]. Следует отметить, что в образцах с меньшим содержанием железа его не удалось идентифицировать, что также подтверждает факт увеличения содержания железа в структуре материала.

Наклонный фон спектров возможно связан с высокой электронной проводимостью изучаемых образцов. Наклонный фон возникает при восстановлении ОГ или при формировании композита ОГ с высокопроводящими частицами многослойного графена [23].

Таблица 1. Результаты элементного анализа полученных образцов аэрогелей (мас.%)

Образец (Fe)	C	H	N	S	O
GO/FeNp-9	76.49	1.091	0.17	0	—
GO/FeNp-18	62.77	1.008	0.30	0	—
GO/FeNp-36	46.42	1.013	0.26	0.249	19.023

Магнитные измерения

Результаты измерения зависимости намагниченности σ исследуемых образцов от напряженности магнитного поля H представлены на рис. 4

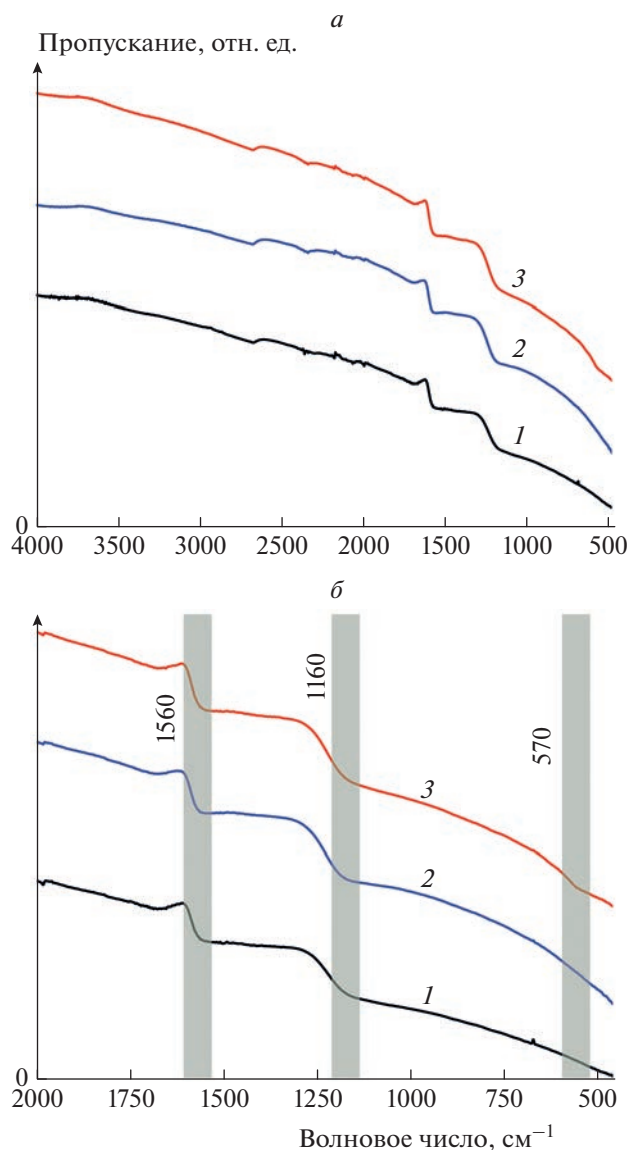


Рис. 3. Инфракрасные спектры синтезированных образцов GO/FeNp с различным содержанием железа (а): 1 – GO/FeNp-9, 2 – GO/FeNp-18, 3 – GO/FeNp-36; выделение области спектра (б).

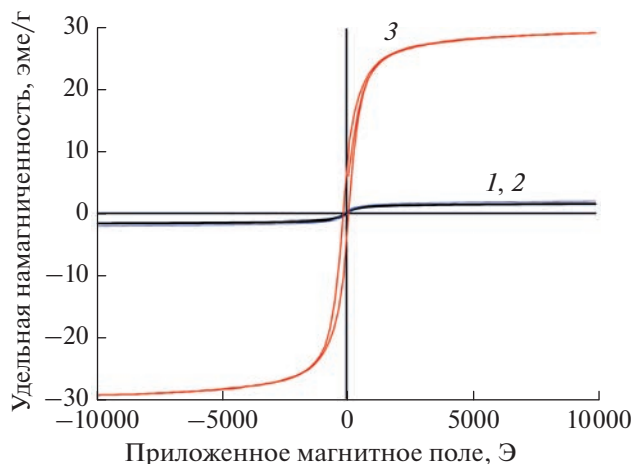


Рис. 4. Зависимость удельной намагниченности σ исследуемых образцов с различным содержанием Fe от напряженности магнитного поля H : 1 – GO/FeNp-9, 2 – GO/FeNp-18, 3 – GO/FeNp-36.

и в табл. 2. Все исследованные образцы показали характерную зависимость $\sigma(H)$ с хорошо разрешенной петлей гистерезиса. Очевидно, что такие параметры, как удельная намагниченность и коэрцитивная сила, растут с увеличением содержания железа в образце, C_{Fe} . Однако зависимости $\sigma_s(C_{Fe})$ и $H_c(C_{Fe})$ не являются линейными. Возможно, это связано с тем, что не все железо в структуре синтезированных аэрогелей присутствует в магнитоактивных формах, что было ранее показано в работе [5]. Тем не менее полученные данные указывают на то, что извлечение сорбента из воды с использованием постоянного магнитного поля наиболее эффективно будет проходить именно в случае образца с максимальным содержанием железа. При этом полученные значения удельной намагниченности для образца GO/FeNp-36 значительно выше, чем приведенные в работе [24], и они сопоставимы с данными, полученными в работе [25] для схожих по составу материалов. Значения удельной намагниченности, полученные для GO/FeNp-9 и GO/FeNp-18, говорят об их суперпарамагнитной природе. Возможно, это связано с наноразмерным состоянием

частиц оксидов железа, что подтверждают микрофотографии, полученные методом ПЭМ (рис. 2).

Аналогичные данные были получены в работе [26], где наноразмерные частицы железа характеризуются суперпарамагнитными свойствами, в то время как более крупные агломераты того же состава проявляют истинный ферромагнетизм. Полученные данные позволяют сделать вывод, что синтезированный тип магнитного аэрогеля может быть эффективно использован в процессах очистки водных сред из открытых водоемов с последующим его извлечением с помощью постоянного магнита.

Интересные данные получены с использованием РФЭС-анализа (рис. 5). Анализ формы спектра $Fe2p$ (рис. 5б) показал, что железо в структуре синтезированного аэрогеля присутствует в двух степенях окисления (Fe^{2+} и Fe^{3+}).

С учетом этих результатов можно предположить, что состав частиц оксида железа в исследуемом образце, помимо идентифицированной методом ПЭМ формы $\gamma-Fe_2O_3$, может также соответствовать двойному оксиду железа Fe_3O_4 . Анализ формы пика $C1s$ (рис. 5в) указывает на то, что число атомов углерода, имеющих связь с атомами кислорода, не превышает 15% (суммарная интенсивность пиков, характерных для различных форм соединений углерод–кислород значительно ниже, чем интенсивность пика $C-C/C=C$). Видно, что оценка на основе анализа формы линии превышает таковую, сделанную на основе измерения интегральных интенсивностей линий $O1s$ и $C1s$. Это связано с тем, что форму линии $C1s$ со стороны более высоких энергий связи, помимо атомов углерода, связанных с кислородом, определяют также потери, обусловленные возбуждением плазмонов и межзонными переходами.

Таким образом, наличие наночастиц оксидов железа в структуре материала подтверждается всеми используемыми экспериментальными методами. А удельная намагниченность нелинейно зависит от концентрации железа в структуре синтезированных аэрогелей.

Анализ сорбционных свойств

Синтезированные партии аэрогелей были исследованы на адсорбционную способность при извлечении тяжелых и редкоземельных элементов из раствора сложного состава. Результаты представлены на рис. 6.

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать несколько выводов. Во-первых, все типы синтезированных композиционных аэрогелей могут быть успешно использованы для селективной адсорбции редкоземельных элементов из

Таблица 2. Магнитные свойства исследованных образцов

Образец	σ_s , эме/г	σ_r , эме/г	H_c , Э
GO/FeNp-9	1.51	0.16	25.6
GO/FeNp-18	1.93	0.26	54.3
GO/FeNp-36	29.3	6.5	135

Примечание: σ_s — удельная намагниченность насыщения, σ_r — остаточная намагниченность насыщения, H_c — коэрцитивная напряженность намагниченного поля.

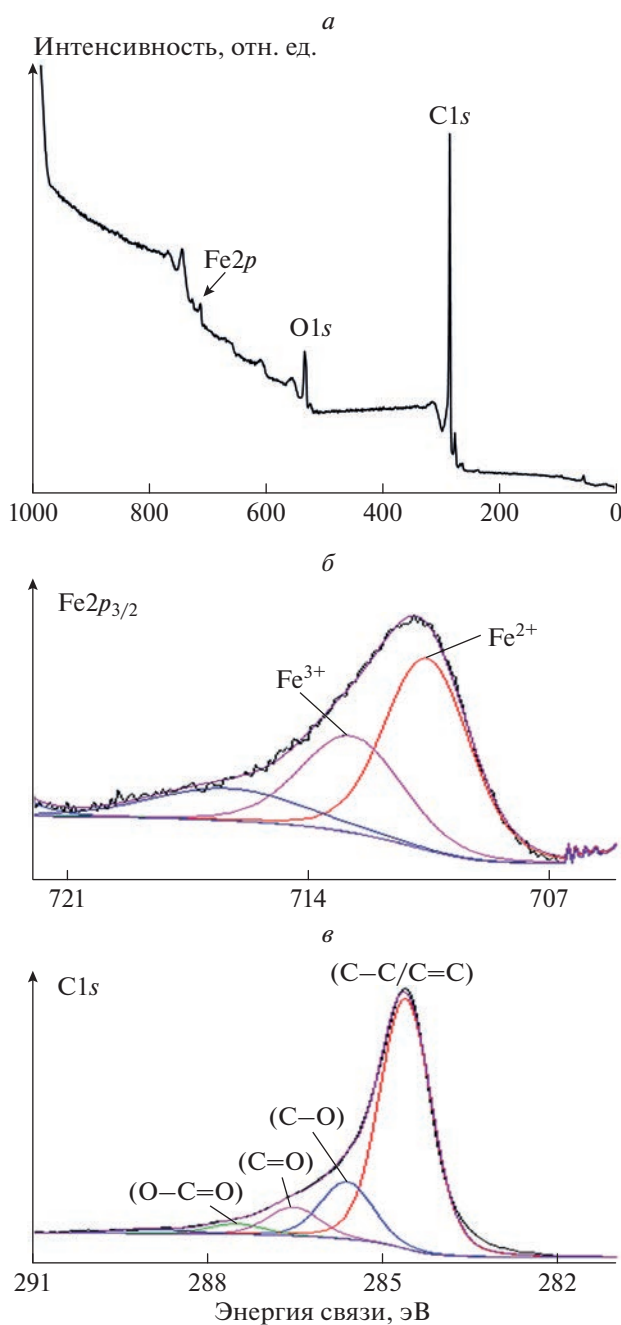


Рис. 5. Обзорный РФЭС-спектр (а) и спектры Fe2p_{3/2} (б) и C1s (в) образца GO/FeNp-36.

растворов сложного состава. При этом очевидно, что образец GO/FeNp-18 показывает наилучшие сорбционные свойства практически для всех извлекаемых компонентов. Увеличение содержания железа в структуре материала с 9 до 18 мас.% приводит к росту сорбционных характеристик. Предположительно, наночастицы железа могут препятствовать агрегации графеновых слоев, способствуя образованию дополнительной сво-

бодной поверхности и, как следствие, увеличивая степень извлечения целевых компонентов из водных растворов. Однако дальнейшее увеличение концентрации железа (GO/FeNp-36) негативно влияет на его сорбционные свойства, которые значительно (в среднем на 10–20%) снижаются по сравнению с GO/FeNp-18. Возможно, большая концентрация железа способствует агрегации наноразмерных частиц (что подтверждается полученными микрофотографиями, представленными на рис. 1), которые в избыточном количестве осаждаются на поверхности ОГ, уменьшая доступную поверхность для адсорбции целевых компонентов, что негативно сказывается на адсорбционной емкости (рис. 6). При этом образец GO/FeNp-36 показывает наибольшую удельную намагниченность, что может быть использовано для извлечения адсорбента под действием постоянного магнита (например, при очистке открытых водоемов и ликвидации локальных разливов загрязняющих веществ). При этом для всех исследуемых материалов степень извлечения щелочных и щелочноземельных элементов не превышала 10–15%.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование магнитных адсорбентов для очистки воды является перспективной технологией, особенно с экономической точки зрения. Действительно, насыщенные адсорбентом материалы, которые используются для очистки, например, открытых водоемов, необходимо эффективно извлекать из воды и перерабатывать с целью повторного использования или утилизации. Как правило, в лабораторных условиях процесс извлечения сорбента включает в себя такие энерго- и времязатратные процедуры, как фильтрация и/или центрифугирование. При этом многие углеродсодержащие материалы, такие как ОГ, используемые при создании новых типов композиционных сорбционных материалов для очистки воды, вследствие своей гидрофильности и наноразмерной структуры, могут образовывать устойчивые коллоидные дисперсии в водных растворах, которые достаточно сложно отфильтровать или осадить центрифугированием.

Один из способов решения этой проблемы заключается в том, чтобы жестко скрепить магнитные частицы с матрицей ОГ, что позволит полноценно извлекать адсорбент из воды путем приложения внешнего магнитного поля. Такой подход к решению этой проблемы ранее уже был продемонстрирован в ряде работ. Например, в работах [27, 28] было показано, что между диспергированными слоями ОГ и такими магнитными частицами, как оксид железа или феррит MnFe₂O₄

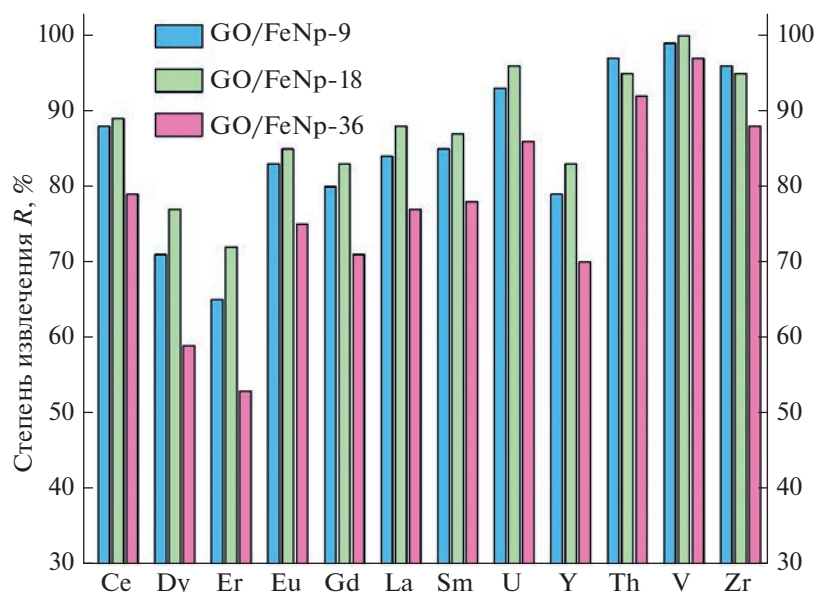


Рис. 6. Сорбционные характеристики синтезированных аэрогелей GO/FeNp с различным содержанием железа.

может существовать сильное кулоновское притяжение.

В настоящей работе изучены физико-химические и сорбционные свойства композиционных аэрогелей на основе оксида графена, который был модифицирован наночастицами оксидов железа. Процедура синтеза такого аэрогеля предполагает формирование комплексов оксида железа, которые, как показано в настоящей работе, могут быть инкапсулированы внутри углеродной матрицы. Магнитные свойства полученных аэрогелей возможно регулировать путем изменения концентрации железа в составе исходной смеси. При малых концентрациях железа (9 и 18 мас.%) образующиеся агрегаты представлены в основном суперпарамагнитными частицами, которые достаточно проблематично извлекать из воды с помощью внешнего магнитного поля (при высокой степени насыщения и/или адсорбции вязких высокомолекулярных жидкостей). Как было установлено, увеличение концентрации железа приводит к увеличению размеров агрегатов оксидов железа, что сопровождается ростом удельной намагниченности и коэрцитивной силы аэрогеля. Такие аэрогели обладают ферромагнитными свойствами и уже могут быть легко извлечены из воды с помощью внешнего магнитного поля. При этом важно отметить, что максимальной сорбционной емкостью обладают аэрогели с относительно небольшой долей магнитных наночастиц оксидов железа. Именно поэтому очевидно, что создание высокоэффективного сорбционного материала на основе ОГ, декорированного наночастицами железа — это поиск компромиссного решения, тре-

бующего оптимального сочетания сорбционных и магнитных свойств получаемых материалов.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за поддержку исследований в области синтеза материалов и исследований их структурных и сорбционных свойств (проект № 21-79-00152; <https://rscf.ru/project/21-79-00152/>). Также мы выражаем благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за поддержку исследований, направленных на изучение магнитных свойств синтезированных материалов (тема № AAAA-A19-119032690060-9 и AAAA A19-119061890019-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Häder D.-P., Banaszak A.T., Villafañe V.E. et al. // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 713. P. 136586; <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136586>
2. Thompson L.A., Darwish W.S. // *J. Toxicol.* 2019. V. 2019. P. 2345283; <https://doi.org/10.1155/2019/2345283>
3. Boretti A., Rosa L. // *npj Clean Water.* 2019. V. 2. P. 15; <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0039-9>
4. Конькова Т.В., Гордиенко М.Г., Меньшутина Н.В. и др. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2017. Т. 12. № 3. С. 32.
5. Ali I., Neskornaya E.A., Melezhik A.V. et al. *J. Porous. Mater.* 2022. V. 29. P. 545; <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01175-0>
6. Liu H., Qiu H. // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 393. P. 124691; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124691>
7. Вальчук Н.А., Бровко О.С., Паламарчук И.А. и др. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.*

2018. Т. 13. № 3. С. 83;
<https://doi.org/10.34984/SCFTP.2018.13.3.009>
8. Zhang X., Zhou J., Zheng Y., Wei H., Su Z. // Chem. Eng. J. 2021. V. 420. Part 1. P. 129700;
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129700>
9. Neskoronnaya E.A., Burakov A.E., Melezhik A.V. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2020. V. 11. № 2. P. 467;
<https://doi.org/10.1134/S2075113320020264>
10. Guo H., Jiao T., Zhang Q. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. P. 272;
<https://doi.org/10.1186/s11671-015-0931-2>
11. Huong P., Tu N., Lan H. et al. // RSC Adv. 2018. Issue 22. P. 12376;
<https://doi.org/10.1039/C8RA00270C>
12. Wang S., Ning H., Hu N. et al. // Composites, Part B. 2019. V. 163. P. 716;
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.140>
13. Abd-Elhamid A.I., Kamoun E.A., El-Shanshory A.A. // Mol. Liq. 2019. V. 279. P. 530;
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.162>
14. Губин С.П., Буслаева Е.Ю. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2009. Т. 4. № 4. С. 73.
15. Neskoronnaya E.A., Khamizov R.K., Melezhik A.V. et al. // Colloids Surf., A. 2022. V. 655. P. 130224;
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130224>
16. Shul'ga Yu.M., Kabachkov E.N. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93(2). P. 296;
<https://doi.org/10.1134/S0036024419010278>
17. Thakur A., Kumar S., Rangra V.S. // Proc. AIP Conf. 2015. V. 1661. P. 080032;
<https://doi.org/10.1063/1.4915423>
18. Khandare L., Late D.J. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 418. Part A. P. 2;
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.199>
19. Khamboonrueang D. et al. // Mater. Res. Bull. 2018. V. 107. P. 236.
20. Paganin V.A., Ticianelli E.A., Gonzalez E.R. // J. Appl. Electrochem. 1996. V. 26. P. 297.
21. Lv P., Tang X., Zheng R. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 630;
<https://doi.org/10.1186/s11671-017-2395-z>
22. Aliahmad M., Nasiri Moghaddam N. // Mater. Sci-Pol. 2013. V. 31. № 264;
<https://doi.org/10.2478/s13536-012-0100-6>
23. Shulga Y.M., Melezhik A.V., Kabachkov E.N. et al. // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 2019. V. 125. P. 460.
24. Ravi T., Sundararaman S. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 462;
<https://doi.org/10.1134/S1990793121030295>
25. Lei Y., Chen F., Luo Y. et al. // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 4236;
<https://doi.org/10.1007/s10853-014-8118-2>
26. Chen W., Li S., Chen C., Yan L. // Adv. Mater. 2011. V. 23. Issue 47. P. 5679;
<https://doi.org/10.1002/adma.201102838>
27. Wang T., Zhang L., Wang H. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. № 23. P. 12449;
<https://doi.org/10.1021/am403533v>
28. Kumar S., Nair R.R., Pillai P.B. et al. Ibid. 2014. V. 6. № 20. P. 17426;
<https://doi.org/10.1021/am504826q>

XXXIV СИМПОЗИУМ “СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА”
(СЕНТЯБРЬ 2022 г., ТУАПСЕ)

УДК 538.9

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИ-ПАРА-КСИЛИЛЕНА И ОКСИДА МОЛИБДЕНА

© 2023 г. А. А. Несмелов^{1*}, С. А. Завьялов¹, С. Н. Малахов¹, А. В. Бакиров¹, О. А. Кондратьев¹,
Д. Р. Стрельцов¹, А. А. Велигжанин¹, Е. В. Храмов¹, А. Д. Трофимов^{1, 2}, А. А. Миннеханов¹,
А. В. Емельянов^{1, 2}, В. А. Демин¹, С. Н. Чвалун¹

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Моск. обл., Россия

*E-mail: aanesmelov@gmail.com

Поступила в редакцию 16.01.2023;

после доработки 16.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

Методом полимеризации на поверхности из газовой фазы синтезированы образцы тонкопленочных композитов на основе поли-пара-ксилилена и оксида молибдена с различной толщиной и концентрацией неорганического наполнителя. Методами рентгеновского рассеяния и спектроскопии поглощения рентгеновского излучения исследована структура синтезированных композитов и ее изменение при термическом отжиге. Обнаружено, что наночастицы оксида молибдена как в исходных, так и в отожженных образцах остаются аморфными. При этом в наночастицах сохраняются элементы локального порядка, характерные для орторомбического триоксида молибдена, однако происходит заметное разупорядочение структуры с понижением эффективной степени окисления молибдена. Увеличение концентрации наполнителя и отжиг приводят к уменьшению ширины запрещенной зоны в наночастицах оксида молибдена, что, по всей видимости, связано с увеличением размера наночастиц. Показано, что отжиг приводит к улучшению стабильности характеристик резистивного переключения в мемристорах на основе синтезированных композитов, что открывает возможность использования данных материалов в качестве активного слоя мемристивных устройств.

Ключевые слова: мемристор, органическая электроника, поли-пара-ксилилен, композит, наночастицы.

DOI: 10.31857/S0207401X23070142, **EDN:** YFMJMW

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время особый интерес вызывают нейроморфные вычислительные системы (НВС) на базе мемристоров (резисторов с эффектом памяти) благодаря их высокой энерго- и вычислительной эффективности при решении задач искусственного интеллекта [1–3]. Мемристоры могут эмулировать действие синапсов и успешно используются при аппаратной реализации таких НВС, как перцептроны [4], сверточные [5], резервуарные [6] и импульсные [7] нейронные сети и др. [8].

К настоящему времени исследовано большое количество мемристивных структур с различными механизмами резистивных переключений (РП) [9–14]. Наибольший интерес представляют мемристоры, в которых РП происходит за счет электромиграции вакансий кислорода [13] или катионов металлов [14], так как они демонстрируют наиболее приемлемые характеристики. При этом до сих пор отсутствуют массивы мемристивных устройств, удовлетворяющих всей совокуп-

ности предъявляемых к ним требований для использования в НВС. Одним из подходов к решению данной проблемы является инженерия дефектов в многослойных тонкопленочных мемристивных материалах для контроля эффекта стохастического РП [15]. В качестве таких дефектов могут выступать, например, контролируемые дислокации [16], наночастицы металлов в неорганической [17] или органической [18] матрицах, кластеры серебра в субнанометровых порах в цеолитах [19]. Подобные приемы широко используются для улучшения метрологических характеристик химических сенсоров [20, 21].

Ранее нами были продемонстрированы стабильные эффекты РП в композитах на основе поли-пара-ксилилена (ППК) и наночастиц серебра [18, 22, 23]. Резистивное переключение в таких структурах, как и структурах на основе ППК [24], происходило благодаря образованию/разрушению металлических мостиков в сильных электрических полях. Возможность формировать компо-

зиты на основе ППК с включенными в полимерную матрицу наночастицами различной природы (металлы, оксиды, халькогениды, антимониды и др.) позволяет в широких пределах варьировать их электрические и оптические свойства [25–28]. Необходимо также отметить, что ППК сам по себе обладает высокими барьерными и диэлектрическими свойствами, а также химической стойкостью, что привело к его активному использованию в качестве защитного покрытия для микроэлектроники [29], оптических систем [30], полупроводниковых устройств [31] и мемристивных кроссбар-матриц [32].

В настоящей работе в качестве наполнителя для полимерной матрицы ППК использовали триоксид молибдена (MoO_3) — непрямозонный полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны от 2.9 до 3.15 эВ в монокристаллах [33]. Триоксид молибдена — термодинамически стабильный материал, что благоприятно для детерминированной работы мемристивных устройств. Кроме стабильных фаз MoO_3 и MoO_2 , легко образуются нестехиометрические фазы оксида молибдена — MoO_x , что открывает возможности для создания мемристоров вакансионного типа [34]. Ожидается, что мемристивные структуры на основе ППК с наночастицами MoO_3 (ППК— MoO_3) в зависимости от концентрации MoO_3 могут демонстрировать РП как вакансионного, так и катионного типа (при сочетании с электрохимически активным металлом одного из электродов), причем с воспроизводимостью характеристик лучше, чем в случае мемристоров на основе ППК или композита ППК и наночастиц серебра. Поэтому цели данной работы — синтез и исследование структуры и свойств полимерных нанокомпозитов ППК— MoO_3 , а также изучение возможности их использования в качестве активного слоя мемристоров.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Синтез тонких пленок композитов ППК— MoO_3 осуществляли методом газофазной полимеризации на поверхности (ГПП) [35] на лабораторной установке, аналогичной примененной в работах [25–28]. Исходный прекурсор — циклический димер пара-ксилилена — пара-циклофан (Parylene N, Specialty Coating Systems, USA) сублимировали в вакууме (10^{-5} Торр) при температуре 50 °С. Затем прекурсор, попадая в зону пиролиза, при 650 °С расщеплялся на две молекулы мономера — пара-ксилилена. Мономер осаждали на подложки, охлажденные до температуры кипения жидкого азота (–196 °С), одновременно с парами оксида молибдена, получаемыми посредством термического испарения из кристаллического порошка MoO_3 марки “ЧДА” (99.9%,

ТУ 6-09-4471-77). В результате получали со-конденсат, в котором кластеры оксида молибдена были стабилизированы в твердой матрице мономера. Затем, по достижении необходимой толщины пленки сублимацию пара-циклофана и триоксида молибдена прекращали, а со-конденсат медленно нагревали до комнатной температуры. В процессе нагрева твердая мономерная матрица полимеризовалась, а кластеры оксида молибдена агрегировали в наночастицы, которые оказывались стабилизированными уже в полимерной матрице ППК. Концентрацию MoO_3 варьировали путем изменения тока испарителя при фиксированной температуре сублимации пара-циклофана, а толщину пленок — путем изменения времени напыления.

В качестве подложек для синтеза композитов ППК— MoO_3 использовали стеклянные пластины с нанесенным слоем оксида индия—олова (ИТО) — для исследования оптических и мемристивных свойств; пластины монокристаллического кремния (Si) — для исследования методом рентгеновской дифракции; пленка полиимида (каптон) — для исследования методом спектроскопии рентгеновского поглощения. УФ-спектры поглощения пленок композитов ППК— MoO_3 получали с помощью спектрометра UV-3600 производства компании Shimadzu (Japan) в диапазоне длин волн от 190 до 3300 нм.

Исследования методом рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре SmartLab производства компании Rigaku (Japan) с вращающимся медным анодом в скользящей геометрии. Падающий пучок $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучения формировался многослойным параболическим зеркалом с угловой расходимостью $\approx 0.01^\circ$ в плоскости рассеяния. Щель перед образцами составляла 1 мм, щели между образцами и детектором — 0.5 мм, угловой шаг и скорость сканирования выбирались из экспериментальных данных и отношения сигнал/шум (10 с на точку). Дифрактограммы были получены при углах падения 0.25 и 2 град для сравнения поверхностной и объемной структур.

