Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Всероссийский симпозиум с международным участием, посвящённый 125-летию со дня рождения академика Н.Н. Семёнова «Физика и химия процессов и материалов: от идей к современной технике и технологии»

тезисы докладов

26-28 апреля, 2021 Санкт-Петербург

УДК 544.1/.4+538.9+541.1+544.11

Сборник тезисов Всероссийского симпозиума с международным участием "Физика и химия процессов и материалов: от идей к современной технике и технологии", посвящённого 125-летию со дня рождения академика Н.Н. Семёнова. 26-28 апреля 2021 года. — СПб.: Издательство «ЛЕМА», 2021. — 163 с.: ил.

ISBN 978-5-93634-068-0

© Тексты ФТИ им. А.Ф. Иоффе
© Тексты Авторы
Фотографии предоставлены
Л.Г. Щербаковой-Семёновой
из личного архива

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель: С.В. Иванов (ФТИ им. А.Ф. Иоффе)
Сопредседатель: В.Ю. Кукушкин (СПбГУ)
Зам. председателя: В.В. Гусаров (ФТИ им. А.Ф. Иоффе)
Учёный секретарь: А.А. Красилин (ФТИ им. А.Ф. Иоффе)

Состав организационного комитета: С.М. Алдошин (ИПХФ РАН); А.А. Берлин (ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН); В.Л. Кожевников (ИХТТ УрО РАН); В.И. Лысак (ВолгГТУ); Н.З. Ляхов (ИХТТиМ СО РАН); Ю.Н. Молин (ИХКГ СО РАН); А.А. Ремпель (ИМЕТ УрО РАН); Г.В. Сакович (ИПХЭТ СО РАН); В.В. Азатян (ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН); М.И. Алымов (ИСМАН); Е.А Гудилин (МГУ им. М.В. Ломоносова); В.К. Иванов (ИОНХ РАН); М.В. Ковальчук (НИЦ "Курчатовский институт"); В.С. Комлев (ИМЕТ РАН); Л.В. Кравчук (ИЯИ РАН); В.Б. Минцев (ИПХФ РАН); А.П. Немудрый (ИХТТиМ СО РАН); Е.Н. Николаев (Сколковский Институт Науки и Технологий); В.Ф. Разумов (ИПХФ РАН); М.В. Сильников (НПО СМ); В.Л. Столярова (СПбГУ); И.Г. Тананаев (ДВФУ); В.С. Арутюнов (ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН); А.С. Дудырев (СПбГТИ(ТУ)); В.Г. Крупкин (ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН); И.В. Ломоносов (ИПХФ РАН); В.А. Надточенко (ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН); А.Н. Пивкина (ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН); А.В. Чертович (ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН).

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели: П.Н. Брунков (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), В.В. Гусаров (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) Зам. председателя: М.И. Патров (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) Секретарь: В.И. Попков (ФТИ им. А.Ф. Иоффе)

Состав программного комитета: Н.Н. Аруев ($\Phi T U$ им. $A.\Phi$. $Uo \phi \phi e$); В.И. Афанасьев ($\Phi T U$ им. $A.\Phi$. $Uo \phi \phi e$); Н.Р. Галль ($\Phi T U$ им. $A.\Phi$. $Uo \phi \phi e$); С.Г. Лушников ($\Phi T U$ им. $A.\Phi$. $Uo \phi \phi e$); А.В. Нащёкин ($\Phi T U$ им. $A.\Phi$. $Uo \phi \phi e$); Е.И. Теруков ($\Phi T U$ им. $A.\Phi$. $Uo \phi \phi e$); Г.Г. Савенков ($C \Pi \delta \Gamma T U (T V)$).

ЛОКАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ

Координатор: А.А. Красилин

Состав локального комитета:

В.И. Гаврилов, Е.В. Джевага, М.О. Еникеева, Е.К. Храпова

ФИЗИКА И ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ: ОТ ИДЕЙ К СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИКЕ И ТЕХНОЛОГИИ посвященный 125-летию со дня рождения академика Н.Н. Семёнова Всероссийский симпозиум с международным участием

Понедельник 26 апреля 2021 г.

РАСПИСАНИЕ ПЛЕНАРНЫХ ДОКЛАДОВ

ВРЕМЯ	НАЗВАНИЕ ДОКЛАДА	ДОКЛАДЧИК, АФФИЛИАЦИЯ
10:00-10:10	Приветственное слово	Иванов Сергей Викторович д.фм.н. проф. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
10:10-10:40	Химия в Петербурге	Кукушкин Вадим Юрьевич <i>академик РАН Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет</i>
10:40-11:20	Роль школы Н.Н. Семёнова в становлении и развитии масс- спектрометрии в мире	Николаев Евгений Николаевич член-корр. РАН Сколковский Институт Науки и Технологий
11:20-11:40	Кофе-брейк	
11:40-12:20	О перспективных направлениях развития водородной энергетики в России	Попель Олег Сергеевич д.т.н. проф. Объединённый институт высоких температур РАН
12:20-13:00	Высокоэффективные гетероструктурные солнечные элементы на кремнии	Теруков Евгений Иванович д.т.н. проф. НТЦ тонкопленочных технологий ФТИ им. А.Ф. Иоффе
13:00-14:00	агадеден и перерыв	SIB
14:00-14:40	Исследование фотодинамики биологических молекул и клеток лазерными методами	Васютинский Олег Святославович д.фм.н. проф. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
14:40-15:20	Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов при высоких температурах	Столярова Валентина Леоницовна член-корр. РАН Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет
15:20-16:00	Развитие масс-спектрометрии в Физико-техническом институте	Аруев Николай Николаевич д.фм.н Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

Вторник 27 апреля 2021 г.

РАСПИСАНИЕ СЕКЦИОННЫХ ДОКЛАДОВ

CORPEMENHOЙ TEXHOLIOLUI	Секция 2 - СОЛНЕЧНАЯ ЭНЕРГЕТИКА: ОТ ИДЕИ К ТЕХНОЛОГИЯМ
Координатор – Савенков Григорий Григорьевич	Координатор – Теруков Евгений Иванович
0.m.н. проф. СПОІ ІП(13) 10:00-10:20 <u>А.И. Гостев,</u> Е.В. Сивцов, А.А. Оскорбин, Д.М. Крыгина Обратимая передача цепи на тритиокарбонаты в цепных радикальных	о.т.н. проф. ФТИ им. А.Ф. Иоффе 10:00-10:20 А.Н. Алешин Применение мета плопта пинеских перовскитов в эпектронике и энептетике
процессах полимеризации винильных соединений 10:20-10:40 Ю.В. Подвальная, А.Е. Тарасов, А.А. Гришук, Э.Р. Бадамшина Кинетика анионной полимеризации акрилонитрила под действием под инициирующих систем, не содержащих металлов	10:20-10:40 И.С. Мухин Гибкие солнечные элементы и светоизлучающие диоды на основе III-V полупроводниковых соединений и прозрачных контактов изуглеродных нанотрубок
10:40-11:00 И.И. Морозов, Г.В. Карпов, С.В. Савилов, Е.С. Васильев, Н.Д. Волков, Н.И. Бутковская Гидратация органических кислот	10:40-11:00 <u>Е.А. Гребенщикова</u> , В.С. Калиновский, Е.В. Контрош, В.М. Андреев Архитектура мезы и эффективность многопереходных солнечных элементов
ляев, И.Н. Иновенков на безопасность использования метан-	11:00-11:20 Н.А. Садчиков Высокоэффективные фотоэлектрические модули с концентраторами солнечного излучения
11:20-11:40 Кофе-брейк	офе-брейк
11:40-12:00 К.А. Тимофеев, А.В. Никитин, Я.С. Зимин, А.В. Озерский Синтез-газ матричной конверсии как сырье для процесса получения Сол метанола	 11:40-12:00 О.И. Шевалеевский Солнечная энергетика Н.Н. Семёнова и органическая фотовольтаика
12:00-12:20 Ю.С. Барышников, С.Л. Чечурин 12:0 Способ увеличения КПД АЭС Дву	12:00-12:20 В. Кох Двухсторонние кремниевые модули для агрофотовольтаики
глеводородных газов на основе радикально- Корельцев, Е.О. Перепелицина, С.А. Курочкин меризация н-бутилакрилата и стирола как ного дизайна эластомеров с регулируемым	12:20-12:40 А.Б. Тарасенко Анализ возможностей использования СЭ для получения водорода в РФ

12:40-12:50 <u>С.В. Авакян,</u> Л.А. Баранова Молекулярная химическая физика: вклад	12:40-12:50 <u>А.В. Архипов,</u> А.Н. Алешин Эффекты фотоиндуцированного резистивного переключения в композитных
микроволнового воздействия	пленках металлоорганических перовскитов с частицами оксида графена
12:50-13:00 <u>Yu.M. Baikov</u> After quarter-millennium hydrogen discovery & up to now formation productive triad "physical chemistry-hydrogen & proton-physicotechnical basis electrochemical energetics"	12:50-13:00 <u>Н.К. Исаев,</u> А.Н. Алешин Композитные пленки на основе металлорганических перовскитов и эфиров целлюлозы с повышенной стабильностью для солнечных элементов
13:00-13:10 <u>Yu.M. Baikov</u> , E.I. Nikulin, V.M. Egorov Solid-hydroxide-proton conductors in cells "hydrogenated metal – protonics" for polar expeditions or to work in space station	
13:10-14:00 O(e)	0-14:00 Обеденный перерыв
	14:00-14:10 Т.Ф. Григорьева, Т.Л. Талако, Т.А. Удалова, С.В. Восмериков, Е.Т. Девяткина, Н.З. Ляхов
	Безуглеродный путь получения кремния
	14:10-14:20 О.В. Девицкий, Д.А. Никулин, И.А. Сысоев
	Перспективы получения солнечных элементов на основе
	многокомпонентных соединений АЗВ5/Si методом импульсного лазерного
	напыления
	14:20-14:30 <u>Кочергин А.В.,</u> Аболмасов С.Н., Теруков Е.И., Шелопин Г.Г. Разпаботка контактной сетки гетепоструктурных кремниевых ФЭП меголом
	электрохимического осаждения меди
	14:30-14:40 С.Е. Никитин, В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, А.О. Поздняков,
	А.В. Бобыль, А.В. Кочергин, Е.И. Теруков
	Прочностные характеристики тонких текстурированных кремниевых
	пластин применяемых в солнечных фотоэлектрических конверторах
	14:40-14:50 В.В. Федоров
	Молекулярно-пучковая эпитаксия решёточно-согласованных
	гетероструктур каскадных фотопреобразователей на основе азотсодержащих
	твердых растворов GaPNAs на кремнии: процессы формирования,

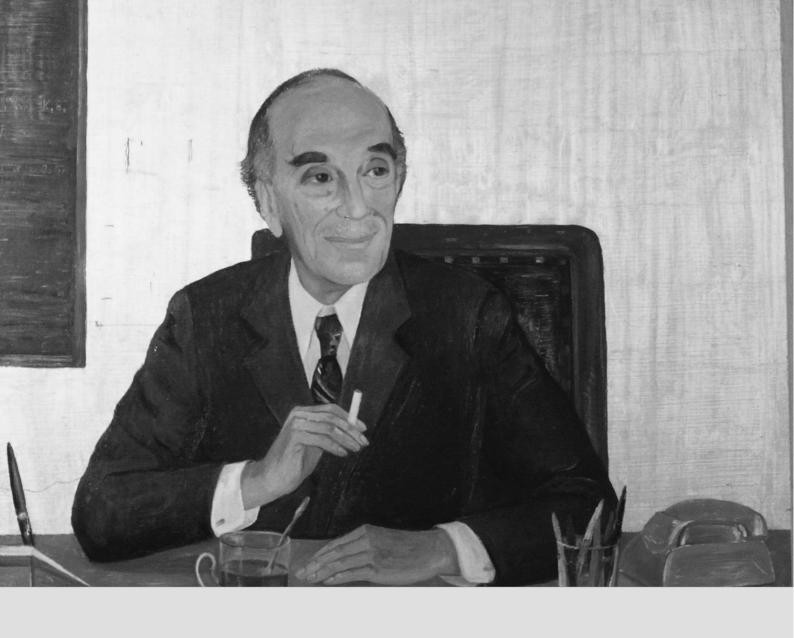
структурные, оптические и электрофизические свойства

Среда 28 апреля 2021 г.

РАСПИСАНИЕ СЕКЦИОННЫХ ДОКЛАДОВ

	ANSHE
игоцессов – основы наук о жизни Координатор – Нашекин Алексей Викторович	Координатор – Галль Николай Ростиславович
к.фм.н. с.н.с ФТИ им. А.Ф. Иоффе	д.фм.н. проф. ФТИ им. А.Ф. Иоффе
10:00-10:20 <u>И.В. Клименко</u> , Е.А. Трусова, А.Н. Щеголихин, А.М. Афзал,	10:00-10:20 <u>Н.Р. Галль,</u> Л.Н. Галль
гальтуровнов Новые гибридные структуры на основе бескислородного графена и	В.Л. Тальрозе – ученик Н.Н. Семёнова и создатель советской и российской масс-спостнометринеской инсольт
фталоцианина алюминия: получение и физико-химические свойства	Macc-Client pomet purseenon mnodibi
10:20-10:40 В.В. Чистяков, С.А. Казаков, С.М. Соловьёв, М.А. Гревцев	10:20-10:40 <u>Н.Н. Костюк,</u> Т.А. Дик
Селективное детектирование биологических маркеров в выдыхаемом	Масс-спектрометрические характеристики трис-пивалоилтрифторметаната
пациентом воздухе при помощи полупроводниковых химических сенсоров	самария
10:40-11:00 <u>Т.С. Аргунова,</u> М.Ю. Гуткин, Ж.В. Гудкина	10:40-11:00 <u>А.О. Поздняков</u> , В.А. Пахотин, Н.Т. Сударь
Физико-механические аспекты поведения дентина по данным	Летучие продукты, возникающие при электрическом пробое полимерных
микроструктурных исследований	пленок в высоком вакууме
11:00-11:10 <u>М.В. Дуйкова,</u> С.А. Казаков, Г.Д. Хавров, М.А. Гревцев	
Новые полупроводниковые композитные материалы для селективного	11:00-11:20 В.А. Ворожцов, В.Л. Столярова, П.А. Стехов, О.Н. Доронин
определения сероводорода	Особенности процессов испарения керамики на основе системы Sm ₂ O ₃ -ZrO ₂ -
11:10-11:20 Г.В. Ненашев, М.С. Истомина, <u>А.Н. Алешин</u>	HfO ₂
Углеродные квантовые точки для био- и оптоэлектронных приложений	
11:20-11:40 KG	11:20-11:40 Кофе-брейк №1
11:40-12:00 <u>И.А. Горбунова</u> , М.Э. Сасин, Д.П. Голышев, J. Rubayo-Soneira,	11.40 13.00 F G For HO Vocamion
О.С. Васютинский	11:40-12:00 <u>b.n. bep</u> , A.ro. rasahueb
Исследование связывания биологического коэнзима NADH с	голь динамической вторично-ионной масс-спектрометрии (д-вилис.) в
алкогольдегидрогеназой АDH в растворах методом флуоресцентной	исследованиях материалов и структур наноэлсктроники, нанофотоники и биомотопиодор
двухфотонной лазерной спектроскопии	Unumarchnanub
12:00-12:20 М.К. Краснопевцева, М.Э. Сасин, И.А. Горбунова, Д.П. Голышев, В. П. Е. В. П. В.	12:00-12:20 <u>И.А. Громов</u> , Н.Р. Галль, Л.Н. Галль, Н.С. Самсонова, А.А. Семёнов,
Б.11. Белик, О.С. Басютинскии ▲	А.В. Лизунов
Анизотропия и времена затухания поляризованнои флуоресценции внутриклеточного кофермента FAD в растворах при однофотонном	Конструктивные особенности построения призменного масс-спектрометра
возбуждении через первую и вторую полосы поглощения	для анализа водородно-гелиевых смесей

пова, плетного поверхностях ва, орин в а оградная пором NO	12:20-12:40 О.В. Смирнов, А.А. Басалаев, В.В. Кузьмичев, М.Н. Панов Масс-спектрометрическое исследование фрагментации ионов дипептидов
беден	
онилова, онилова, ониловин в занина овиноградная – донором NO	
дахлорин в 100-14:00 Обеден Занина Овиноградная — донором NO	12:40-13:00 А.О. Поздняков, М.И. Чернышов
00-14:00 Обеден Занина Виноградная — донором NO	Реализация трения в условиях атмосферы и высокого вакуума масс- спектрометра
анина овиноградная – донором NO	B
- донором NO	Дьяченко, Н.М. Блашенков, А.А. Семёнов, Н.Р. Галль
Agus Dan Ta	Масс-спектрометрическое определение изотопного состава лития методом эри в л
юв в биополимерном нанокомпозите	14:20-14:40 <u>М.Н. Лапушкин,</u> М.В. Кнатько
	Формирование масс спектров термической ионизации органических соединений на поверхности интерметаллида NaAu,
14:40-14:50 E.D. Poloskin, F.B. Bayramov, V.V. Toporov, B.H. Bairamov	
Charge transfer transitions and resonance-enhanced Raman scattering selectivity in 14:40-15:00 A.B. semiconductor-based nanostructured biomolecular materials	14:40-15:00 А.В. Маркова, Р.Г. Рахмеев, А.М. Сафронов, М.М. Таюпов
	Резонансный захват электронов структурными аналогами хиноксалина
Резонансный захват электронов молекулами одорантов класса кумаринов	
	15:00-15:20 <u>Е.В. Рутьков,</u> Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль
ги в материалах для костных имплантов	поверхностная ионизация как метод изучения роста графеновых пленок на металлах
15:20-15:40 Кофе-брейк №2	
15:40-16:00 <u>И.В. Клименко</u> , А.В. Лобанов	
Новые биосовместимые супрамолекулярные системы на основе хлорина е6:	
получение и физико-химические свойства	
16:00-16:20 <u>И.А. Морозкова,</u> Н.А. Кутакова, С.И. Третьяков	
Количественное определение антоцианов в плодах барбариса	
16:20-16:30 Коломенская Е.Р., 1 ерехин А.И.	
Изучение влияния различных пороооразователеи на пористость и морфологию	
16:30-16:40 F F Engine	
Механизм проникновения наночастиц через стенки клеток	
17:00 Закрытие Симпозиума	



Пленарные доклады

Исследование фотодинамики биологических молекул и клеток лазерными методами

О.С. Васютинский

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26 эл. noчma: osv@pms.ioffe.ru

Разработка новых методов исследования живой материи в настоящее время является приоритетным направлением развития многих отраслей науки. В частности, широкое распространение во всем мире получили применения новейших лазерных технологий для исследования химических и биологических процессов, происходящих в живых клетках и тканях, а также для разработки методов ранней диагностики и эффективных методов лечения онкологических и других социально-значимых заболеваний. Существенными преимуществами лазерных методов диагностики биомолекул и клеток являются их неинвазивность (т.е. отсутствие возмущения исследуемых объектов лазерным излучением), очень высокое пространственное и временное разрешение и огромная информативность ввиду большого разнообразия взаимодополняющих методов.