Измерения тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (XAFS) были выполнены на экспериментальной станции “Структурное материаловедение” (СТМ) Курчатовского источника синхротронного излучения [36]. Эти спектры на К-крае Мо измеряли в режиме флуоресценции. Сканирование по энергии осуществляли при помощи однокристалльного монохроматора Si (220) с вырезом (“бабочка”), обеспечивающего энергетическое разрешение порядка 1 эВ. Одновременно с образцом, для абсолютной калибровки энергетической шкалы, в прошедшем через образец пучке в геометрии “по пропусканию” исследовали стандартный образец — молибденовая фольга (далее — стандарт). Время экс-

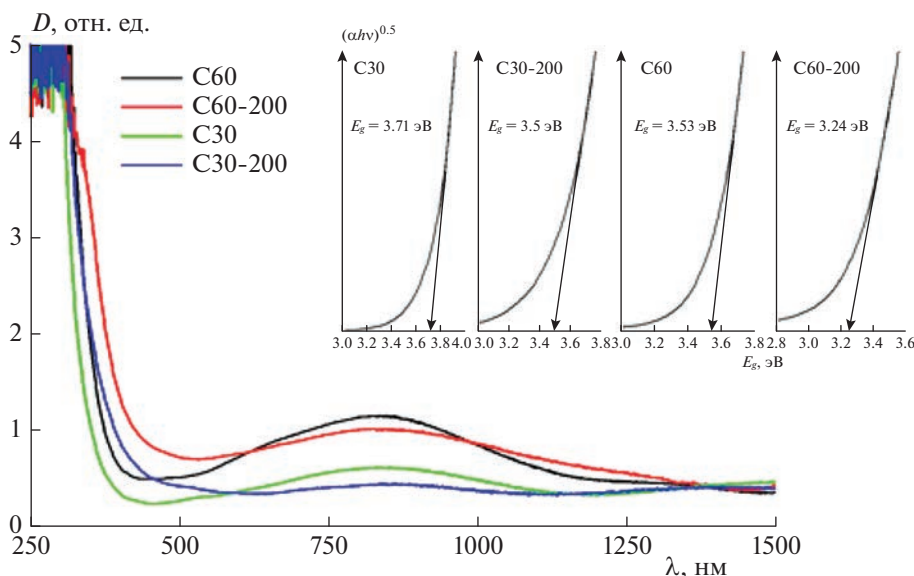


Рис. 1. Спектры поглощения образцов композитов ППК– MoO_3 с концентрациями 30 и 60 об.%, до отжига и после. На вставках – графическое определение методом Тауца ширины запрещенной зоны данных образцов путем линейной экстраполяции краев поглощения.

позиции для каждого из образцов составило 5 ч. Было проведено по 10 сканирований спектра длительностью 30 мин, которые суммировались для улучшения статистики. Для усреднения и дальнейшей обработки спектров использовали программный пакет IFEFFIT [37]. Фурье-трансформанты EXAFS извлекали с весовым коэффициентом $k_w = 2$ в диапазоне его значений $3\text{--}10 \text{ \AA}^{-1}$. В качестве образца сравнения использовался исходный триоксид молибдена с орторомбической решеткой ($\alpha\text{-MoO}_3$), измеренный в режиме “на пропускание”.

Мемристивные характеристики были изучены с использованием аналитической зондовой станции 3S SWIN EPS4. Образцы для измерений были сделаны в конденсаторной геометрии. В качестве нижнего электрода выступал слой ИТО, нанесенный на стеклянную подложку. Верхние электроды из меди наносились методом магнетронного распыления через теневую маску с размером отверстий $0.2 \times 0.5 \text{ мм}^2$ с использованием магнетрона TorrMagSput 4G2-RF/DC. Напряжение подавали на верхний электрод (при заземленном нижнем электроде) от источника-измерителя Keithley 2636 B, запрограммированного в LabView, в диапазоне от -2 до 2 В с шагом 0.05 В .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ГПП были получены образцы композитов ППК– MoO_3 с концентрациями 30 (C30, толщина – 350 нм) и 60 об.% MoO_3 (C60, толщина – 750 нм). Также методом термического распыле-

ния на той же установке были сформированы пленки MoO_3 без полимера. Температура осаждения – комнатная или -196°C . Образцы представляли собой прозрачные тонкие пленки сине-зеленого цвета. Для изучения влияния термообработки по аналогии с работами [26, 27] был проведен отжиг образцов на воздухе в течение 2 ч при 200°C .

Полученные образцы композитов на подложках со слоем ИТО были исследованы методом УФ-спектроскопии. На рис. 1 представлены спектры поглощения образцов C30 и C60, синтезированных при температуре осаждения -196°C , а также соответствующие спектры этих образцов после отжига на воздухе при 200°C в течение 2 ч (C30-200 и C60-200). На спектрах поглощения исходных образцов наблюдается наличие широкой полосы с максимумом при $\sim 840 \text{ нм}$, которая может быть обусловлена вакансиями кислорода с двумя захваченными электронами [38].

Увеличение концентрации MoO_3 в исходных образцах, как и отжиг на воздухе при 200°C , приводит к сдвигу края полосы поглощения в видимой области, что может быть связано с большим размером наночастиц наполнителя в полимерной матрице. Кроме того, при отжиге в интервале длин волн $600\text{--}1000 \text{ нм}$ наблюдается снижение интенсивности поглощения с сохранением пика при $\sim 840 \text{ нм}$. Можно полагать, что данные изменения обусловлены окислением дефектов структуры.

Оценка ширины запрещенной зоны данных образцов композитов ППК– MoO_3 была проведе-

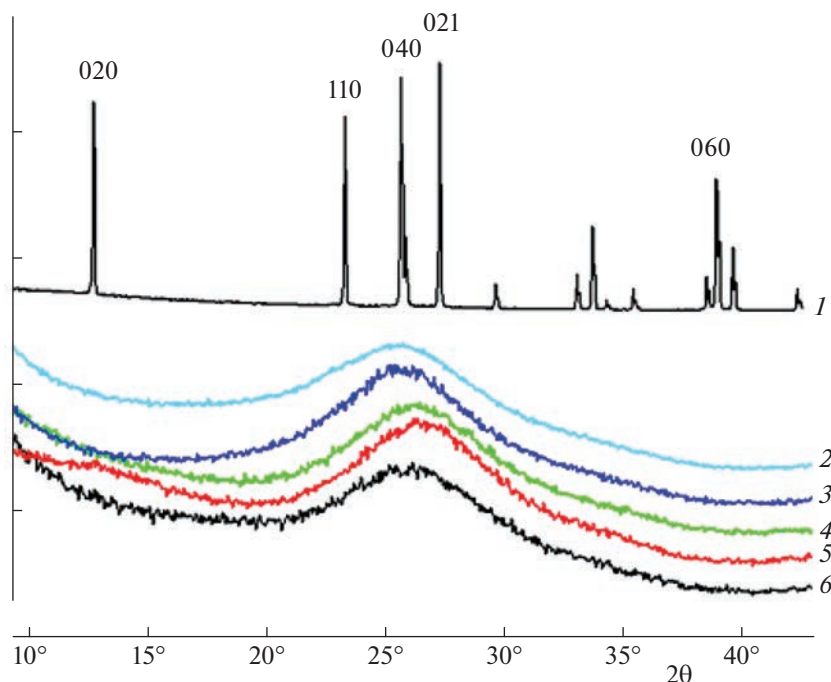


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исходного кристаллического порошка MoO_3 (1), пленки MoO_3 осажденной при комнатной температуре (2) и пленок композитов ППК с различной концентрацией MoO_3 , исходных и после отжига при 200°C : 3 – C6-200, 4 – C60, 5 – C30-200, 6 – C30.

на в рамках известного формализма для зависимости коэффициента поглощения от энергии излучения в области фундаментального края: $E \sim (h\nu - E_g)^n/h\nu$, где $h\nu$ – энергия фотонов (эВ), E_g – ширина запрещенной зоны, $n = 0.5$ для непрямозонного полупроводника.

На вставках рис. 1 представлены результаты графического определения ширины запрещенной зоны методом Тауца [39] в координатах “коэффициент поглощения $(\alpha h\nu)^{0.5}$ – энергия $h\nu$ ”. Линейная экстраполяция края поглощения дает следующие величины ширины запрещенной зоны: для образца C60 E_g снижается от 3.53 (исходный образец) до 3.26 эВ (после отжига при 200°C); для образца C30 после отжига наблюдается снижение E_g от 3.71 до 3.5 эВ. Снижение значений E_g как при увеличении концентрации наполнителя, так и при термообработке может быть связано с увеличением размера наночастиц. Подобный эффект ранее наблюдался в работе [27] для наночастиц сульфида свинца.

Таким образом, при изменении условий синтеза – концентрации наполнителя MoO_3 и после постобработки – отжига на воздухе появляется возможность существенно влиять на оптические свойства композитов ППК– MoO_3 .

Структура композитов была исследована методом рентгеновской дифракции в геометрии скользящего пучка. На рис. 2 представлены ди-

фрактограммы исходного кристаллического порошка MoO_3 , пленки MoO_3 , осажденной при комнатной температуре, и образцов пленок C30 и C60 композитов ППК– MoO_3 , синтезированных при -196°C на Si-подложках. Рентгеноструктурные исследования композитных пленок были выполнены в исходном состоянии и после температурного отжига при 200°C (образцы C30-200 и C60-200).

Видно, что структура пленок MoO_3 , осажденных при комнатной температуре, значительно отличается от структуры исходного порошка – вместо узких пиков (110, 040 и 021), соответствующих кристаллической решетке орторомбического MoO_3 , наблюдается широкое гало, свидетельствующее об аморфной структуре образца. Аналогичные кривые для композитных пленок также демонстрируют отсутствие структурного упорядочения. Температурный отжиг также не оказывает существенного влияния на кристаллическую структуру вне зависимости от концентрации наполнителя. Таким образом, обнаруженное изменение оптических электрофизических характеристик не связано с кристаллизацией материала.

Для исследования локальной структуры аморфных частиц оксида молибдена были использованы методы спектроскопии поглощения рентгеновского излучения. Спектры XANES образцов ППК– MoO_3 с концентрацией MoO_3 30 и

60 об.%, полученных на пленках из полиимида, нормированные на единичный скачок поглощения, показаны на рис. 3а. Для сравнения приведены спектры, измеренные на стандартах металлического молибдена ($\text{Mo}_{\text{ст}}$) и оксида молибдена с орторомбической решеткой (о- MoO_3). Шкала энергии рентгеновских лучей построена относительно положения края для образца $\text{Mo}_{\text{ст}}$, определенного по максимуму производной спектра. Наблюдаются отличия в положении края поглощения в образцах С30 и С60, что может указывать на различия в степени окисления молибдена в этих образцах. Положение края поглощения для образца С60 практически совпадает с положением края для образца о- MoO_3 . Особенности спектра выше края поглощения для образцов С30 и С60 схожи между собой и заметно отличаются от особенностей в спектре о- MoO_3 . Так, в спектре о- MoO_3 в области 20–60 эВ выше края четко различимы три максимума, а в образцах С30 и С60 наблюдается один максимум, смещенный относительно среднего максимума в о- MoO_3 (положение, соответствующее 39 эВ относительно края) в сторону меньших энергий — до значения 36 эВ. Согласно процедуре, предложенной в статье [40], положение данного максимума позволяет оценить степень окисления в оксидах молибдена. Для образцов С30 и С60 она составляет +5.5. Дополнительный анализ спектров XANES был проведен путем сравнения измеренных спектров с литературными данными для стандартов, содержащих молибден в различных степенях окисления в различном окружении (см. рис. 1 в [41]). Так, сравнение образца о- MoO_3 с приводимым в работе [41] не выявляет значимых различий. Образец С60 по положению края поглощения совпадает с приводимым в статье стандартом MoO_3 , однако форма спектра (величина предпика и особенности выше края поглощения) лучше согласуется со стандартом $\text{Mo}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$, содержащим пентавалентный молибден. Для образца С30 положение края еще сильнее смещено в сторону меньших энергий и совпадает с положением спектров четырехвалентного молибдена, например MoO_2 , однако величина предпика и положение максимума выше края поглощения также хорошо согласуются со стандартом пентавалентного молибдена — $\text{Mo}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$. Таким образом, по форме спектров XANES можно заключить, что в образцах С30 и С60 присутствует пентавалентный молибден с примесями шести- и четырехвалентного молибдена.

На рисунке 3б приведена осциллирующая часть спектра поглощения (EXAFS) в зависимости от модуля волнового вектора фотоэлектрона k , взвешенная на функцию k^2 для увеличения вклада дальних осцилляций. Из-за высокого уровня шума в полученных спектрах анализ данных для выявления характеристик локального окружения мо-

либдена возможен только в весьма ограниченной области по k — от 3 до 10 $\text{\AA}^{-1}$. Также для оксидов молибдена характерно наличие нескольких существенно неодинаковых расстояний, $\text{Mo}-\text{O}$ в первой координационной сфере, в результате чего осцилляции коэффициента поглощения, отвечающие различным расстояниям гасят друг друга и затрудняют количественный анализ. Кроме того, для оксидов молибдена характерны короткие расстояния до кислорода: минимальное из которых 1.8 $\text{\AA}$ [42]; при этом сообщается об определении расстояний вплоть до 1.665 $\text{\AA}$ по данным EXAFS [40]. За счет фазового сдвига при рассеянии фотоэлектрона это расстояние смещается в фурье-трансформантах спектра, формируя пик с положением около 1 $\text{\AA}$. На рис. 3в приведен модуль фурье-трансформанты осциллирующей части спектра поглощения, взвешенной на k^2 , в зависимости от расстояния R от возбуждаемого атома, которое является сопряженной к k переменной при преобразовании Фурье. Процедура обработки осцилляций EXAFS включает в себя фильтрацию длиннопериодических осцилляций, которые не имеют отношения к структуре материала, с отсечением минимального расстояния в фурье-спектре в 1 $\text{\AA}$. Это приводит к тому, что для данной системы не удастся надежно разделить структурные и ложные осцилляции, что может приводить к преуменьшению определяемых из спектров EXAFS расстояний молибден–кислород.

Для описания локальной структуры молибдена в исследуемых образцах и в стандарте о- MoO_3 использованы различающиеся модели. При описании стандарта в максимум фурье-трансформанты в области расстояний 3–4 $\text{\AA}$ дают вклад две координационные сферы, содержащие по 2 атома молибдена, а также целый ряд многократных путей рассеяния с линейным расположением рассеивающих атомов, что приводит к усилению вклада этих путей. Длина этих многократных путей была задана одним определяемым параметром с расстоянием до второй сферы молибдена. Координационная сфера кислорода для стандарта была представлена тремя расстояниями молибден–кислород. Для двух более коротких из них общее количество кислородных атомов было равно четырем, при этом определялось распределение атомов по этим расстояниям. Факторы Дебая–Уоллера для атомов кислорода фиксировались и равнялись 0.003 $\text{\AA}^{-2}$, в то время как общая амплитуда осцилляций, S_0^2 , определялась из экспериментальных данных. Это обуславливалось коротким интервалом по k , в котором проводилась аппроксимация экспериментального спектра, в результате чего влияние этих параметров на расчетный спектр — практически одинаковое. Факторы Дебая–Уоллера для молибдена и для много-

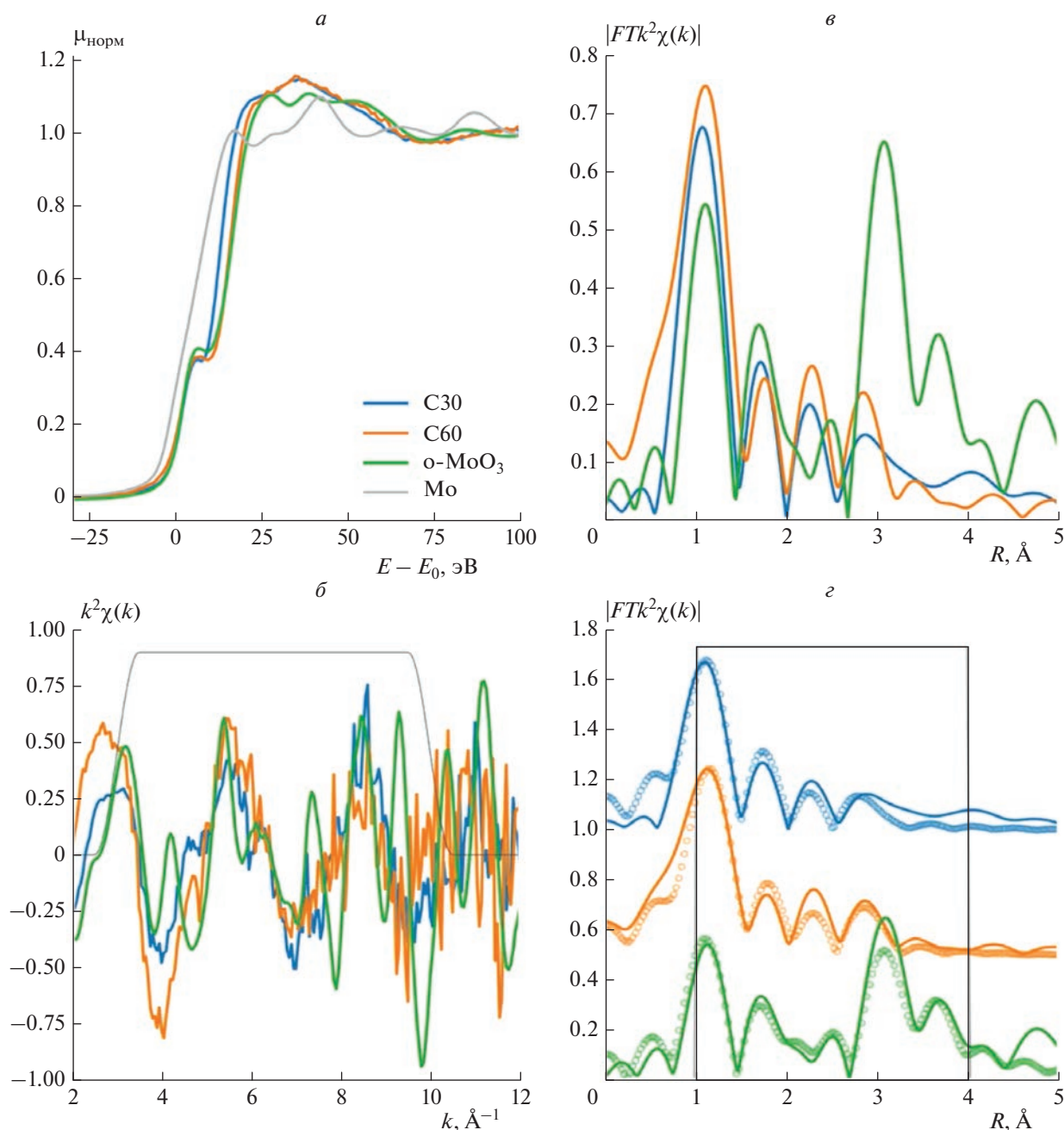


Рис. 3. а – Спектры XANES; б – спектры EXAFS образцов композитов ППК–MoO₃ и стандарта о-MoO₃; в – рассчитанные фурье-трансформанты спектров EXAFS; г – результат моделирования фурье-трансформант спектров EXAFS образцов композитов ППК–MoO₃ и стандарта о-MoO₃ (экспериментальные кривые показаны сплошными линиями, модельные – кружками).

кратных путей определялись из экспериментальных данных.

Образцы С30 и С60 описывали в упрощенной модели. Координационная сфера кислорода представлена двумя расстояниями молибден–кислород, общее количество кислородных атомов вокруг молибдена было фиксировано и равно шести, однако распределение атомов по коротким и

длинным расстояниям определялось из экспериментальных данных. Использовалась одна координационная сфера Мо–Мо с двумя атомами. Так же как и для стандарта, факторы Дебая–Уоллера для атомов кислорода фиксировались и равнялись $0.003 \text{ \AA}^{-2}$, а общая амплитуда S_0^2 определялась из экспериментальных данных. Также варьировался

Таблица 1. Параметры локальной структуры Мо в образцах композитов ППК—МоО₃, полученные моделированием фурье-трансформант EXAFS в программе Artemis

Образец	R_f , %	S_0^2	dE_0	Путь	N	R , Å	σ^2 , 10^{-3} Å ²
С30	2.4	0.61 ± 0.09	-7.0 ± 4.3	Mo*—O	3.5 ± 0.3	1.72 ± 0.02	3
				Mo*—O	2.5 ± 0.3	1.98 ± 0.03	3
				Mo*—Mo	2	3.30 ± 0.05	10.9 ± 5.1
С60	1.6	0.56 ± 0.10	-5.0 ± 4.3	Mo*—O	3.9 ± 0.3	1.74 ± 0.02	3
				Mo*—O	2.1 ± 0.3	1.98 ± 0.04	3
				Mo*—Mo	2	3.30 ± 0.04	6.4 ± 3.2
о-МоО ₃	2.3	1.12 ± 0.65	-4.3 ± 8.1	Mo*—O	1.7 ± 0.4	1.73 ± 0.04	3
				Mo—O	2.3 ± 0.4	2.00 ± 0.04	3
				Mo*—O	2	2.28 ± 0.04	3
				Mo*—Mo	2	3.41 ± 0.04	2.6 ± 3.7
				Mo*—Mo	2	4.00 ± 0.10	
				Mo*—Mo—O	2	4.00 ± 0.10	8.7 ± 5.8
				Mo*—Mo—O	2		
				Mo*—O—Mo*—O	2		0.0 ± 41.5
				Mo*—O—Mo—O	1		8.7 ± 5.8
				Mo*—O—Mo—O	1		

Примечание: S_0^2 — амплитуда осцилляций EXAFS, dE_0 — сдвиг положения края, N — координационное число, R — межатомное расстояние, σ^2 — фактор Дебая, R_f — квадратичная невязка (R -фактор); в обозначении пути рассеяния фотоэлектрона Mo* — возбуждаемый атом молибдена.

фактор Дебая—Уоллера для координационной сферы Мо—Мо.

Аппроксимация проводилась в диапазоне k от 3 до 10 Å^{-1} и в диапазоне R от 1 до 4 Å . Результаты аппроксимации фурье-трансформант приведены на рис. 3г (кружки). На этом же рисунке тонкой линией указан диапазон по R , который использовался для аппроксимации. Для удобства кривые для различных образцов были сдвинуты по вертикали. Полученные параметры локального окружения приведены в табл. 1. Эти параметры оказываются схожи для образцов С30 и С60. Расстояния до двух координационных сфер кислорода для этих образцов не совпадают в пределах ошибок между собой, а также с расстояниями, полученными для стандарта о-МоО₃. Также сравнимыми для всех образцов оказываются и расстояния Мо—Мо. В то же время очевидно, что для образцов С30 и С60 не наблюдаются координационные сферы с расстоянием порядка 4 Å , которые доминируют для образца о-МоО₃, что указывает на дефектность структуры, связанную, возможно, с переходом к наноразмерным частицам или в аморфное состояние. При этом фактор Дебая—Уоллера для пути Мо—Мо в образце С30 больше, чем в С60, и заметно больше, чем в стандарте о-МоО₃, что указывает на рост разупорядоченности в ряду о-МоО₃—С60—С30. Следует также отметить, что атомы кислорода в локальном окружении молибдена при переходе от С30 к С60 перераспределяются с уменьшением расстояния Мо—О, что может указывать на более высокий заряд на мо-

либдене для образца С60 и коррелирует с меньшей степенью окисления молибдена в С30, которая наблюдается по данным XANES (рис. 3а).

Таким образом, по результатам исследования методом спектроскопии поглощения можно заключить, что образцы С30 и С60 сохраняют элементы локального порядка, характерные для о-МоО₃, однако происходит заметное разупорядочение структуры с понижением эффективной степени окисления. Результаты исследования структуры композитов методом рентгеновской дифракции показали, что при используемых условиях отжига наночастицы оксида молибдена остаются аморфными. Вместе с тем результаты оптических исследований показывают, что термообработка приводит к отжигу наиболее реакционноспособных дефектов. Можно ожидать, что в результате термообработки происходит стабилизация электрофизических параметров данного материала.

Установлено, что конденсаторные структуры Си/ППК—МоО₃/ИТО демонстрируют эффекты резистивного переключения. Исследование серии образцов показало, что лучшими мемристивными характеристиками обладают пленки композитов, подвергнутые термообработке при 200°C на воздухе в течение 2 ч. На рис. 4 представлены типичные вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов. Наблюдается нелинейное изменение тока и плавное РП из высокоомного (R_{off}) в низкоомное (R_{on}) состояние и обратно при подаче напряжения. Образцы после отжига демонстрируют не менее 50 последовательных ВАХ без заметного

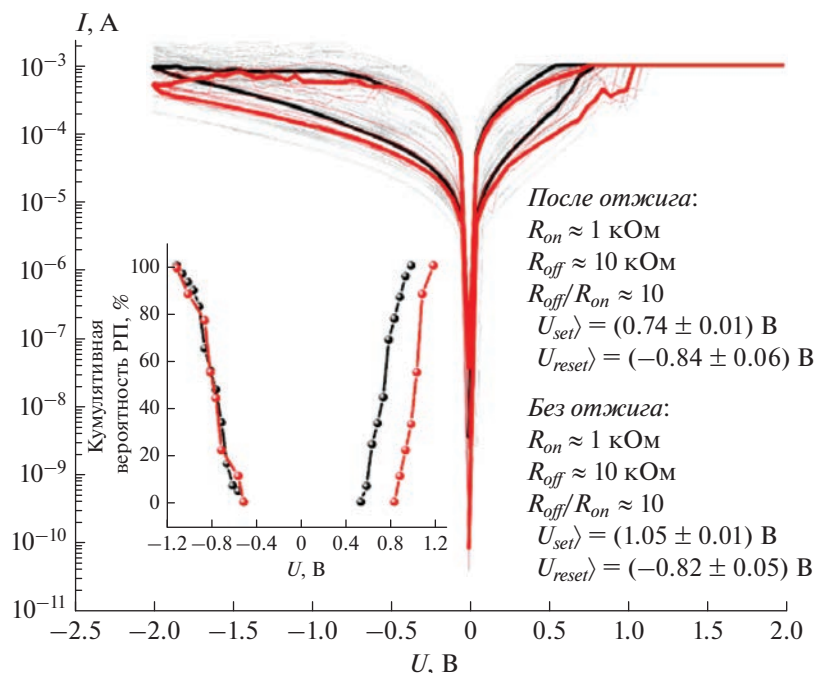


Рис. 4. Типичные вольт-амперные характеристики мемристоров на основе ППК— MoO_3 до отжига (7 циклов переключения, светло-красная кривая) и после отжига (50 циклов переключения, серая кривая). Медианные характеристики представлены черной и красной кривыми. На вставке — кривые кумулятивной вероятности напряжений установки, U_{set} , и разрушения, U_{reset} , проводящего состояния для мемристоров до (красные линии) и после отжига (черные линии).

изменения сопротивлений R_{off} и R_{on} , измеренных при 0.1 В, а также напряжений переключения. В то же время видно, что образцы без отжига имеют менее стабильные ВАХ, причем выносливость данных мемристоров также оказалась низкой: менее 10 циклов РП, после чего произошла деградация с невозможностью дальнейших переключений. Средние значения R_{off} и R_{on} для структур обоих типов составили 10 и 1 кОм соответственно.

В качестве напряжения установки низкоомного состояния (U_{set}) было выбрано значение, при котором достигается ограничивающий ток в 0.5 мА. Образцы после отжига переключались при меньших напряжениях: U_{set} для них составило $(0.78 \pm 0.01) \text{ В}$ против $(1.05 \pm 0.01) \text{ В}$ для ППК— MoO_3 без отжига. Проводящее состояние сохраняется и при возвращении напряжения к 0 В и разрушается только при отрицательном напряжении (U_{reset}), равном $(-0.82 \pm 0.05) \text{ В}$ для структур до отжига и $(-0.84 \pm 0.06) \text{ В}$ для структур после отжига. В качестве U_{reset} выбиралось значение, при котором производная dI/dU меняла знак. Поведение РП мемристоров после отжига демонстрирует хорошую воспроизводимость от цикла к циклу, при этом напряжения U_{set} и U_{reset} изменяются незначительно, что подтверждают графики кумулятивной вероятности переключения (см. вставку к рис. 4). Механизм РП в исследованных структурах предположительно связан с дрейфом

и диффузией ионов (кислорода и/или меди) в сильных электрических полях по аналогии с работами [17, 18]. Таким образом, показано, что композиты ППК— MoO_3 могут быть успешно использованы в качестве активного слоя мемристивных устройств, РП которых обладает более стабильными характеристиками, чем в случае использования ППК без наночастиц.

ВЫВОДЫ

1. Методом ГПП синтезированы образцы композитов ППК— MoO_3 с разной толщиной и концентрацией наполнителя, которые были подвергнуты термообработке.
2. Исследование методом УФ-спектроскопии показало, что оптические свойства данных материалов можно регулировать как путем изменения концентрации MoO_3 , так и отжига на воздухе. В спектрах поглощения наблюдаются сдвиг и изменение максимумов полос поглощения, которые могут быть связаны с окислением дефектов структуры, а также с изменением размеров наночастиц MoO_3 .
3. Исследование нанокompозитов методом рентгеноструктурного анализа показало, что наночастицы MoO_3 как в исходных, так и в отожженных образцах являются аморфными.

4. По результатам исследования методами спектроскопии поглощения синхротронного излучения XANES и EXAFS можно заключить, что для частиц оксида молибдена в композитах сохраняются элементы локального порядка, характерные для орторомбической фазы MoO_3 , однако происходит заметное разупорядочение структуры с понижением эффективной степени окисления.

5. Синтезированные в данной работе тонкопленочные композиты ППК– MoO_3 перспективны для использования в качестве активной области мемристоров.

Измерения выполнены на оборудовании ресурсных центров НИЦ “Курчатовский институт”. Измерения спектров поглощения рентгеновских лучей выполнены с использованием оборудования УНУ “КИСИ”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-1357.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Z., Wu H., Burr G. W. *et al.* // Nat. Rev. Mater. 2020. V. 5. № 3. P. 173.
2. Berggren K., Xia Q., Likharev K. *et al.* // Nanotechnology. 2021. V. 32. № 1. P. 012002.
3. Mikhaylov A., Pimashkin A., Pigareva Y. *et al.* // Front. Neurosci. 2020. V. 14. P. 1.
4. Demin V.A., Emelyanov A.V., Lapkin D.A. *et al.* // Crystallogr. Reports. 2016. V. 61. № 6. P. 992.
5. Yao P., Wu H., Gao B. *et al.* // Nature. 2020. V. 577. P. 641.
6. Milano G., Pedretti G., Montano K. *et al.* // Nat. Mater. 2022. V. 21. P. 195.
7. Emelyanov A.V., Nikiruy K.E., Serenko A.V. *et al.* // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 4. P. 045201.
8. Makarov V.A., Lobov S.A., Shchanikov S. *et al.* // Front. Comput. Neurosci. 2022. V. 16.
9. Elliott S.R. // Intern. J. Appl. Glas. Sci. 2015. V. 6. № 1. P. 15.
10. Vincent A.F., Larroque J., Locatelliet N. *et al.* // IEEE Trans. Biomed. Circuits Syst. 2015. V. 9. № 2. P. 166.
11. Khakimov R.R., Chernikova A.G., Lebedinskii Y. *et al.* // ACS Appl. Electron. Mater. 2021. V. 3. № 10. P. 4317.
12. Lapkin D.A., Korovin A.N., Malakhov S.N. *et al.* // Adv. Electron. Mater. 2020. V. 6. № 10. P. 1.
13. Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R. *et al.* // Nature. 2008. V. 453. № 7191. P. 80.
14. Minnekhanov A.A., Shvetsov B.S., Martyshov M.M. *et al.* // Org. Electron. 2019. V. 74. P. 89.
15. Banerjee W., Liu Q., Hwang H. // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. № 5.
16. Choi S., Tan S.H., Li Z. *et al.* // Nat. Mater. 2018. V. 17. № 4. P. 335.
17. Martyshov M.N., Emelyanov A.V., Demin V.A. *et al.* // Phys. Rev. Appl. 2020. V. 14. № 3. P. 1.
18. Matsukatova A.N., Emelyanov A.V., Kulagin V.A. *et al.* // Org. Electron. 2022. V. 102. P. 10645.
19. Zeng T., Zou X., Wang Z. *et al.* // Small. 2021. V. 17. № 13. P. 2006662.
20. Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 76.
21. Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Бельшева Т.В. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 90.
22. Мацукатова А.Н., Емельянов А.В., Миннеханов А.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. № 2. С. 25
23. Matsukatova A.N., Emelyanov A.V., Minnekhanov A.A. *et al.* // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 117. № 24. P. 243501.
24. Minnekhanov A.A., Emelyanov A.V., Lapkin D.A. *et al.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 10800.
25. Zavyalov S.A., Grigoriev E.I., Zavyalov A.S. *et al.* // Intern. J. Nanosci. 2005. V. 04. № 01. P. 149.
26. Streltsov D.R., Mailyan K.A., Gusev A.V. *et al.* // Polymer. 2015. V. 71. P. 60.
27. Nesmelov A.A., Oveshnikov L.N., Ozerin S.A. *et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 16. P. 10517.
28. Oveshnikov L.N., Zavyalov S.A., Trunkin I.N. *et al.* // Sci. Rep. 2021. V. 11. № 1. P. 16004.
29. Yeh Y.S., James W.J., Yasuda H. // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 1990. V. 28. № 4. P. 545.
30. Pokhodnya K.I., Bonner M., Miller J.S. // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 24. P. 5114.
31. Hübers H.W., Schubert J., Krabbe A. *et al.* // Infrared Phys. Technol. 2001. V. 42. № 1. P. 41.
32. Shvetsov B.S., Minnekhanov A.A., Emelyanov A.V. *et al.* // Nanotechnology. 2022. V. 33. № 25. P. 255201.
33. Deb S.K., Bowden F.P. // Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. 1968. V. 304. № 1477. P. 211.
34. Xue Q., Wang Y.C., Wei X.H. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 479. P. 469.
35. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 2. С. 209
36. Chernyshov A., Veligzhanin A., Zubavichus Y. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95.
37. Ravel B. // J. Synchrotron. Rad. 2005. V. 12. P. 537.
38. Суровой Э.П., Еремеева Г.О. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 5. С. 500.
39. Tauc J. // Mater. Res. Bull. 1968. V. 3. P. 37.
40. Ressler T., Wienold J., Jentoft R.E. *et al.* // J. Catal. 2002. V. 210. P. 67.
41. Farges F., Siewert R., Brown G.E. *et al.* // Can. Mineral. 2006. V. 44. P. 731.
42. Andersson G., Magneli A. // Acta Chem. Scand. 1950. V. 4. P. 793.

МЕХАНИЗМ ОДНОРЕАКТОРНОЙ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЙ СБОРКИ СПИРОКЕТАЛЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗ ЦИКЛОГЕКСАНОНА И ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В СРЕДЕ КОН/ДМСО: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2023 г. В. Б. Орел^{1*}, А. А. Манжуева¹

¹Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

*E-mail: orely@isu.ru

Поступила в редакцию 16.01.2023;
после доработки 16.02.2023;
принята в печать 20.02.2023

Механизмы реакции образования 15-[(Z)-фенилметилен]-7,14-диоксаспиро[5.1.5.2]пентадекана и конкурирующей с ней реакции образования ненасыщенных кетонов из циклогексанона и фенилацетиленов исследованы с использованием квантовохимического подхода B2PLYP-D2/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* с учетом сольватационных эффектов в рамках модели IEFPCM. В рамках анионной модели (ANION_{GAS}) рассмотрены все стадии сборки диспирокетала и устойчивость различных конформеров и изомеров интермедиатов и продукта. В рамках более детальной моно-сольватной модели (MONO_{PCM}) оценены активационные барьеры сборки диспирокетала и конкурирующей реакции C-винилирования. Полученные результаты квантовохимического расчета хорошо согласуются с данными эксперимента.

Ключевые слова: спирокетали, циклоалифатические кетоны, супероснование, квантовохимические расчеты.

DOI: 10.31857/S0207401X23070154, **EDN:** YFNJBE

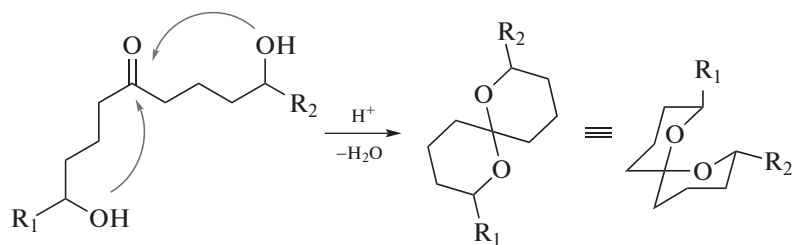
ВВЕДЕНИЕ

Большинство встречающихся в природе спирокеталей представляют собой биологически активные соединения [1, 2]. Например, реверомичины [3, 4], которые содержат спирокетальные скелеты, являются ингибиторами митогенной активности эпидермального фактора роста; рутининоцин представляет собой ионофорный антибиотик [5, 6]; окадаиковая кислота и таутомичин — ингибиторы протеинфосфатазы [7]; интеграмицин представляет собой ингибитор интегразы ВИЧ-1 [8]. Мильбемицины и авермектины являются глистогонными и инсектицидными агентами [2], а спонгистатины представляют собой морские антимикотические макролиды [9]. Более того, ингибирующая теломеразу активность гризеороидина и рубромицина также объясняется наличием спирокетального фрагмента в этих природных соединениях [10, 11]. Многие простые спирокетали насекомых являются неустойчивыми и действуют как феромоны [2, 12]. Многогранность биологически активных свойств, проявляемых спирокеталами, связывают с их структурной гибкостью, которая открывает доступ к различным конформациям спирокетального фрагмента [13]. Это было дока-

зано на примере девяти разных авермектинов [14], которые похожи структурно, но имеют очень разное биологическое действие.

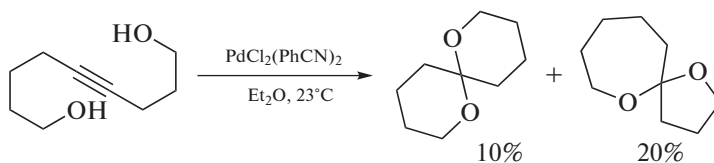
Высокая частота, с которой спирокетальные фрагменты встречаются среди природных продуктов, обладающих биологической активностью, делает синтез содержащих такие фрагменты соединений актуальной задачей при разработке новых, перспективных лекарственных препаратов. Действительно, много усилий было приложено к синтезу соединений, содержащих спирокетали. Некоторые наиболее универсальные стратегии синтеза рассмотрены в работах [15–17]. Большинство из этих подходов включают использование жестких кислотных условий, в которых осуществляется конденсация дигидроксикетонов или их синтетических аналогов [18]. Это связано с тем, что осуществление синтеза в данных условиях приводит непосредственно к наиболее термодинамически стабильной конфигурации, присутствующей в природе и, следовательно, обладающей биологической активностью. Так, в случае с объемными заместителями преобладающей конфигурацией обычно является конфигурация с экваториальным расположением заместителей в циклах (Схема 1).

Схема 1. Конденсация дигидроксикетонов в присутствии кислоты



Но присутствие кислотолабильных функциональных групп в молекуле существенно ограничивает применение этого метода. Чтобы преодолеть проблему жестких кислотных условий и сохранить стереоселективность ре-

акции, применяют методики синтеза, основанные на катализе переходными металлами [19]. Однако в этом случае часто нарушается региоселективность реакции и образуется смесь спирокеталей (Схема 2).

Схема 2. Циклизация нонин-4-диола-1,9 под действием палладиевого катализатора $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ 

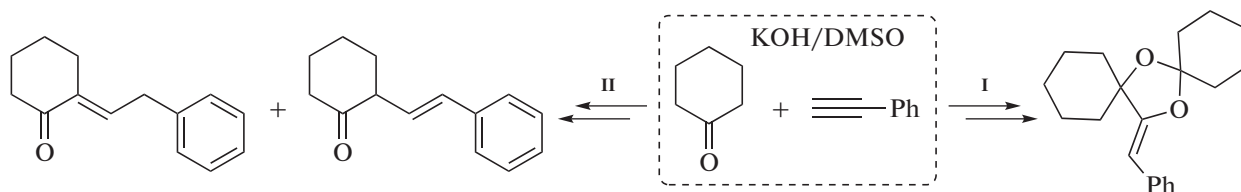
Отметим также, что синтез спирокеталей, в особенности биологически активных и родственных природным аналогам, часто оказывается многостадийным процессом [20, 21]. Жесткие кислотные условия и/или использование катализаторов на основе дорогих переходных металлов (Pd, Pt, Ir, Rh), а также многостадийность делают актуальной задачей поиск новых подходов к синтезу спирокеталей. В этой связи могут быть интересны осуществляемые в суперосновных средах взаимопревращения кетонов с ацетиленами, которые послужили трамплином для запуска свободных от переходных металлов одnoreакторныхборок целого ряда особо значимых в синтетическом отношении карбо- и гетероциклов [22]. Одна из “ветвей” этих реакций относится к взаимопревращениям ацетиленов с циклоалифатическими кетонами, приводящим к образованию тетрациклических производных фронталина [23], диспирокеталей [24] и гексагидроазуленов [25]. Так, взаимодействие циклоалифатических кетонов с фенилацетиленом при 80 °C в течение 1 ч приводит, помимо ожидаемых по реакции С-винилирования β,γ - и α,β -ненасыщенных кетонов, (с выходами 26–57%) к образованию диспирокеталей с выходами до 22% [24]. Несмотря на их скромный выход эта реакция может быть использова-

на в качестве кратчайшего пути к спирокетальным структурам.

Помимо самостоятельного интереса к диспирокетальным структурам важно изучение механизма их сборки. Это представляет практический интерес для улучшения их выхода, а кроме того, вносит вклад в развитие фундаментальных представлений о химии ацетиленов и кетонов в суперосновных средах. По причине многостадийности сборки диспирокеталей и высоких скоростей отдельных стадий исследование механизма этой реакции экспериментальными методами затруднено. Полезным и оправданным является привлечение для этих целей методов квантовой химии, которые сегодня используются в качестве одного из базовых инструментов исследования не только различных электронных и структурных свойств сложных молекулярных систем [26–29], но и механизмов реакций [30, 31].

Цель данной работы — сравнительное квантово-химическое исследование механизма сборки 15-[(Z)-фенилметилен]-7,14-диоксаспиро[5.1.5.2]пентадекана из циклогексанона и фенилацетилена и конкурирующей реакции С-винилирования циклогексанона (Схема 3).

Схема 3. Реакции образования 15-[(Z)-фенилметилен]-7,14-диоксациклопентадекана (I) и ненасыщенных кетонов (II)



МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Для проведения расчетов использовался пакет квантовохимических программ GAUSSIAN-16 [32]. Оптимизация структурных параметров молекулярных частиц, участвующих в реакции, выполнялась в рамках метода функционала плотности B3LYP [33, 34] с применением базисного набора 6-31+G*. В том же приближении, B3LYP/6-31+G*, при стандартной температуре 298.15 К рассчитывали колебательные поправки и термодинамические функции. Для всех стационарных точек исследовали число отрицательных собственных значений матрицы Гессе. Связь полученных переходных состояний с соответствующими минимумами на поверхности потенциальной энергии доказывалась спуском по координате реакции (IRC) с использованием алгоритма квадратичной аппроксимации (LQA) [35].

Энергии стационарных форм уточнялись в рамках дважды гибридного функционала B2PLYP [36] с расширенным базисом 6-311+G** и с применением дисперсионной поправки Гримме D2 [37]. Значение энергии сольватации в диметилсульфоксиде (ДМСО) рассчитывались в рамках модели поляризуемого диэлектрического континуума в интегральной формулировке (IEFPCM) [38]. Моделирование полости проводилось в рамках подхода GEOPOL [39] с радиусами универсального силового поля (Universal Force Field (UFF)) и универсальным масштабирующим множителем растворителя $\alpha = 1.1$ [40]. При расчете энергии сольватации использовалось следующее значение диэлектрической постоянной ДМСО: $\epsilon = 46.8$.

Для оценки свободной энергии активации в растворе мы использовали подход, основанный на результатах работы [41]. Применительно к растворам ДМСО [42] в этот подходе предполагается, что энтропия в растворе диметилсульфоксида, S_{sol} , может быть получена из значения энтропии S_{harm} , найденного в гармоническом приближении для идеального газа:

$$S_{sol} [\text{кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}] = 0.74 S_{harm} - 3.21.$$

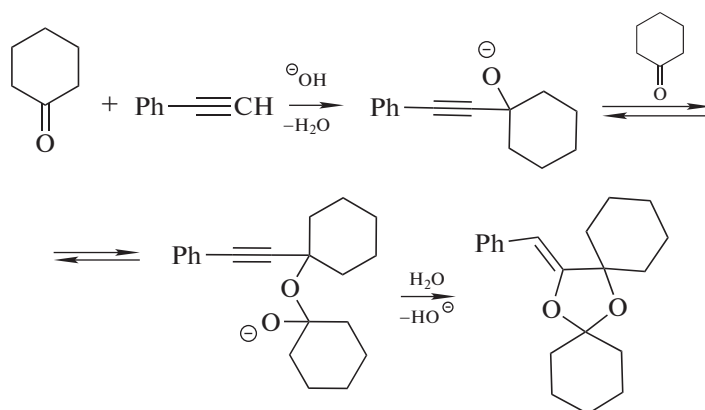
Все стадии сборки 15-[(Z)-фенилметилен]-7,14-диоксациклопентадекана, а также термодинамическая устойчивость различных конформеров и изомеров интермедиатов и продуктов этой сборки предварительно исследовались в рамках анионной модели (ANION_{GAS}). В этой модели пренебрегается присутствием катиона, а растворитель учитывается только в виде поправки на энергию сольватации в рамках IEFPCM. Отметим, что на реакционном профиле рассматривались структуры только с наиболее устойчивыми конформациями типа “кресло” циклогексановых фрагментов [43, 44]. Далее, для изучения механизма сборки диспирокетала с учетом влияния конкурирующей реакции C-винилирования использовалась более детальная моносольватная модель (MONO_{PCM}). В этой модели в явном виде учитываются недиссоциированная молекула щелочи KOH и одна молекула ДМСО, обеспечивающие описание специфической сольватации, а оптимизация геометрических параметров происходит уже с учетом влияния растворителя в рамках модели поляризуемого континуума и описывает неспецифические взаимодействия. В нашей недавней работе [45] приведено более подробное описание обеих моделей, ANION_{GAS} и MONO_{PCM}, а также продемонстрированы их согласие с наиболее полной моделью суперосновного комплекса (модель PENTA_{GAS}) и применимость для исследования реакций ацетиленов в суперосновных средах.

Все кинетические кривые моделировались при $T = 353$ К уравнением Аррениуса $k(T) = (k_B T/h) \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$ с использованием программы KINET [46].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование диспирокетала из циклогексанона (1) и фенилацетилена (2) в среде KOH/ДМСО рассмотрено согласно схеме, которую предложили авторы статьи [24] (Схема 4).

Схема 4. Механизм образования диспирокетала из циклогексанона и фенилацетилена

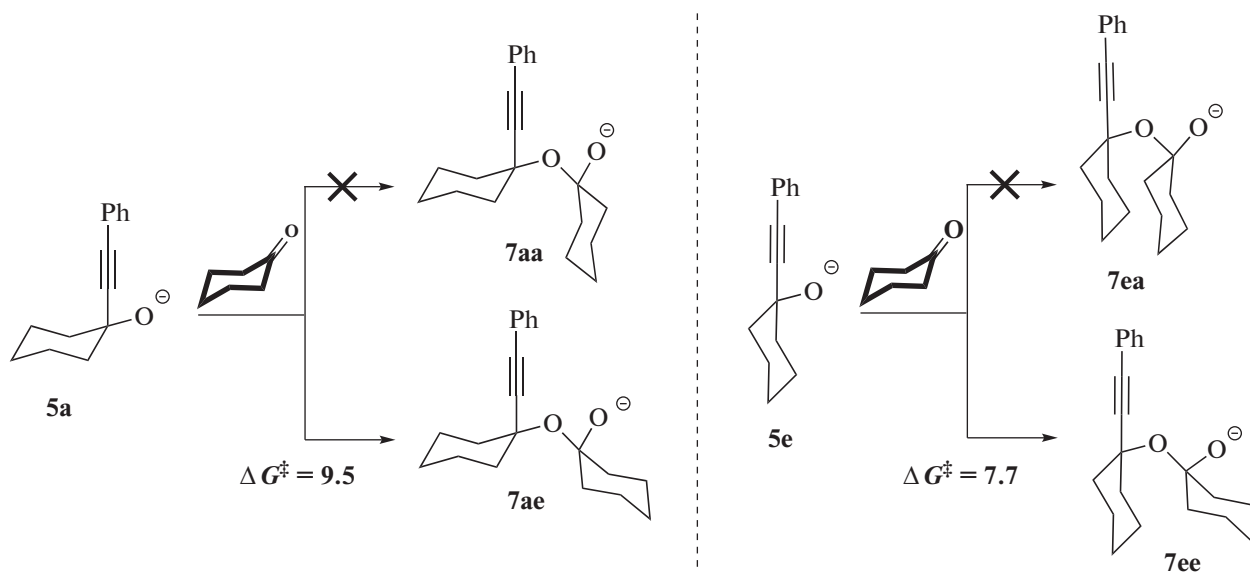


Сборка диспирокетала начинается с нуклеофильного присоединения фенилэтинид-иона (**3**) по карбонильной группе соединения **1** с образованием 1-(2-фенилэтинил)циклогексан-1-олята (**5**) — реакция этилирования Фаворского. Присоединение фенилэтинид-иона может осуществляться в аксиальное (**a**) и в экваториальное (**e**) положения циклогексанона (рис. 1).

В рамках анионной модели алколят **5a** образуется с понижением энергии $\Delta G = -3.1$ ккал/моль относительно суммы энергий ΔG изолированных соединений **3** и **1**, тогда как образование **5e** связано с меньшим понижением свободной энергии: $\Delta G = -1.7$ ккал/моль. Кроме того, аксиальная атака **1** соединением **3** осуществляется с энергией активации $\Delta G_{1+3 \rightarrow 5a}^\ddagger = 12.7$ ккал/моль, что на $\Delta \Delta G^\ddagger = 1.3$ ккал/моль меньше энергии активации необходимой для экваториальной атаки (рис. 2).

Необходимо отметить, что **5e** может изомеризоваться в термодинамически более устойчивый алколят-ион **5a** с небольшими энергиями активации, $\Delta G_{5e \rightarrow 5a}^\ddagger = 11.2$ ккал/моль, через алколят с *твист*-конформацией циклогексильного заместителя.

Алколят-ионы **5a** и **5e** способны присоединяться по двойной связи C=O к следующей молекуле кетона. Согласно результатам расчета вначале происходит образование комплексов **6a** и **6e** ($\Delta G = 2.0$ и 1.1 ккал/моль соответственно). Далее комплексы **6** могут преобразоваться в анионы полукетала (**7**) через соответствующие переходные состояния $TS_{6 \rightarrow 7}$. В зависимости от стороны атаки молекулы циклогексанона могут образоваться четыре конформера аниона полукетала — **7aa**, **7ae**, **7ea** и **7ee** (Схема 5).

Схема 5. Нуклеофильное присоединение алколят-иона **5** по карбонильной связи циклогексанона; $\Delta G^\ddagger$ — энергия активации Гиббса (в ккал/моль)

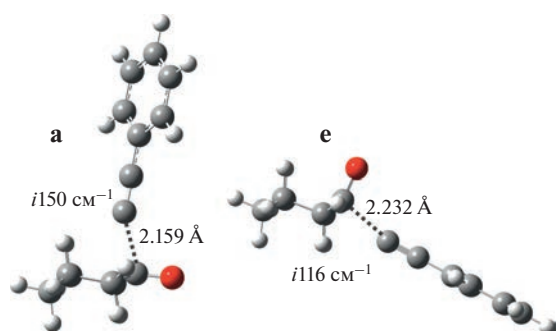


Рис. 1. Строение переходных состояний реакции этилирования циклогексанона. На рисунке в Å и cm^{-1} указаны длины связей и мнимые частоты соответственно.

Однако удается локализовать только два переходных состояния $\text{TS}_{6 \rightarrow 7}$, связанные с присоединением алколят-ионов **5a** и **5e** только в эквато-

риальное положение соединения **1**. В результате образуются два экваториальных конформера анионов полукетала: **7ae** и **7ee**, с повышением энергии на $\Delta G = 4.6$ и 5.2 ккал/моль относительно **5** и **1** соответственно. Несмотря на термодинамическую невыгодность их образования, анионы **7** являются промежуточными на пути циклизации в диспирокеталь (рис. 2). Для образования анионов полукетала **7** необходимо преодолеть активационный барьер, не превышающий $\Delta G_{5a+1 \rightarrow 7ae}^{\ddagger} = 9.5$ ккал/моль. Конформеры **7**, которые образуются в результате присоединения соединения **5** в аксиальное положение кетона, неустойчивы и при оптимизации геометрических параметров распадаются на исходные алколят-ионы и циклогексанон.

Заключительная стадия внутримолекулярного присоединения О-аниона по тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ в анионе **7** приводит к образованию аниона дис-

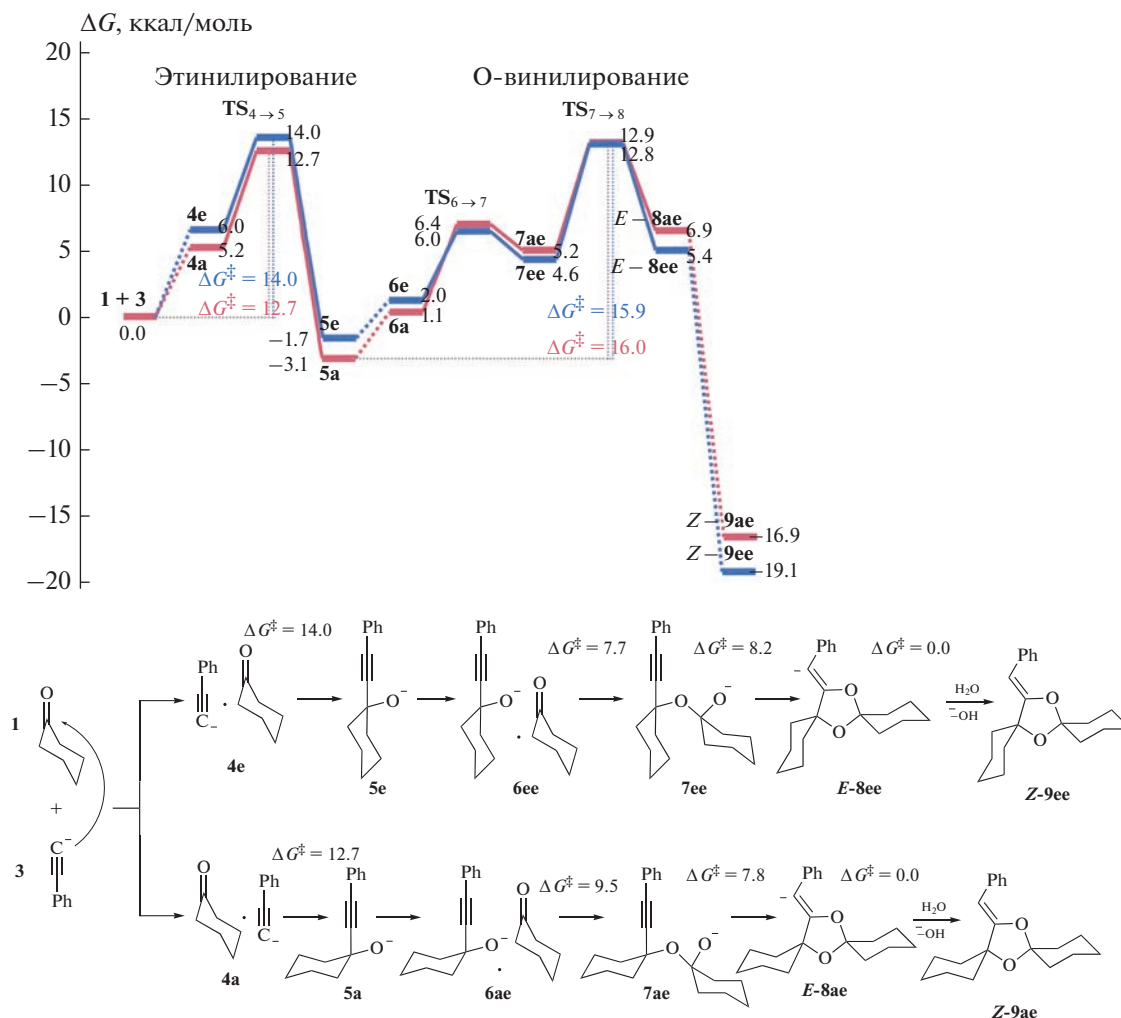


Рис. 2. Схема реакционного профиля образования диспирокетала из двух молекул циклогексанона и одной молекулы фенилацетилена в рамках модели $\text{ANION}_{\text{GAS}}$; ΔG – свободная энергия Гиббса (в ккал/моль).