В настоящей лекции дан обзор нескольких взаимодополняющих направлений исследований в этой области, активно развиваемых в Лазерном центре ФТИ им. А. Ф. Иоффе. Эти исследования осуществляются в сотрудничестве с ведущими биологическими и медицинскими организациями Санкт-Петербурга, а также с зарубежными научными коллективами из Германии, США, Тайваня, Испании, Японии, Кубы. Интенсивные экспериментальные и теоретические исследования проводятся в следующих областях.

Разработка и применение новых методов многофотонной флуоресцентной и ритр-ргове спектроскопии естественных молекулярных зондов при их возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами. В качестве молекулярных зондов используются аминокислоты, азотистые основания и коэнзимы [1-5]. Эти исследования проводятся в рамках развития методов клеточной диагностики, основанных на оптическом мониторинге внутриклеточных флюорофоров. Целью исследований является анализ структуры и динамики белков, исследование механизмов окислительно-восстановительных реакций, а также каналов передачи энергии в биологических растворах и в живых клетках с высоким пространственным (доли микрона) и временным (пикосекунды) разрешением. Развиваемые методы могут привести к существенному прогрессу в понимании биохимических процессов в живой клетке и к разработке методов ранней диагностики социально-значимых заболеваний.

Разработка и применение высокочувствительной время-корреляционной спектроскопии в режиме счета фотонов для изучения динамики фотодинамической генерации синглетного кислорода в биологических средах и живых клетках [6-8]. Как известно, генерация синглетного кислорода, который образуется при взаимодействии с молекулами фотосенсибилизатора и приводит к запуску целого ряда процессов, инициирующих смерть клеток. Поэтому синглетный кислород играет ключевую роль в процессах фотодинамической терапии, которая широко используется во всем мире для фотодинамической терапии онкологических и дерматологических заболеваний. Это направление наших исследований в основном направлено на фундаментальное изучение процессов, происходящих при

фотодинамическом воздействии и на усовершенствование методов фотодинамической терапии. Также, важной частью этих исследований является исследование эффективности новых типов фотосенсибилизаторов.

Развитие и использование методов цифровой голографической микроскопии и томографии для исследования динамики живых клеток при фотодинамическом и хемотерапевтическом воздействиях [9-12]. Уникальная особенность этих методов заключается в том, что анализ регистрируемых голограмм позволяет неизвазивным путем определить целый ряд морфологических клеточных параметров: объем клеток, площадь проекции и мембраны, оптическую толщину клетки и их изменение при фотодинамических и хемотерапевтических воздействиях. В частности, в этих исследованиях была установлена многообещающая возможность определения типа клеточной гибели при фотодинамическом воздействии на живые клетки, что позволяет оценить эффективность различных методов лечения онкологических заболеваний. Развиваемые в рамках этого направления методы могут привести к усовершенствованию методов фотодинамической терапии и к созданию автоматизированного метода диагностики онкологических заболеваний.

<u>Литература</u>

- [1] Sasin, M. E., Smolin, A. G., Gericke, K.-H., Tokunaga, J., Vasyutinskii, O. S., Fluorescence anisotropy in indole under two-photon excitation in the spectral range 385–510 nm, PCCP, 2018, 20, 19922–19931 (2018).
- [2] Corrales, M. E., Shternin, P. S., Rubio-Lago, L., de Nalda, R., Vasyutinskii, O. S., Banares, L., Femtosecond time-resolved photofragment rotational angular momentum alignment in electronic predissociation dynamics, *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 4458–4463 (2016).
- [3] Weeraratna, C., Vasyutinskii, O. S., Suits, A. G., Photodissociation by Circularly Polarized Light Yields Photofragment Alignment in Ozone Arising Solely from Vibronic Interactions, *Phys. Rev. Lett.* 122, 083403 (2019).
- [4] Gorbunova, I. A., Sasin, M. E., Beltukov, Y. M., Semenov, A. A., Vasyutinskii, O. S., Anisotropic relaxation in NADH excited states studied by polarization-modulation pump-probe transient spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 18155–18168 (2020).
- [5] Gorbunova, I. A., Sasin, M. E., Rubayo-Soneira, J., Smolin, A. G., Vasyutinskii, O. S., Two-Photon Excited Fluorescence Dynamics in NADH in water-methanol solutions: the Role of Conformation States, *J. Phys. Chem. B*, 124(47), 10682–10697 (2020).
- [6] Belik, V. P., Gadzhiev, I. M., Petrenko, M. V., Petrov, M. A., Semenova, I. V., Vasyutinskii, O. S. Visible to near IR luminescence spectrum of Radachlorin under excitation at 405 nm, *Chemical Physics Letters*, 665, 127–130 (2016).
- [7] Belik, V. P., Gadzhiev, I. M., Semenova, I. V., Vasyutinskii, O.S., Time-resolved spectral analysis of Radachlorin luminescence in water, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 178, 181–184 (2017).
- [8] Belashov, A. V., Zhikhareva, A. A., Belyaeva, T. N., Kornilova, E. S., Petrov, N. V., Salova, A.V., Semenova, I. V., Vasyutinskii, O. S., Digital holographic microscopy in label-free analysis of cultured cells response to photodynamic treatment, *Optics Letters*, 41(21), 5035–5038 (2016).
- [9] Belashov, A. V., Zhikhareva, A. A., Bespalov, V. G., Novik, V. I., Zhilinskaya, N. T., Semenova, I. V., Vasyutinskii, O. S., Refractive index distributions in dehydrated cells of human oral cavity epithelium, *JOSA B*, 34(12), 2538–2543 (2017).
- [10] Zhikhoreva, A. A., Belashov, A.V., Bespalov, V. G., Semenov, A. L., Semenova, I. V., Tochilnikov, G. V., Zhilinskaya, N. T., Vasyutinskii, O.S., Morphological changes in

ovarian carcinoma cells of Wistar rats induced by chemotherapy with Cisplatin and Dioxadet, *Biomedical Optics Express*, 9(11), 5817–5827 (2018).

- [11] Belashov, A. V., Zhikhoreva, A. A., Belyaeva, T. N., Nikolsky, N. N., Semenova, I. V., Kornilova, E. S., Vasyutinskii, O. S., Quantitative assessment of changes in cellular morphology at photodynamic treatment in vitro by means of digital holographic microscopy, *Biomedical Optics Express*, 10(10), 4975–4986 (2019).
- [12] Belashov, A. V., Zhikhoreva, A. A., Belyaeva, T. N., Kornilova, E. S., Salova, A. V., Semenova, I. V., Vasyutinskii, O. S., In vitro monitoring of photoinduced necrosis in HeLa cells using digital holographic microscopy and machine learning, *JOSA A*, 37(2) 346–352, (2020).

Роль школы Н.Н. Семенова в становлении современной масс-спектрометрии

Е.Н. Николаев

Сколковский институт науки и технологий. 143005, Нобеля 3

Институт энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе, Москва 119334, Ленинский проспект 38, к

Московский физико-технический институт. Долгопрудный, Московская обл., 141701, Институтский пер., 9

Институт биохимической физики РАН им. Н.М. Эмануэля, Москва 119334, ул. Косыгина 4

эл. noчma: ennikolaev@gmail.com

В Институте химической физики АН СССР была создана школа массспектрометрии, члены которой внесли огромный вклад в становлении современной масс-спектрометрии. Первый масс-спектрометр был изготовлен Н.Н. Семеновым и его учеником академиком В.Н. Кондратьевым в 1924 году. При помощи этого массспектрометра Кондратьев изучал ионизацию паров солей электронным ударом. В то время это был третий в мире масс-спектрометр. Из-за отъезда В.Н. Кондратьева за границу и переключения Н.Н. Семенова на другие темы работы в области массспектрометрии были временно приостановлены и были продолжены В 1933 году английским физиком Джорджем Элтентоном, знакомым Ю.Б. Харитона по Англии. Как известно из рассекреченных докладов ФБР, Эдтентон сыграл важную роль в деле получения СССР секретной информации о технологии создания американцами атомной бомбы. Элтентон создал в ИХФ первый в мире масс-спектрометр для исследования реакций короткоживущих молекулярных образований – свободных радикалов и впервые провел такие исследования. В.Н. Кондратьев в статье, посвященной семидесятилетию со дня рождения Н.Н. Семенова, писал: ... Начало масс-спектрометрии в СССР было положено работой Н. Н. Семенова и В. Н. Кондратьева 1924 г. В Институте химической физики ... зародилось то новое, кинетическое направление в масс-спектрометрии, которое сейчас играет столь важную роль при изучении кинетики и механизма химических реакций. Это направление в настоящее время в новой оригинальной форме в ИХФ развивается в работах В. Л. Тальрозе и его сотрудников... Виктор Львович Тальрозе пришел в ИХФ АН СССР в конце 40-х. На протяжении последующих 60 лет он руководил в институте работами по масс-спектрометрии и внес выдающийся вклад в отечественную и мировую масс-спектрометрию. Можно назвать четыре основных дела, в которых институтом были достигнуты успехи мирового уровня: метониум, химическая ионизация, определение сродства к протону и отсутствие энергии активации в ионно-молекулярные реакции, радикальный масс-спектрометр, ортогональный времяпролетный масс-спектрометр, сверхточное измерение масс. В своей первой работе по масс-спектрометрии, которую Тальрозе начал, видимо, с подачи Виктора Николаевича Кондратьева, в лаборатории которого он тогда поступил, а именно, исследование продуктов ионизации электронном ударом метана, он наткнулся на явление образования необычного иона, состоящего из одного атома углерода и пяти атомов водорода CH⁵⁺, состав которого не соответствовал представлениям o валентности углерода. Окончательные доказательства существования такого иона были получены на масс-спектрометре с

двойной фокусировкой, который в то время считался прибором ультравысокого разрешения, и находился в единственном экземпляре в Институте физических проблем АН СССР. Это открытие породило целый цикл работ по исследованию процессов химической ионизации и через некоторое время химическая ионизация вошла в практику масс-спектрометрического анализа и используется до сих пор. Ион СН5+ был назван метониумом и до сих пор ведутся споры о его структуре. Открытие химической ионизации было отнесено Грэмом Куксом (Graham Cooks, Purdue University) - одним из наиболее известных специалистов в области масс-спектрометрии, к 10 наиболее значимым результатам, полученным в области масс-спектрометрии в 20-м веке и имя В.Л. Тальрозе вошло в историю современной масс-спектрометрии.

Исследования ионно-молекулярных реакций (ИМР) с момента их открытия стали одной из основных тематик лаборатории В.Л. Тальрозе. Наиболее известными стали результаты Евгения Леонидовича Франкевича. Он обнаружил. что ИМР не имеют энергии активации и скорость их реакций не зависит от температуры реагентов. Это наблюдение было зарегистрировано как открытие и нашло отражение в целом цикле публикаций как у нас в стране, так и за рубежом. Евгению Леонидовичу принадлежит также идея измерения очень важного свойства молекул- сродства к протону. Идея состояла в том, что в отсутствии энергии активации ИМР идет если реакция экзотермична и не идет, если она эндотермична. Метод был назван методом вилки и результаты, полученные этим методом, до сих пор приводятся в справочниках. Идея создания масс-спектрометра для исследования реакций радикалов- промежуточных активных короткоживущих молекул была унаследована от Элтентона. Потребность в знании констант элементарных реакций с участием радикалов усугубилась с открытием цепных реакций и необходимостью объяснения наблюдаемых в них закономерностей. Радикальный масс-спектрометр второго поколения РМС-2 был частью советской экспозиции на выставках научных приборов в Брюсселе и Нью Йорке в 1960 г. Всего было создано четыре поколения приборов. Во время «лазерного бума» для оптимизации характеристик химического лазера, в создании которого участвовал ИХФ, на РМС-3 и 4 были исследованы механизмы большинства химических и фотохимических реакций, протекающих в активной зоне генерации излучения, (всего 59 реакций). В.Л. Тальрозе в составе группы создателей химического лазера получил за этот цикл работ Ленинскую премию. В конце шестидесятых в лаборатории Тальрозе, в группе Г.Д. Танцырева были начаты исследования взаимодействия ионов с поверхностью твёрдого тела. При бомбардировке этой плёнки первичными ионами, (использовались ионы аргона), ионы H_3O^+ , молекулами воды- $H_3O+(H_2O)_n$. окруженные В масс-спектрах наблюдались кластеры с количеством молекул воды более 50. Были обнаружены закономерности в стабильности кластеров разного молекулярного состава. Это открытия были сделаны за 10 лет до бума в этой области, когда появились десятки работ, посвященных молекулярным кластерам. Был открыт новый метод анализа нелетучих молекулярных веществ, который был назван FAB (fast atom bombardment) - метод бомбардировки быстрыми атомами. Впоследствии этот метод получил широчайшие распространение. Была продемонстрирована возможность анализа полимерных материалов в частности фторопластов этим методом. Метод FAB долго доминировал в биологической масс-спектрометрии до появления электроспрея и MALDI.

Многие исследователи пытались изобрести другие способы анализа ионов по массам без использования магнитного поля. Одним из таких способов был

времяпролетный метод. В этом методе массы ионов измеряются по временам их прилёта на детектор после ускорения до одинаковых для ионов всех массовых чисел энергий. Проблемой метода был разброс ионов по энергии, связанный со способом их получения. Разброс приводил к низкой разрешающей способности. Наибольшую известность получила работа Бориса Александровича Мамырина и его коллег из Ленинградской школы Николая Николаевича, в которой был описан безмагнитный времяпролетный масс-спектрометр, в дальнейшем получивший название "масс-рефлектрон Мамырина". Для устранения энергетического разброса ионов Мамырин с коллегами предложил использовать электростатическое зеркало, которое представляло собой один или несколько областей электростатического поля, от которого ионы отражались. Благодаря уникальным аналитическим характеристикам масс-рефлектроны нашли широчайшее применение в различных (органическая химия, биология, экология, фармакология и др.) и техники для контроля быстро протекающих технологических процессов. Однако, это произошло в значительной степени благодаря другому сделанному в ИХФ открытию во времяпролетной масс-спектрометрии- так называемому ортогональному вводу. Группа ученика В.Л. Тальрозе -Александра Федоровича Додонова решила использовать масс-рефлектрон Мамырина в создаваемом ими приборе, реализующем новый метод ионизации-электроспрей (Electro Spray), открытый в Ленинградской школе. В этом методе ионизация молекул анализируемого вещества происходит при распылении в сильном электрическом поле раствора этого вещества в виде микроскопических капель, которые испаряясь производят ионы молекул вещества без их разрушения. Таким образом, впервые удалось получить на времяпролетном масс-спектрометре массспектры высокого разрешения ионов, получаемых электроспреем. Это решение оказалась столь удачным, что его -подхватили несколько приборостроительных фирм, которые и создали на основе этой идеи широко востребованные времяпролётные спектрометры и этот метод получил название ортогонального ввода. В настоящее время такие приборы кроме Sciex производят фирма Bruker, Agilent, Thermo, Waters, Perkin Elmer и другие. В Ленинградской ветви школы Н.Н. Семенова Лидией Николаевной Галль и ее группой был открыт новый метод ионизации, который сейчас называется электроспрей. Метод революционизировал масс-спектрометрию, так как он позволяет ионизовать большие биологические молекулы. Благодаря этому методу масс-спектрометрия вошла в биологию и медицину, где наблюдается взрывной интерес к методу.

Сверхточное измерение масс ионов. Macc спектрометрия циклотронного резонанса. Яков Борисович Зельдович выдающийся ученик Н.Н. Семенова, один из главных теоретиков советского атомного проекта, после окончания работ по созданию атомной бомбы заинтересовался космологией. Его интересовал вопрос происхождения скрытый массы Вселенной. Он поставил задачу разделения дублета гелий-3/ тритий и определения разности масс этих атомов, которая связана с массой покоя нейтрино. Задача была решена методом ионного циклотронного резонанса. Был внесен существенный вклад в мировую массспектрометрию благодаря открытию нового ловушки вида измерительной ячейки спектрометра ионного циклотронного резонанса. Удалось увеличить разрешающую способность приборов на порядок величины. Идея была подхвачена фирмой Брукер и сейчас фирма выпускает новый тип приборов юного циклотронного резонанса под торговой маркой Solarix, в которых разрешающая 1000 достигает 10.000.000 при относительно низких способность на массе магнитных полях. Эти ловушки были названы ловушками с динамической

Пленарные доклады

гармонизацией. Работы по совершенствованию этого типа ловушек продолжаются и устанавливаются новые рекорды по разрешающий способности. В докладе будут рассмотрены и другие выдающиеся результаты мирового уровня, полученные представителями школы Н.Н. Семенова.

Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов

В.Л. Столярова

СПбГУ, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб., 7/9 эл. noчma: v.stolyarova@spbu.ru

Среди уникального научного наследия академика Николая Николаевича Семёнова особенно необходимо отметить работы по высокотемпературной химии при изучении кинетики химических процессов, что позволило создать теорию самовоспламенения и цепных реакций [1–3]. Реализация междисциплинарного подхода при рассмотрении химических проблем позволила Н.Н. Семенову широкий спектр химических проблем, что привело к возникновению новой дисциплины – химической физики.

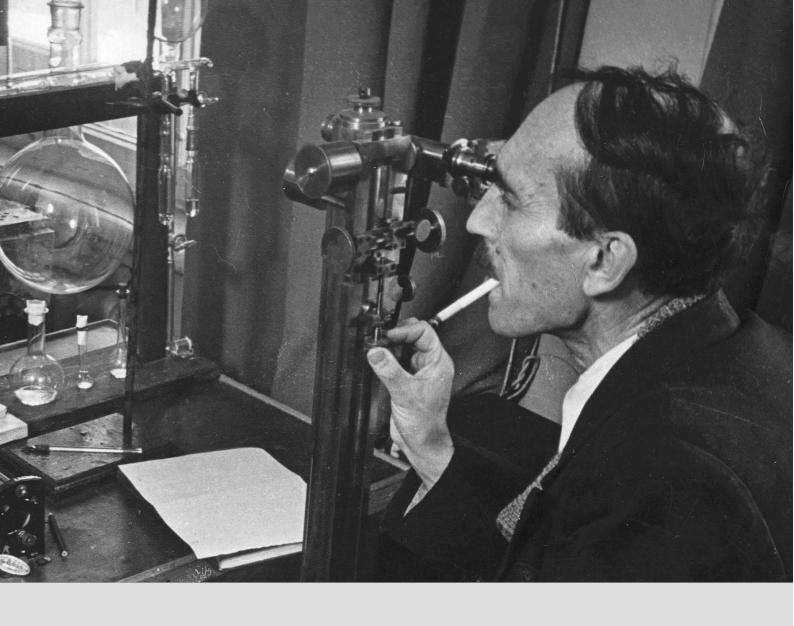
Одним их наиболее ярких и талантливых учеников Н.Н. Семенова был членкорреспондент АН СССР Виктор Львович Тальрозе. Благодарю работам В.Л. Тальрозе, среди которых, в частности [4, 5], отечественная масс-спектрометрия стала одним из ведущих методов физико-химических исследований как органических, так и неорганических веществ. В.Л. Тальрозе многие годы возглавлял Комиссию по масс-спектрометрии АН СССР, уделяя большое внимание не только развитию этого направления исследований в нашей стране, но и разработке конкурентно способных отечественных масс-спектрометров. Благодаря поддержке В.Л. Тальрозе, В 1970 году Институтом аналитического приборостроения АН СССР была разработана серия отечественных массвысокотемпературных спектрометров MC 1301 ДЛЯ термодинамических исследований, что позволяет российским ученым сохранять приоритеты в этом направлении и в настоящее время [6-8].

В работе проведен обзор процессов испарения и термодинамических свойств оксидных систем и материалов при высоких температурах, изученных в последние годы. Рассмотрены особенности состава газовой фазы и термодинамического описания стекол, твердых растворов, керамики и расплавов, преимущественно в потенциальные И гафнатных системах. Проиллюстрированы возможности полуэмпирических и статистико-термодинамических подходов для прогнозирования термодинамических свойств указанных систем и материалов на их основе при высоких температурах. Особое внимание уделено результатам массспектрометрического изучения многокомпонентных силикатных систем, содержащих оксиды титана, алюминия, магния, кальция, бария и цинка. Рассмотрены перспективы создания люминесцентных материалов на основе стеклокерамики, полученной на основе указанных систем. Установлено, что наблюдаемые селективные процессы испарения компонентов стеклокерамики находятся в соответствии с разработанной ранее концепцией испарения оксидных систем при температурах до 3000 К [9].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ-Армения в рамках научного проекта № 20-53-03-05013.

Литература

- [1] Семенов Н.Н. Цепные реакции. Успехи физических наук. 1930. 10 (2). 191-223.
- [2] Семенов Н.Н. Газовые взрывы и теория цепных реакций. *Успехи физических наук*. 1931. 11 (2). 150-275.
- [3] Семенов Н.Н. Самовоспламенение и цепные реакции. Успехи химии. 1967. 36 (1). 3-33.
- [4] Talroze V.L. Chemical kinetics and earth atmosphere. *Vestnik Akademii Nauk SSSR*. 1984. (3). 95-105.
- [5] Talroze V.L., Larin I.K. Chemical physics of ozone layer. *Uspekhi khimii*. 1991. 60 (3). 507-513.
- [6] Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials. *Russian Chemical Reviews*. 2016. 85 (1). 60-80.
- [7] Stolyarova V.L. Vaporization and thermodynamics of glasses and glass-forming melts in ternary oxide systems. *Applied Solid State Chemistry*. 2017. (1). 26-30.
- [8] Stolyarova V.L. Review KEMS 2012 till 2017. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2019. 64. 258-266.
- [9] Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of vaporization of oxide systems. Ed. J.H. Beynon. Chichester: Wiley @ Sons. 1994. 434 p.



Секция 1

Роль цепных реакций в современной технологии

Молекулярная протоника и супрамолекулярная химическая физика: вклад микроволнового воздействия

С.В. Авакян¹, Л.А. Баранова²

¹ВНЦ ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, 199034, Биржевая, 10 ²ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26 эл. noчma: l.baranova@mail.ioffe.ru

Процесс переноса протона обсуждается как основной при структурообразовании в водосодержащей, в т.ч. жидкой среде, уже более ста лет [1]. Скорости протонного переноса очень высоки, что позволило говорить [2] о молекулярной протонике. Так, по [2] «перенос протонов имеет фундаментальное значение в биоэнергетике живого организма, направляя транспортные процессы и синтез $AT\Phi$ – аденозинтрифосфорной кислоты — поставщика химической энергии для биохимических и физиологических процессов в организме». Он также является первым шагом водородной связи в окружающей среде, включая важнейшие для энергетики погодно-климатических явлений процессы облакообразования — ключевого фактора радиационного баланса Земли, как планеты.

Целью доклада является представление информации о развитии в России нового направления в современной науке - супрамолекулярной физики, основанной на процессах взаимодействия электромагнитного излучения с атомами и молекулами в газовой фазе и жидкой среде [3, 4]. Это сделано по аналогии с известной [2] супрамолекулярной химией – химией самоорганизации в более сложные формы вещества: от частиц – кластеров-ассоциатов-агрегатов, до живых организмов [5], при этом используются результаты оптических экспериментов [6]. С учётом именно этой работы, в [7], с. 457, констатировано, что в случае ассоциации, то есть образования полиатомных ридберговских молекул, процесс идёт через добавление протона к прародительским молекулам благодаря их высокому сродству к протону. Образующиеся положительные ионы нейтрализуются захватом электрона на ридберговскую орбиталь. Нами обращено внимание, что в таких ситуациях вероятность процессов ассоциации в стабильный комплекс определяется, согласно [3, 4, 8, 9], величиной орбитального момента (1) ридберговского электрона, а именно, уменьшается при малых величинах l и, наоборот, велика при больших значениях (l > 2-3). Следовательно, в периоды повышения величины внешних потоков микроволн, по-видимому, прежде всего, из ионосферы, при поглощении их ридберговским электроном в разрешённых электрических дипольных переходах с возрастанием орбитального момента (1) на единицу, следует ожидать уменьшение скорости развала кластеров, т.е. усиление ассоциатообразования (вплоть до порядка величины на акт поглощения), в том числе, и в водных биосредах, где существование ридберговских состояний экспериментально многократно зафиксировано [10], с. 251-253 и [11], с. 175, 176.

Итак, супрамолекулярная физика надмолекулярных структур — физика за пределами молекулы, в эволюции которой в сложные формы (кластеры - ассоциаты) участвует электромагнитное излучение внешнего происхождения, поглощаемое ридберговски возбуждёнными составляющими молекулярного комплекса с увеличением его стабильности (за счёт возрастания величины орбитального момента ридберговского электрона) Мы показали, что ассоциатообразование в биорастворах может регулироваться источником микроволнового излучения [3, 4]. Таким естественным источником всегда была

земная ионосфера при солнечно-геомагнитных возмущениях, причём поток пропорционален по энергетике как мощности вспышки на Солнце, так и силе геомагнитной бури, а в последние десятилетия до ста раз возрос электромагнитный шум от сотовой телефонии и компьютеризации.

Можно констатировать, что у привлекаемых процессов отсутствуют как энергетический порог соответствующих физикохимических реакций, так и помехи ОТ окружающего теплового фона (проблема $\langle\langle \kappa T \rangle\rangle$ вклада электромагнитобиологии), поскольку в используемых реакциях происходит кулоновское взаимодействие зарядов положительного кластерного иона и нейтрализующего ридберговского электрона, причём энергия ридберговских уровней большая - более ~10эв (близка к потенциалу ионизации). Наконец, отсутствует и квантовомеханический запрет в переходах с поглощением кванта микроволн и соответствующим увеличением орбитального квантового момента электрона l: ($l \to l'$, где l' = l + 1), т.к. это чисто разрешённые электрические дипольные переходы.

Важными в рассмотрении источника микроволн в ионосфере для физики солнечно-земных связей, являются два обстоятельства [9]:

- 1) все основные факторы повышенной солнечно-геомагнитной активности, как по интенсивности потока энергии и его вариабельности, так и по частоте повторяемости коротковолновое излучение Солнца и корпускулярные потоки (в основном электроны), высыпающиеся из радиационных поясов, а также прямо из геомагнитосферы, до нижней атмосферы и биосферы не проникают, диссипируя по энергии целиком в ионосфере Земли, приводя к её возмущению [12, 13], в том числе к эмиссии микроволнового излучения в разрешённых элекрических дипольных переходах между высоковозбуждёнными ридберговскими состояниями всех компонентов верхней атмосферы [14];
- 2) весь спектр микроволнового излучения солнечного и ионосферного происхождения почти свободно (за исключением нескольких узких полос поглощения) проникает до земной поверхности, в том числе в биосферу [9].

Принципиально «сложными» вопросами в рамках супрамолекулярной химии, в приложении к эволюции жизни и трансформации молекулярного вещества, представленного в среде обитания [2, 5], являются:

- роль и каналы влияния окружающей среды, в том числе основного космофизического фактора вариаций солнечно-геомагнитной активности, в процессах ассоциатообразования;
- наблюдаемые экспериментально явления в среде обитания в условиях малых внешних воздействий, к которым, кстати, как раз и можно отнести многие естественные и антропогенные источники.

Именно для этих «сложных» вопросов в [3, 4, 15] проведена апробация на основе квантово-механической оценки при сопоставлении с натурными измерениями [16] фоновой концентрации водосодержащих кластеров в воздушно-капельной среде конденсационно-кластерной дымки тропосферы предтечи («разогревающих») облаков. При этом выявлена естественная причина текущего этапа современного глобального потепления, связываемого с прохождением векового максимума солнечно-геомагнитной активности [17, 18] (с наложением квазистолетнего, квазидвухсотлетнего и околочетырёхсотлетнего циклов). В биофизических приложениях дано объяснение аномального характеристик биорастворов высокой степени разбавленности [4], в том числе в условиях электромагнитного экранирования, а также реальных причин (а именно, неконтролируемой при выполнении эксперимента величины текущего уровня

микроволнового потока от ионосферы, возмущённой в периоды магнитных бурь и вспышек на Солнце) «спорадической невоспроизводимости» биофизических опытов

Обратимся к вопросу о «памяти воды» в случае её структурных изменений под воздействием потока микроволн из ионосферы. Длительность главной фазы геомагнитной бури, то есть наибольшей интенсивности потока микроволн, составляет ~ 6 часов., Но сама буря продолжается сутки — двое, причём потоки высыпающихся в ионосферу из радиационных поясов электронов имеют тенденцию к рекурентным возрастаниям. Имеются и сведения о сериальном возникновении мощных вспышек на Солнце, а также наличие их предвестников за шесть часов и менее с амплитудой в рентгеновском диапазоне в 30% от максимума вспышечного возрастания потока [12]. Так что, совокупная вспышечно-буревая возмущённость ионосферы с усилением потока микроволн может продолжаться сутками. Соответственно, всё это время идёт образование ассоциатов, что может в итоге интерпретироваться, как наличие «памяти воды», проявляющейся в её физических параметрах.

В супрамолекулярной физике привлекаются эффективные процессы ассоциации с участием молекул воды, хорошо известные из физики атомно-молекулярных столкновений:

- столкновительная диссоциативная рекомбинация (collisional dissociative recombination) кластерных ионов [8, 9];
- образование надмолекулярных частиц (ассоциатов-кластеров-агрегатов) при переносе протона из-за высокого к нему сродства [6, 7].

При этом предложено учитывать возможность воздействия на нейтрализующий ридберговский электрон внешним потоком микроволновых квантов, что приводит к возрастанию его орбитального момента и к росту выхода ассоциатов. Тем самым, по-видимому, решена существующая более 60-ти лет проблема в биоэнергетике, поставленная в [19], с. 150, а именно, предложен механизм учёта воздействия ЭМИ (микроволнового диапазона) на воду в живом организме.

Литература

- [1] Avakyan S.V., Baranova L.A. Molecular protonics and supramolecular chemistry, physics and biophysics. Invited Lecture. *Book of Abstracts of XXI Mendeleev Congress on general and applied chemistry, Symp. of UNESCO "Self-Assembly and Supramolecular Organization"*. 2019. V. 6. P. 216. Saint Petersburg,
- [2] Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск, Наука, 1998.
- [3] Авакян С. В., Супрамолекулярная физика окружающей среды: климатические и биофизические эффекты. *Вестник РАН.* 2017. 87 (5). 458-466.
- [4] Авакян С.В., Баранова Л.А. Влияние электромагнитного излучения окружающей среды на ассоциатообразование в водных растворах. *Биофизика*, 2019. 64 (1). 12-20.
- [5] Lehn J.-M. Towards complex matter: chemistry? chemistry! Sciece and Society. Nanostructures: Physics and technology" on line lecture from Strasbourg, June 26. Ninth St. Petersburg Nobel Prize Laureates Meeting, St. Petersburg Scientific Forum. 2015. P. 280. (June 22-26, St. Petersburg, Russia)
- [6] Dabrowski I, Herzberg G. The electronic emission spectrum of triatomic hydrogen. 1. *Can. J. Phys.* 1980. 58 (8) 1238-1249.