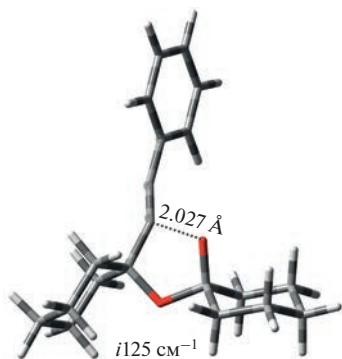


Рис. 3. Строение переходного состояния $TS_{7 \rightarrow 8}$ внутримолекулярного О-винилирования полукетала **7**.

пирокетала (**8**), который далее протонируется молекулой воды с образованием конечного продукта **9** — диспирокетала (реакция О-винилирования, рис. 2). Как было продемонстрировано нами ранее [47, 48], в переходном состоянии нуклеофильного присоединения по тройной связи фенилацетиленовый фрагмент может иметь только *транс*-искаженное строение, что наблюдается и в $TS_{7 \rightarrow 8}$ (рис. 3). Такое переходное состояние приводит к *E*-изомерам **8**, при протонировании которых образуются *Z*-изомеры **9**, что объясняет наблюдаемую *Z*-стереоселективность сборки диспирокеталей.

Энергии активации внутримолекулярного О-винилирования с образованием диспирокеталей *E*-**8ee** и *E*-**8ae** составляют $\Delta G_{7ee \rightarrow E-8ee}^\ddagger = 8.2$ ккал/моль и $\Delta G_{7ae \rightarrow E-8ae}^\ddagger = 7.8$ ккал/моль, соответственно. При этом суммарная энергия активации на пути к *E*-**8ee** из наиболее устойчивого конформера **5a** (напомним, что **5e** легко может переходить в **5a**) и соединения **1** составляет $\Delta G_{5a \rightarrow E-8ee}^\ddagger = 15.9$ ккал/моль. Энергия активации, связанная с превращением **5a** → *E*-**8ae**, оказывается незначительно выше ($\Delta \Delta G^\ddagger = 0.1$ ккал/моль). Таким образом, на реакционном профиле лимитирующий процесс сборки диспирокетала включает две последовательные стадии: **5** → **7** → *E*-**8** (рис. 2). Близость энергий активации превращения **5** → *E*-**8** предсказывает образование двух конформеров аниона диспирокетала — *E*-**8ae** и *E*-**8ee**. Протонирование анионов **8** происходит без активационного барьера и приводит к образованию конечных диспирокеталей *Z*-**9ae** и *Z*-**9ee** с понижением свободной энергии относительно исходных соединений **1** и **3** на $\Delta G = -16.9$ и -19.1 ккал/моль соответственно (рис. 2).

По реакционному профилю (рис. 2) получены диспирокетали *Z*-**9ee** и *Z*-**9ae**, которые могут изомеризоваться друг в друга и еще в две другие конформации — *Z*-**9ea** и *Z*-**9aa**. Конформер *Z*-**9ea** оказывается термодинамически наиболее устойчи-

вым из всех четырех и существует в равновесной смеси с конформером *Z*-**9ee**; количественное соотношение этих конформеров составляет ~1 : 1 (рис. 4).

В случае перехода *Z*-**9ae** → *Z*-**9ee** меняется конформация циклогексильного заместителя бывшего алколят-иона, изомеризация которого уже была рассмотрена выше и происходит относительно легко ($\Delta G_{5e \rightarrow 5a}^\ddagger = 11.2$ ккал/моль). Далее при изомеризации *Z*-**9ee** в *Z*-**9ea** осуществляется переход второго циклогексильного заместителя также через *твист*-конформацию с суммарной энергией активации $\Delta G_{Z-9ee \rightarrow Z-9ea}^\ddagger = 11.8$ ккал/моль. Механизм изомеризации *Z*-**9aa** мы не рассматривали, так как этот изомер самый неустойчивый.

Конформационные переходы между анионами полукеталей **7** и анионами диспирокеталей **8** не рассматривались, так как **7** легко распадается обратно на **1** и **5**, а **8** легко протонируется с образованием **9** (рис. 2). Отметим, что наиболее выгодная конформация диспирокетала *Z*-**9ea** оказывается на $\Delta \Delta G = 5.4$ ккал/моль термодинамически более устойчивой, чем соответствующая наиболее выгодная конформация *E*-изомера диспирокетала. Таким образом, экспериментально наблюдаемая *Z*-стереоселективность реакции объясняется кинетической и термодинамической предпочтительностью *Z*-изомера.

Наряду с реакцией сборки диспирокеталей в суперосновной среде осуществляется нуклеофильное присоединение аниона циклогексанона к фенилацетилену (реакция С-винилирования). Эта реакция приводит к образованию смеси изомеров β,γ- и α,β-ненасыщенных кетонов в соотношении 9 : 1 с суммарным выходом в 57% [24].

Модель ANION_{GAS} адекватно передает качественные различия в барьерах реакций этинилирования и винилирования [45], между которыми возникает конкуренция. Однако влияние катионного центра и его ближайшего окружения может быть существенным, а кроме того, в различной степени выраженным для этих реакций. При сравнительном исследовании механизмов этих двух направлений принципиально важно, какой состав исходных реагентов предпочтительнее образуется под действием супероснования: анион циклогексанона/фенилацетилен или циклогексанон/фенилэтинид-ион. Поэтому дальнейшее исследование было выполнено с включением в расчет комплекса КОН·ДМСО (модель MONO_{PCM}) [45]; при этом на пути сборки диспирокеталей рассматривались только наиболее устойчивые конформации интермедиатов и продуктов.

Образование диспирокеталей, как подробно было показано выше в рамках анионной модели, запускается реакцией этинилирования циклогексанона фенилэтинид-ионом. Формирование ис-

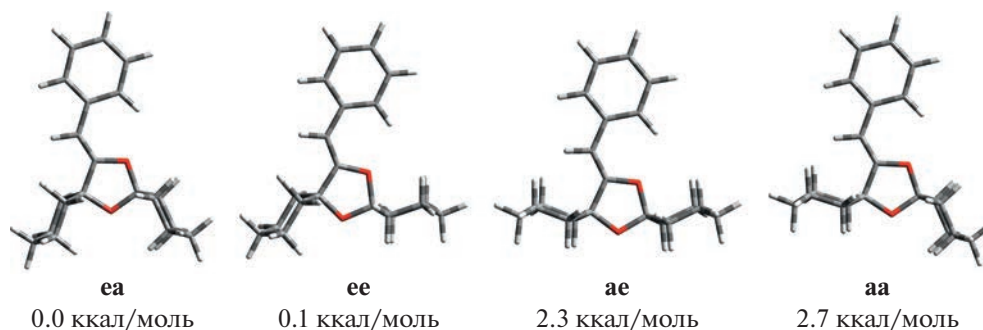


Рис. 4. Конформации *Z*-изомера диспирокетала **9** и их относительная термодинамическая устойчивость (ΔG , ккал/моль).

ходного комплекса фенилэтинида калия (**11**) происходит в результате депротонирования фенилацетилена в предреакционном комплексе $\text{KOH} \cdot \text{DMCO} \cdot \text{PhCCN}$ (**10**). Это превращение осуществляется с незначительным понижением энергии $\Delta G = -0.2$ ккал/моль и связано с небольшой энергией активации $\Delta G_{10 \rightarrow 11}^\ddagger = 2.4$ ккал/моль (рис. 5).

Координация циклогексанона к комплексу **11** приводит к образованию предреакционного комплекса **12**. Нуклеофильная атака фенилэтинид-ионом карбонильной группы молекулы циклогексанона в комплексе **12** осуществляется далее с энергией активации $\Delta G_{12 \rightarrow 13a}^\ddagger = 12.0$ ккал/моль и приводит к комплексу алкоголята **13a**. Достижимое в результате образования комплекса **13a** понижение энергии системы составляет $\Delta G = -9.8$ ккал/моль относительно исходных молекул **1** и **2** (рис. 5). Близкое значение энергии активации реакции этилирования циклогексанона ($\Delta G^\ddagger = 12.9$ ккал/моль) предсказывалось в рамках анионной модели, при этом образование алкоголят-иона **5a** сопровождалось понижением энергии лишь на 2.9 ккал/моль. Бóльшая устойчивость комплекса **13a** в модели MONO_{PCM} объясняется его стабилизацией катионом калия.

Завершают сборку диспирокетала стадии присоединения еще одной молекулы циклогексанона в предреакционном комплексе **14** с образованием комплекса полукетала **15ee** ($\Delta G_{13a \rightarrow 15ee}^\ddagger = 9.7$ ккал/моль, $\Delta G = 7.6$ ккал/моль) и последующее внутримолекулярное О-винилирование, приводящее к карбаниону диспирокетала **16ee** ($\Delta G_{15ee \rightarrow 16ee}^\ddagger = 11.1$ ккал/моль, $\Delta G = 3.7$ ккал/моль). В моносольватной модели MONO_{PCM} энергия активации этого превращения составляет $\Delta G_{13a \rightarrow 16ee}^\ddagger = 18.7$ ккал/моль, что несколько больше, чем в анионной модели, и также является лимитирующим. Винильный карбанион в комплексе **16ee** протонируется молекулой воды без активацион-

ного барьера с образованием молекулы *Z*-**9ee** и регенерацией комплекса основания $\text{KOH} \cdot \text{DMCO}$. При этом общее понижение энергии при образовании *Z*-**9ee** относительно исходных соединений **1** и **2** составляет $\Delta G = -18.8$ ккал/моль (рис. 5). Схожее понижение энергии относительно соединений **1** и **3** предсказывала анионная модель ($\Delta G = -19.1$ ккал/моль).

В присутствии супероснования KOH/DMCO может также осуществляться депротонирование молекулы циклогексанона с образованием карбаниона циклогексанона. Так, взаимодействие молекулы **1** с $\text{KOH} \cdot \text{DMCO}$ с повышением энергии $\Delta G = 2.6$ ккал/моль приводит к комплексу **17**. В комплексе **17** через переходное состояние $\text{TS}_{17 \rightarrow 18}$ с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 8.4$ ккал/моль осуществляется перенос протона $\alpha\text{-CH}_2$ -группы молекулы циклогексанона к гидроксид-иону с образованием комплекса енолята калия (**18**). Депротонирование циклогексанона кинетически менее выгодно на $\Delta \Delta G^\ddagger = 6.0$ ккал/моль, чем депротонирование молекулы фенилацетилена. С другой стороны, образование комплекса **18** термодинамически более выгодно на $\Delta \Delta G = 1.5$ ккал/моль (рис. 5). Относительная термодинамическая выгодность комплекса енолята хорошо согласуется с бóльшей кислотностью циклогексанона ($pK_a = 26.4$ [49]) по сравнению с фенилацетиленом ($pK_a = 28.8$ [50]).

Присоединение комплекса **18** по тройной связи молекулы **2** приводит к неустойчивому предреакционному комплексу **19** ($\Delta G = 1.4$ ккал/моль). В комплексе **19** осуществляется атака енолят-ионом тройной ацетиленовой связи с образованием комплекса *E*-аниона β, γ -ненасыщенного кетона **20** ($\Delta G = 0.4$ ккал/моль). Это превращение связано с энергией активации $\Delta G_{19 \rightarrow 20}^\ddagger = 16.0$ ккал/моль, что на $\Delta \Delta G^\ddagger = 4.0$ ккал/моль больше энергии активации конкурирующей реакции этилирования циклогексанона комплексом **11**. Карбанионный центр в комплексе **20** без активационного барьера протонируется присутствующей молекулой воды

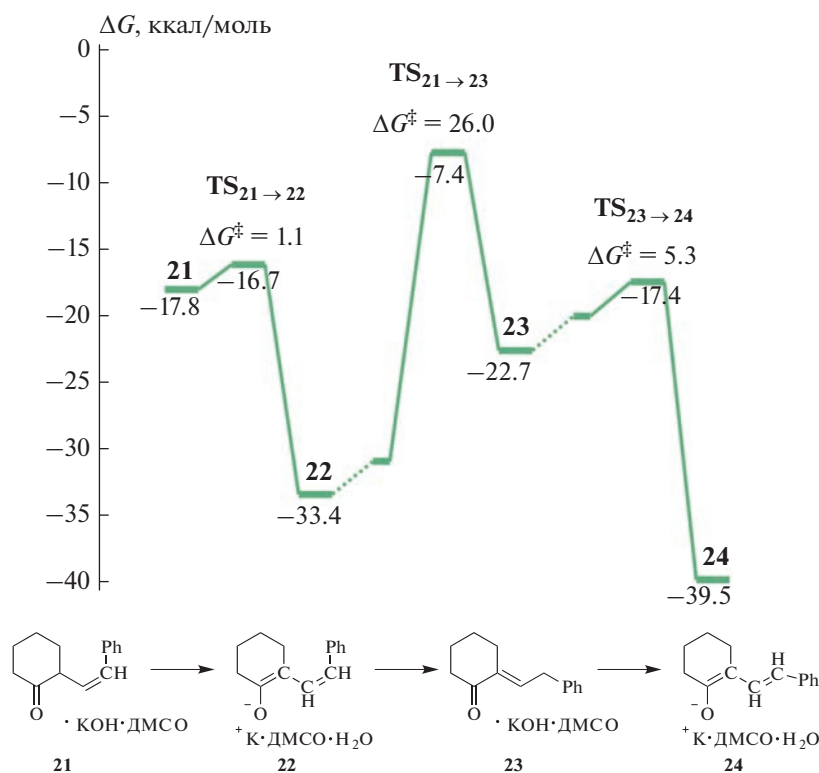


Рис. 6. Схема реакционного профиля образования комплекса **22** и его *Z-E*-изомеризации в комплекс **24** в рамках модели MONO_{PCM}.

ции $\Delta G_{23 \rightarrow 24}^{\ddagger} = 5.3$ ккал/моль и приводит к образованию комплекса *Z,E*-диенолята (**24**), на 6.1 ккал/моль более устойчивому, чем комплекс **22** (рис. 6).

Таким образом, в присутствии супероснования взаимодействие комплекса **18** с фенилацетиленом приводит к образованию комплекса **24**. При дальнейшей обработке комплекса **24** водой будет протонироваться как γ -, так и α -положение с образованием α,β -ненасыщенного кетона и *E*-изомера β,γ -ненасыщенного кетона соответственно. Оценки относительной термодинамической устойчивости этих двух форм ненасыщенных кетонов с использованием параметров континуальной модели IEFPCM для воды ($\alpha = 1.1$ и $\epsilon = 78.4$) показывают, что термодинамически наиболее выгодной на 1.0 ккал/моль является β,γ -форма. Это хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым соотношением β,γ - к α,β -ненасыщенному кетону, составляющим 9 : 1 [24].

Термодинамические оценки предсказывают, что образование комплекса **24** ($\Delta G = -39.5$ ккал/моль) является более предпочтительным, чем сборка диспирокетала *Z*-**9ee** ($\Delta G = -18.8$ ккал/моль). С другой стороны, наименьшим активационным барьером $\Delta G_{12 \rightarrow 13a}^{\ddagger} = 12.0$ ккал/моль характеризуется образование комплекса **13a**. Именно его

дальнейшие превращения либо со следующей молекулой циклогексанона в сторону диспирокетала ($\Delta G_{13a+1 \rightarrow 9ee}^{\ddagger} = 18.7$ ккал/моль), либо распад на анион циклогексанона и фенилацетилен ($\Delta G_{13a \rightarrow 18+2}^{\ddagger} = 20.1$ ккал/моль) с последующим C-винилированием ($\Delta G_{18+2 \rightarrow 20}^{\ddagger} = 16.0$ ккал/моль) определяют конечный состав продуктов (рис. 5).

При этом энергии активации описанных стадий преодолимы в условиях эксперимента (80°C и 1 ч). Смоделированные кинетические кривые (рис. 5) действительно показывают, что изначально образуется алколят-ион **13a**, который расходуется на образование диспирокетала *Z*-**9ee** и продуктов C-винилирования **22** и **24**. При более высоких температурах (100°C) равновесие полностью смещается в сторону образования продуктов C-винилирования **24**, а при низких (40°C) температурах преобладают кинетически наиболее выгодные алколят-ионы **13a** (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках метода B2PLYP-D2/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* построен реакционный профиль сборки 15-[(*Z*)-фенилметилен]-7,14-диоксалиспиро[5.1.5.2]пентадекана из циклогексанона и

фенилацетилена и для каждого интермедиата определены кинетически и термодинамически наиболее выгодные конформации расположения заместителей в циклогексановом фрагменте.

Показано, что сборку диспирокетала запускает стадия этинилирования циклогексанона фенилацетиленом с образованием алкоголята. Тогда как скорость-определяющим является завершающий сборку двухстадийный процесс: 1) образование О-аниона полукетала в результате взаимодействия алкоголята с циклогексаноном и 2) внутримолекулярное О-винилирование в полукетале.

Конкурирующая реакция С-винилирования с образованием ненасыщенных кетонов является термодинамически более предпочтительной, чем реакция этинилирования с образованием алкоголятов и последующее их превращение в диспирокетали. Однако С-винилирование кинетически менее выгодно, чем образование алкоголята. Это определяет ненасыщенные кетоны как термодинамические продукты при более высоких температурах (от 100 °С), а ацетиленовые спирты — как кинетические продукты при более низких температурах (до 40 °С). При этом наибольший выход диспирокеталей наблюдается лишь в узком интервале температур (60–80 °С) из-за близости энергий активации превращения алкоголята в диспирокеталь ($\Delta G_{13a \rightarrow 9ee}^\ddagger = 18.7$ ккал/моль) и его распада на анион циклогексанона и фенилацетилен ($\Delta G_{13a \rightarrow 18+2}^\ddagger = 20.1$ ккал/моль) с последующим С-винилированием ($\Delta G_{18+2 \rightarrow 20}^\ddagger = 16.0$ ккал/моль). Эти выводы подтверждены видом кинетических кривых, смоделированных с учетом всех рассматриваемых стадий на пути образования ненасыщенных кетонов и диспирокеталей.

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. Н.М. Витковской за полезные обсуждения и рекомендации.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ (тема FZZE-2020-0025).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brimble M., Furkert D.* // *Curr. Org. Chem.* 2003. V. 7. № 14. P. 1461; <https://doi.org/10.2174/1385272033486404>
2. *Perron F., Albizati K.F.* // *Chem. Rev.* 1989. V. 89. № 7. P. 1617; <https://doi.org/10.1021/cr00097a015>
3. *Koshino H., Takahashi H., Osada H. et al.* // *J. Antibiot. (Tokyo)*. 1992. V. 45. № 9. P. 1420; <https://doi.org/10.7164/antibiotics.45.1420>
4. *Shimizu T., Usui T., Machida K. et al.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2002. V. 12. № 23. P. 3363; [https://doi.org/10.1016/S0960-894X\(02\)00782-5](https://doi.org/10.1016/S0960-894X(02)00782-5)
5. *Cullen W.P., Celmer W.D., Chappel L.R. et al.* // *J. Ind. Microbiol.* 1988. V. 2. № 6. P. 349; <https://doi.org/10.1007/BF01569573>
6. *Kotecha N.R., Ley S.V., Mantegani S.* // *Synlett.* 1992. № 05. P. 395; <https://doi.org/10.1055/s-1992-21357>
7. *Tachibana K., Scheuer P.J., Tsukitani Y. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103. № 9. P. 2469; <https://doi.org/10.1021/ja00399a082>
8. *Singh S.B., Zink D.L., Heimbach B. et al.* // *Org. Lett.* 2002. V. 4. № 7. P. 1123; <https://doi.org/10.1021/ol025539b>
9. *Pettit G.R., Chicacz Z.A., Gao F. et al.* // *J. Org. Chem.* 1993. V. 58. № 6. P. 1302; <https://doi.org/10.1021/jo00058a004>
10. *Ueno T., Takahashi H., Oda M. et al.* // *Biochemistry* 2000. V. 39. № 20. P. 5995; <https://doi.org/10.1021/bi992661i>
11. *Li A., Piel J.* // *Chem. Biol.* 2002. V. 9. № 9. P. 1017; [https://doi.org/10.1016/S1074-5521\(02\)00223-5](https://doi.org/10.1016/S1074-5521(02)00223-5)
12. *Francke W., Kitching W.* // *Curr. Org. Chem.* 2001. V. 5. № 2. P. 233; <https://doi.org/10.2174/1385272013375652>
13. *Lenci E.* // *Small Molecule Drug Discovery*. Elsevier, 2020. P. 225–245; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818349-6.00008-X>
14. *Sun P., Zhao Q., Zhang H. et al.* // *ChemBioChem* 2014. V. 15. № 5. P. 660; <https://doi.org/10.1002/cbic.201300616>
15. *Zarganes-Tzitzikas T., Dömling A.* // *Org. Chem. Front.* 2014. V. 1. № 7. P. 834; <https://doi.org/10.1039/C4QO00088A>
16. *Ramachary D.B., Mondal R., Venkaiah C.* // *Org. Biomol. Chem.* 2010. V. 8. № 2. P. 321; <https://doi.org/10.1039/B920152A>
17. *Sydnies M.O.* // *Curr. Green Chem.* 2014. V. 1. P. 216; <https://doi.org/10.2174/2213346101666140221225404>
18. *Mead K.T., Brewer B.N.* // *Curr. Org. Chem.* 2003. V. 7. № 3. P. 227; <https://doi.org/10.2174/1385272033372969>
19. *Palmes J.A., Aponick A.* // *Synthesis (Stuttg)*. 2012. V. 44. № 24. P. 3699; <https://doi.org/10.1055/s-0032-1317489>
20. *Raju B.R., Saikia A.K.* // *Molecules*. 2008. V. 13. № 8. P. 1942; <https://doi.org/10.3390/molecules13081942>
21. *Yadav J.S., Raghavendra Rao K.V., Ravindar K. et al.* // *Synlett*. 2010. № 1. P. 51; <https://doi.org/10.1055/s-0029-1218546>
22. *Trofimov B.A., Schmidt E.Y.* // *Acc. Chem. Res.* 2018. V. 51. № 5. P. 1117; <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00618>
23. *Schmidt E.Y., Zorina N.V., Skitaltseva E.V. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. № 29. P. 3772; <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.05.056>
24. *Schmidt E.Y., Zorina N.V., Skitaltseva E.V. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. № 29. P. 3772; <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.05.056>
25. *Trofimov B.A., Schmidt E.Y., Skitaltseva E.V. et al.* // *Ibid.* 2011. V. 52. № 33. P. 4285; <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.06.019>

26. *Siyamak Shahab, Masoome Sheikhi* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. № 1. P. 15–18.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120010145>
27. *Zhiyan Wu, Zhang L., Liao Y.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. № S1. P. S81–S91.
<https://doi.org/10.1134/S1990793121090153>
28. *Breslavskaya N.N., Wasserman L.A., Barashkova I.I., Buchachenko A.L.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. № 4. P. 569;
<https://doi.org/10.1134/S199079311904002X>
29. *Ramakrishnan R., Dral P.O., Rupp M. et al.* // Sci. Data. 2014. V. 1. P. 1;
<https://doi.org/10.1038/sdata.2014.22>
30. *Забалов М.В., Левина М.А., Тугер Р.П.* // Хим. физика 2019. Т. 38. № 9. С. 3;
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19090127>
31. *Grambow C.A., Pattanaik L., Green W.H.* // Sci. Data. 2020. V. 7. № 1. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1038/s41597-020-0460-4>
32. *Frisch M., Trucks G., Schlegel H., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J.* Gaussian 16. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2019.
33. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
34. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
35. *Page M., Doubleday C., McIver J.W.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 8. P. 5634;
<https://doi.org/10.1063/1.459634>
36. *Grimme S.* // Ibid. 2006. V. 124. № 3. P. 034108;
<https://doi.org/10.1063/1.2148954>
37. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.* // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. № 7. P. 1456;
<https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
38. *Tomasi J., Mennucci B., Cancès E.* // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 1999. V. 464. № 1–3. P. 211;
[https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(98\)00553-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(98)00553-3)
39. *Pascual-ahuir J.L., Silla E., Tuñón I.* // J. Comput. Chem. 1994. V. 15. № 10. P. 1127;
<https://doi.org/10.1002/jcc.540151009>
40. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441;
<https://doi.org/10.1021/j100785a001>
41. *Wertz D.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 16. P. 5316;
<https://doi.org/10.1021/ja00536a033>
42. *Vitkovskaya N.M., Kobychiev V.B., Bobkov A.S. et al.* // J. Org. Chem. 2017. V. 82. № 23. P. 12467;
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b02263>
43. *Allinger N.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 21. P. 5727;
<https://doi.org/10.1021/ja01530a049>
44. *Stortz C.A.* // J. Phys. Org. Chem. 2010. V. 23. № 12. P. 1173;
<https://doi.org/10.1002/poc.1689>
45. *Vitkovskaya N.M., Orel V.B., Kobychiev V.B. et al.* // Intern. J. Quantum Chem. 2020. V. 120. № 9. P. 1;
<https://doi.org/10.1002/qua.26158>
46. *Abramenkov A.V.* Kinet for Windows. 2012. Ver. 0.8.
47. *Ларионова Е.Ю., Витковская Н.М., Кобычев В.Б. и др.* // Журн. структур. химии 2007. Т. 48. № S7. С. 101.
48. *Ларионова Е.Ю., Витковская Н.М., Кобычев В.Б. и др.* // Докл. РАН 2011. Т. 438. № 6. С. 765.
49. *Bordwell F.G., Fried H.E.* // J. Org. Chem. 1991. V. 56. № 13. P. 4218;
<https://doi.org/10.1021/jo00013a027>
50. *Matthews W.S., Bares J.E., Bartmess J.E. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 24. P. 7006;
<https://doi.org/10.1021/ja00857a010>
51. *Trofimov B.A., Schmidt E.Y., Zorina N.V. et al.* // Adv. Synth. Catal. 2012. V. 354. № 9. P. 1813;
<https://doi.org/10.1002/adsc.201200210>

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА НА НАНОЧАСТИЦАХ ПАЛЛАДИЯ, РАСПОЛОЖЕННЫХ НА ГРАФИТОВОЙ ПОДЛОЖКЕ С РАЗЛИЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

© 2023 г. Е. И. Руденко^{1*}, Н. В. Дохликова¹, А. К. Гатин¹, С. Ю. Сарвадий¹, М. В. Гришин¹

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

*E-mail: rectedo@gmail.com

Поступила в редакцию 24.10.2022;

после доработки 06.12.2022;

принята в печать 20.12.2022

С помощью моделирования в рамках теории функционала плотности адсорбции атомарных кислорода и водорода на поверхности наночастиц палладия на подложках графита с различными дефектами были рассчитаны энергии связи адатомов и изменения плотности состояний атомов металла при взаимодействии с адатомами. Установлено, что энергетическая стабильность адсорбции кислорода и водорода не зависит от места адсорбции адатома на поверхности наночастицы (интерфейс или вершина), что согласуется с результатами СТМ/СТС-экспериментов.

Ключевые слова: теория функционала плотности, наночастицы, палладий, кислород, водород, графит, адсорбция, квантовохимическое моделирование, сканирующая туннельная микроскопия, сканирующая туннельная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0207401X23070166, EDN: YFPFPD

1. ВВЕДЕНИЕ

Пленки из наночастиц металлов, нанесенные на химически инертные подложки, такие как графит или оксиды кремния, алюминия и другие [1, 2], являются наиболее применяемыми функциональными наноматериалами. С помощью варьирования элементного состава как структурированного на наноуровне покрытия, так и подложки [3, 4] можно добиться контролируемого изменения физико-химических свойств данных наноразмерных систем [5, 6]. Известно, что, несмотря на химическую инертность, подложки могут оказывать достаточно существенное влияние на многие характеристики наночастиц, такие как размеры, химический состав [7] и оптические свойства [8, 9]. Данная особенность может оказаться полезной, например, при создании элементов электроники с размером элементов <100 нм [10] и основы для разнообразных катализаторов [11, 12].

Наноразмерные структуры на основе палладия показали себя как перспективные функциональные наноматериалы. Многочисленные исследования доказали высокую каталитическую активность палладия в наноразмерных системах, в то время как в макромире при нормальных условиях палладий проявляет малую реакционную способность. Например, в обзоре [13] было показано, что наночастицы палладия являются перспектив-

ными катализаторами в реакциях образования С–С-связей, являющихся очень важными для химической промышленности. На наночастицах палладия также возможны некоторые электрохимические реакции, например электрокаталитическое восстановление углекислого газа, исследованное в работе [14] с помощью просвечивающей электронной микроскопии и квантовохимического моделирования в рамках теории функционала плотности (ТФП). В работе [15] с помощью ТФП исследован механизм окислительно-восстановительных реакций с участием кислорода и водорода на поверхности палладия (111). Помимо этого, также в рамках ТФП было проведено исследование наночастиц палладия на подложке SeO_2 [16], где выявлено, что на интерфейсе образование интермедиата COOH многих органических реакций проходит быстрее и с большим выходом. Было проведено ТФП-исследование замещенной и декорированной наночастицами палладия наноструктуры ZnO [17], которое показало сравнительно высокую чувствительность к газообразным водороду и этанолу. Кроме того, наночастицы палладия применяются в реакциях фоторазложения фенола [18], а также для покрытия углеродных нанотрубок при адсорбции газов в качестве катализатора [19].