- [7] Gallas J.A.C., Leuchs G., Wallher H., Figger H. Rydberg atoms: high-resolution spectroscopy and radiation interaction-Rydberg molecules. *Adv. At. Mol. Phys.* 1985. 20. P. 413-466.
- [8] Bates D.R. Electron-ion recombination in an ambient molecular gas. *J. Phys. B: Atomic, Molecular Physics.* 1981. 14 (18). 3525–3535.
- [9] Авакян С.В. Физика солнечно-земных связей: результаты, проблемы и новые подходы. Геомагнетизм и аэрономия. 2008. 48 (4). 435–442.
- [10] Robin, M. B. Higher excited states of polyatomic molecules 1. Acad. Press, N.Y. & L., 1974.
- [11] Robin M.B. Higher excited states of polyatomic molecules III (Acad. Press, N.Y. & L.,, 1985).
- [12] Авакян С.В., Вдовин А.И., Пустарнаков В.Ф. Ионизирующие и проникающие излучения в околоземном космическом пространстве. Справочник. СПб.: Гидрометеоиздат, 1994. 501 с.
- [13] Schmidtke G., Avakyan S. V., Berdermann J., Bothmer V., Cessateur G., Ciraolo L., Didkovsky L., Dudoc de Wit T., Eparvier F. G., Gottwald A., Haberreiter M., Hammer R., Jacobi N., Jakowski Ch., Kretzschmar M., Lilensten J., Pfeifer M., Radicella S. M., Schäfer R., Schmidt W., Solomon S. C., Thuillier G., Tobiska W. K., Wieman S., Woods T. N. Where goes the Termospheric Ionospheric GEospheric Research (TIGER) Program do? *Adv. Space Res.*, 2015. 56 (8). 1547-1577.
- [14] Авакян С.В., Серова А.Е., Воронин Н.А. Роль ридберговских атомов и молекул в верхней атмосфере. *Геомагнетизм и аэрономия*. 1997. 37 (3). 99-106.
- [15] Авакян С.В., Девдариани А.З. Роль ридберговских состояний и микроволнового излучения в тропосферной кластеризации паров воды. Оптический журнал. 2016. 83 (5). 76 -78.
- [16] Ивлев Л.С. Аэрозольное воздействие на климатические процессы. Оптика атмосферы и океана. 2011. 24 (5). 392-410.
- [17] Авакян С.В. Роль активности Солнца в глобальном потеплении. *Вестник РАН*. 2013. 85 (5). 425-436.
- [18] Авакян С.В. Проблемы климата как задача оптики. Оптический журнал. 2013. 80 (11). 98-105.
- [19] Сент-Дьёрдьи А., Биоэнергетика. М.: Физматгиз, 1960, 155 с. [Szent-Györgyi, A. Bioenergetics. N.-Y.: Acad. Press Inc., 1957].

Влияние концентрации водорода на безопасность использования метан-водородных смесей

А.В. Арутюнов^{1,2}, А.А. Беляев¹, И.Н. Иновенков²

Последнее время интенсивно обсуждается возможность использования водорода и его смесей в качестве экологически чистого энергоносителя, не приводящего к выбросу парниковых газов. Однако водород, имеющий значительно более широкие пределы воспламенения и скорость горения, чем метан, является крайне взрывоопасным газом, работа с которым требует специальных мер безопасности. Соответственно, требуется исследование влияния концентрации водорода на воспламенение и горение метан-водородных смесей для анализа эффективности и безопасности их использования. Ранее авторы провели аналогичные исследования для смесей метана и алканов в воздухе [1].

Здесь представлены результаты исследования влияния концентрации водорода на задержку самовоспламенения τ стехиометрических смесей метан-водородвоздух. Как экспериментальные исследования, так и кинетическое моделирование самовоспламенения таких смесей проводились в начальном интервале температур $T_0 = 700$ –1000 К и начального давления $P_0 = 1$ –15 атм. Задержка самовоспламенения определялась экспериментально в замкнутом объеме статической установки перепускного типа (метод бомбы высокого давления), что позволяло охватить указанный диапазон [2]. Установлено, что добавление менее 40% водорода к метану слабо влияет на задержку самовоспламенения, скорость горения и пределы распространения пламени, что ставит вопрос о практической целесообразности применения смесевых метано-водородных топлив.

¹ ФИЦ ХФ РАН, Москва, 119991, ул. Косыгина, д. 4

² МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы, д. 1 эл. noчma: aarutyunovv@gmail.com

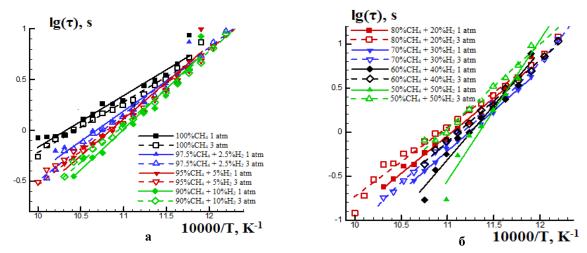


Рис. 1 - Экспериментальное сравнение задержек самовоспламенения стехиометрических метан-водород-воздушных смесей при $P_0 = 1$ атм (сплошные лини) и $P_0 = 3$ атм (пунктирные линии). а) концентрация водорода 0-10%; б) концентрация водорода 20-50%.

Кинетическое моделирование самовоспламенения стехиометрических смесей $\mathrm{CH_4\text{-}H_2\text{-}воздуx}$ с различным содержанием водорода в смеси α_{H_2} (% об.) проводилось с использованием кинетического механизм NUI Galway [3], показавшего себя наиболее адекватным для описания этих процессов [4].

Показано существенное различие в температурной зависимости задержек самовоспламенения метана и водорода, связанное с принципиальными отличиями в механизме их окисления, а также характер изменений в механизмах окисления метана и водорода, происходящих вблизи температуры 900 К, существенным образом влияющих на процессы их самовоспламенения. Показана возможность как промотирования, так и ингибирования самовоспламенения метана добавками водорода. Предложена интерпретация этих явлений.

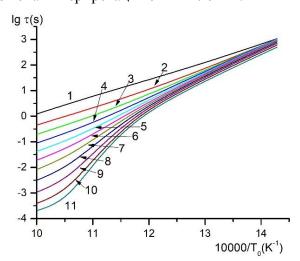


Рис. 2 — Расчетная температурная зависимость задержки самовоспламенения стехиометрических смесей СН₄-H₂-воздух от T_0 при различных значениях α_{H_2} (%): (1)-0; (2)-10; (3)-20; (4)-30; (5)-40; (6)-50; (7)-60; (8)-70; (9)-80; (10)-90; (11)-100. $P_0=1$ атм [3].

Таким образом, полученные результаты показывают незначительное изменение задержки самовоспламенения и скорости горения при концентрации водорода до 40%. Для работы с такими смесями можно использовать те устройства и правила безопасности, которые были давно и хорошо отработаны для работы с природным газом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-31-90022.

Литература

- [1] Arutyunov V., Troshin K., Nikitin A., Belyaev A., Arutyunov A., Kiryushin A., Strekova L. Selective oxycracking of associated petroleum gas into energy fuel in the light of new data on self-ignition delays of methane-alkane compositions. *Chemical Engineering Journal*. 2019. V.381. 122706.
- [2] Arutyunov V.S., Belyaev A.A., Troshin K.YA., Arutyunov A.V., Tsarenko A.A., Nikitin A.V. On the use of methane-hydrogen mixtures in internal combustion engines. *Oil & Gas Chemistry*. 2018. no. 3-4, pp. 5–17.
- [3] Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J. Oxidation of C_1 - C_5 alkane quinternary natural gas mixtures at high pressures. *Energy Fuels*. 2010. 24 (3). 1521 1528.
- [4] Беляев А.А., Никитин А.В., Токталиев П.Д., Власов П.А., Дмитрук А.С., Арутюнов А.В., Арутюнов В.С. Анализ литературных моделей окисления метана в области умеренных температур. *Горение и взрыв.* 2018. 11 (1). 19-26.

Новые методы переработки углеводородных газов на основе радикально-цепных процессов

В.С. Арутюнов^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр химической физики Российской академии наук, 119991, Москва, Косыгина, 4

эл. почта: v_arutyunov@mail.ru

Теория разветвленно-цепных процессов, созданная основателем российской химической физики Николаем Николаевичем Семеновым, фундаментом современных представлений о механизме газофазных процессов конверсии углеводородов и основой глубокого понимания явлений, протекающих во многих смежных областях. Основной объем представлений о механизме этих процессов был получен при исследовании различных газофазных систем, прежде всего, процессов окисления водорода, метана и других газофазных углеводородов. Однако на протяжении всего XX века химическая переработка углеводородных газов оставалась второстепенным направлением нефтегазохимии, поскольку углеводородным сырьём мировой экономики углеводороды нефти. Кардинальное изменение ситуации в начале текущего века после начала промышленной разработки огромных нетрадиционных ресурсов природного газа сделало необходимым создание экономически эффективных технологий переработки в базовые нефтехимические продукты более дешевых и доступных газообразных углеводородов. В сообщении представлены новые методы переработки углеводородных газов, разрабатываемые в ФИЦ ХФ РАН и ИПХФ РАН, а также перспективные направления их применения.

Предложен и испытан в масштабе демонстрационной установки принципиально новый некаталитический метод окислительной конверсии углеводородных газов в синтез-газ на основе их низкотемпературного горения вблизи поверхности проницаемой матрицы (метод матричной конверсии) [1,2]. Разработан ряд прямых методов конверсии природного газа в нефтехимические продукты. Реальные перспективы промышленного применения в качестве малотоннажного процесса для промысловых условий имеет прямое окисление метана в метанол (ПОММ), которое протекает в среднетемпературной области примерно от 400 до 600°C, т.е. при температурах, значительно ниже характерных температур газофазного горения углеводородов [3,4]. Среди перспективных окислительных процессов переработки природного газа и его компонентов – селективная конверсия гомологов метана непосредственно в природном или попутном газе, без их предварительного извлечения, основанная на большом отличии их реакционной способности от реакционной способности самого метана [5,6]. Перспективное, но пока еще малоисследованное направление в разработке новых газохимических процессов -(совместное) парциальное окисление легких предельных и сопряженное непредельных углеводородов [7]. Оно привлекательно возможностью создания автотермических процессов, не требующих дополнительного подвода энергии, и открывает возможность прямого получения базовых продуктов нефтехимии, легких олефинов и оксигенатов, без использования сложных энергоемких технологий на основе предварительного получения синтез-газа или термического пиролиза.

² Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432, Россия, Черноголовка, проспект Семенова, 1

Однако создание технологических процессов на основе сложной кинетики радикально-цепных процессов окислительного крекинга и сопряженного окисления предельных и непредельных углеводородов требует детального кинетического анализа этих процессов. Поэтому важным направлением исследований становится кинетическое моделирование этих процессов на основе нового поколения детальных кинетических механизмов, достаточно адекватно описывающих окисление и пиролиз сложных смесей C_1 – C_5 углеводородов в области умеренных (ниже $1600~\mathrm{K}$) температур.

Литература

- [1] Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Шмелев В.М., Никитин А.В., Фокин И.Г., Эксанов С.А., Шаповалова О.В., Тимофеев К.А. Новый тип конверторов природного газа в синтез-газ на основе проницаемых объемных матриц. ЖПХ, 2016, Т.89, Вып. 11, С. 1450-1458. DOI: 10.1134/S1070427216110124
- [2] Nikitin A., Ozersky A, Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. Matrix conversion of natural gas to syngas: the main parameters of the process and possible applications. Chem. Eng. J. 2019. V. 377. ISCRE 25 Special Issue: Bridging Science and Technology. 1 December 2019, article 120883. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.162
- [3] Arutyunov V.S. Recent results on fast flow gas-phase partial oxidation of lower alkanes. Journal of Natural Gas Chemistry. 2004. v.13, No 1, p.10-22.
- [4] Arutyunov V. Low-scale direct methane to methanol modern status and future prospects. Catalysis Today, 2013. V.215. P.243-250. (ISSN: 0920-5861). DOI: 10.1016/j.cattod.2012.12.021
- [5] Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Proshina A.Yu., Strekova L.N. Oxidative conversion of light alkanes diluted by nitrogen, helium or methane. Chem. Eng. J., 2014. V.238. P.9-16. DOI: 10.1016/j.cej.2013.10.009
- [6] Никитин А.В., Дмитрук А.С., Арутюнов В.С. Влияние давления на окислительный крекинг легких алканов C_2 - C_4 . Известия РАН, сер. хим., 2016, №10, C.2405-2410. DOI: 10.1007/s11172-016-1597-3
- [7] Arutyunov V., Poghosyan N., Poghosyan M, Tavadyan L., Shapovalova O., Strekova L. The production of olefins by conjugated oxidation of light hydrocarbons. Chem. Eng. J., 2017. V.329. P.231-237 DOI: 10.1016/j.cej.2017.05.109

Способ увеличения КПД АЭС

Ю.С. Барышников 1 , С.Л. Чечурин 2

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

² СПбГПУ, Санкт-Петербург, 195251, Политехническая, 29

эл. noчma: iulianbaryshnikov@yandex.ru

КПД АЭС составляет всего 29-44%. Основной принцип получения энергии с помощью АЭС — это использование нагрева теплоносителя при делении ядер и последующего преобразования в механическую и электрическую энергию. Увеличение КПД АЭС основанного на физических принципах, является актуальной задачей. Известно, что при нагреве материала, теплоносителя (к примеру, воды) падает диэлектрическая проницаемость теплоносителя. В данной теме рассматривается способ повышения КПД АЭС при использовании энергии деления ядер в качестве не только нагрева теплоносителя с последующим преобразованием энергии тепла в механическую и электрическую энергию, но и в случае использования электрических конденсаторов/конденсатора в реакторе или после парогенератора (во втором контуре и т.д.), где теплоноситель будет являться и диэлектрической средой электрического конденсатора.

Известные для представления этой идеи формулы: $C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}$, $U = \frac{q}{C}$, q = const, $W = \frac{q U}{2}$. Где C —емкость конденсатора, ε — диэлектрическая проницаемость среды между обкладками конденсатора, ε_0 — диэлектрическая постоянная, U — напряжение, q — количество зарядов, W — энергия конденсатора.

В этом случае (нагрев теплоносителя при помощи деления ядер) возможно использовать и в качестве периодического уменьшения диэлектрической проницаемости теплоносителя/среды между обкладками конденсатора ε , следственно, периодического уменьшения емкости C, увеличения напряжения конденсатора U, и, следственно, увеличения энергии конденсатора W.

К примеру, при давлении воды 16,2 МПа, и смены температуры от 298,2 до 328,6 °C (параметры реактора ВВЭР-1200 [1]). Диэлектрическая проницаемость уменьшится на 25% и, следовательно, энергия конденсатора увеличивается на 25%.

В другом случае, возможно гораздо большее увеличение энергии конденсатора. При около атмосферном давлении, при начальной температуре воды 20 °С и преобразовании ее в пар, диэлектрическая проницаемость уменьшается примерно в 80 раз, и, следственно, энергия конденсатора увеличивается в 80 раз. Алгоритм работы идеи может быть представлен в виде цикла:

- 1. Подается охлажденный теплоноситель в отсек с конденсаторами.
- 2. Затем заряжаются конденсаторы (минимальным выбранным зарядом) находящиеся в среде теплоносителя.
- 3. Нагревается теплоноситель (к примеру, как во втором контуре ВВЭР или в другом случае при помощи деления ядер).
- 4. В случае нагрева теплоносителя уменьшается диэлектрическая проницаемость ε конденсатора.
- 5. При уменьшении диэлектрической проницаемости ε конденсатора увеличивается энергия конденсатора.
- 6. Разряд (передача электроэнергии с конденсатора).

7. Выведение нагретого теплоносителя.

Цикл повторяется снова.

Преимуществом такого метода является способ исключительного или дополнительного использования энергии деления ядер, напрямую, в энергию электричества, путем электрических конденсаторов, которая используется на данный момент на АЭС в основном в нагрев теплоносителя и последующего преобразования в механическую и электрическую энергию, что сказывается на низком КПД, существующих АЭС.

Литература

[1] В.Г. Асмолов, И.Н. Гусев, В.Р. Казанский, В.П. Поваров, Д.Б. Стацура. Головной блок нового поколения — Особенности проекта ВВЭР-1200. Известия вузов. Ядерная энергетика. N23, 2017. С. 5-19

«Живая» радикальная сополимеризация *н*-бутилакрилата и стирола как инструмент макромолекулярного дизайна эластомеров с регулируемым показателем преломления

Е.В. Ваганов 1 , М.И. Корельцев 2 , Е.О. Перепелицина 1 , С.А. Курочкин 1,3

эл. noчma: vaganov@icp.ac.ru

Основной способ получения органического (полиметилметакрилатного, ПММА) стекла основан на цепной радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА). Благодаря высокому значению светопропускания (~ 92%) ПММА стекла со времени их открытия использовались для остекления авиационной техники. Однако с развитием авиации возросли скорости, увеличилась высота полетов, и обычное органическое стекло перестало отвечать требованиям, предъявляемым остеклению современной техники. В частности, повышение ударопрочности при сохранении уникальных оптических характеристик ПММА позволило бы существенно расширить области применения органических стекол в современной авиации. Таким образом, проблема создания органических стекол для скоростных самолетов и их перспективных аналогов является актуальной задачей полимерного материаловедения. Известные способы создания ударопрочных органических стекол основаны на введении при полимеризации ММА эластомеров (сополимеры, блок-сополимеры, звездообразные полимеры и т.д.) [1-2]. При этом для сохранения оптической прозрачности оргстекол необходимо, чтобы эластомерная добавка была композиционно-однородной и имела показатель преломления показателю преломления ПММА [3].

Контролируемая радикальная полимеризация в последние время стала важнейшим методом получения синтетических полимерных продуктов. Одним из таких методов полимеризации является радикальная полимеризация в режиме обратимой передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ,

¹ ИПХФ РАН, Черноголовка, 142432, Академика Семенова, 1

 $^{^2}$ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы, ГСП-1

³ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1

RAFT). Основным отличием ОПЦ-процесса ОТ обычной радикальной полимеризации является подавление квадратичной гибели макрорадикалов вследствие их обратимого взаимодействия со специальными веществами - ОПЦагентами, серосодержащими соединениями с дитиокарбонильной группой (-С(=S)-S-). Разработанные пути ее осуществления позволяют эффективно управлять полимеризацией – получать полимеры с заданной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. Применительно процессам сополимеризации открываются возможности управления строением макромолекул, т.е. осуществимость получения сополимеров с различной структурой (градиентные, блок-сополимеры, звездообразные и др.), что труднодостижимо традиционными синтетическими методами [4]. Развитие данного метода позволяет синтезировать звездообразные полимеры по двум общим методам: «arm-first», при котором сначала образуются полимерные лучи с последующим объединением и формированием ядра и «core-first», на первом этапе которого образуется ядро с последующим ростом от него лучей [5].

Звездообразные полимеры, состоящие из ядра полимерного наногеля и лучей линейных полимерных цепей, могут быть использованы в качестве перспективных эластомерных добавок в ПММА с целью повышения ударопрочности органических стеков

Целью данного исследования является получение композиционно-однородных эластомеров на основе сополимеров *н*-бутилакрилата (БА) и стирола (СТ) методом ОПЦ-радикальной полимеризации с дальнейшим их использованием в качестве прекурсоров звездообразных полимеров – модификаторов при получении ПММА.

В работе синтезированы сополимеры БА и СТ с показателем преломления близким к ПММА [6] при соотношении мономеров 88:12 мас.% в растворе толуола (50 мас.%). Процесс проводили в режиме «живой» радикальной полимеризации с использованием ОПЦ-агента дибензилтритиокарбоната (БТК) и инициатора 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН) с начальной концентрацией равной половине [БТК]₀. Кинетику сополимеризации исследовали калориметрическим методом в изотермических условиях на микрокалориметре типа Кальве ДАК-1-1 при 80°С. Из кинетических зависимостей было установлено понижение роста приведенной скорости ОПЦ-полимеризации по сравнению с классической радикальной сополимеризацией, обусловленной частичной гибелью радикалов роста по реакции с интермедиатами, что приводит к замедлению реакции полимеризации.

В паре CT - БA более активным мономером является стирол, что следует из значений констант сополимеризации мономеров ($r_1 = 0.2$, $r_2 = 0.8$ [7]), следовательно, в условиях избытка БA в мономерной смеси образуются градиентные сополимеры, концы макромолекул которых обогащены более активным мономером – CT, а центр цепи – менее активным БA.

Полученные сополимеры исследованы методом гель-проникающей хроматографии $(\Gamma\Pi X)$ показано, кривые молекулярно-массового И что распределения сополимеров БА и СТ носят унимодальный характер. Сополимеры, синтезированные в режиме «живых» цепей, характеризуются более узким показателем полидисперсности по сравнению с классической радикальной полимеризацией, что указывает на реализацию режима «живых» цепей в условиях проведения сополимеризации.

Практическое использование сополимеров СТ и БА определяется, в частности, температурными границами их термической стабильности. Для полученных сополимеров проведено исследование термической стабильности методом термогравиметрического анализа. Из полученных результатов видно, что при

нагревании сополимеров БА и СТ, потери массы не происходит вплоть до ~220°С, затем в интервале 220–297°С теряется ~5% массы образца, основная потеря массы происходит в интервале температур 300–470°С. Термограмма сополимеров БА и СТ, полученных классической радикальной полимеризации, совпадают с термограммой сополимеров, синтезированных ОПЦ-радикальной полимеризацией. На основании этих данных можно предположить, что механизм полимеризации и наличие в цепи тритиокарбонатной группы оказывает не значительное влияние на термостойкость сополимеров БА и СТ.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии были определены температуры стеклования полученных сополимеров БА и СТ. Показано, что независимо от способа получения линейных сополимеров в данных условиях все сополимеры БА и СТ характеризуются одной температурой стеклования, находящейся в интервале -34 – -36°C.

Для подтверждения реализации механизма «живых» цепей и возможности продолжения роста макромолекулы при данных условия синтеза была проведена блок-сополимеризация БА и СТ. На первом этапе был получен гомополимер БА (полиОПЦ-агент) в растворе толуола (50 мас.%) методом «живой» радикальной полимеризации в присутствии ОПЦ-агента БТК. После этого проводили полимеризацию СТ в присутствии гомополимера БА в растворе толуола (50 мас.%). ГПХ-анализ показал, что значение среднечисленной молекулярной массы при полимеризации СТ в присутствии ПБА вдвое увеличивается по сравнению с исходной, следовательно, происходит рост полимерных цепей ПБА при добавлении порции нового мономера СТ. Таким образом, полимеры полученные методом ОПЦ-радикальной полимеризации в условиях данных экспериментов остаются «живыми» и при добавлении новой порции мономеров продолжают рост полимерной цепи.

В работе были синтезированы сополимеры БА и СТ методом ОПЦ-радикальной полимеризации, исследованы кинетические особенности сополимеризации, молекулярно-массовые характеристики и термическая устойчивости сополимеров. Синтезированы блок-сополимеры БА и СТ, следовательно, в данных условиях экспериментов полимерные цепи остаются «живыми» и при добавлении порции нового мономера продолжают рост цепи. Таким образом, в полученных сополимерах реализуется режим «живых» цепей, и они могут быть использованы в качестве прекурсоров звездообразных полимеров, модификаторов при получении ПММА.

<u>Литература</u>

- [1] Способ получения ударопрочного полиметилметакрилата: пат. SU 1599387.
- [2] Color-stable, weather-, and impact resistant molding compositions based on polymethylmethacrylate, and process for production thereof: pat. US 5726245.
- [3] PMMA moulding compounds with improved impact resistance: pat. US 7605193.
- [4] Черникова Е.В., Сивцов Е.В. Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения—фрагментации: фундаментальные основы и практическая реализация. *Высокомолекулярные соединения*. Б. 2017. том 59. №2. С.93-123.
- [5] Barner-Kowollik C. Handbook of RAFT polymerization. Sydney: Verlag GmbH and Co. KGaA, 2008.
- [6] Vaganov E.V., Komendant R.I., Perepelitsina E.O., Grachev V.P., Kurochkin S.A. The ratio of refractive index and molecular weight of copolymers of n-butyl acrylate and

styrene obtained by the method of RAFT-radical polymerization. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 848. 2020. 012036

[7] Brandrup J. Polymer handbook. Fourth edition. T.: Trevis, 1998. – 2315 s.

Обратимая передача цепи на тритиокарбонаты в цепных радикальных процессах полимеризации винильных соединений

А.И. Гостев 1 , Е.В.Сивцов 1 , А.А. Оскорбин 1 , Д.М.Крыгина 2 СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26 2 ИВС РАН, Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. ВО, 31

эл. noчma: ga81@rambler.ru

Радикальная полимеризация является основным способом получения синтетических полимеров на протяжении многих десятилетий, и ее роль в «полимерный век» человечества трудно переоценить. Бурное развитие химии высокомолекулярных соединений в прошлом столетии привело к глубокому пониманию механизма и закономерностей радикальной полимеризации и почти полному исчерпанию ее возможностей в области синтеза полимеров. Ее ренессанс начался, когда один за другим были предложены методы контролируемой радикальной полимеризации (КРП), самым молодым из которых является метод радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи ОПЦ или RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) полимеризация в англоязычной литературе, предложенная австралийскими учеными в 1998 г. За два десятилетия сложился устоявшийся взгляд на механизм это сложного и многостадийного процесса, однако многие вопросы остаются все еще открытыми [1].

В настоящем докладе представлены результаты изучения RAFT полимеризации широкого ряда винильных мономеров в присутствии симметричного тритиокарбоната — дибензилтритиокарбоната (БТК), являющегося эффективным агентом передачи цепи для многих мономеров. Схема реакций, происходящих при полимеризации в присутствии БТК, представлена ниже:

Здесь P_n • – растущий макрорадикал, M – мономер, Z – стабилизирующая группа, R – уходящая группа (в ETK – бензильный радикал).

Особенность БТК состоит в том, что Z=R, и поэтому возможна дополнительная стадия:

Принципиальным является соотношение скоростей реакций передачи цепи на тиокарбонильную группу и роста цепи за счет присоединения радикала к очередной молекуле мономера. Считается, что эффективный контроль над молекулярномассовыми характеристиками будет обеспечен в том случае, если для растущего радикала наиболее вероятным взаимодействием будет присоединение по связи C=S агента ОПЦ. Тогда между соседними по времени актами передачи цепи будет происходить увеличение длины цепи макрорадикала в среднем на одно мономерное звено. Вероятность же реакций обрыва цепи незначительно, что является необходимым условием для протекания полимеризации в контролируемом режиме, благодаря чему эти процессы известны под общим названием «псевдоживая» полимеризация. На соотношение скоростей указанных реакций влияет природа стабилизирующей группы Z, уходящей группы R и активного центра макрорадикала. Актуальнейшей задачей сегодня является создание теоретической базы для правильного выбора агента ОПЦ при реализации конкретных практических задач. Простейшей из них является синтез узкодисперсного гомополимера с высоким выходом. Более сложные задачи заключаются в синтезе сополимеров нескольких мономеров, имеющих статистическую, градиентную или блочную микроструктуру.

Наши исследования кинетики и механизма RAFT полимеризации в присутствии БТК показали, что акрилаты и метакрилаты [2-5], относящиеся к активным мономерам, полимеризуются с высокой скоростью и хорошим контролем характеристик, молекулярно-массовых что является типичным тритиокарбонатов. Полимеризация винилацетата, являющегося неактивным мономером, в этих условиях полностью ингибируется [6]. Определенную эффективность показал БТК в полимеризации 5-винилтетразола, имеющего в качестве заместителя при винильной группе сильно электроноакцепторный цикл. Интересными объектами для изучения эффективности БТК и механизма происходящих процессов являются N-винильные мономеры, которые трудно однозначно отнести к активным или неактивным благодаря сопряжению электронов двойной связи с неподеленной парой электронов атома азота. Нами изучена полимеризация N-винилпирролидона (ВП) и N-винилсукцинимида (ВСИ) [7,8]:

Полимеризация этих мономеров в присутствии БТК в контролируемом режиме осуществима. Для ВП, однако, характерны невысокие предельно достижимые конверсии (меньше 10%) и сильное замедление, а при высоких концентрациях БТК

и ингибирование, реакции. В случае ВСИ имеются признаки достаточной эффективности БТК: он полностью исчерпывается на начальных стадиях процесса, реакция протекает с высокой скоростью до больших конверсий, с образованием узкодисперсных полимеров, способных к дальнейшему росту цепи с новой порцией мономера и инициатора. Грубая оценка показывает, что в случае ВП между соседними во времени актами передачи цепи происходит присоединение большего числа молекул мономера, чем при полимеризации ВСИ. Представляется, что БТК оказывается более эффективным передатчиком цепи для ВСИ, чем ВП, хотя дополнительная электроноакцепторная карбонильная группа в заместителе ВСИ должна приводить к противоположному эффекту.

С целью разобраться в причинах наблюдаемых явлений были проведены квантово-химические расчеты реакций присоединения радикалов ВП и ВСИ к БТК и молекулам соответствующих мономеров. Расчёты выполнены с использованием программы Gaussian16 на уровне теории roB3LYP/6-31G(d,p) при 298 K, без учёта влияния растворителя. Верификация точек на поверхности потенциальной энергии осуществлялась путём вычисления колебательных частот систем. Электронное строение ВСИ, ВП и соответствующих радикалов было изучено на уровне теории roB3LYP/aug-cc-pVTZ с использованием методов теории естественных связывающих орбиталей (natural bond orbital – NBO) и теории атомов в молекуле (atoms in molecule – AIM)

При изучении путей реакций были определены переходные структуры реакций, рассчитаны энтальпийные барьеры реакций. Для ВСИ величины барьеров оказываются несколько выше, чем для ВП. При этом и для ВСИ, и для ВП барьер реакции с БТК меньше, чем с молекулой мономера, что указывает на эффективность БТК в качестве агента передачи цепи.

Полученные данные свидетельствуют о сильной корреляции между энтальпийными барьерами и такими характеристиками связи углерод-углерод винильного фрагмента, как индекс связи Виберга, электронная плотность в критической точки связи, эллиптичность и т.п.. Изменение этих характеристик, как показывает NBO анализ, связано в первую очередь с акцепторным влиянием связи C=O на неподелённую электронную пару атома азота.

Литература

- [1] Черникова Е.В., Сивцов Е.В. Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации: фундаментальные основы и практическая реализация. *Высокомолекул. соед. Сер. Б.* 2017. 59 (2). 93-123.
- [2] Сивцов Е.В., Черникова Е.В., Терпугова П.С., Ясногородская О.Г. Влияние микроструктуры сополимеров акриловой кислоты и *н*-бутилакрилата, полученных методом псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи, на их поверхностную активность в водных растворах. *Журн. прикл. химии*. 2009. 82(4). 635-643.
- [3] Черникова Е.В., Терпугова П.С., Баскаков А.А., Плуталова А.В., Гарина Е.С., Сивцов Е.В. Псевдоживая радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии S,S'-бис(метил-2-изобутират)тритиокарбоната. Высокомолекул. соед. Сер. Б. 2010. 52(3). 487-497.
- [4] Черникова Е.В., Терпугова П.С., Трифилов М.Ю., Гарина Е.С., Голубев В.Б., Сивцов Е.В. Контролируемый синтез акриловых гомо- и сополимеров в присутствии тритиокарбонатов в качестве агентов обратимой передачи цепи. *Высокомолекул. соед. Сер. А.* 2009. 51(6). 983-991.

- [5] Sivtsov E., Chernikova E., Gostev A., Garina E. Controlled Free-Radical Copolymerization of N-vinyl succinimide and *n*-Butyl Acrylate via a Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Technique. *Macromol. Symp.* 2010. 296 (1). 112-120.
- [6] Черникова Е.В., Юлусов В.В., Минеева К.О., Голубев В.Б., Гарина Е.С. Особенности псевдоживой радикальной полимеризации винилацетата в присутствии агентов обратимой передачи цепи. *Высокомолекул. соед. Сер. Б.* 2011. 53(8). 1433-1443.
- [7] Черникова Е.В., Терпугова П.С., Филиппов А.Н., Гарина Е.С., Голубев В.Б., Гостев А.И., Сивцов Е.В. Контролируемая радикальная полимеризация N-винилпирролидона и N-винилсукцинимида в условиях обратимой передачи цепи по механизму присоединение-фрагментация. Журн. прикл. химии. 2009. 82(10). 1730-1737
- [8] Сивцов Е.В., Гостев А.И., Парилова Е.В., Добродумов А.В., Черникова Е.В. Возможности спектроскопии ЯМР 1 Н в исследовании кинетики и механизма контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи. Высокомол. соед. Серия С. 2015. 57(1). 123-133.