В настоящее время многие вопросы в области исследований химической физики поверхности

таких многокомпонентных систем, как нанесенные наночастицы металлов, в частности палладия, остаются открытыми по причине сложного совместного воздействия наночастиц и подложки друг на друга, а также на характеристики элементарных поверхностных реакций. Одним из возможных приближений, применяемых к таким системам, может быть разделение влияния подложки на атомную структуру наночастицы и на ее заряд вследствие разности энергий Ферми свободной наночастицы и подложки [20]. При этом электронное строение наночастиц благородных и переходных металлов представлено в рамках резонансной модели хемосорбции, т.е. модели центра d -зоны. Ранее этот подход зарекомендовал себя как разумное и достаточно точное приближение в области исследований поверхностной адсорбции [21].

Наиболее распространенным методом вычисления параметров нанесенных наночастиц металлов является моделирование в рамках ТФП, поскольку оно позволяет рассчитывать атомные структуры, включающие в себя до 100 атомов в *ab initio* приближении с разумными вычислительными затратами. Ранее в данном приближении уже были проведены исследования наночастиц золота, меди, никеля и платины [22–24]. Результаты моделирования коррелируют с результатами экспериментов, проведенных над этими, нанесенными на графит наночастицами с помощью методики сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС) [25–28]. Совместное использование численного эксперимента с учетом квантовых эффектов и реального эксперимента с атомным разрешением впервые позволило установить взаимосвязь между изменением электронной структуры модели наночастицы и адсорбционными характеристиками реальной наночастицы, измеренными в СТМ/СТС-экспериментах.

В настоящей работе проводится исследование адсорбционных свойств нанесенных на графит наночастиц палладия на примере взаимодействия с атомарными кислородом и водородом с помощью квантовохимического моделирования в рамках ТФП. Результаты исследований будут сопоставлены как с экспериментальными данными, так и с результатами упомянутых выше работ.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Квантовохимическое моделирование наноразмерных систем, имитирующих наночастицы Pd, нанесенные на графитовую подложку с различными дефектами, проводилось в рамках теории функционала плотности с использованием пакетов с открытым программным кодом QuantumEspresso (QE) [29] и OpenMX (OMX) [30]. Для расчета электронной структуры использовано

приближение LDA в ультрамягком псевдопотенциале с функционалом Пердью–Зингера и радиусом обрезания по энергии 39 Ry. Данные условия расчета были выбраны исходя из тестовых вычислений, которые показали лучшую сходимость по электронной подсистеме при выбранных параметрах. Наборы атомноцентрированных базисных функций взяты из документации к программному пакету OMX и примерно соответствовали базису на основе дубль-зета-орбиталей слетера.

Модель подложки представляла собой пластину (слаб) графита, состоящую из двух графеновых плоскостей, содержащих по 72 атома углерода. Площадь поверхности слаба составляла примерно $14 \times 13 \text{ \AA}$. Расстояние между плоскостями графена внутри слаба после оптимизации атомной структуры с варьированием параметров ячейки равно $4.34 \text{ \AA}$. Величина вакуумного зазора составляла $14.5 \text{ \AA}$. Тестовые расчеты показали, что при указанных размерах слаба подложки взаимное влияние нанесенных на нее кластеров палладия будет пренебрежимо мало.

В данном исследовании рассматривались следующие дефекты подложки: вакансии атома углерода, дефект поворота связи C–C (дефект 5/7 Стоуна–Уэльса), обрывы плоскости графена типа “зигзаг” и “кресло” (рис. 1). Во всех случаях атомная структура верхней плоскости графена, содержащая дефекты и обрывы, была дополнительно оптимизирована после основной оптимизации суперячейки слаба. Под оптимизацией атомной структуры подразумевается поиск координат атомов, при которых система, состоящая из этих атомов, имеет наименьшее значение энергии.

В качестве исходной модели наночастиц Pd использовался 13-атомный икосаэдрический изомер кластера Pd₁₃. Атомная структура кластеров рассчитывалась при фиксированном положении всех атомов подложки. Поскольку данная работа посвящена исследованию вопросов, касающихся выявления изменений электронной структуры адсорбционного комплекса под влиянием подложки, полученные наноразмерные системы Pd₁₃-графит/графит с дефектами, соответствующие локальному энергетическому минимуму, удовлетворяют поставленным задачам.

Для каждой системы взаимодействие с адсорбатом, атомом водорода или кислорода, было рассчитано с оптимизацией положений атомов палладия и без таковой, т.е. положения атомов палладия были фиксированы. Сравнение величин энергий связи в этих двух случаях позволит оценить влияние подвижности атомов металла на энергию связи с адатомами. Для каждой системы проводилось моделирование двух положений атомов адсорбата (сайтов): в окрестности интерфейса кластер–графит s2 и на вершине кластера, вдали от интерфейса s1. На рис. 2 в качестве при-

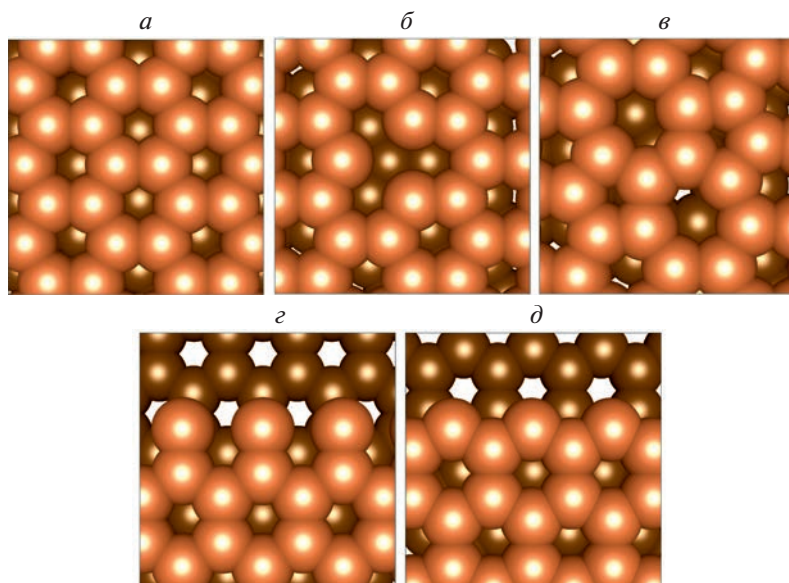


Рис. 1. Атомная структура подложки графита: *а* – без дефектов, *б* – с вакансией, *в* – с дефектом поворота связи C–C, *г* – с обрывом плоскости графена типа “кресло”, *д* – с обрывом плоскости типа “зигзаг”.

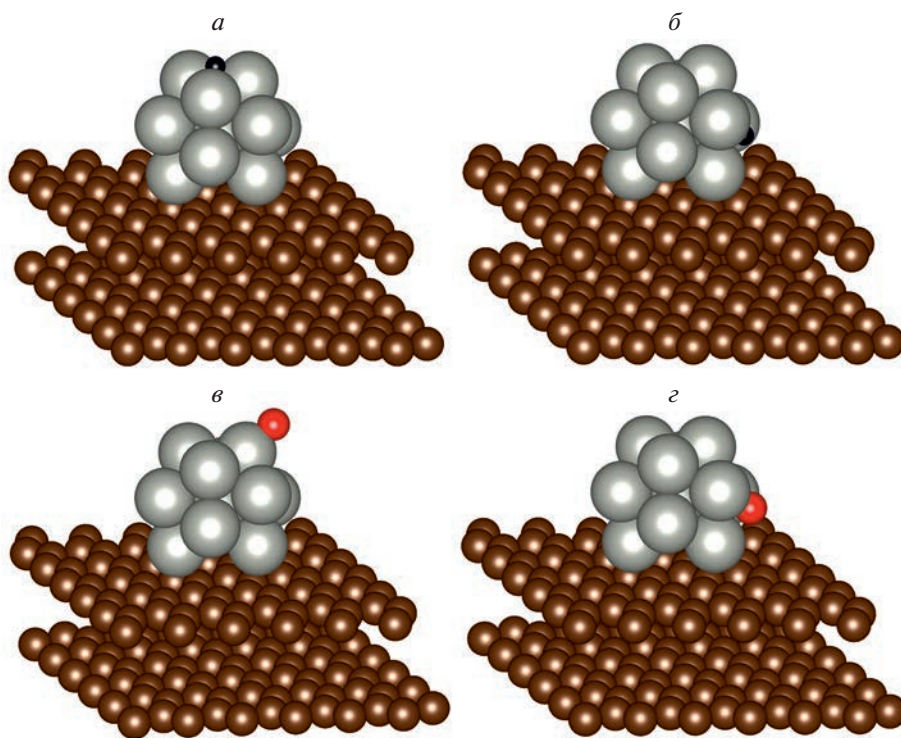


Рис. 2. Примеры выбранных сайтов адсорбции атомов Н (*а* – s1, *б* – s2) и О (*в* – s1, *г* – s2) кластера Pd_{13} на подложке графита без дефектов.

мера показаны сайты s1 (*а*) и s2 (*б*) адсорбции Н и сайты s1 (*в*) и s2 (*г*) адсорбции О кластера Pd_{13} на подложке графита без дефектов.

Расчет изменения спроектированной плотности состояний отдельных атомов палладия вбли-

зи сайта адсорбции адатомов является важной частью исследования, поскольку позволяет провести сопоставление результатов экспериментов с использованием методов СТМ/СТС и квантово-химического моделирования в рамках ТФП. Для

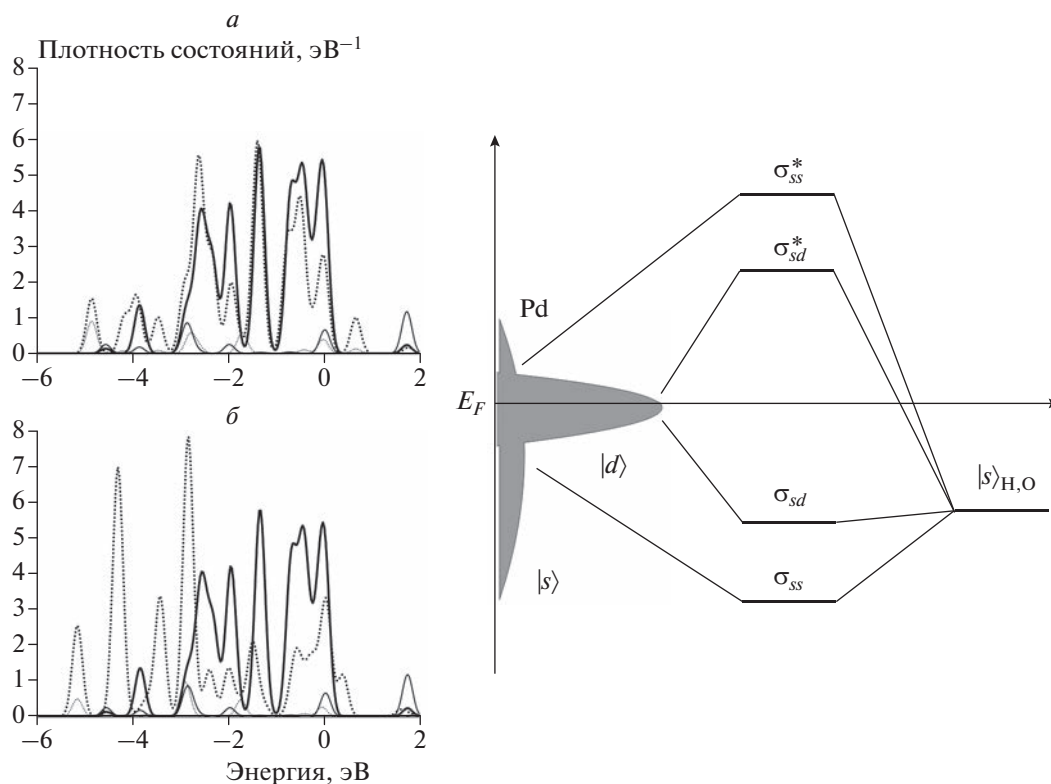


Рис. 3. Спроектированные плотности состояний адсорбционных комплексов О–Pd₁₃ (а) и Н–Pd₁₃ (б) и их конфигурационные диаграммы — справа; спроектированные плотности состояний *d*-орбиталей (толстая линия) и *s*-орбиталей (тонкая линия) атомов Pd; сплошная линия — до адсорбции, штриховая линия — после адсорбции атомов О (а) и Н (б).

получения более подробной информации отдельно изучено поведение *s*- и *d*-орбиталей атомов палладия. В предыдущих работах мы показали, что именно состояния атомов в окрестности уровня Ферми вносят основной вклад в изменение туннельного тока в СТС-спектроскопии [24, 25]. При небольших напряжениях смещения U туннельный ток I будет определяться только плотностью состояний образца:

$$I(U) = \text{const} \cdot M \rho_{\text{tip}}(0) \int_{-eU}^0 \rho_{\text{sample}}(\epsilon) d\epsilon. \quad (1)$$

Здесь M — усредненное значение матричного элемента перекрытия волновых функций зонда и атомов поверхности, $\rho_{\text{tip}}(0)$ — аппроксимированное значение плотности состояний зонда вблизи уровня Ферми, $\rho_{\text{sample}}(\epsilon)$ — локальная плотность

состояний образца, ϵ — собственные значения энергии.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Предварительный расчет изменения плотности состояний атомов Pd свободного кластера Pd₁₃ при взаимодействии с адатомами Н и О показал, что плотность состояний вблизи уровня Ферми образована в основном *d*-электронами, так же как и плотность состояний кластеров платины и никеля [24]. Отметим, что адсорбция О (рис. 3б) снижает плотность состояний сильнее, чем адсорбция Н (рис. 3а). Энергии связи с атомом О больше энергии связи с атомом Н, что коррелирует с изменениями плотности состояний при взаимодействии с соответствующими адатомами (табл. 1).

Моделирование влияния графитовой подложки показало, что атомная структура кластера Pd₁₃ претерпевает достаточно большую трансформацию только в системах с обрывами плоскостей графена типа “кресло” и “зигзаг”, после которой кластер теряет первоначальную икосаэдрическую симметрию. Этот эффект вполне очевиден, так как энергия связи между кластерами Pd₁₃ и подложками с обрывами плоскостей графена — самая

Таблица 1. Величины энергий связи (в эВ) атомов Н и О со свободными кластерами Pd₁₃

Адсорбат	Энергия связи
Н	–3.27
О	–4.02

Таблица 2. Величины энергии связи ($E_{\text{св}}$, эВ) 13-атомных кластеров Cu_{13} , Au_{13} , Ni_{13} , Pt_{13} , Pd_{13} с подложками графита без дефекта (1), с вакансией (2), с дефектом Стоуна–Уэльса (3), обрыв плоскости графена типа “кресло” (4), обрыв плоскости графена типа “зигзаг” (5)

Кластер	$E_{\text{св}}$					Заряд
	1	2	3	4	5	
Cu_{13}	−0.17	−0.39	−0.19	−1.31	−1.01	+
Au_{13}	−0.16	−0.42	−0.18	−1.60	−1.76	−
Ni_{13}	−0.51	−0.90	−0.51	−1.97	−2.18	−
Pt_{13}	−0.36	−0.53	−0.44	−2.78	−1.94	−
Pd_{13}	−0.37	−0.46	−0.39	−2.86	−2.13	+

большая среди ряда благородных и переходных металлов (табл. 2). Однако при этом энергия связи кластера Pd_{13} с подложками без дефектов и с единичными дефектами меньше энергии связи кластера Ni_{13} и сопоставима с энергией связи кластера Pt_{13} . Как уже отмечалось в предыдущих работах, для кластеров Ni_{13} и Au_{13} большее воздействие оказывает обрыв плоскости типа “зигзаг”. На кластер Pd_{13} большее влияние оказывает обрыв плоскости типа “кресло”, так же как и на кластеры Cu_{13} и Pt_{13} [22–24].

Анализ заселенности по Малликену и построение распределений электронной плотности системы Pd_{13} –графит показали накопление положительного заряда на подсистеме металла. Моделирование адсорбции атомов Н на поверхности кластеров Pd_{13} на различных подложках с единич-

ными дефектами показало, что величины энергий связи вблизи интерфейса и на вершине различаются слабо (<0.1 эВ). Аналогичное моделирование адсорбции атомов О показало различие величин энергий связи до 0.8 эВ (табл. 3). Это обусловлено тем, что атом Н стабильно связывается с кластером Pd в положении над тремя атомами (трехцентровой сайт адсорбции), в то время как сайт адсорбции О может быть как трех-, так и двухцентровым (рис. 2, 4, 5). В целом энергия связи атома Н для кластеров на подложках больше энергии связи атома Н со свободным кластером. Определенной зависимости для атома О не выявлено (табл. 1). Однозначного влияния дефектности подложки на энергию адсорбции не обнаружено, однако в системах с обрывами плоскости графита сильная трансформация кластера приводит к появлению сайтов с меньшей энергией связи. Включение подвижности атомов Pd в системах с обрывами плоскости графита также, очевидно, усиливает этот эффект. В остальном существенного влияния подвижности атомов Pd на величину энергии связи с адатомами не установлено.

На рис. 4 и 5 приведены рассчитанные спроектированные плотности состояний s - и d -орбиталей атомов Pd сайтов адсорбции атомов Н и О в системах с различными подложками. Расчет показал, что для каждой системы характерно снижение плотности состояний атомов Pd сайтов вблизи интерфейса, взаимодействующих с подложкой (рис. 4 б, г, е, з, к и 5 б, г, е, з, к). Однако вблизи уровня Ферми по-прежнему расположена “зона” d -орбиталей, как и в свободных 13-атомных кластерах (рис. 3).

Таблица 3. Энергия связи для сайтов адсорбции атомов Н и О на кластерах Pd_{13} на подложках графита без дефекта (1), с вакансией (2), с дефектом 5/7 (3), обрыв плоскости графена типа “кресло” (4), обрыв плоскости графена типа “зигзаг” (5) при фиксированном ($E_{\text{св}}$, эВ) и нефиксированном ($E_{\text{св}}^*$, эВ) положениях атомов Pd ($\Delta E_{\text{фикс}} = E_{\text{св}} - E_{\text{св}}^*$,

$$\Delta E_s = E_{\text{св}}(s1) - E_{\text{св}}(s2), \Delta E_s^* = E_{\text{св}}^*(s1) - E_{\text{св}}^*(s2), \text{эВ})$$

Адсорбат	Подложка	$E_{\text{св}}$	$E_{\text{св}}^*$	$\Delta E_{\text{фикс}}$	$E_{\text{св}}$	$E_{\text{св}}^*$	$\Delta E_{\text{фикс}}$	ΔE_s	ΔE_s^*
		s1			s2				
Н	1	−4.24	−4.28	−0.03	−4.28	−4.33	−0.05	0.04	0.05
	2	−4.32	−4.33	−0.01	−4.27	−4.30	−0.02	−0.05	−0.03
	3	−4.23	−4.28	−0.04	−4.28	−4.30	−0.02	0.05	0.02
	4	−4.11	−3.36	0.75	−3.92	−3.36	0.55	−0.19	0
	5	−3.69	−4.57	−0.88	−3.79	−4.12	−0.33	0.1	−0.45
О	1	−3.48	−3.55	−0.06	−4.43	−4.65	−0.22	0.95	1.1
	2	−5.01	−4.66	0.35	−4.44	−4.67	−0.24	−0.57	0.01
	3	−4.58	−4.64	−0.07	−3.89	−4.69	−0.80	−0.69	0.05
	4	−3.89	−4.52	−0.30	−4.23	−3.69	−1.02	0.34	−0.83
	5	−4.08	−4.53	−0.44	−3.08	−4.38	−1.30	−1	−0.15

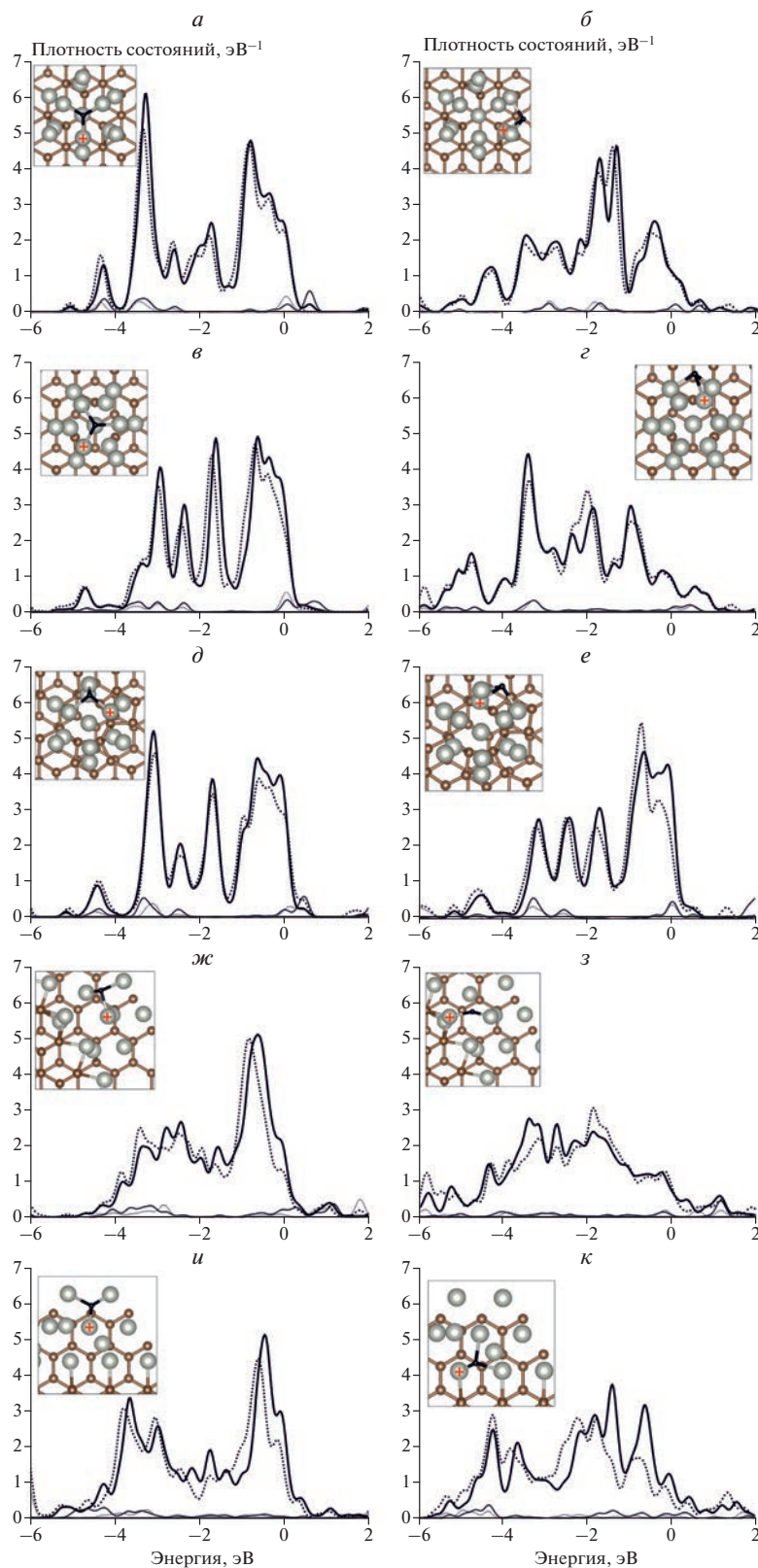


Рис. 4. Спроектированные плотности состояний d -орбиталей (толстая линия) и s -орбиталей (тонкая линия) атомов Pd; сплошная линия — до адсорбции, штриховая — после адсорбции атомов H на различных подложках: *а* и *б* — бездефектный графит, *в* и *г* — графит с вакансией, *д* и *е* — графит с дефектом 5/7, *ж* и *з* — обрыв плоскости графена типа “кресло”, *к* и *л* — обрыв плоскости графена типа “зигзаг”; для каждого адсорбционного комплекса на подложке представлены два сайта: слева — s1 на вершине, справа — s2 на интерфейсе. На вставке приведены атомные структуры кластеров Pd₁₃ на подложке графита (вид сверху). Атомы Pd, для которых рассчитывались спроектированные плотности состояний, отмечены крестиком.

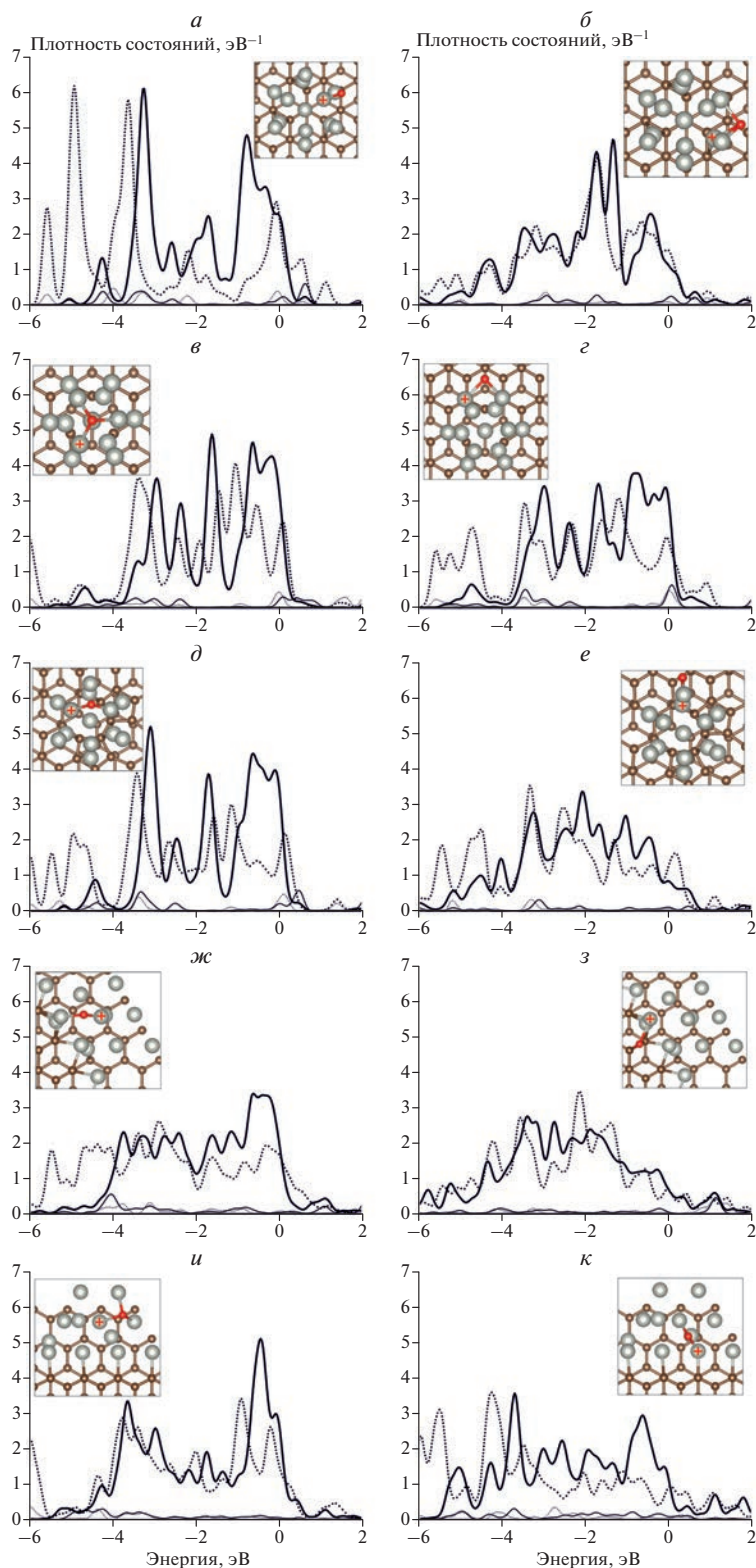


Рис. 5. Спроектированные плотности состояний d -орбиталей (толстая линия) и s -орбиталей (тонкая линия) атомов Pd; сплошная линия — до адсорбции, штриховая — после адсорбции атомов O на различных подложках: *а* и *б* — бездефектный графит, *в* и *г* — графит с вакансией, *д* и *е* — графит с дефектом 5/7, *ж* и *з* — обрыв плоскости графена типа “кресло”, *к* и *л* — обрыв плоскости графена типа “зигзаг”; для каждого адсорбционного комплекса на подложке представлены два сайта: слева — s1 на вершине, справа — s2 на интерфейсе. На вставке приведены атомные структуры кластеров Pd₁₃ на подложке графита (вид сверху). Атомы Pd, для которых рассчитывались спроектированные плотности состояний, отмечены крестиком.