Гидратация органических кислот

И.И. Морозов 1 , Г.В. Карпов 1 , С.В. Савилов 2 ,Е.С. Васильев 1 , Н.Д. Волков 1 , Н.И. Бутковская 1

эл. noчma: igormrzv@gmail.com

Источниками галогенсодержащих соединений в окружающей среде могут быть как антропогенные, так и природные процессы. Хлорсодержащие соединения долгое время считались имеющими только промышленное происхождение, при этом предполагалось, что производство и выброс этих соединений можно сравнительно легко контролировать и регулировать в том случае, если они создают угрозу для окружающей среды [1]. Однако наряду с выводами о том, что хлорированные органические соединения ответственны за серьезный ущерб окружающей среде, было обнаружено, что большое разнообразие хлорсодержащих соединений образуется также естественным путем. Проведенные в разных странах исследования показали, что при трансформации хлорсодержащих углеводородов в атмосфере образуются токсичные галогенсодержащие кислоты. Хлоруксусные являются активными химическими соединениями, воздействующим на природную среду. Они загрязняют атмосферный воздух, губительно действуют на обитателей водоемов, угнетают растительность и почву и изменяют органолептические свойства воды. В природе эти кислоты обычно встречаются в виде водных растворов, так как образовавшаяся в атмосфере кислота поглощается влагой, содержащейся в воздухе. Кислоты обнаружены на почве и в листве растений, в дождевой воде. Они являются высокостабильными веществами, что приводит к их накоплению в окружающей среде.

Эксперимент. Рассмотрим процесс гидратации хлоруксусных кислот на примере монохлоруксусной кислоты (МХК). При растворении в воде монохлоруксусная кислота диссоциирует на анионы кислотного остатка и ионы водорода.

¹ ФИЦ ХФ РАН, Москва, 119991, Косыгина, 4

² Химический факультет, МГУ, 119991, Москва,

$$H_2 \text{ClC-COOH} \leftrightarrow (H_2 \text{ClC-COO})^- + \text{H}^+$$

Затем следует гидратация ионов:

$$(H_2 \text{CIC-COO})^{-} + n(H_2 \text{O}) \rightarrow (H_2 \text{CIC-COO})^{-} (H_2 \text{O})_n (n = 1, 2, 3, ...).$$

Масс-спектрографический метод электрораспыления растворов электролитов в вакуум был использован для исследования водного раствора МХК.

Для органических кислот более информативны масс-спектры отрицательных ионов, которые содержат ионы кислотных остатков, создающих «лицо» кислоты. Метод позволяет получить масс-спектр электролитов, находящихся в жидких растворах [2,3] и даёт возможность определить, в каком виде анализируемое вещество содержится в водном растворе.

Идея метода: анализируемый раствор подаётся непрерывно в высоковакуумную область масс-спектрографа через капилляр. На капилляр подан высокий электрический потенциал для электрораспыления раствора на выходном конце капилляра. Электрораспыление возникает при определённой величине потока раствора. При этом в вакууме появляются однозарядные ионы, эмитированные из раствора, которые затем направляются на масс-спектральный анализ [4]. В работе для регистрации масс-спектров используется масс-спектрограф. Эмиссия ионов при электрораспылении происходит импульсами, и поэтому желательна одновременная регистрация и накопление ионов всех линий масс-спектра.

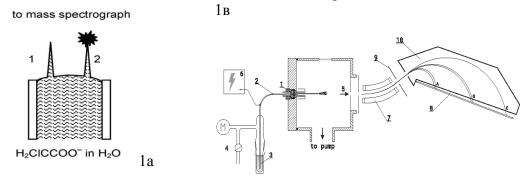


Рис. 1- Методы эмиссии ионов из растворов (a), Схема экспериментальной установки (в).

В ампулу с раствором кислоты (3) погружают капилляр (2), выходной конец которого находится в высоковакуумной камере масс-спектрографа (5). Величина потока раствора регулируется с помощью системы, которая изменяет величину атмосферного давления над раствором (4). На капилляр подан высокий электрический потенциал (10кВ). При определенной величине потока (порядка $10^{-4} \sim 10^{-5}$ г/с) происходит электрораспыление раствора в вакууме, и в газовой фазе появляются ионы, эмитированные из раствора. Эмитированные ионы далее проходят через энергетический фильтр (7), превращаясь в моноэнергетический пучок ионов, который в магнитном поле разворачивается в масс-спектр. Эмиссия происходит импульсами, поэтому при регистрации масс-спектров используется интегрирующий способ их записи при помощи фотоплёнки (8). Эмиссия ионов при электрораспылении происходит при определенной скорости подачи раствора тогда, когда поверхность раствора попадает в область «провисания» электрического поля, создаваемого высоким потенциалом, в канал капилляра, и на этой поверхности образуется заряженный слой. Ионы эмитируются двумя способами – а) полевым испарением и б) электрораспылением (рис.1а). На рис.1а схематически показаны жидкие "иголочки" образовавшиеся на поверхности мениска раствора на срезе

капилляра под действием электрического поля. Оба вида эмиссии происходят из вершин множества таких жидких "иголочек", вытягивающихся в направлении электрического поля из заряженного слоя на поверхности раствора на выходном конце капилляра. Полевое испарение (a) не разрушает кончика жидкой «иголочки», и поэтому эмиссия ионов в этом случае довольно устойчива и может происходить достаточно долго. Полевое испарение ионов из раствора происходит из верхушки жидкой «иголочки» потому, что здесь возникает сильное электрическое поле, способное создать силу, достаточную для вырывания иона из раствора. При полевом испарении ионы, попавшие в газовую фазу, - это ионы с поверхности раствора. В противоположность полевому испарению, при электрораспылении (в) кончик «иголочки» периодически разрушается (взрывается) и восстанавливается вновь. При этом в газовой фазе появляются ионы, извлеченные из объемной части раствора. В этом случае верхушка «иголочки» подвергается действию двух сил: силы поверхностного натяжения F_1 - старается сохранить целостность «иголочки»; силы расталкивания зарядов F_2 , находящихся на макушке «иголочки», и зарядов, границы разрыва. Когда ниже «иголочка» поверхностное натяжение уменьшается, в результате чего сила F_1 уменьшается, а сила F_2 увеличивается, и в определенный момент, когда сила расталкивания зарядов F_2 становится больше F_1 , верхушка «иголочки» разрывается. Массспектральные линии ионов одной и той же массы, соответствующие разным способам эмиссии, не полностью налагаются друг на друга, и суммарная линия всегда имеет несимметричный вид, в отличие от симметричной формы линий ионов, эмитированных только одним из способов. При двух видах эмиссии форма линий представляет собой дуплет. Информацию о состоянии ионов в объёме ионы, эмитированные путём электрораспыления. раствора несут образовавшиеся в результате полевого испарения, несут информацию только о составе поверхностного заряженного слоя, который не соответствует объёмной концентрации электролита хотя бы потому, что из-за испарения воды концентрация электролита здесь может не соответствовать объёмной концентрации кислоты [4,5]. Масс-спектральные линии ионов одной и той же массы, соответствующие разным способам эмиссии, не полностью налагаются друг на друга, и суммарная линия всегда имеет несимметричный вид, в отличие от симметричной формы линий ионов, эмитированных только одним из способов. При двух видах эмиссии форма линий представляет собой дуплет. Информацию о состоянии ионов в объёме раствора несут ионы, эмитированные путём электрораспыления. образовавшиеся в результате полевого испарения, несут информацию только о составе поверхностного заряженного слоя, который не соответствует объёмной концентрации электролита потому, что из-за испарения растворителя (воды) концентрация электролита здесь может не соответствовать объёмной концентрации электролита.

Условия эксперимента и исходные реактивы. Раствор монохлоруксусной кислоты (Sigma-Aldrich, 99%) в дистиллированной воде приготавливался при температуре 293К с добавлением для нейтрализации раствора щелочи КОН (Sigma-Aldrich). Для анализа МХК брали растворы двух различных концентраций 0,01 моль/л и 0,001 моль/л с целью понимания процессов гидратации в зависимости от концентрации анализируемого вещества.

Обсуждение результатов. Были зарегистрированы и обработаны масс-спектры водных растворов монохлоруксусной кислоты двух концентраций - 0,001 моль/л и 0,01 моль/л. На рис 2 приведена зависимость распределения образующихся ионов от степени их гидратации.

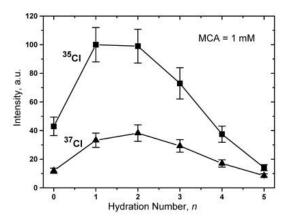


Рис. 2 - Распределение ионов кислотного остатка монохлоруксусной кислоты по степени гидратации. (верхняя кривая – кислотный остаток с изотопом ³⁵Cl, нижняя - кислотный остаток с изотопом ³⁷Cl).

Выводы. Методом электрораспыления водных растворов монохлоруксусной кислоты в вакуумную камеру масс-спектрографа установлена структура гидратированных ионов монохлоруксусной кислоты (МХК). Кислотные свойства МХК нейтрализовали необходимым количеством гидроксида калия. Масс-спектр состоит из гидратированных ионов кислотного остатка. Дважды гидратированные ионы кислотного остатка являются наиболее интенсивными пиками в масс-спектре. Распределение ионов по степени гидратации зависит от концентрации кислоты в исходном растворе. При концентрации кислоты 0,01 моль/л количество гидратированных ионов монотонно уменьшаются с увеличением степени их гидратации. При концентрациях кислоты <0,001 моль/л на распределении появляется максимум (при n=2). Этот максимум разделяет молекулы воды с сильной и слабой связью к иону. Высказано предположение о том, что структура с двумя молекулами воды в гидратной оболочке является наиболее устойчивой для монохлоруксусной кислоты.

Работа поддержана грантом РФФИ No 19-05-50076-Микромир и госзаданием РФ No AAAA-A20-120021390044-2.

- [1] Laturnus, F., Fahimi, I., Gryndler, M. et al. Natural formation and degradation of chloroacetic acids and volatile organochlorines in forest soil challenges to understanding, Env. Sci. Poll. Res. Int., 2005, 12, 233–244.
- [2] Karpov G.V., Vasiliev E.S., Morozov I.I., Savilov S.V., Strokova N.E., Lunin V.V., Hydration of bromine ions in water, *Intern. J. Chem. Kinet.*, 2016, 48, 8, 442–448.
- [3] Karpov, G.V., Morozov, I.I., Vasiliev, E.S., Strokova, N.E., Savilov, S.V., Lunin, V.V., Hydration of negative ions of trichloroacetic acid in aqueous solutions. *Chem. Phys. Letters*, 2013, 586, 40-43
- [4] Karpov, G.V., Vasiliev, E.S., Volkov, N.D., Morozov, I.I., Savilov, S.V. Structure of monochloroacetic acid anions in water from mass spectral data, *Chem. Phys. Letters* 2020, 760,138001
- [5] Карпов Г.В. Критерии надежности экспериментальных результатов в методе полевого испарения ионов из растворов, Электрохимия, 2010, 46, 1, 100–104.

Кинетика анионной полимеризации акрилонитрила под действием инициирующих систем, не содержащих

металлов

Ю.В. Подвальная, А.Е.Тарасов, А.А. Грищук, Э.Р. Бадамшина ИПХФ РАН, Черноголовка, Московская обл. , 142432, пр-т академика Семенова, 1 эл. noчma: podvalnaya_yv@icp.ac.ru

Полимеры акрилонитрила нашли широкое применение в современной промышленности как в роли сырья для производства текстильных волокон и мембран, так и в качестве прекурсора углеродных волокон.

В настоящее время основным способом получения акрилонитрила является его синтез методом (классической) радикальной полимеризации [1], однако исследования в области поиска новых способов его получения до сих пор продолжаются, так как используемый метод не позволяет контролировать стереорегулярность, молекулярно-массовые характеристики полимеров архитектуру макромолекул [2]. Одним из альтернативных методов получения полиакрилонитрила является анионная полимеризация, ее основные достоинства заключаются в том, что синтез можно проводить при низких температурах без значительного замедления скорости процесса. Тем не менее, в промышленности для получения волокна данный вид полимеризации не применяется. Связано это с более интенсивным по сравнению с радикальной полимеризацией протеканием реакций передачи цепи, приводящих к образованию разветвленного полимера, и тем, что металл, содержащийся в большинстве инициаторов анионного типа, загрязняет получаемый полимер, тем самым провоцируя появление дефектов при прядении волокна. Для того, чтобы избежать появления таких дефектов в структуре, перспективным является использование инициаторов анионного типа, не содержащих в своем составе металлов: третичные фосфины, основания Льюиса и смеси третичных аминов с низшими окисями.

В работе была исследована кинетика анионной полимеризации акрилонитрила под действием инициирующей системы на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (ДАБКО) и окиси этилена (ОЭ) или окиси пропилена (ОП) в зависимости от параметров, которые могут значительно влиять на кинетику процесса полимеризации акрилонитрила и его строение, а именно: соотношение компонентов инициирующей системы, её общая концентрация, содержание растворителя, температура и природа окиси.

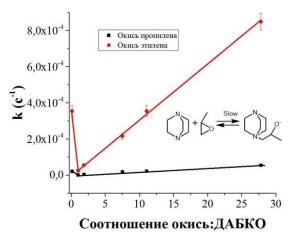


Рис.1 — Влияние природы окиси и соотношения компонентов инициирующей системы на значение константы скорости полимеризации акрилонитрила (содержание ДАБКО было постоянным).

На рис. 1 представлены зависимости значения константы скорости реакции от соотношения компонентов инициирующей системы и природы окиси. Избыток каждого компонента инициирующей системы приводил к смещению равновесия в реакции образования цвиттер-ионов в сторону образования продукта, что ожидаемо вело к росту значения константы скорости полимеризации мономера, так как концентрация активных центров в системе возрастала. Однако предельное значение константы скорости достигнуто не было, поскольку компонент инициирующей системы, находящийся в реакционной среде в недостатке, не полностью вступил в реакцию инициирования. Замена ОЭ на ОП привела к снижению значения константы скорости на порядок, что можно объяснить наличием метильного заместителя в ОП, который влияет на концентрацию заряда на атоме углерода образующегося карбаниона.

Строение и свойства полученных полимеров исследовали методами ЯМР-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии (рис. 2). Обнаружено, что при смене вида окиси изменяется ММР полиакрилонитрила: молекулярная масса полимера, полученного с использованием инициирующей системы на основе ОП, выше, чем у аналогично полученного полимера с применением ОЭ в тех же условиях; более того, ОЭ способствует получению полимера с относительно узким (P_d =2.4) и унимодальным молекулярно-массовым распределением. Появление бимодального распределения в случае использования окиси пропилена может быть связано с изменением механизма полимеризации.

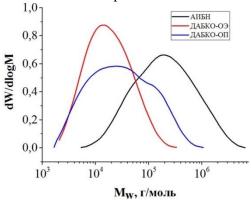


Рис. 2 – ГПХ-кривые полиакрилонитрила, полученного различными методами

Представленные выше инициирующие системы могут быть использованы для получения полиакрилонитрила с заданной степенью разветвления, что позволит применить полученный полимер в качестве модифицирующей добавки к прядильному раствору линейного полиакрилонитрила. Такая добавка позволит снизить вязкость прядильного раствора и повысить концентрацию в нём полимера. Помимо этого, использование исследуемых в работе инициирующих систем перспективно в плане реализации еще одного способа получения полимерных щёток, не упомянутого до настоящего времени в литературных источниках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 20-33-90139 и № 18-29-17058, а также в соответствии с Госзаданием № 0089-2019-0008 с использованием оборудования Многопользовательского аналитического центра Института проблем химической физики РАН.

- [1] Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 2. С. 702.
- [2] Черникова Е.В., Потеряева З.А., Беляев С.С., Нифантьев И.Э., Шляхтин А.В., Костина Ю.В. Черевань А.С., Ефимов М.Н., Бондаренко Г.Н., Сивцов Е.В. Контролируемый синтез полиакрилонитрила с помощью псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи и его термическое поведение. Высокомолекулярные соединения, серия Б. 2011. Т.53 №7. 1119-1132

Синтез-газа матричной конверсии как сырье для процесса получения метанола

К.А. Тимофеев¹, А.В. Никитин^{1,2}, Я.С. Зимин², А.В. Озерский² ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова, Москва, 119991, ул. Косыгина, 4 ² ИПХФ РАН, Черноголовка, 142432, Проспект Академика Семенова, 1 эл. noчma: kirill.timofeev1993@gmail.com

Несмотря на то, что современные процессы получения метанола уже достигли технологической зрелости, их дальнейшее развитие будет связано с сокращением затрат на получение конечного продукта. Наиболее дорогой стадией в данной технологической цепочке является стадия получения синтез-газа. Из-за высокой металлоемкости оборудования и общей громоздкости современных установок получения синтез-газа на их долю может приходиться до до 75% от всех капитальных затрат. Что делает такие процессы непригодными для эксплуатации на шельфе и малодебитных месторождениях газа.