Качественное изменение плотности состояний при взаимодействии с атомами Н и О атомов кластера Pd_{13} на подложке такое же, как и у свободного кластера Pd_{13} . Снижение плотности состояний больше зависит от локального строения поверхности кластера, а не от расположения сайта адсорбции относительно подложки [22]. Можно отметить, что существенно увеличивается только энергия связи с атомом Н; для атома О какой-либо общей тенденции нет. Очевидно, что отсутствие единой тенденции энергии связи атома О объясняется появлением как двух-, так и трехцентровых сайтов адсорбции. При этом единообразие трехцентровых сайтов адсорбции атома Н делает заметным и преобладающим сильное взаимодействие кластера Pd_{13} с подложкой графита.

Полученные результаты соответствуют экспериментальным данным, согласно которым восстановление окисленных наночастиц палладия происходило одновременно как на интерфейсе с подложкой, так и на вершине. Проведенные расчеты показали, что каких-либо тенденций относительно энергий связи и изменения электронной структуры сайтов адсорбции атомов О и Н на кластере Pd_{13} , указывающих на то, что адсорбция О и Н с большей вероятностью будет происходить на интерфейсе или на вершине, не обнаружено. Несмотря на некоторое сходство в адсорбционных свойствах и в электронном строении наночастицы палладия заметно отличаются от наночастицы никеля и платины, исследованных ранее.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате ТФП-моделирования адсорбции Н и О на наночастицах в системе Pd_{13} –графит установлено, что энергия связи адатомов Н с кластером Pd_{13} на подложках графита больше, чем со свободным кластером Pd_{13} . Сайты адсорбции адатома О обладают большей вариативностью по атомной структуре и количеству центров, что приводит к большому разбросу по величинам энергии связи. Можно предположить, что влияние заряда кластера в системе Pd_{13} –графит малό и более существенное воздействие на адсорбционные свойства последнего оказывает его атомная трансформация. Расчет энергий связи и изменений плотности состояний сайтов адсорбции Н и О не показал, где взаимодействие указанных адатомов более энергетически стабильно – на интерфейсе или на вершине. Данные моделирования коррелируют с результатами СТМ/СТС-экспериментов.

Все расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (МСЦ РАН).

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН (тема № 122040500058-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Востриков А.А., Федяева А.Н., Фадеева О.Н. и др. // Сверхкритич. флюиды. Теория и практика. 2010. Т. 5. № 1. С. 12.
2. Николаев А.Ю., Сизов В.Е., Абрамчук С.С. и др. // Сверхкритич. флюиды. Теория и практика. 2019. Т. 14. № 2. С. 105.
3. Molodtsova O.V., Aristova I.M., Potorochin D.V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 506. P. 8.
4. Magnin Y., Villermaux E., Amara H. et al. // Carbon. 2020. V. 159. P. 504.
5. Хохлов С.С., Ходос И.И., Дьячкова Л.Г. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 34.
6. Чернышева К.Ф., Ревина А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 17.
7. Molodtsova O.V., Aristova I.M., Potorochin D.V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 506. P. 8.
8. Nevruzoglu V., Altuntas D.B., Tomakin M. // Appl. Phys. A. 2020. V. 126. № 4. P. 9.
9. Журавлева Т.С., Иванова О.П., Криничная Е.П. и др. // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 8. С. 75.
10. Choi H., Nguyen P.T., Tran P.V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 510. P. 6.
11. Bhaduri B., Polubesova V. // Mat. Lett. 2020. V. 267. P. 4.
12. Ракитин М.Ю., Долуда В.Ю., Тянина А.А. и др. // Сверхкритич. флюиды. Теория и практика. 2016. Т. 11. № 3. С. 10.
13. Balanta A., Godard C., Claver C. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 4973.
14. Gao D., Zhou H., Wang J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 13. P. 4288.
15. Ou L., Chen S. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 1342.
16. Song W., Su Y.-Q., Hensen E.J.M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 49. P. 27505.
17. Liangruksa M., Sukpoonprom P., Junkaew A. et al. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 544. P. 148868.
18. Su R., Tiruvalam R., He Q. et al. // Amer. Chem. Soc. 2012. V. 6. № 7. P. 6284.
19. Cui H., Zhang X., Chen D. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 471. P. 335.
20. Николаевич Н.Н. // Технология конструкционных материалов. Анализ поверхности методами атомной физики. М.: “Юрайт”, 2018.
21. Hammer B., Norskov J.K. // Surf. Sci. 1996. V. 359.
22. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 67.
23. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 76.
24. Дохликова Н.В., Озерин С.А., Доронин С.В. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 72.
25. Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В. и др. // Рос. нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 54.
26. Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Дохликова Н.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 3.
27. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 3.
28. Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю. и др. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 224.
29. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. № 46. P. 30.
30. Ozaki T., Kino H. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. № 19. P. 19.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ФАЗ Ti_5Si_3 И $TiSi$

© 2023 г. Л. С. Чумакова¹, А. В. Бакулин^{1*}, С. Е. Кулькова^{1, 2}

¹Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

*E-mail: bakulin@ispms.tsc.ru

Поступила в редакцию 16.01.2023;

после доработки 16.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

Методом проекционных присоединенных волн рассчитаны полные энергии ряда интерметаллических фаз $Ti-Si$. Показано, что значения энтальпии образования Ti_5Si_3 и $TiSi$ практически равны. Обсуждаются особенности плотности электронных состояний рассмотренных силицидов титана и ее эволюция при увеличении содержания кремния. Рассчитаны энергии образования легированных силицидов титана Ti_5Si_3 и $TiSi$ в зависимости от положения примеси на разных подрешетках. Установлено, что элементы $3d$ -периода предпочтительно замещают титан в Ti_5Si_3 , тогда как в $TiSi$ элементы второй половины $3d$ -периода замещают кремний. Изучено влияние примесей на относительную стабильность соединений. Показано, что практически все рассмотренные элементы повышают стабильность фазы Ti_5Si_3 относительно $TiSi$ за исключением Cu , Zn , Al и Ga . Результаты расчетов согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: силициды титана, фазовая стабильность, электронная структура, теория функционала плотности.

DOI: 10.31857/S0207401X23070051, EDN: YBMCSE

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению фундаментальных свойств силицидов титана обусловлен их практическими приложениями. Известно, что при производстве компьютеров на кремниевой основе в качестве омических контактов широко используются силициды переходных металлов вследствие их низкого электрического сопротивления и термической совместимости с кремнием [1, 2]. Другой областью применения является использование силицидов в качестве конструкционных материалов при высоких температурах, поскольку так называемые суперсплавы, на создание которых были направлены большие усилия ученых в последние десятилетия, быстро теряют сопротивление ползучести и стойкость к окислению при температурах выше $1100^\circ C$. Это обстоятельство ограничивает область применения этих сплавов. И хотя исследования в этом направлении продолжаются с использованием различных технологий, в том числе легирования и модификации поверхности сплавов, результаты пока остаются скромными.

Силициды переходных металлов также оказались весьма перспективными с точки зрения возможностей их легирования. Как и в случае сплавов, легирующие добавки даже в очень малых количествах, а также способы обработки силицидов

могут существенно влиять на их свойства [3–5]. В работе [6] было показано, что добавление в интерметаллический сплав $\gamma-TiAl$ кремния приводит к формированию пленок силицида титана состава Ti_5Si_3 . Последнее наряду с образованием обогащенных алюминием слоев способствует значительному повышению коррозионной стойкости $\gamma-TiAl$. Однако противоположный вывод о влиянии кремния был сделан в работе [7]. Поскольку силицид титана является хрупким, авторы [7] считают, что он способствует растрескиванию и отслаиванию оксидной пленки. В работе [8] было показано, что путем холодного напыления пленки состава $Al-40Si$ (мас. %) на поверхность сплава $\gamma-TiAl$ можно создать покрытие $Ti(Al,Si)_3$, которое значительно повышает его стойкость к окислению. Авторы [8] считают, что в процессе окисления образуется диффузионный барьер, состоящий из Ti_5Si_3 -фазы, который может тормозить интердиффузию между покрытием и подложкой, а также способствовать формированию оксидной шкалы, преимущественно состоящей из Al_2O_3 . Данный оксид способствует повышению стойкости соединения к окислению.

Известно, что экспериментальная фазовая диаграмма $Ti-Si$ показывает существование силицидов титана различной симметрии: $TiSi$ со

структурой $B27$, Ti_3Si — $tP32$, Ti_5Si_3 — $D8_8$, Ti_5Si_4 — $tP36$, TiSi_2 и др. [9, 10]. Энтальпия образования различных фаз силицида титана рассчитывалась в нескольких работах с использованием первопринципных методов [11–15]. В частности, в работе [11] было показано, что энтальпия образования фазы Ti_5Si_3 отличается незначительно (на 0.3 кДж/моль) от соответствующей для фазы TiSi . Противоположная тенденция была получена в работе [12] с использованием полнопотенциального линейного метода МТ-орбиталей, однако разница в энергиях между фазами также небольшая. Кроме того, в работе [11] была рассмотрена фаза Ti_5Si_4 , для описания которой были использованы три кристаллических структуры: $hP18$, $tP36$ и $oP36$. Энтальпия образования Ti_5Si_4 в структуре $tP36$ найдена максимальной по модулю, однако разница между $tP36$ и $oP36$ составляет лишь ~ 0.33 кДж/моль.

Для описания TiSi_2 также было предложено несколько кристаллических структур: $C40$, $C49$ и $C54$. Последняя структура экспериментально считается основным состоянием для данного соединения. В работе [13] методами в рамках теории функционала плотности структура $C49$ была найдена более стабильной при $T = 0$, чем $C54$. Авторы работы [13], включив в рассмотрение вклад свободной энергии колебаний решетки, предсказали структурный переход от $C49$ к $C54$ при $T \sim 1100$ К, который реально наблюдается экспериментально при таких высоких температурах. Движущей силой структурного перехода считается колебательная энтропия. Было также установлено, что точечные дефекты и дефекты упаковки оказывают незначительное влияние на структурную устойчивость. Разница в энтальпии образования TiSi_2 в этих двух фазах составляет 1.43 кДж/моль [11]. В работе [14] с использованием программного кода CASTEP также было показано, что структура $C49$ для TiSi_2 на 2.32 кДж/моль ниже по энергии, чем $C54$. Однако эта разница существенно меньше при использовании кода DMol (1.96 и 1.35 кДж/моль в случае обобщенного градиентного приближения и приближения локальной плотности для обменно-корреляционного потенциала соответственно). В работе [15] были получены практически одинаковые значения полной энергии соединения TiSi_2 , при этом разница составляла 0.9 мэВ, что находится на уровне точности расчета. Отметим, что в этом случае использовался программный код CASTEP и значения энтальпии структур для $C54$ и $C49$ были равны -53.55 и -53.52 кДж/моль соответственно. Очевидно, что для описания фазовой диаграммы необходимы расчеты с высокой точностью по энергии и по силам, действующим на атомы при релаксации.

Несколько слов следует сказать об имеющихся экспериментальных данных [16–22]. Например, для фазы TiSi_2 имеются значения энтальпии в интервале от -45.0 [16] до -60.2 кДж/моль [17], для TiSi — от -65.0 [16] до -82.0 кДж/моль [18], а для Ti_5Si_3 — от -72.4 [19] до -78.1 кДж/моль [21]. Даже в рамках одного и того же экспериментального метода разница в энтальпии образования может достигать ~ 4 кДж/моль [21].

Силициды металлов стехиометрического состава Me_5Si_3 обладают многими преимуществами по сравнению с силицидами других составов, поскольку имеются большие возможности для легирования этих структур. Следует подчеркнуть значительные возможности междоузельного легирования данных силицидов, поскольку их гексагональная структура может вместить до 11 ат.% таких атомов, как В, С, О и др. В работе [23] было показано, что добавки В, С, N или О увеличивают стабильность структуры $D8_8$ в случае Ti_5Si_3 . Именно поэтому это соединение находится в фокусе как экспериментальных, так и теоретических работ.

Цель настоящей работы — изучение из первых принципов влияния примесей переходных металлов на стабильность двух фаз Ti_5Si_3 и TiSi .

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ ДЕТАЛИ

Расчеты атомной и электронной структуры силицидов титана проводились методом проекционных присоединенных волн в плосковолновом базисе [24, 25] с использованием обобщенного градиентного приближения для обменно-корреляционного функционала в форме PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) [26]. В случае кремния учитывались четыре валентных электрона ($3s^2 3p^2$), а в случае титана — десять валентных электронов ($3d^2 4s^2$). Энергия обрезания плоских волн была равна 550 эВ. Оптимизация электронной структуры проводилась с точностью 10^{-6} эВ. Релаксация атомной структуры проводилась методом сопряженных градиентов с использованием полной оптимизационной схемы, допускающей изменение положения атомов, формы и размера ячейки. Сходимость считалась достигнутой, когда силы, действующие на атомы, не превосходят 10^{-4} эВ/Å. Для расчета структур Ti_5Si_3 и TiSi_2 ($C40$) использовалась Γ -центрированная сетка k -точек $7 \times 7 \times 9$ и $10 \times 10 \times 7$, соответственно, тогда как для расчета структур TiSi_2 ($C49$, $C54$) — сетка k -точек $13 \times 3 \times 13$, генерируемая по схеме Манхорста–Пака. Последняя схема применялась также для расчета структур TiSi и Ti_3Si — сетки k -точек $13 \times 9 \times 7$ и $5 \times 5 \times 9$ соответственно. Рассчитанные параметры рассмотренных структур отличались от экспериментальных не более чем на 2%.

Таблица 1. Теоретические и экспериментальные значения энтальпии образования Ti–Si-фаз (в кДж/моль)

Соединение	Метод					Эксперимент
	настоящий расчет	VASP [11]	FLMTO [12]	CASTEP [14]	CASTEP [15]	
Ti ₃ Si (tP32)	–46.86	–47.11	–48.81	–	–	–
Ti ₅ Si ₃ (D8 ₈)	–73.24	–72.53	–69.72	–	–	–72.5 [16], –73.8 [20], –78.1 [21]
TiSi (B27)	–73.22	–72.23	–71.61	–	–	–71.5 [21], –72.6 [20], –78.6 [17]
TiSi ₂ (C40)	–51.82	–48.38	–	–53.47	–	–
TiSi ₂ (C49)	–53.97	–51.30	–51.63	–54.57	–53.52	–
TiSi ₂ (C54)	–53.15	–49.87	–62.75	–56.97	–53.55	–53.5 [21], –57.0 [22]

Энтальпия образования ΔH нелегированных соединений состава Ti_xSi_y рассчитывалась по следующей формуле:

$$\Delta H(Ti_xSi_y) = \frac{E(Ti_xSi_y) - xE(Ti) - yE(Si)}{x + y},$$

где $E(Ti_xSi_y)$ – полная энергия соединения, а $E(Ti)$ и $E(Si)$ – полные энергии компонентов: Ti в гексагональной плотноупакованной структуре и Si в структуре алмаза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Энтальпия образования Ti–Si-фаз

Рассчитанные значения энтальпии образования силицидов титана представлены в табл. 1. Здесь же для сопоставления приведены результаты других теоретических расчетов и экспериментальные данные. Отметим, что последние были получены разными методами, среди которых калориметрия прямой реакции [16, 20], кнудсеновская эффузионная масс-спектрометрия [21], калориметрия растворения [22]. Полученные результаты несколько отличаются от представленных в работе [11], в которой также использовался метод проекционных присоединенных волн, но удвоенная по направлению [0001] решетка. Настоящие значения несколько больше по модулю, чем полученные в [11], за исключением Ti₃Si-фазы, но меньше, чем значения, рассчитанные для TiSi₂ в работе [14]. В целом полученные результаты находятся в пределах наблюдаемого разброса в экспериментальных данных. Как видно из рис. 1, соединения Ti₅Si₃ и TiSi имеют близкие значения ΔH , что согласуется как с теоретическими [11], так и с экспериментальными [20] данными.

Плотности электронных состояний (ПЭС) рассчитанные для соединений Ti–Si приведены на рис. 2. Здесь же для сопоставления представлены полные ПЭС титана и кремния. Видно, что практически для всех соединений уровень Ферми лежит в долине, разделяющей две группы пиков. Такое разделение обусловлено расщеплением *d*-орбиталей титана по симметрии на *e_g*- и *t_{2g}*-состояния. Поскольку на уровне Ферми имеются электронные состояния, то все силициды титана являются проводниками. Видно, что в силицидах титана появляются пики, расположенные ниже дна валентной зоны титана, обусловленные пре-

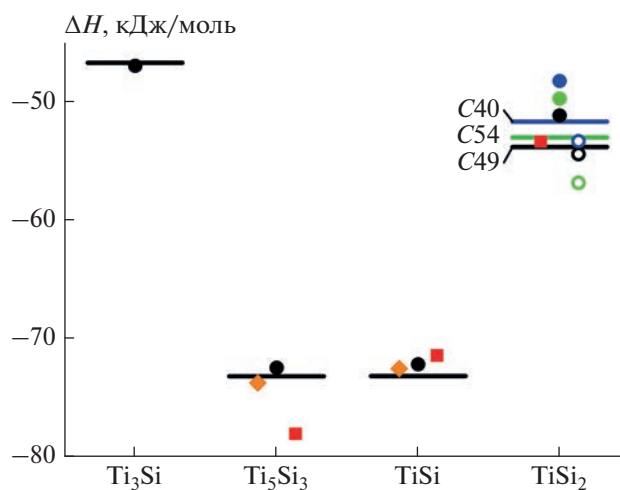


Рис. 1. Зависимость энтальпии образования соединений Ti–Si от концентрации кремния: линии – настоящие расчеты, закрашенные кружки – расчеты из [11], полые кружки – расчеты из [14], ромбы – экспериментальные точки из [20], квадраты – эксперимент из [21].

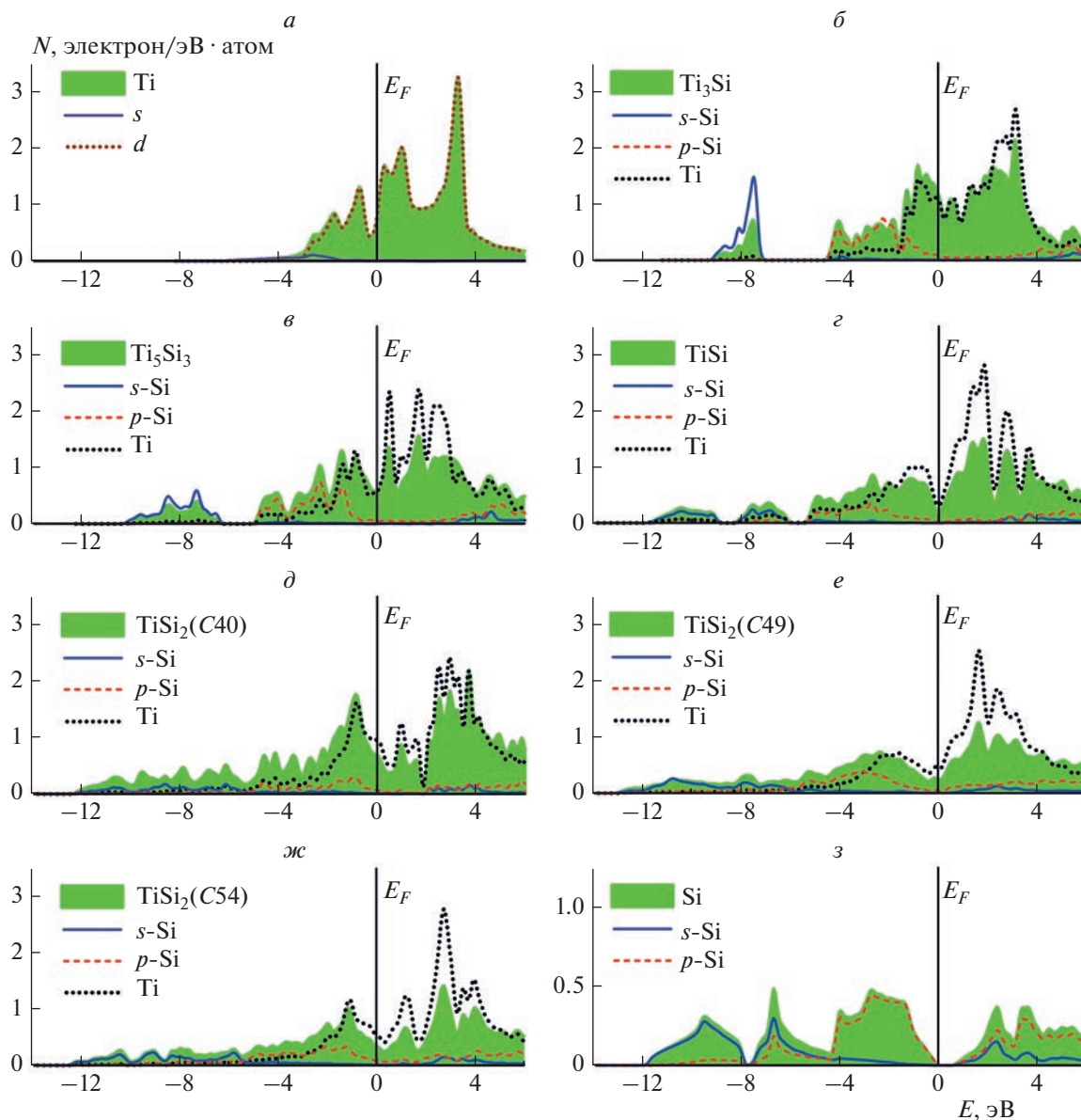


Рис. 2. Полные и парциальные плотности электронных состояний ряда фаз Ti-Si в сопоставлении с соответствующими параметрами для титана и кремния.

имущественно s -состояниями кремния. В соединении Ti_3Si эти s -состояния находятся в интервале энергий $-9.4 \div -7.3$ эВ (рис. 2б). В нижнюю группу пиков ПЭС в области $-4.5 \div -1.5$ эВ дают вклад преимущественно p -состояния кремния. Проявлением химической связи в данном соединении является гибридизация $3p$ -состояний Si с $3d$ -состояниями Ti. Такие гибридизированные состояния характерны для сильной ковалентной связи между Ti и Si.

В случае соединения Ti_5Si_3 уровень Ферми находится в минимуме плотности состояний; при этом состояния на уровне Ферми, $N(E_F)$, являют-

ся в основном состояниями титана (рис. 2в). С увеличением концентрации кремния в соединении число его состояний в структуре занятой части валентной зоны возрастает. Кривые ПЭС для TiSi демонстрируют более глубокую псевдощель на уровне Ферми (рис. 2г); при этом нижний пик смещается еще сильнее в сторону отрицательных энергий. Для занятой части валентной зоны и структур C40, C49 и C54, которыми описывают TiSi_2 , обнаруживается подобное поведение, которое проявляется в плавном монотонном росте электронных состояний и затем их быстром уменьшении (рис. 2д–ж). Уровень Ферми в случае структур C40 и C54 попадает на склон пика,

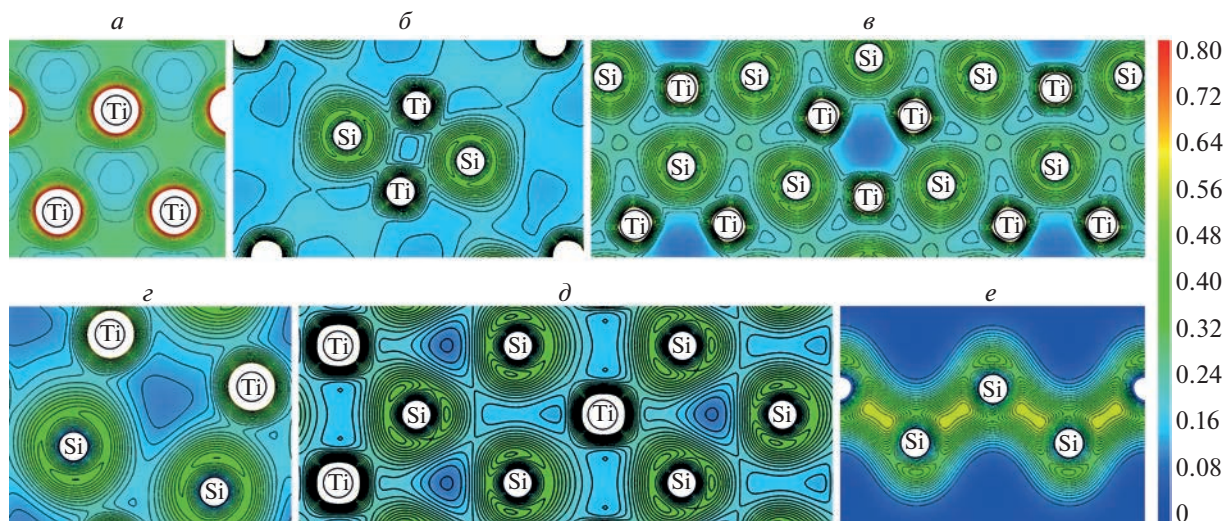


Рис. 3. Распределение полной плотности заряда в силицидах титана в плоскости, проходящей через наиболее представительные межатомные связи: *a* – Ti(0001), *б* – Ti₃Si(001), *в* – Ti₅Si₃(0001), *г* – TiSi(100), *д* – TiSi₂(001) C49, *е* – Si(110). Изолинии даны в интервале от 0 до 0.8 е/Å³ с шагом 0.025 е/Å³.

обусловленного состояниями титана, с максимумом при энергии ~ -1.0 эВ. Для структуры C49 характерен небольшой пик вблизи энергии Ферми, который разделяет две долины; при этом уровень Ферми находится во второй долине (рис. 2д). Отметим, что электронный энергетический спектр и поверхность Ферми Ti₅Si₃ детально обсуждаются в нашей работе [27]. Было также показано, что рассчитанные упругие характеристики находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Типичное распределение полной плотности заряда в изученных силицидах титана приведено на рис. 3. Слабая локализация электронной плотности в области между атомами титана в чистом металле (рис. 3а) указывает на металлический характер межатомных связей с незначительной долей ковалентности. Средняя заселенность $\theta(\text{Ti-Ti})$ перекрывания орбиталей Ti, рассчитанная методом DDEC6 [28, 29], в этом случае составляет лишь 0.24e. Появление кремния приводит к ослаблению взаимодействия Ti-Ti, а связи Ti-Si носят выраженный ковалентный характер (рис. 3б). Заселенность перекрывания орбиталей Ti и Si достигает 0.40e. Взаимодействие Si-Si практически отсутствует: $\theta(\text{Si-Si})$ не превышает 0.01e. Необходимо подчеркнуть, что на рис. 3 приведены плоскости, которые позволяют лучше продемонстрировать взаимодействие Ti-Si, тогда как характерные связи Ti-Ti и Si-Si могут лежать в других плоскостях. Здесь и далее, когда речь идет о заселенности перекрывания орбиталей, приводятся средние численные значения в расчете на одну межатомную связь. Поскольку разница в электроотрицательностях Si и Ti составляет $0.36 \text{ эВ}^{-1/2}$,

имеется также незначительный ионный вклад в взаимодействие Ti-Si с атомом Si в качестве аниона. Оценки переноса заряда методом DDEC6 [28, 29] показали, что атомы титана в соединении Ti₃Si отдают заряд, равный 0.39e. В Ti₅Si₃ (рис. 3в) ковалентный вклад во взаимодействие Ti-Si практически не изменяется по сравнению с Ti₃Si (среднее значение θ составляет 0.41e), тогда как ионный возрастает: атомы титана теряют заряд, равный 0.67e. При этом максимальная заселенность перекрывания Ti-Ti-орбиталей практически не изменяется, а $\theta(\text{Si-Si})$ увеличивается до 0.24e.

В силициде титана эквиатомного состава локализация электронов на связях Ti-Si еще сильнее возрастает, что можно видеть по увеличению плотности заряда в области между атомами титана и кремния (рис. 3г). При этом заселенность перекрывания орбиталей Ti и Si составляет 0.41e, но усиливается взаимодействие Si-Si ($\theta = 0.65 \text{ e}$), а гибридизация орбиталей титана существенно уменьшается – до 0.07e. Перенос заряда в этом случае достигает максимального значения, равного 0.87 эВ. Последующее увеличение содержания кремния ведет к дальнейшему увеличению локализации электронов на связях Ti-Si в TiSi₂ (рис. 3д); при этом заселенность перекрывания орбиталей Ti-Si и Ti-Ti уменьшается до 0.24e и 0.04e соответственно, а $\theta(\text{Si-Si})$ остается такой же, как и в TiSi. Атомы кремния получают заряд, равный лишь 0.46e. Наконец, в чистом кремнии межатомные связи носят ярко выраженный ковалентный характер, что можно видеть по высокой плотности и локализации электронов на связях (рис. 3е). Заселенность перекрывания орбиталей кремния в этом случае составляет 0.58 e.

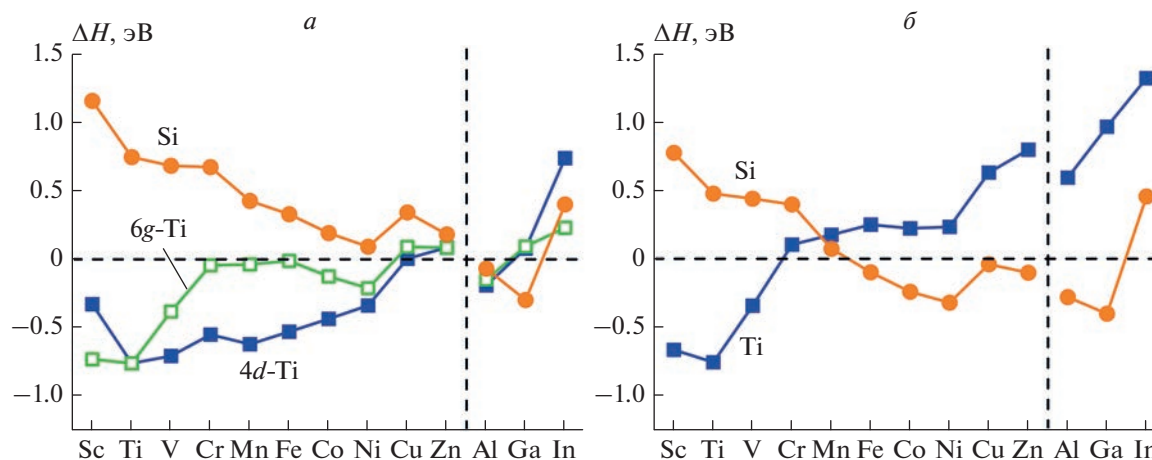


Рис. 4. Теплота образования легированных силицидов титана Ti_5Si_3 (а) и TiSi (б).

Предпочтительность нахождения примесей на подрешетках Ti_5Si_3 и TiSi

Рассмотрим энергетическую предпочтительность примесей занимать различные подрешетки в силицидах титана с наименьшей энтальпией образования. Отметим, что в соединении Ti_5Si_3 имеется две Ti-подрешетки (4d- и 6g-симметрии, согласно классификации Вайкоффа) и одна кремниевая 6g-подрешетка, тогда как в TiSi оба элемента занимают свои 4c-подрешетки. Известно, что в теоретических работах используется несколько подходов. В частности, можно рассчитать энергию образования дефекта замещения на обеих подрешетках, как это было сделано, например, в работе [30]. Тогда меньшая энергия образования для одной из подрешеток силицида будет соответствовать большей предпочтительности нахождения примеси на данной подрешетке. Другой подход заключается в расчете теплоты образования легированного силицида:

$$\Delta H(\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{Me}_z) = \frac{E(\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{Me}_z) - xE(\text{Ti}) - yE(\text{Si}) - zE(\text{Me})}{x + y + z},$$

где $E(\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{Me}_z)$ — полная энергия легированного силицида; $E(\text{Me})$, $E(\text{Ti})$ и $E(\text{Si})$ — энергии примеси, титана и кремния, рассчитанные для основного состояния. В этом случае меньшее значение соответствует энергетически более стабильной структуре, а значит, и более предпочтительной позиции примеси. В целом полученные тенденции с использованием обоих подходов согласуются [30]. В данной работе был использован второй подход. Из рис. 4а видно, что переходные металлы 3d-ряда, за исключением Sc, предпочитают находиться на позициях Ti с 4d-симметрией в Ti_5Si_3 . При этом предпочтительность нахождения при-

меси на подрешетке Ti с 6g-симметрией выше, чем замещение атомов кремния. Небольшая разница в ΔH указывает, что примеси конца d-периода могут находиться как на 4d-, так на 6g-подрешетке Ti. В случае изоэлектронных примесей IIIA группы не установлено определенной закономерности. Так, Al предпочитает замещать 4d-Ti, In — 6g-Ti, а Ga — Si. В случае TiSi (рис. 4б) ситуация более простая: элементы начала 3d-периода (Sc, V, Cr) предпочитают замещать титан, а примеси конца периода — кремний. Аналогично элементы IIIA группы замещают кремний. Следует отметить, что элементы 4d- и 5d-периодов обнаруживают практически подобное поведение, как и 3d-металлы. То же стоит отметить и для элементов IVA группы, изоэлектронных Si. Необходимо отметить, что положительные значения ΔH означают термодинамическую нестабильность легированного соединения. В этой связи можно сделать вывод, что замещение кремния в Ti_5Si_3 3d-металлами дестабилизирует данную фазу. Аналогично 3d-элементы начала периода на Si-подрешетке и конца периода на Ti-подрешетке приводят к нестабильности TiSi .

Таким образом, если примеси переходных металлов, за исключением Sc, замещают титан в обоих соединениях, то стабильным является Ti_5Si_3 , тогда как обратная тенденция наблюдается в случае примеси на подрешетке кремния. Если провести сопоставление теплоты образования легированных силицидов для самых стабильных конфигураций примесей в двух соединениях (рис. 5), то наиболее энергетически выгодным будет образование Ti_5Si_3 с примесями на Ti-подрешетке. Теплота образования Ti_5Si_3 с никелем и медью на 4d-подрешетке Ti практически равна теплоте образования TiSi с этими металлами на Si-подрешетке. В то же время в случае цинка, а также алюминия и гал-

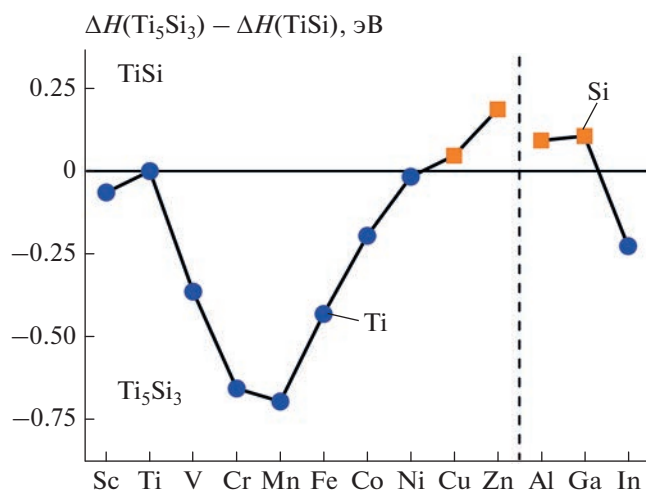


Рис. 5. Разность теплоты образования легированных силицидов титана Ti_5Si_3 и TiSi для энергетически предпочтительных положений примесного атома: кружки — Ti, квадраты — Si.

лия, элементов IIIA группы, более предпочтительно формирование TiSi с примесью на Si-подрешетке. В целом полученные результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными, которые свидетельствуют об образовании Ti_5Si_3 -фазы на поверхности сплава TiAl , легированного кремнием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом проекционных присоединенных волн в плосковолновом базисе с использованием обобщенного градиентного приближения для обменно-корреляционного функционала проведен расчет электронной структуры и энтальпии образования силицидов титана с разным содержанием кремния. Показано, что энтальпии образования силицидов титана состава Ti_5Si_3 и TiSi практически равны. Изучена эволюция плотностей электронных состояний в ряду силицидов титана в зависимости от содержания кремния. Хотя плотности электронных состояний Ti_5Si_3 и TiSi качественно подобны и представляют собой структуру, разделенную долиной с минимальной плотностью состояний, в которую попадает уровень Ферми, однако валентная зона в случае Ti_5Si_3 имеет более выраженные пики под уровнем Ферми. Валентная подзона, центрированная при энергии -8 эВ, расщепляется на два пика, один из которых смещается в сторону отрицательных энергий, а второй, напротив, — ко дну основной валентной зоны. Плотности электронных состояний обнаруживают сильную гибридизацию $3d$ -орбиталей титана с s,p -орбиталями кремния в обоих соединениях, что подтверждает-

ся анализом таких характеристик, как распределение зарядовой плотности и перекрывание орбиталей. Изучена предпочтительность нахождения примесей на подрешетках титана и кремния в Ti_5Si_3 и TiSi . Показано, что в целом элементы $3d$ -периода предпочитают находиться на подрешетке Ti с $4d$ -симметрией, тогда как, примеси конца $3d$ -периода и элементы IIIA группы предпочитают занимать подрешетку кремния. Сопоставление теплот образования предпочтительных конфигураций легированных силицидов показывает, что только в случае меди, цинка и элементов IIIA группы более предпочтительно формирование TiSi , чем Ti_5Si_3 . В целом полученные результаты согласуются с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными.

Численные расчеты проводились на суперкомпьютере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 22-23-00078.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gambino J.P., Colgan E.G. // Mater. Chem. Phys. 1998. V. 52. № 2. P. 99.
2. Chen L.J. Silicide technology for integrated circuits. L.: IET, 2009.
3. Takasugi T. // Mater. Res. Soc. Sympos. Proc. 1991. V. 213. P. 403.
4. Grabke H.J., Meier G.H. // Oxid. Met. 1995. V. 44. P. 147.
5. Meyer M.K., Akinc M. // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 4. P. 938.
6. Li X.Y., Taniguchi S., Matsunaga Y. et al. // Intermetallics. 2003. V. 11. № 2. P. 143.
7. Jiang H.R., Wang Z.L., Ma W.S. et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2008. V. 18. № 3. P. 512.
8. Huang J., Zhao F., Cui X. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 582. P. 152444.
9. Massalski T.B. Binary alloy phase diagrams. Materials Park. V. 2. Ohio: ASM, 1986. P. 2054.
10. Villars P., Calvert L.D. Pearsons handbook of crystallographic data for intermetallic phases. Metals Park, Ohio: ASM, 1985.
11. Colinet C., Tedenac J.C. // Intermetallics. 2010. V. 18. № 8. P. 1444.
12. Ekman M., Ozoliņš V. // Phys. Rev. B. 1997. V. 57. № 8. P. 4419.
13. Colinet C., Wolf W., Podloucky R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. № 4. P. 041910.
14. Shao G. // Acta Mater. 2005. V. 53. № 13. P. 3729.
15. Wang T., Chen J.A., Ling X. et al. // Modern Phys. Lett. B. 2006. V. 20. № 7. P. 343.
16. Robins D.A., Jenkins I. // Acta Met. 1955. V. 3. № 6. P. 598.
17. Savin V.D. // Russ. J. Phys. Chem. 1973. V. 47. P. 1423.
18. Golutvin Yu.M. // Russ. J. Phys. Chem. 1959. V. 33. P. 164.

19. Маслов В.М., Неганов А.С., Боровинская И.П. и др. // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14. № 6. С. 73.
20. Meschel S.V., Kleppa O.J. // J. Alloys Compd. 1998. V. 267. № 1. P. 128.
21. Kematick R.J., Myers C.E. // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 1. P. 287.
22. Topor L., Kleppa O.J. // J. Met. Trans. A. 1985. V. 17. P. 1217.
23. Williams J.J., Ye Y.Y., Kramer M.J. et al. // Intermetallics. 2000. V. 8. № 8. P. 937.
24. Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 24. P. 17953.
25. Kresse G., Joubert D. // Ibid. 1999. V. 59. № 3. P. 1758.
26. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
27. Чумакова Л.С., Бакулин А.В., Кулькова С.Е. // ЖЭТФ. 2022. Т. 161. Вып. 6. С. 874.
28. Manz T.A., Limas N.G. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 47771.
29. Limas N.G., Manz T.A. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 45727.
30. Бакулин А.В., Кулькова С.Е. // ЖЭТФ. 2018. Т. 154. Вып. 6 (12). С. 1136.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РАСПАДА ВОЗБУЖДЕННОГО
СИНГЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ НА ПАРУ ТРИПЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ
В КРИСТАЛЛАХ РУБРЕНА© 2023 г. А. И. Шушин^{1*}, С. Я. Уманский¹, Ю. А. Чайкина¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: shushin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 16.01.2023;

после доработки 16.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

В работе детально проанализированы особенности кинетики распада (расщепления) возбужденного синглетного состояния (РСС) на пару триплетных (Т) экситонов (ТТ-пару) в анизотропных молекулярных кристаллах. Эти особенности, как известно, существенно определяются обратной ТТ-аннигиляцией (т.е. аннигиляцией пар Т-экситонов, мигрирующих в объеме кристалла). В предлагаемом анализе кинетика (контролируемых аннигиляцией) процессов РСС описывалась в рамках модели двух состояний (МДС), в которой взаимодействие мигрирующих Т-экситонов ассоциируется с переходами между двумя кинетическими состояниями ТТ-пар: [ТТ]-состояния связанных пар и [Т+Т]-состояния свободно мигрирующих экситонов. Эта модель позволяет представить эффекты миграции и взаимодействия экситонов в РСС-кинетике в терминах решеточных функций Грина, выражения для которых могут быть найдены в аналитическом виде. В данной работе МДС применена для анализа кинетики РСС в кристаллах рубрена, ранее измеренной в широком диапазоне времен. Анализ дал возможность получить важную информацию о кинетических особенностях процессов РСС в анизотропных кристаллах. Показано, например, что формирование [ТТ]-состояния приводит к заметному искажению формы кинетической зависимости РСС на малых временах порядка времени первичной стадии этого процесса. Показано также, что анизотропия миграции Т-экситонов существенно проявляется в характерных особенностях поведения кинетики РСС на больших временах.

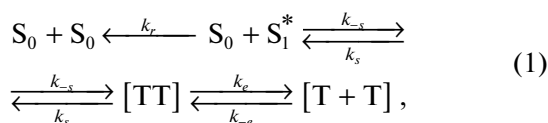
Ключевые слова: распад синглета, триплет-триплетная аннигиляция.

DOI: 10.31857/S0207401X23070178, **EDN:** YGNLPM

1. ВВЕДЕНИЕ

Распад (расщепление) возбужденного синглетного состояния (РСС) на пару триплетных (Т) экситонов (ТТ-пару) – важный фотофизический процесс, который наблюдается в ряде молекулярных органических полупроводников. Этот процесс играет определяющую роль во многих эффектах, которые серьезно проявляются в фотоэлектронных, магнитных и оптических свойствах органических полупроводников, важных для применений [1–3]. Интенсивные экспериментальные и теоретические исследования РСС-процессов активно проводятся в течение многих лет [1–13].

Традиционно кинетика РСС анализируется в рамках общей схемы:



в которой все стадии трактуются как процессы первого порядка. Первичная стадия РСС представляет собой переход (с константой скорости k_{-s}) из возбужденного состояния S_1^* в промежуточное [ТТ]-состояние (далее называемое s -состоянием) пары взаимодействующих Т-экситонов в синглетном состоянии. Эволюция [ТТ]-состояния определяется ТТ-аннигиляцией (ТТА), диссоциацией в состояние свободных Т-экситонов, обозначаемое как [Т+Т] (а также e -состояние), и обратным захватом в [ТТ]-состояние с константами скорости k_s , k_e и k_{-e} соответственно. Следует заметить что, на самом деле РСС и ТТА представляют собой спин-селективные процессы, происходящие со скоростями (матрицами в пространстве спиновых состояний ТТ-пары $\hat{K}_{-s}$ и $\hat{K}_s^\times$, соответственно [14]), зависящими от полного спина $S = S_a + S_b$ пары Т-экситонов (a и b). Мат-

рица $\hat{\mathbf{K}}_s^\times$ является в действительности суперматрицей, обозначенной верхним индексом “ $\times$ ” (т.е. матрицей в пространстве Лиувилля элементов спиновой матрицы плотности ТТ-пары [14, 15]).

Выражения для $\hat{\mathbf{K}}_{-s}$ и $\hat{\mathbf{K}}_s^\times$ представлены ниже (см. формулы (10)). Помимо вышеописанных процессов, РСС также сопровождается дезактивацией S_1^* -состояния с константой скорости k_r .

Исследуемой наблюдаемой является кинетическая зависимость $I_{S_1}(t)$ спада флуоресценции из S_1^* -состояния. В работе мы будем анализировать нормированную измеренную зависимость

$$p_s^{ex}(t) = I_{S_1}(t)/I_{S_1}(0), \quad (2)$$

которую будем называть экспериментальной кинетической зависимостью РСС-кинетики. Эта кинетика целиком определяется временной зависимостью заселенности $p_s(t)$ S_1^* -состояния (с начальной величиной $p_s(0) = 1$), поскольку $I_{S_1}(t) = k_r p_s(t)$ и, следовательно, $p_s^{ex}(t) = p_s(t)$. В соответствии с формулой (2) особенности процессов РСС будут анализироваться путем сравнения зависимости $p_s^{ex}(t)$ с рассчитанной кинетической зависимостью $p_s(t)$.

В предлагаемой работе проанализированы проявления миграции Т-экситонов, а также их взаимодействия в кинетике процессов РСС в анизотропных молекулярных кристаллах. Особенное внимание уделено точному описанию предельного случая сильно анизотропной миграции. Анализ проведен с использованием формул, полученных в ранее предложенной модели двух состояний (МДС) [16–18] (см. ниже п. 2.1). В рамках этой модели взаимодействие мигрирующих Т-экситонов трактуется в терминах переходов между двумя кинетически связанными состояниями: [ТТ]-состояния взаимодействующих ТТ-пар и [Т + Т]-состояния свободно мигрирующих пар Т-экситонов.

В работе продемонстрированы большие возможности и высокая точность предложенной модели на примере анализа особенностей кинетики РСС в монокристаллах рубрина, которая недавно была измерена в широком диапазоне времен [19]. Представленный анализ показал, что детальное описание экспериментальной кинетики РСС с использованием предложенного МДС-метода позволяет получить важную информацию о механизме миграции Т-экситонов и о силе ТТ-взаимодействия в [ТТ]-состоянии.

2. ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

2.1. Кинетические уравнения модели двух состояний

В обобщенной модели двух состояний первая стадия РСС из схемы (1), $S_0 + S_1^* \rightleftharpoons [\text{ТТ}]$, трактуется как реакция первого порядка. Вторая же стадия, $[\text{ТТ}] \rightleftharpoons [\text{Т} + \text{Т}]$, описывается в приближении двух состояний, развитом ранее для описания диффузионного выхода частицы из потенциальной ямы [16–18]. В этом приближении пространственная эволюция ТТ-пар моделируется переходами между двумя состояниями: промежуточным [ТТ]-состоянием (в области потенциальной ямы) взаимодействующих экситонов и [Т + Т]-состоянием свободно мигрирующих Т-экситонов.

В МДС зависящая от времени заселенность $p_s(t)$ состояния S_1^* контролируется пространственно-временной эволюцией ТТ-пар в [ТТ] и [Т + Т]-состояниях, описываемой заселенностями $\sigma(t)$ и $\rho(\mathbf{r}, t)$ этих двух состояний, соответственно, где $\mathbf{r}$ – вектор относительной координаты пары Т-экситонов. В нашей работе рассмотрим модель миграции Т-экситонов по кубической кристаллической решетке [6, 20], в которой координата $\mathbf{r}$ предполагается дискретной величиной. Мы также будем предполагать сильную локализацию [ТТ]-состояния и переходов $[\text{ТТ}] \rightleftharpoons [\text{Т} + \text{Т}]$ на контактном расстоянии $\mathbf{r} = 0$ (см. [6, 20]).

Рассматриваемые заселенности удовлетворяют стохастическому уравнению Лиувилля [14], которое в МДС записывается в форме трех связанных уравнений [16–18]:

$$\dot{p}_s = -(k_r + k_{-s})p_s + k_s\sigma, \quad (3)$$

$$\dot{\sigma} = -(k_s + K_-)\sigma + K_+\rho_0 + k_{-s}p_s, \quad (4)$$

$$\dot{\rho} = -\hat{\mathbf{L}}\rho + (K_- \sigma - K_+ \rho_0)\delta_{\mathbf{r},0}, \quad (5)$$

где и $\rho_0(t) = \rho(\mathbf{r} = 0, t)$ и $\hat{\mathbf{L}}$ – оператор, описывающий стохастическое относительное движение Т-экситонов в [Т + Т]-состоянии (определен ниже).

Отметим, что предполагаемая сильная локализация [ТТ]-состояния и переходов $[\text{ТТ}] \rightleftharpoons [\text{Т} + \text{Т}]$ проявляется в короткодействующей $\mathbf{r}$ -зависимости скоростей переходов, задающейся в форме дельта-функции Кронекера $\delta_{\mathbf{r},0}$, которые представлены слагаемыми $K_- \sigma \delta_{\mathbf{r},0}$ и $K_+ \rho_0 \delta_{\mathbf{r},0}$ в уравнении (5).

Скорости $K_\pm$ контролируют кинетику заселения/распада [ТТ]-состояния. Конечно, эти скорости удовлетворяют соотношению детального баланса [12, 16–18, 21]:

$$K_-/K_+ = K_{eq} = Z_c^{-1} \exp(-\epsilon_c/(k_B T)). \quad (6)$$

Здесь Z_c – статистическая сумма ТТ-пар в [ТТ]-состоянии, существенно определяемой ТТ-взаимодействием ϵ_c в этом состоянии [6, 20].

Схема процесса РСС (1) подразумевает для уравнений (3)–(5) задание начального условия

$$p_s(t=0) = 1 \quad \text{и} \quad \sigma(t=0) = \rho(r, t=0) = 0.$$

Что касается оператора $\hat{L}$, контролирующего относительное движение Т-экситонов, то в рассматриваемой модели прыжковой миграции по решетке кубической симметрии (с постоянной решетки λ) этот оператор удобно представлять в безразмерных координатах $\mathbf{l} = \mathbf{r}/\lambda = (l_x, l_y, l_z)$ с целочисленными проекциями l_j вдоль осей j ($j = x, y, z$) [6, 20]:

$$\hat{L}_{\mathbf{l}, \Gamma} = \sum_{j=x,y,z} w_j \left[\delta_{\mathbf{l}, \Gamma} - \frac{1}{2} (\delta_{\mathbf{l}, \Gamma + \mathbf{e}_j} + \delta_{\mathbf{l}, \Gamma - \mathbf{e}_j}) \right]. \quad (7)$$

В этой формуле $\mathbf{e}_j$ представляет собой единичный вектор относительного смещения Т-экситонов вдоль оси j ($j = x, y, z$) в результате одного прыжка экситонов со скоростью w_j и $\delta_{\mathbf{l}, \Gamma}$ – символ Кронекера.

2.2. Спиновая эволюция Т-экситонов

Напомним, что стадия ТТ-распада/аннигиляции: $[\text{ТТ}] \rightleftharpoons [\text{Т} + \text{Т}]$, является спин-селективной. Как известно [14], кинетика процессов, включающих эту стадию, также описывается уравнениями (3)–(5), однако с функциями $\sigma(t)$ и $\rho(\mathbf{r}, t)$, которые трактуются как спиновые матрицы плотности ТТ-пар в состояниях [ТТ] и [Т + Т], соответственно, представляющие собой матрицы в пространстве спиновых состояний ТТ-пар.

Спиновые состояния определяются спин-гамильтонианом ТТ-пары $\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_b$, в котором [14]

$$\hat{H}_\mu = D \left[(\mathbf{S}_\mu^z)^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}_\mu^2 \right] + E \left[(\mathbf{S}_\mu^x)^2 - (\mathbf{S}_\mu^y)^2 \right] \quad (8)$$

– гамильтониан Т-экситона μ ($\mu = a, b$). В дальнейшем мы будем рассматривать случай отсутствия внешнего магнитного поля $\mathbf{B}$ ($\mathbf{B} = 0$), в котором $\hat{H}_\mu$ это гамильтониан, называемый в дальнейшем гамильтонианом расщепления в нулевом поле (“zero-field-splitting Hamiltonian”) [14]. В выражении (8) $\mathbf{S}_\mu^j$ представляют собой операторы проекции спина Т-экситона μ на ось j ($j = x, y, z$).

Спиновую эволюцию ТТ-пар, определяемую гамильтонианом $\hat{H}$, удобно описывать в базисе девяти собственных функций $|j_a j_b\rangle = |j_a\rangle |j_b\rangle$ этого гамильтониана, которые представляются в ви-

де произведений функций $|j_\mu\rangle$ ($j_\mu = x_\mu, y_\mu, z_\mu$) для одиночных экситонов (определяемых соотношением $\mathbf{S}_\mu^{j_\mu} |j_\mu\rangle = 0$ [14]). Например, синглетное $|S\rangle$ -состояние ТТ-пары записывается как

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|x_a x_b\rangle + |y_a y_b\rangle + |z_a z_b\rangle). \quad (9)$$

Важно отметить, что Т-экситоны, рожденные в рассматриваемых процессах РСС в кристаллах, предполагаются тождественными. Это означает, что упомянутые выше собственные состояния спин-гамильтониана ТТ-пар разбиваются на две подгруппы состояний, четных и нечетных по отношению к перестановке спинов экситонов, соответствующих различному полному спину S_p пары: $S_p = 0, 2$ и $S_p = 1$ для четных и нечетных состояний соответственно. При этом спиновая эволюция ТТ-пар, определяемая спиновым гамильтонианом $\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_b$, происходит с сохранением четности состояния пары. Следовательно, в отсутствие спиновой релаксации спиновое состояние ТТ-пар, рождающихся в $|S\rangle$ -состоянии, остается четным, т.е. либо синглетным ($S_p = 0$), либо квинтетным ($S_p = 2$), либо их суперпозицией [14].

С использованием предложенных выражений нетрудно определить операторные представления спин-селективных слагаемых в уравнениях (4), (5), например членов

$$\hat{K}_{-s} p_s = k_{-s} \hat{P}_s p_s \quad \text{и} \quad \hat{K}_s^\times \sigma = \frac{1}{2} \bar{k}_s (\hat{P}_s \sigma + \sigma \hat{P}_s) \quad (10)$$

(в которых $\hat{P}_s = |S\rangle \langle S|$ – оператор проекции на S -состояние ТТ-пары), описывающих спин-селективную генерацию ТТ-пар в результате распада возбужденного S_1^* -состояния и ТТ-аннигиляцию в $|S\rangle$ -состоянии соответственно.

Спиновая эволюция ТТ-пары, обусловленная вышеуказанными спин-зависимыми взаимодействиями, управляется оператором Лиувилля $\hat{L}_T^\times$, определяемым членом ($\hbar = 1$)

$$\hat{L}_T^\times \psi = \hat{W}^\times \psi + i(\hat{H} \psi - \psi \hat{H}), \quad \psi = \sigma, \rho, \quad (11)$$

которое нужно добавить в правую часть уравнений (4) и (5) для $\psi = \sigma$ и $\psi = \rho$ соответственно. В соотношении (11) $\hat{W}^\times$ – оператор спиновой релаксации в системе девяти спиновых состояний ТТ-пар, описывающий фазовую релаксацию и релаксацию заселенностей. В действительности $\hat{W}^\times$ есть супероператор, обозначенный верхним индексом “ $\times$ ”, т.е. оператор в пространстве Лиувилля элементов спиновой матрицы плотности (см. ниже).

Предложенное выше рассмотрение метода трактовки спиновой эволюции показывает, что учет спиновых эффектов приводит к серьезному усложнению описания кинетики РСС, поскольку их описание сводится к решению обобщенного стохастического квантово-классического уравнения Лиувилля, представляющего собой систему большого числа связанных дифференциальных уравнений. Для упрощения описания мы воспользуемся приближением Джонсона–Меррифилда (ПДМ) [14].

2.3. Приближение Джонсона–Меррифилда

Приближение ДМ позволяет упростить сложные операции с элементами спиновых матриц плотности ТТ-пар до более простых операций только с диагональными элементами [14]. Математически это приближение можно сформулировать с использованием собственных векторов

$|j_a j_b\rangle\langle j'_a j'_b|$ в пространстве элементов матриц плотности. В данных обозначениях собственные вектора, соответствующие диагональным элементам матрицы плотности, определяются как $|j_a j_b\rangle = |j_a j_b\rangle\langle j_a j_b|$ [15].

В рамках ПДМ релаксацию заселенностей (спин-решеточную релаксацию) удобно описывать в простой модели сильной релаксации, в которой релаксационный оператор представляется выражением [21]

$$\hat{W} = w(\hat{E}_0 - |\bar{e}\rangle\langle\bar{e}|), \quad (12)$$

в котором w — скорость релаксации, $|\bar{e}\rangle = N^{-1} \times \sum_{j_a j_b} |j_a j_b\rangle$ — вектор нормированного равновесного спинового состояния ТТ-пары (с $N = 9$) и $\langle\bar{e}| = \sum_{j_a j_b} \langle j_a j_b|$ — соответствующий сопряженный вектор.