Не так давно, в ИПХФ РАН совместно с ИХФ РАН была предложена малотоннажная некаталитическая технология получения синтез-газа методом матричной конверсией природного газа. Состав синтез-газа получаемого по такой технологии является нетипичным для метанольных процессов как классических, так и современных. В то время как большинство расчетных, кинетических и экспериментальных моделей процесса получения метанола ориентированы на синтез-газ с соотношением H2/CO = 2, то синтез-газ матричной конверсии метана имеет соотношение H2/CO = 1,8. Кроме того, в его составе содержится до 2-3% ацетилена, являющегося каталитическим ядом. Данные расхождения не позволяют делать какие-либо расчеты показателей процесса получения метанола, однако открывает новое поле для исследований.

Принцип работы матричного конвертера основан на горении топливокислородной смеси вблизи поверхности проницаемой для газа матрицы. Тепловой эффект реакции глубокого окисления метана обеспечивает автотермический режим протекания процесса. Благодаря рекуперации тепла отходящих продуктов в тело матрицы к свежим реагентам процесс протекает в так называемом сверхадиабатическом режиме. Такой подход позволяет сжигать метан/кислородные смеси почти любого состава [1]. Стабильная конверсия была достигнута при коэффициенте избытка окислителя $\alpha = [O_2]/2[CH_4] = 0.32-0.36$ и даже ниже. Максимально достигнутая конверсия метана составляет 95% с концентрацией Н2 и СО в отходящих газах до 24% и 14% при использовании воздуха в качестве окислителя и 55% и 30% при использовании кислорода (рис. 1.а,б).

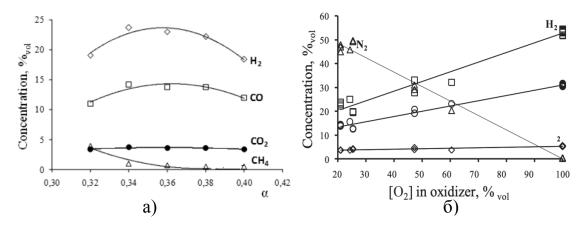


Рис. 1 - а) Зависимость концентрации целевых продуктов реакции от коэффициента избытка окислителя α. б) Зависимость концентрации продуктов матричной конверсии метана от доли кислорода в окислителе.

Был выбран класс катализаторов низкотемпературной конверсии СО. Для оценки влияния различного состава катализаторов на процесс и подверженность их активных центров отравлению ацетиленом были взяты образцы катализаторов с различным составом CuO и ZnO активных компонентов. На первом этапе эксперименты осуществлялись с использованием буферной смеси синтез-газа.

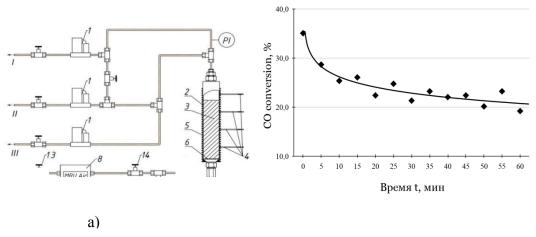


Рис.2 - а) Схема установки. Где І-к баллону с синтез-газом, ІІ-к баллону с водородом, ІІІ-к баллону с азотом; 1-расходомер, 2-реактор синтеза метанола, 3-катализатор, 4-термопара, 5-электрический нагреватель, 6-каталитическая решетка. б) График зависимости конверсии монооксида углерода из синтез-газа разбавленного азотом во времени на катализаторе НИАП-06-06. P=50 атм, V=1,5 л/мин.

На рис. 2.б. изображена конверсия монооксида углерода от времени проведения процесса на катализаторе НИАП-06-06 (содержание активных компонентов CuO и ZnO составляет 54,3% и 11,2 % соответственно). Из графика видно, что выходу конверсии на плато предшествует ее снижение. На начальном этапе процесс протекает только в лобовом (верхнем) слое катализатора, о чем свидетельствует его повышенная температур, которая на 25-30 °C выше, чем до начала эксперимента. На рис. 2.а. слои условно обозначены термопарами (поз.4) сверху вниз. К десятой

минуте испытаний были задействованы уже все слои. Дальнейшее падение конверсии вероятно связано с падением активности катализатора.

Концентрация метанола составила 97 %, воды 2,5 %, а также в составе жидкой фазы присутствовали следы таких компонентов, как этанол, пропанол, ДМЭ.

<u>Литерату</u>ра

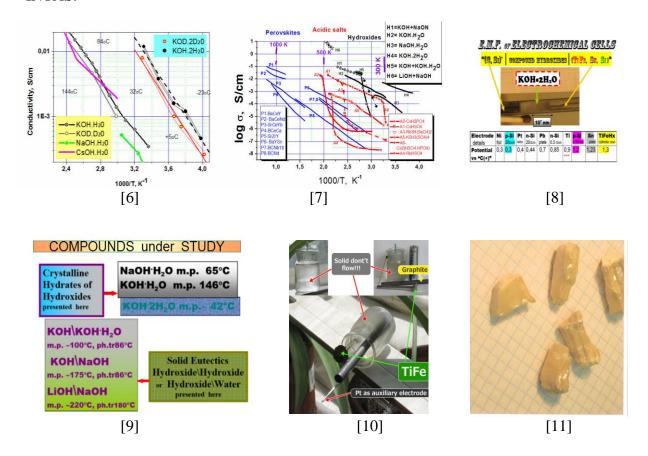
[1] A. Nikitin, et al. Matrix conversion of natural gas to syngas: The main parameters of the process and possible applications. Chemical Engineering Journal 377 (2019) (5). 1523-1528.

After quarter-millennium hydrogen discovery & up to now formation productive triad "physical chemistry-hydrogen & proton-physicotechnical basis electrochemical energetics"

Yu. M. Baikov

Independent researcher, Sankt-Petersburg 194017 Russia эл. noчma: baikov.solid@gmail.com

This report prepared at 125th anniversary of the N.N. Semenov, it devoted to historical outlook on very interesting steps in useful achievement on physico-chemical processes in the specific direction related to energetics, particularly, with HYDROGEN. It was not first by discovery among hundred others, but at this discovery for electrochemistry was get any amount awful problems which played key role in Physical Chemistry at all: "what happens at passing of electric current through water?" It was important to understand "what is the carrier of charge in condensed phase?" and second one "how such particles performs or exist in condensed phase?" Key conception to answer was created mainly by two steps. he pioneering creative idea on the heteropolar dissociation has been advanced, as it is universally recognised up to now, by Theodor Grotthuus [1,5]. New questions were appeared: to understand how and why atoms (or ions) could migrate inside strongly ordered lattice. Nobelist W.Röntgen proposed for A.Joffe (from St-Petersburg) to study experimentally the conductivity of any solids (1904 year, München Univ.) [2]. Later A. Joffe could supported Ya. Frenkel to advance very creative, now universally recognised conception on defects, which are formed at the dissociation as the result of thermal movement of atoms (ions) [3-5]. "Grotthuss mechanism of proton conductivity" like "Frenkels defect pair" [3] are widely used definitions. The main physical reason for the dissociation is the interaction of ions and molecules inside condensed phase. Although these points of view are appeared 212 and 93 years ago correspondingly, the evident community of Grotthuss and Frenkel conceptions seems attractive to understand the phenomenon of proton (and many others ions) transfer as different forms and now discussed in detail and widely [4-5]. However, it was not only to study atomic picture of proton transfer, but even there are two tasks: parallel and equal: for fundamentals of physical chemistry [6,7] and bases of electrochemical energetics [8,9]. Of course, it was important to perform not only study, but also search or synthesise of appropriate materials [10]. Moreover it was necessary to create also specific electrochemical cells to "perform work of such direction." [11] Omitting some historical, administrative and financial features let us note that at support of academic Konstantinov was performed virtual experimental group in Institute Ioffe, which in 1975-2015 years was enough active in the word of Solid State Ionic [12]. The active participation of scientists from some labs allowed to get interest not only in RF, but from Europe, USSR and grants RFFI, DAAD, INTAS.



References

- [1] C.J.T.de Grotthuss//Pamflet Ann. Chim. (Paris). 1806. T. LVIII. P. 54–74.2. A.
- [2] Joffe, W.Röntgen//Ann.d.Phys.1923.V.72. P.421-520.
- [3] Ya.I.Frenkel//.Phys. 1926. V. 35. 652-671.
- [4] K. Funke//Sci.Technol.Adv.Mat. 2013. V.14. 7. 043502.
- [5] D. Marx//ChemPhysChem. 2016. V.7. P.1848-1930.
- [12] Baikov Yu.M. www.solidionic.com
- [6] Different forms of crystallohydrates of deuterium content and also water/hydroxide
- [7] Three families of different solid protonics by structure and chemical content
- [8]EMF of small electrochemical cells with different eletrodes
- [9] Different forms of solid mixed hydroxide protonics for electrochemical studies Crystalline hydrates, Eutectics and Li, Na and K cationen.
- [10] Electrochemically active assembles at the preparation by preliminary melting/
- [11] Monocystaline pieces of perovskites prepared by cold crucible

Solid-hydroxide-proton conductors in cells "hydrogenated metal – protonics" for polar expeditions or to work in space station

Yu. M. Baikov¹, E.I. Nikulin², V.M. Egorov²

эл. noчma: baikov.solid@gmail.com

Recent studies have revealed electrochemical activity of solid-state cells formed of a hydrogenated metal (Pd or Ti) and one of the hydroxide compounds KOH·H₂O, KOH+NaOH, KOH + KOH·H₂O ([2] –[4]). Two equimolar eutectics, KOH+NaOH and KOH+KOH.H₂O, and chemical compound KOH·H₂O are solid superprotonics within the temperature intervals of 360 - 458, 360 - 370 and 320 - 420 K, respectively: their conductivities are above 1 mS/cm, and the activation energies below 0.4 eV. The anomalies observed in the behavior of the conductivity with temperature correlate with those in the heat capacity in the region of 360 ± 1 K. The isotopic effect (H \Leftrightarrow D) of the protonic conductivity for KOH·H₂O and the high-temperature form of KOH+NaOH is, on the average, 1.4 ± 0.15 . The solid monohydrate NaOH·H₂O is a protonic (0.4 mS/cm) in the 300--335K region with an activation energy of \approx 0.3 eV. The significance of self-organized micro-heterogeneity of the solid eutectic KOH+NaOH for high conductivity is discussed.

Three electrochemical cells "Pd|KOH·H₂O|C", "PdH_x|KOH+NaOH|PdO_y" and Ti|KOH·H₂O|C"can operate as low-power rechargeable batteries producing an emf of ~ 1.3 V within the temperature region of 260 - 420 K. Moreover, it has turned out that any hydroxide compounds are corresponded to the announced global direction of this meeting: "from key idea to technology "thing". It is necessary to consider the way from simple conception on light and small proton to electrochemical energetics properties comparable with popular acidic ones. However, it necessary also taking into personal outlook, financial situation, and, of course, global political economic ones.

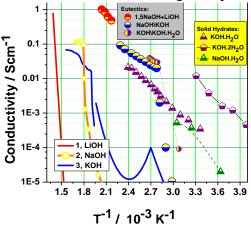


Fig.1 - Conductivites of different hydroxide compound under our study: Solid Individuals(1,2.3), Solid Eutectics (under grey) and Solid Hydrates (under jellow).

¹Independent researcher, Sankt-Petersburg 194017 Russia

²Ioffe Physic-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, Polytekhnicheskaya 26,

St. Petersburg, 194021 Russian Federation

As to indicated in abstract title - «the cells "hydrogenated metal – protonics" for polar expeditions or to work in space station» - let us to note the role of the temperature range. Firstly, it is necessary to take attention on [1] on the study of usually commercial solid hydroxide KOH·0.5H₂O for namely in internal power in cosmic system even 50 years ago. However, strong competition acidic salts do not provide interest to base compounds. Particularly there are wide set of physico-chemical reasons to work and to storage such material as alkaline hydroxides. Besides, secondly, it was revealed evidently the relative high electrochemical activity of any structures with protonic heterojunction at remarkably low temperatures up to 230 K using intermetallic compound TiFe. The later one was synthesized in Ioffe Institute by Melekh and Korkin by cold crucible [2-4].

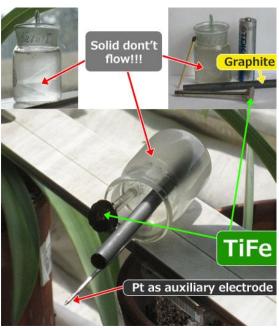
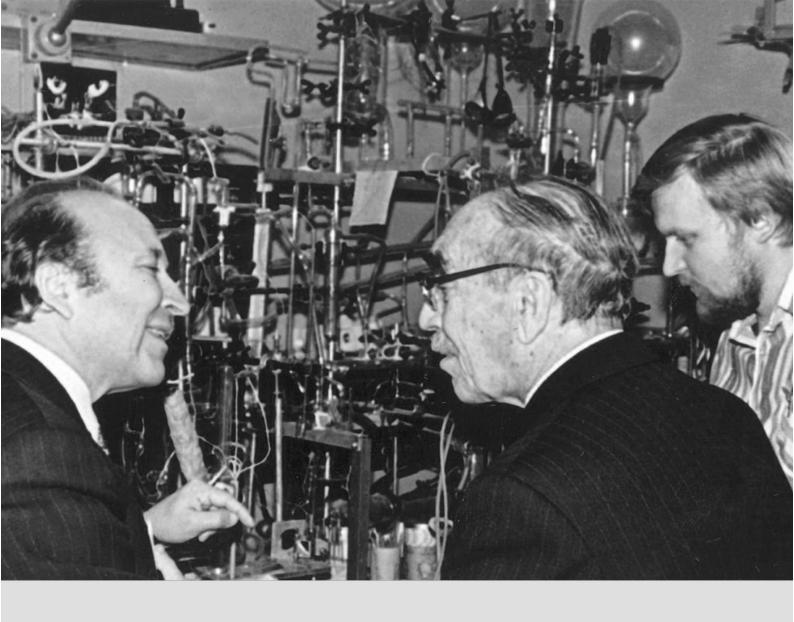


Fig.2 - The main details for assembles of electrochemical cells with solid hydroxides. In upper right corner presented together standart match for mastab in glass volume after melting The pair of electrodes; graphite (C) and our specific TIFe. Pt or sometimes Ni, Ag, Ti are the control electrodes no perform electrochemical measurements. Such electrochemical cells could work up to -30 °C. But, of course, in inert atmosphere.

References

- [1] S. Ruben, Dry Cell with Solid Electrolyte, U.S. Pat. 2,463,565, March 8 (1949).
- [2] Baikov Yu.M. "Solid Hydroxide Eutectic as self –organized nano- structured electrolytes for small-sized and low-power electrochemical devices at intermediate temperature range" in microsymposium 'Electrochemical Energetics' at Frumkin anniversary 2008 Moscow
- [3] Baikov Yu.M. Isotopic shift of the protonic heterojunction potential in novel palladium-hydroxide- proton-conductor heterostructures /Solid State Ionics, V.178,7–10, 2007,487-492
- [4] www.solidionic.com (history of physical chemistry creative ideas)



Секция 2

Солнечная энергетика: от идей к технологиям

Применение металлорганических перовскитов и их композитов в электронике и энергетике

А.Н. Алешин

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26 эл. noчma: aleshin@transport.ioffe.ru

Металлоорганические перовскиты $A^+BX_3^-$ (где $A = CH_3NH_3$, $^+B = Pb$, Sn; $X^- = Cl$, Br, I) привлекают большое внимание в связи с их способностью эффективно преобразовывать солнечную энергию в качестве активных слоев солнечных элементов (СЭ) с кпд до 25.5% ($\sim 29.5\%$ для перовскит/Si СЭ) в 2021 г. [1,2], эффективность которых сопоставима с эффективностью тонкопленочных СЭ на основе аморфного кремния.