В ПДМ-пространстве, т.е. в пространстве, задаваемом векторами $|j_a j_b\rangle$, спин-зависимая скорость ТТА

$$\hat{K}_s = \bar{k}_s \hat{P}_s, \quad (13)$$

где $\hat{P}_s = \sum_{j_a j_b} C_{j_a j_b}^S |j_a j_b\rangle\langle j_a j_b|$ оказывается пропорциональной матрице $\hat{P}_s$ весов S-состояния в состояниях $|j_a j_b\rangle$ ТТ-пары, $C_{j_a j_b}^S = |\langle S | j_a j_b \rangle|^2$, которые удовлетворяют условию нормировки $\sum_{j_a j_b} C_{j_a j_b}^S = 1$. Аналогично скорость генерации ТТ-пар (в общей формулировке представляемая слагаемым $\hat{K}_{-s} p_s$ (см. (10)) в уравнениях (3), (4)) в рамках ПДМ может быть представлена формулой $|k_{\text{ТТ}}| p_s = N \hat{K}_{-s} |\bar{e}\rangle p_s$ с $N = 9$, в которой $\hat{K}_{-s} = k_{-s} \hat{P}_s$.

Приведенные выше выражения позволяют понять физический смысл двух случаев, в которых упомянутое выше сложное обобщенное стохастическое уравнение Лиувилля (т.е. систему большого числа уравнений) можно существенно упростить, сведя его к системе уравнений (3)–(5) для “бесспиновых” Т-экситонов.

В рамках ПДМ эти два случая формулируются следующим образом:

1) один из важных реалистичных случаев соответствует пределу большой скорости спин-решеточной релаксации $w \gg k_r, \bar{k}_s, \bar{k}_{-s}$, в котором релаксация очень быстро приводит к равновесному распределению по спиновым уровням ТТ-пары и, соответственно, к усреднению спин-зависимых констант скорости. В результате кинетика ТТА с высокой точностью воспроизводится моделью, в которой экситоны предполагаются бесспиновыми, а их “аннигиляция” происходит со средней скоростью $k_s = \bar{k}_s/9$ [21] и описывается уравнениями (3)–(5);

2) второй реалистичный случай реализуется в рассматриваемых процессах РСС в кристалле в отсутствие внешнего магнитного поля. В этих процессах, как известно, скорость спин-решеточной релаксации довольно мала: $w \ll k_r, \bar{k}_s, \bar{k}_{-s}$ [6]. В первичной стадии РСС ТТ-пары генерируются в четном S-состоянии (9), что, в свою очередь, означает начальное заселение только трех (четных) собственных состояний ТТ-пар: $|x_a x_b\rangle$, $|y_a y_b\rangle$ и $|z_a z_b\rangle$ с одинаковыми весами 1/3. ТТ-Аннигиляция происходит только в этих трех состояниях с одинаковой скоростью: $k_s = \bar{k}_s/3$ (см. формулу (10)), и одинаковой кинетикой. Простой анализ показывает, что суммарный эффект ТТА (в указанных трех состояниях) в процессе РСС эквивалентен эффекту одного канала “аннигиляции” бесспиновых частиц со скоростью $\bar{k}_s/3$. Это означает, что в отсутствие внешнего магнитного поля и спин-решеточной релаксации кинетика процесса РСС, ассистированного аннигиляцией Т-экситонов, совпадает с кинетикой аналогичного процесса, ассистированного “аннигиляцией” пары бесспиновых частиц (со скоростью $\bar{k}_s/3$) [6, 20, 21].

Второй вариант упрощения выглядит наиболее реалистичным в применении к РСС в кристаллах, и именно он будет подразумеваться в дальнейшем анализе.

3. ОБЩИЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РСС

Предложенная МДС оказывается очень полезной для анализа кинетики РСС с использованием решения уравнений (3)–(5), которое может быть получено с помощью преобразования Лапласа по

времени, определяемого для произвольной функции $\varphi(t)$ как

$$\tilde{\varphi}(\epsilon) = \int_0^{\infty} dt \varphi(t) e^{-\epsilon t}, \quad \varphi(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\epsilon \tilde{\varphi}(\epsilon) e^{\epsilon t}.$$

3.1. Общие формулы

Решение уравнений (3)–(5) с использованием преобразования Лапласа по времени дает возможность определить образ Лапласа РСС-кинетической функции:

$$\tilde{p}_s(\epsilon) = [\epsilon + k_{rs} - (k_{-s}k_s)\tilde{G}_c(\epsilon)]^{-1}. \quad (14)$$

В этой формуле $k_{rs} = k_r + k_{-s}$ и

$$\tilde{G}_c(\epsilon) = [\epsilon + k_s + K_e(\epsilon)]^{-1} \quad (15)$$

— образ Лапласа функции эволюции для [ТТ]-состояния (т.е. c -состояния), распадающегося с эффективной скоростью

$$K_e(\epsilon) = \frac{\bar{K}_e(\epsilon)}{1 + \bar{K}_e(\epsilon)/K_-}, \quad (16)$$

где $\bar{K}_e(\epsilon) = K_{eq}/\tilde{G}_e(\epsilon)$. В формуле (16) предельная скорость $\bar{K}_e(\epsilon)$ определяется константой равновесия K_{eq} из соотношения (6) и функцией Грина для ТТ-пар, свободно мигрирующих Т-экситонов в [Т+Т]-состоянии:

$$\tilde{G}_e(\epsilon) = \int_0^{\infty} dt e^{-\epsilon t} G_e(t) = \langle 0 | (\epsilon + \hat{L})^{-1} | 0 \rangle, \quad (17)$$

выраженной в терминах оператора эволюции $G_e(t) = \langle 0 | e^{-\hat{L}t} | 0 \rangle$. Параметр $\langle 0 | \hat{A} | 0 \rangle$, приведенный в формуле (17), определяется для произвольного оператора $\hat{A}$ в $\{\mathbf{r}\}$ -пространстве как матричный элемент матрицы $\langle \mathbf{r} | \hat{A} | \mathbf{r}' \rangle \equiv A_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}: \langle 0 | \hat{A} | 0 \rangle \equiv A_{00}$.

В нашем последующем обсуждении процесса РСС мы в основном, сконцентрируемся на анализе РСС-кинетики в пределе малых эффективных скоростей $\bar{K}_e(\epsilon)$ [6, 20, 21], в котором

$$\bar{K}_e(\epsilon)/K_- < 1, \quad K_e(\epsilon) \approx \bar{K}_e = K_{eq}/\tilde{G}_e(\epsilon). \quad (18)$$

Этот предел является вполне реалистичным, принимая во внимание то, что скорость $\bar{K}_e(\epsilon)$ формируется в процессе повторных контактов Т-экситонов, особенно важных в рассматриваемых процессах анизотропных кристаллах.

3.2. Решеточная модель РСС

В рамках рассматриваемой МДС, основанной на модели, предполагающей миграцию Т-экситонов по кубической решетке, кинетика РСС описы-

вается общими формулами (14)–(18). Применение этих формул предполагает использование аналитического выражения для $K_e(\epsilon) \approx \bar{K}_e = K_{eq}/\tilde{G}_e(\epsilon)$, определяемого стационарной функцией Грина (17), которая может быть представлена в аналитическом виде. В частности, для трехмерной (кубической) решетки функция $G_e(t)$ выражается через решеточную функцию Грина [6, 20]

$$G_L(\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_0 | t) \equiv G_L(\mathbf{l} | t) = e^{-w_s t} \prod_{j=x,y,z} I_{l_j}(w_j t), \quad (19)$$

где $w_s = w_x + w_y + w_z$, $\mathbf{l}_0$ и $\mathbf{l}_1$ — векторы соответственно начальной и конечных координат, $\mathbf{l} = \mathbf{l}_1 - \mathbf{l}_0 = (l_x, l_y, l_z)$ и $I_{l_j}(w_j t)$ — модифицированные функции Бесселя [6, 20].

В рассматриваемой модели промежуточного [ТТ]-состояния, локализованного при $\mathbf{r} = 0$ (см. (3)–(5)), $G_e(t) = G_L(\mathbf{l} = 0 | t)$ так что

$$G_e^{(3)}(t) = G_{e0}^{(3)}(t) = e^{-w_s t} I_0(w_x t) I_0(w_y t) I_0(w_z t). \quad (20)$$

Следует заметить, что трехмерный вариант $G_e^{(3)}(t)$ общего выражения $G_e(t)$ может легко быть сведен к двумерному, $G_{e0}^{(2)}(t)$, или одномерному, $G_{e0}^{(1)}(t)$, вариантам путем предельных переходов $w_z \rightarrow 0$ и $w_{y,z} \rightarrow 0$ соответственно.

3.3. Выражения для функций Грина

В рамках решеточной модели миграции кинетика РСС может быть определена путем обратного преобразования Лапласа функции $\tilde{p}_s(\epsilon)$, представленной формулой (14). Эта формула показывает, что особенности поведения $\tilde{p}_s(\epsilon)$ существенно определяются свойствами эффективной скорости распада [ТТ]-состояния $K_e(\epsilon)$ из (16), которые, в свою очередь, контролируются характерными особенностями поведения функции Грина $\tilde{G}_e(\epsilon)$. В нашей работе мы проанализируем эти особенности поведения $\tilde{G}_e(\epsilon)$ в случае трехмерной анизотропной миграции по квадратной решетке, наиболее интересном для применений: $\tilde{G}_e(\epsilon) = \tilde{G}_e^{(3)}(\epsilon) = \int_0^{\infty} dt e^{-\epsilon t} G_e^{(3)}(t)$ (см. формулу (20)).

К сожалению, в общем случае стационарную функцию Грина $\tilde{G}_e(\epsilon)$ невозможно определить в аналитическом виде. Поэтому в дальнейшем мы сконцентрируемся на анализе приближенного выражения, справедливого в наиболее важном варианте сильно анизотропной трехмерной миграции Т-экситонов, $w_x \geq w_y \gg w_z$, реализующемся во многих молекулярных кристаллах и, в частности, в монокристалле рубрина, анализ про-

цессов РСС в котором и есть цель нашей работы. В дальнейшем мы воспользуемся выражением для $\tilde{G}_e(\epsilon) = \tilde{G}_e^{(3)}(\epsilon)$, полученным в недавней работе [6] и справедливым в пределе малых $\epsilon \ll w_x, w_y$. Это выражение выведено путем разложения интеграла преобразования Лапласа $\int_0^\infty dt e^{-\epsilon t} G_e^{(3)}(t)$ (с $G_e^{(3)}(t)$, определенной в формуле (20)) в ряд по малым параметрам $\epsilon/w_x \leq \epsilon/w_y \ll 1$. В терминах параметров рассматриваемой модели это выражение представляется формулой

$$\tilde{G}_e^{(3)}(\epsilon) \approx \tilde{G}_{es}^{(3)}(\epsilon) = \frac{1}{\pi \bar{w}_g} \left[\ln \left\{ 4 \left(\frac{2\bar{w}_g^2}{w_z \bar{w}_a} \right)^{1/2} \right\} - \frac{1}{2} \operatorname{arccch} \left(1 + \frac{\epsilon}{w_z} \right) \right], \quad (21)$$

где $\bar{w}_g = (w_x w_y)^{1/2}$ и $\bar{w}_a = (w_x + w_y)/2$ — геометрическое и арифметическое средние соответственно.

Принимая во внимание, что

$$\operatorname{arccch}(1 + \epsilon_z) = \ln \left\{ 1 + \epsilon_z + \left[(1 + \epsilon_z)^2 - 1 \right]^{1/2} \right\},$$

легко показать, что выражение (21) корректно воспроизводит ожидаемое поведение $\tilde{G}_e^{(3)}(\epsilon)$ в пределах больших и малых $\epsilon_z = \epsilon/w_z$.

В частности, при $|\epsilon_z| = |\epsilon|/w_z < 1$, когда $\operatorname{arccch}(1 + \epsilon_z) \approx \epsilon_z^{1/2}$, выражение

$$\tilde{G}_{es}^{(3)}(\epsilon) \approx \tilde{G}_{es}^{(3)}(0) - (\pi \bar{w}_g)^{-1} (\epsilon/2w_z)^{1/2} \quad (22)$$

совпадает с выражением, описывающим асимптотическое поведение $G_e^{(3)}(t) \sim t^{-3/2}$, в диффузионно-ассистированных процессах [6].

В противоположном пределе, $|\epsilon_z| = |\epsilon|/w_z > 1$, когда $\operatorname{arccch}(1 + \epsilon_z) \approx \ln(2\epsilon_z)$, выражение (21) сводится к формуле

$$\tilde{G}_e^{(3)}(\epsilon) \approx \tilde{G}_{es}^{(2)}(\epsilon) = \frac{1}{\pi \bar{w}_g} \ln \left\{ 4 \left(\frac{\bar{w}_g^2}{\bar{w}_a \epsilon} \right)^{1/2} \right\} \quad (23)$$

для двумерного варианта решеточной функции Грина [6].

Формула (21) для функции Грина дает возможность провести достаточно подробный анализ кинетики распада синглетных возбужденных состояний с образованием ТТ-пар в молекулярных кристаллах. В следующей главе мы продемонстрируем возможности полученных результатов для описания кинетики РСС в монокристаллах рубрена, которая была измерена с высокой точностью и в широком диапазоне времен в недавней работе [19]. Особый интерес представляет описание кинетики РСС именно в кристаллах

рубрена, поскольку, как известно, процессы переноса энергии и, в частности, миграции Т-экситонов в этих кристаллах являются чрезвычайно анизотропными [19].

4. ОБСУЖДЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных теоретических результатов и их применение к интерпретации экспериментальной кинетики РСС мы начнем с краткого обсуждения особенностей и трудностей использования обратного преобразования Лапласа для восстановления функции кинетической зависимости $p_s(t)$ по образу Лапласа $\tilde{p}_s(\epsilon)$.

4.1. Обратное преобразованием Лапласа

В соответствии с общей теорией обратное преобразование Лапласа образа $\tilde{p}_s(\epsilon)$ определяется как

$$p_s(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\epsilon \tilde{p}_s(\epsilon) e^{\epsilon t}.$$

В реальности существуют довольно строгие условия существования интеграла в этом определении, которые весьма серьезно затрудняют применение этой формулы при использовании приближенных выражений для $\tilde{p}_s(\epsilon)$ вследствие проблем со сходимостью интеграла, которые в подобных случаях иногда возникают.

Ранее было показано [6], что проблемы со сходимостью можно обойти при использовании изометричного пути интегрирования (в комплексном пространстве ϵ) в интеграле обратного преобразования Лапласа: не прямого пути вдоль мнимой оси [$\epsilon \in (-i\infty, i\infty)$], а искривленного, представляющего собой ломанную линию, которая состоит из двух полуосей: $\epsilon = qx$, [$x \in (0, \infty)$] и $\epsilon = q^*x$, [$x \in (0, \infty)$], где $q = e^{i\varphi}$ и $\pi/2 < \varphi < \pi$. Интегрирование вдоль этого ломаного пути, т.е. по $x \in (-\infty, \infty)$, приводит к выражению [6]

$$p_s(t) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ q \int_0^\infty dx e^{qx t} \tilde{p}_s(qx) \right\}, \quad (24)$$

в котором $q = e^{i\varphi}$, причем $\pi/2 < \varphi < \pi$.

В соответствии с общей теорией [22] выражение (24) не зависит от φ в вышеуказанном диапазоне $\pi/2 < \varphi < \pi$, однако сходимость интеграла в этом выражении существенно зависит от φ , ускоряясь при $\varphi \rightarrow \pi$. В дальнейшем в расчетах мы будем использовать значение $\varphi = 0.99\pi$, обеспечивающее практически максимально высокую сходимость интегралов обратного преобразования Лапласа.

При применении формулы (24) следует, тем не менее, помнить, что использованное изменение пути интегрирования правомерно лишь в области аналитичности функции $\tilde{p}_s(x)$ и при убывающем поведении $\tilde{p}_s(x)$ при увеличении $|x|$: $\tilde{p}_s(x) \xrightarrow{|x| \rightarrow \infty} 0$ [22] (этот вопрос кратко обсуждался в работе [6]).

4.2. Анализ экспериментальной кинетической зависимости

Прежде всего напомним, что в соответствии с условиями эксперимента мы будем анализировать кинетику РСС в отсутствие магнитного поля. Анализ будет проведен в рамках ПДМ (см. разд. 2).

Кинетика РСС $\tilde{p}_s(x)$ (т.е. образ Лапласа кинетики), предсказываемая формулами (14)–(16) удобно характеризуется несколькими безразмерными параметрами, которые могут быть представлены в виде объединенного вектора

$$\mathbf{z} = (z_r, z_s, z_w, z_x, z_z). \quad (25)$$

Параметры в этом векторе определены следующим образом:

$$z_r = k_r/k_{rs}, \quad z_w = w_y/k_{rs}, \quad z_v = w_v/w_y \quad (v = x, z), \quad (26)$$

причем $z_r = k_s/k_{rs} = (\bar{k}_s/3)/k_{rs}$. Все эти параметры, включая $k_{rs} = k_r + k_{-s}$, рассматриваются как подгоночные.

Кроме перечисленных выше параметров, следует также учесть еще один параметр, K_{eq} (см. формулу (6)), который существенно определяет величину эффективной скорости распада промежуточного [ТТ]-состояния, $K_e(\epsilon) \approx \bar{K}_e(\epsilon) = K_{eq}/\tilde{G}_e(\epsilon)$ (см. формулу (16)). В соответствии с формулой (6) величина K_{eq} ожидается малой ($K_{eq} < 1$) вследствие эффекта ТТ-взаимодействия (т.е. ϵ_c) в [ТТ]-состоянии.

На рис. 1 представлено сравнение экспериментальной кинетики РСС $p_s^{ex}(t)$, недавно измеренной в кристаллах рубрена [19], с теоретической $p_s(t)$, предсказываемой формулами (14)–(21). Конкретные значения кинетических параметров модели (параметров, задаваемых вектором $\mathbf{z}$, а также параметров k_{rs} и K_{eq}), соответствующих функции $p_s(t)$, наилучшим образом воспроизводящей $p_s^{ex}(t)$, приведены в подписях к рис. 1.

Приведенное сравнение демонстрирует хорошее согласие расчетной кинетики РСС с экспериментально измеренной [19] в очень широком диапазоне времен: $10^{-1} \leq t \leq 10^4$ нс. Важно отметить, что, не смотря на большое количество подгоночных параметров модели, величины этих параметров могут быть определены достаточно точно,

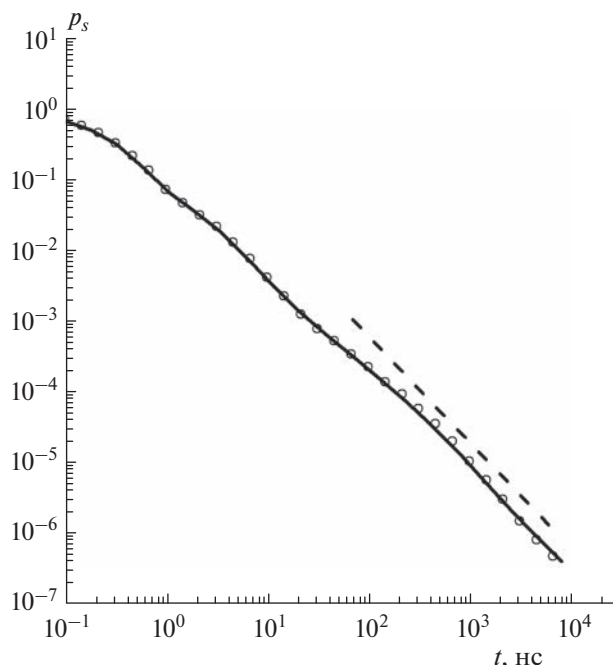


Рис. 1. Сравнение экспериментальной РСС-кинетики $p_s^{ex}(t)$, измеренной в монокристалле рубрена [19] (кружки) с теоретической кинетической зависимостью $p_s(t)$ (сплошная линия), рассчитанной с использованием выражений (14)–(16) с $K_e(\epsilon) \approx \bar{K}_e = K_{eq}/\tilde{G}_e(\epsilon)$ из (18). Теоретическая кинетика РСС рассчитана для $k_{rs} = 3.7 \text{ нс}^{-1}$, константой $K_{eq} = 0.1$ и других параметров, объединенных в вектор $\mathbf{z} = (0.143; 0.121; 0.46; 10; 6 \cdot 10^{-4})$, определенного формулой (25). Для сравнения и иллюстрации высокой точности расчета $p_s(t)$ на рисунке приведена также функция $f_a(t) = A/t^{3/2}$ с произвольно выбранной амплитудой A (штриховая линия), описывающая точную зависимость $p_s(t)$ на больших временах в случае трехмерной миграции Т-экситонов.

поскольку их абсолютные значения определяют-ся из анализа кинетики РСС на различных стадиях процесса.

Сравнительный анализ приведенных кинетических зависимостей $p_s^{ex}(t)$ и $p_s(t)$ позволяет сделать важные выводы относительно особенностей механизма формирования и особенностей кинетики РСС в разных диапазонах времен. Конечно, особый интерес представляет проявление анизотропии миграции Т-экситонов аннигилирующих ТТ-пар в кинетике РСС.

Анализ, в частности, показал, что:

1) на ранней (первичной) стадии (на временах $t \lesssim 1$ нс) кинетика РСС является универсальной, близкой по форме той, которая наблюдается в ря-

де других (кристаллических и аморфных) молекулярных органических полупроводников [21]. На этой стадии поведение кинетики РСС (близкое к экспоненциальному падению) определяется двумя параметрами, z_r и z_s , из набора компонентов вектора $\mathbf{z}$, представленного формулой (25);

2) на промежуточной стадии (на временах $1 \leq t \leq 30$ нс) характерное свойство кинетики РСС состоит в появлении небольшого бугорка на убывающей зависимости $p_s^{ex}(t)$, а также и $p_s(t)$. Анализ в рамках обсуждаемой теории (результатом расчета с использованием которой является функция $p_s(t)$) показывает, что бугорок может интерпретироваться как кинетический эффект [ТТ]-состояния. Важные особенности кинетики РСС, в частности высота и ширина (во времени) бугорка на кривой $p_s(t)$, на временах $2 \leq t \leq 20$ нс контролируется параметрами $z_w = w_y/k_{rs}$ и $z_x = w_x/w_y$ (характеризующими скорость прыжков вдоль оси y и анизотропию относительной прыжковой миграции Т-экситонов в (x,y) -пространстве, соответственно), а также константой равновесия K_{eq} из соотношения (6);

3) на долговременной стадии (на временах $t \geq 30$ нс) наиболее важные особенности кинетики РСС определяются двумя параметрами, характеризующими скорость прыжков вдоль оси y и долговременную анизотропию относительной прыжковой миграции Т-экситонов в (y,z) -пространстве: $z_w = w_y/k_{rs}$ и $z_z = w_z/w_y$ соответственно. Особый интерес представляет переход от квазидвумерного типа миграции Т-экситонов при $t < w_z^{-1}$, в котором асимптотическая зависимость от времени на больших временах $p_s(t) \sim t^{-1} \ln^{-2}(t)$, к трехмерному при $t > w_z^{-1}$, для которого $p_s(t) \sim t^{-3/2}$ при больших временах (см. рис. 1). Анализ измеренной кинетической зависимости с использованием полученных формул позволяет определить величину важного параметра анизотропии относительной миграции Т-экситонов: $z_z = w_z/w_y \approx 6 \cdot 10^{-4}$.

В заключение обсуждения специфических особенностей кинетики РСС необходимо кратко обсудить эффект спин-селективности процессов РСС и, в частности, влияние спин-решеточной релаксации в Т-экситонах (т.е. релаксации заселенностей спиновых уровней [14, 15, 23–25]) на кинетику ТТА-ассистированных процессов РСС. В нашей работе мы предполагали скорость релаксации заселенностей довольно малой (но достаточно реалистичной): $w < 10^5 \text{ с}^{-1}$, и не проявляющейся в кинетике РСС на экспериментально исследованных временах $t < 10^{-5} \text{ с} = 10^4 \text{ нс}$. Как указано в п. 2.3, в этом пределе кинетика РСС в

кристаллах рубрена, рассчитанная в рамках ПДМ (см. п. 2.3), оказывается эквивалентной кинетике эффективного процесса РСС, ассистированного “аннигиляцией” бесспиновых “Т-экситонов” с константой скорости “ТТА” $k_s = \bar{k}_s/3$ [20, 21].

Приведенное выше сравнение кинетической функции $p_s(t)$, рассчитанной в упомянутых предположениях, с экспериментальной зависимостью $p_s^{ex}(t)$ демонстрирует их хорошее согласие. Несмотря на это, следует отметить, что вполне удовлетворительное согласие $p_s(t)$ и $p_s^{ex}(t)$ наблюдается и при учете спин-решеточной релаксации (при большей ее скорости $w \sim 10^6 \text{ с}^{-1}$), но для несколько меньшей скорости прыжка по координате z , соответствующей $z_z = w_z/w_y \approx 10^{-4}$. Таким образом, остается не совсем проясненным вопрос о роли спин-решеточной релаксации (т.е. спин-селективности ТТА) в кинетике процессов РСС в кристаллах рубрена. Однозначный ответ на него будет предметом дальнейших исследований.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически исследовано проявление сильной анизотропии миграции Т-экситонов, а также ТТ-взаимодействия в кинетике процессов РСС в молекулярных кристаллах. Исследование проведено в рамках модели двух состояний, описанной в разд. 2.

Полученные выражения представляют кинетику РСС в терминах решеточных функций Грина, описывающих прыжковую относительную миграцию Т-экситонов в кристалле. В работе найдены простые приближенные аналитические выражения для этих функций, позволяющие с хорошей точностью описать кинетику процессов РСС, которые контролируются аннигиляцией Т-экситонов, осуществляющих сильно анизотропную миграцию.

Выведенные формулы использованы для анализа кинетики процессов РСС в монокристаллах рубрена, недавно измеренной с высокой точностью в широком диапазоне времен [19]. Анализ позволил описать важные особенности механизма формирования характерных свойств кинетики РСС.

Показано, что наблюдаемое обратно-степенное поведение $p_s^{ex}(t)$ в некоторых диапазонах больших времен есть проявление универсального поведения кинетики процессов, контролируемых процессами двумерной и трехмерной миграции. В частности, именно по этой причине в пределе очень долгих времен $t \geq 10^3 \text{ нс}$ поведение экспериментальной кинетической зависимости РСС приближенно описывается зависимостью $p_s^{ex}(t) \approx p_s(t) \sim t^{-3/2}$,

соответствующей процессам, которые определяются трехмерной миграцией участвующих в них частиц.

Помимо упомянутых выше задач и результатов предложенного исследования еще одной важной целью была демонстрация широких возможностей метода и формул, предложенных в данной работе, при описании характерных особенностей формирования кинетики РСС в различных молекулярных кристаллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания (тема № АААА-А19-119012890064-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith M.B., Michl J.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2013. V. 64. P. 361.
2. *Casanova D.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 7164; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00601>
3. *Miyata K., Conrad-Burton F.S., Geyer F.L. et al.* // Ibid. 2019. V. 84. P. 4261; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00572>
4. *Merrifield R.E.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 4318; <https://doi.org/10.1063/1.1669777>
5. *Suna A.* // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. P. 1716; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1716>
6. *Shushin A.I.* // J. Chem. Phys. 2022. V. 156. P. 074703; <https://doi.org/10.1063/5.0078158>
7. *Tarasov V.V., Zorinants G.E., Shushin A.I. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 267. P. 58; [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00056-0)
8. *Ветчинкин А.С., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 72; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22090102>
9. *Ryansnyanskiy A., Biaggio I.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 193203; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.193203>
10. *Barhoumi T., Monge J.L., Mejatty M. et al.* // Eur. Phys. J. B. 2007. V. 59. P. 167.
11. *Piland G.B., Burdett J.J., Kurunthu D. et al.* // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 1224; <https://doi.org/10.1021/jp309286v>
12. *Шушин А.И.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 17; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17110085>
13. *Piland G.B., Burdett J.J., Dillon R.J. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 2312; <https://doi.org/10.1021/jz500676c>
14. *Steiner U.E., Ulrich T.* // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 514; <https://doi.org/10.1021/cr00091a003>
15. *Blum K.* Density Matrix Theory and Applications. N.Y.: Plenum Press, 1981.
16. *Shushin A.I.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 118. P. 197; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85297-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)85297-0)
17. *Shushin A.I.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 3657; <https://doi.org/10.1063/1.460817>
18. *Shushin A.I.* // Ibid. 1992. V. 97. P. 1954; <https://doi.org/10.1063/1.463132>
19. *Wolf E.A., Biaggio I.* // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. P. L201201; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.L201201>
20. *Shushin A.I.* // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. P. 034103; <https://doi.org/10.1063/1.5099667>
21. *Shushin A.I.* // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 678. P. 283; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.068>
22. *Лаврентьев М.А., Шабат Б.В.* Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1973.
23. *Buchachenko A.L.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 9; <https://doi.org/10.1134/S1990793122010031>
24. *Buchachenko A.L., Kuznetsov D.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 1; <https://doi.org/10.1134/S1990793121010024>
25. *Лундин А.А., Зобов В.Е.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 41; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090077>