Перспективные направления:

- 1. Наряду с СЭ металлоорганические перовскиты являются составными частями эффективных светодиодов [3], полевых транзисторов [4], ячеек памяти [5], конденсаторов, газовых сенсоров [6], и других компонентов современной электроники. Такой широкий спектр применений металлоорганических галогенидных перовскитов обусловлен тем, что они совмещают в себе органических преимущества неорганических И светопоглощающих (светоизлучающих) материалов, что делает их перспективными для применения в приборах электроники и энергетики нового поколения.
- 2. В последние годы активно развивается направление, связанное с синтезом перовскитных нанокристаллов и их применением в светоизлучающих устройствах [7]. При этом, как и в случае объемных металлоорганических перовскитов, длина волны излучения контролируется составом (концентрацией галогена), а интенсивность фото- и электролюминесценции перовскитных нанокристаллов на порядки превышает эти параметры для объемных пленок. Структура и области применения перовскитных нанокристаллов показаны на Рис.1. [7].
- 3. Важным направлением является создание композитных материалов и приборов на основе металлоорганических перовскитов и проводящих полимеров, а также графена (оксида графена, неорганических наночастиц), перовскитных нанокристаллов совмещающих в себе фотоэлектрические свойства обоих компонент [8]. Технология нанесения таких композитов совместима с технологией гибкой органической электроники.
- 4. Повышение стабильности пленок и приборов на основе металлоорганических перовскитов и перовскитных нанокристаллов является на сегодняшний день важнейшей задачей. Наряду с капсулированием приборов она может быть решена путем введения в перовскиты небольших объемов диэлектрических полимеров, таких как производные целлюлозы и частиц оксида графена [9].
- 5. Наконец, ячейки памяти на основе эффекта резистивного переключения в композитных пленках металлорганических перовскитов с частицами оксида графена и других оксидов являются перспективным направлением для создания недорогой памяти для приборов гибкой электроники [10].

Таким образом, металлоорганические перовскиты, перовскитные нанокристаллы, их композиты, а также приборные структуры на их основе уже являются одними из важнейших материалов в современной электронике и энергетике.

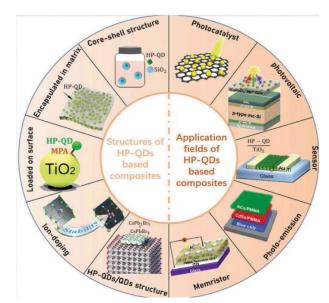


Рис. 1 – Структура и области применения перовскитных нанокристаллов и их композитов [7].

- [1] Wang P., Zhao Y., Wang T. Recent progress and prospects of integrated perovskite/organic solar cells. *Appl. Phys. Rev.* 2020. 7. 031303.
- [2] NREL efficiency chart: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (дата обращения: март 2021).
- [3] Zhao C., Zhang D., Qin C. Perovskite light-tmitting diodes. *CCS Chem.* 2020, 2, 859–869
- [4] Zhang P. A review on perovskite thin film transistors and phototransistors. *Journal of Materials Chemistry C.* 2021
- [5] Wu X., Yu H., Cao J. Unraveling the origin of resistive switching behavior in organolead halide perovskite based memory devices. *AIP Advances*. 2020. 10. 085202.
- [6] Shellaiah M., Sun K.W. Review on sensing applications of perovskite nanomaterials. *Chemosensors*. 2020. 8. 55.
- [7] Wanga Y., Dinga G., Maoa J.-Y., Zhou Y., Han S.-T. Recent advances in synthesis and application of perovskite quantum dot based composites for photonics, electronics and sensors. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2020. 21. 279.
- [8] Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Chikalova-Luzina O.P., Matyushkin L.B., Ovezov M.K., Ershova A.M., Trapeznikova I.N., Petrov V.N. Photo- and electroluminescence features of films and field effect transistors based on inorganic perovskite nanocrystals embedded in a polymer matrix. *Synthetic Metals* 2020. 260. 116291.
- [9] Исаев Н.К., Алешин А.Н. Фотоэлектрические свойства композитных пленок на основе металлоорганического перовскита CH₃NH₃PbBr₃ модифицированного смешанным эфиром целлюлозы. *Физика твердого тела.* 2021. 63(1). 1. 152-156.
- [10] Архипов А.В., Ненашев Г.В., Алешин А.Н. Эффект резистивного переключения и памяти в композитных пленках на основе оксида графена в матрице металлорганических перовскитов. Физика твердого тела. 2021. 63(4). 559.

Эффекты фотоиндуцированного резистивного переключения в композитных пленках

металлоорганических перовскитов с частицами оксида

А.В. Архипов, А.Н. Алешин

графена

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26 эл. noчma: artem-arhipov-99@mail.ru

Металлорганические перовскиты (PSK), оксид графена (GO) и их производные материалы широко применяются в фотоэлектрических устройствах из-за их превосходных оптических и электронных свойств. Введение GO в пленки металлоорганических перовскитов путем эффективного смешивания формирует гибридный композитный слой MAPbI₃:GO (MA = CH₃NH₃), который используется в качестве активных слоев в высокоэффективных солнечных элементах [1]. При добавлении GO в PSK стабильность гибридных композитных солнечных элементов на основе пленок PSK:GO значительно улучшается по сравнению с солнечными элементами с PSK в качестве активного слоя. До настоящего времени в пленках PSK:GO не наблюдался эффект резистивного переключения, который перспективен для изготовления устройств резистивной памяти с произвольным доступом (Resistive random access memory — RRAM) [2].

Основные результаты

- 1. Обнаружен и исследован эффект резистивного переключения в композитных пленках на основе металлоорганических перовскитов $CH_3NH_3PbBr_3$ и $CH_3NH_3PbI_3$ с частицами GO с концентрацией 1-3 wt.%.
- 2. Показано, что эффект резистивного переключения в пленках $Ag/[60]PCBM/CH_3NH_3PbBr_3(I_3)$: GO/PEDOT : PSS/ITO/glass проявляется в изменении состояния из низкопроводящего в высокопроводящее при подаче как положительного, так и отрицательного смещения на электроды, как в темноте, так и при освещении имитатором солнечного света.
- 3. Обнаружен эффект фотоиндуцированного переключения в пленках $CH_3NH_3PbI_3$: GO.
- 4. Механизм резистивного переключения связан с процессами захвата и накопления носителей заряда в частицах GO, вводимыми в перовскиты за счет процессов восстановления/окисления[3,4].
- 5. Исследованные композитные пленки на основе CH3NH3PbBr3(I3): GO со слоем [60]PCBM перспективны для создания энергонезависимых ячеек RRAM памяти с электрической и оптической записью информации.

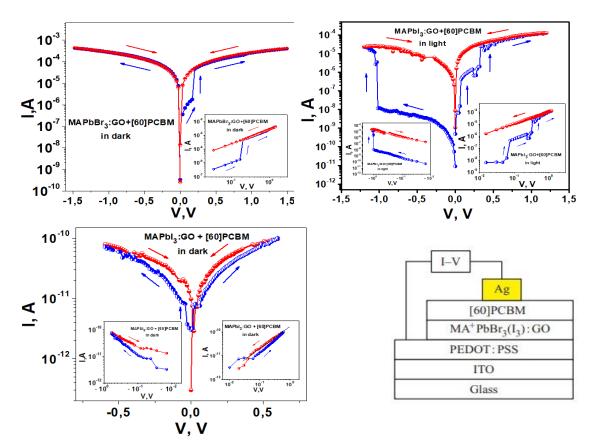


Рис 1. - BAX образца $Ag/[60]PCBM/CH_3NH_3PbBr_3: GO/PEDOT: PSS/ITO/glass в темноте (а), BAX образца <math>Ag/[60]PCBM/CH_3NH_3PbI_3: GO/PEDOT: PSS/ITO/glass в темноте (b) и того же образца при облучении имитатором солнечного света (c) и структура исследованных ячеек RRAM, где <math>MA^+ = CH_3NH_3(d)$.

- [1] Chih-Chun Chung, Sudhakar Narra, Efat Jokar, Hui-Ping Wu, Eric Wei-Guang Diau. Inverted planar solar cells based on perovskite/ graphene oxide hybrid composites. J. Mater. Chem. A. 2017. 5. 13957.
- [2] Архипов А.В., Ненашев Г.В., Алешин А.Н. Эффект резистивного переключения и памяти в композитных пленках на основе оксида графена в матрице металлорганических перовскитов. Физика твердого тела. 2021. 63(4). 559.
- [3] G. Khurana, R. Misra, R.S. Katiyar. Forming free resistive switching in graphene oxide thin film for thermally stable nonvolatile memory applications. J. Appl. Phys. 2013. 114. 124508.
- [4] X. Wu, H. Yu, J. Cao. Unraveling the origin of resistive switching behavior in organolead halide perovskite based memory devices. AIP Advances 2020. 10. 085202.

Архитектура мезы и эффективность многопереходных солнечных элементов

Е.А. Гребенщикова, В.С. Калиновский, Е.В. Контрош, В.М. Андреев ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, ул. Политехническая, 26 эл. noчma: lot160@mail.ru

Интерес к созданию многопереходных солнечных элементов (МП СЭ) на основе наногетероструктур полупроводниковых соединений АШВV обусловлен их высокой эффективностью (КПД) прямого преобразования энергии солнечного излучения в электрическую энергию [1]. В настоящее время активно ведутся работы по исследованию характеристик и созданию монолитных многопереходных фотопреобразователей мощного монохроматического излучения [1,2].

Негативное влияние на эффективность преобразования энергии оказывают латеральные токи утечки (ЛТУ), особенно при небольшом падающем солнечном излучении - кратностью менее 10× (AM0) [2]. Этот фактор становится еще более существенным при увеличении отношения площади солнечного элемента к его объему, а также при увеличении числа фотоактивных р-п-переходов в МП СЭ, так как пропорционально числу каскадов снижается плотность генерируемого фототока и доминирующими механизмами токопрохождения в структуре становятся туннельно-ловушечный (избыточный) и рекомбинационный (Sah-Noyce-Shockley) [2]. Вследствие этого, состояние боковых поверхностей р-nпереходов и соединительных слоев фотоактивной части структуры оказывают все более заметное влияние на фотоэлектрические характеристики СЭ. Поэтому ключевым моментом при разделении многослойных фоточувствительных структур на отдельные чипы является получение ровных гладких боковых поверхностей меза-структур в области фотоактивной части структуры. Определенный наклон боковых поверхностей мезы в области подложки обеспечит не только высокое качество нанесения диэлектрического покрытия, но и позволит механические напряжения, которые возникают при последующем механическом разделении эпитаксиальной пластины на чипы СЭ.

Разделение структур на отдельные элементы методом травления является критической стадией постростовой технологии, поскольку полупроводникового материала – это необратимый процесс. Для экспериментов по разделительному травлению использовались монолитные наногетероструктуры InGaP/Ga(In)As/Ge, выращенные методом газофазной эпитаксии металлоорганических соединений (ΘTOM) на p-Ge (100)-подложке $N_A \approx 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, акцепторов толщиной концентрацией 150 um. исследованных структур, полученные с использованием электронно-лучевого микроскопа (СЭМ) представлены на рисунке 1. Часть исследованных структур содержала отражатель Брегга (ОБ) на основе AlAs-GaAs-сверхрешетки. Суммарная толщина фотоактивной части структуры составляла около 6 µm.

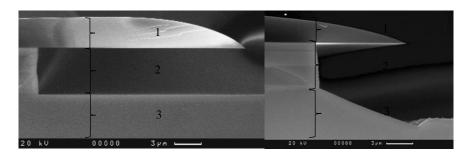
В настоящее время применяются различные методы разделения многослойных структур на чипы, среди которых наибольшее распространение получили реактивное ионное травление в плазме (сухое травление), а также жидкостное химическое травление (ЖХТ). Учитывая дефектообразование и возможное изменение типа проводимости обрабатываемой ионном травлением поверхности

соединений A3B5 [3], для разделения монолитной InGaP/Ga(In)As/Ge-структуры на германиевой подложке мы выбрали метод ЖХТ.

Экспериментально было обнаружено, что травитель состава $HBr: H_2O_2$ (8:1) [5] взаимодействует только со слоями наногетероструктуры, состоящими из соединений $A^{III}B^V$, а германиевая подложка является стоп слоем (Рис. 1а). Исследования свойств травителя состава $HBr: H_2O_2$ показали, что характер его взаимодействия с наногетероструктурой на основе соединений $A^{III}B^V$ и с германиевой подложкой существенно меняется при изменении концентрации реагентов. После разбавления водой до концентрации реагентов 1.36M HBr и 0.3M H_2O_2 , в травителе состава $HBr: H_2O_2: H_2O$ (8:1:100), нам удалось протравить монолитную InGaP/Ga(In)As/Ge-структуру и германиевую подложку за один этап (Рис. 1b).

Создание архитектуры мезаструктур последующим эпитаксиальных пластин монолитных InGaP/Ga(In)As/Ge - наногетероструктур СЭ на чипы проводилось методом одноэтапного химического травления в растворе HBr:H2O2:H2O (8:1:100), через маску из фоторезиста на глубину 12-18 µm. Определены условия одноэтапного травления, обеспечивающие формирование гладкой ровной боковой поверхности мезы InGaP/Ga(In)As/Geнаногетероструктуры, содержащей различные по составу и толщинам слои. Определена энергия активации реагирующей системы, равная 20 kJ/mol. При повышении температуры травителя с 2 до 36°C наблюдается изменение угла наклона в области Ge- подложки с 4.5 до 25°, что позволяет оптимизировать количество концентраторных солнечных элементов и их качество при финальном механическом разделении эпитаксиальной пластины на чипы.

Для СЭ, полученных из InGaP/Ga(In)As/Ge-структур с использованием проведены измерения одноэтапного травления, были фотовольтаических характеристик на импульсном имитаторе солнечного излучения (СИ) при кратности концентрации в диапазоне до 250 × AM0. Измерения показали, что при однократном СИ (AM0; 1367W/m²) достигнута эффективность более 30%, при кратности 10× эффективность составила 35%, и при кратности 100× превысила 36% $(AM0; 1367W/m^2)$. Результаты иллюстрируются на рисунке 2 (кривые 1-3), где для приведена зависимость эффективности (КПД) сравнения кратности концентрации образцов МП СЭ, изготовленных СИ ДЛЯ ИЗ той InGaP/Ga(In)As/Ge эпитаксиальной пластины методом финального разделительного травления за два этапа, (кривая 4).



,

Рис. 1 - СЭМ изображение боковой поверхности мезы InGaP/Ga(In)As/Ge-структур с ОБ после травления: a – в травителе состава HBr:H₂O₂ (8:1), t =5 min; b – за один этап в травителе состава HBr:H₂O₂:H₂O (8:1:100), t = 90 min. 1 – фоторезист, 2 – GaInP/Ga(In)As гетероструктура, 3- Ge p-n переход с Ge подложкой.

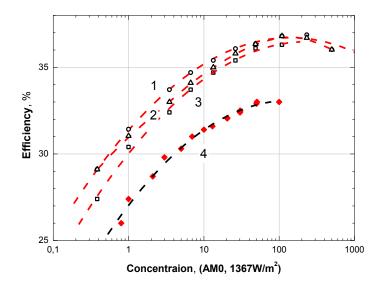


Рис. 2 - Зависимости эффективности (КПД) от кратности концентрации солнечного излучения (AM0; 1367 W/m²) для образцов InGaP/Ga(In)As/Ge СЭ с ОБ, полученных двумя методами разделительного химического травления: кривые 1-3- применен одноэтапный метод травления; кривая 4-двухэтапный метод травления.

- [1] Alferov Zh.I., Andreev V.M., Rumyantsev V.D. III-V solar cells and concentrator arrays, *Springer Series in Optical Sciences*, 2008. 140. pp.101-141.
- [2] Andreev V. M., Grebenshchikova E. A., Dmitriev P. A., Ilinskaya N. D., Kalinovsky V. S., Kontrosh E. V., Malevskaya A. V., Usikova A. A., Effect of postgrowth techniques on the characteristics of triple-junction InGaP/Ga(In)As/Ge solar cells. *Semiconductors*, 2014. 48 c. 1217–1221.
- [3] Mikoushkin V. M., Kalinovskii V. S., Kontrosh E. V., and Makarevskaya E. A., J–V Characteristic of p–n Structure Formed on n-GaAs Surface by Ar⁺ Ion Beam, *Semiconductors*, 2019. Vol. 53, No. 14, pp. 56–59.
- [4] Fafard S., York M. C. A., Proulx F., Valdivia C. E., Wilkins M. M., Arès R., Aimez V., Hinzer K. and Masson D. P. Ultrahigh efficiencies in vertical epitaxial heterostructure architectures. *Applied Physics Letters* 108 071101.
- [5] Мамутин В.В., Ильинская Н.Д., Бедарев Д.А., Левин Р.В., Пушный Б.В. Исследование постростового процесса изготовления квантовых каскадных лазеров. ФТП, 2014. 48 (8) с.1132-1137.

Безуглеродный путь получения кремния

Т.Ф. Григорьева 1 , Т.Л. Талако 2 , Т.А. Удалова 1 , С.В. Восмериков 1 , Е.Т. Девяткина 1 , Н З. Ляхов 1

¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, Кутателадзе, 18

²НАН Беларуси, Отделение физико-технических наук, 220072 Минск, пр. Независимости, 66

эл. noчma: grig@solid.nsc.ru

Наиболее перспективными преобразователями солнечной электрическую являются фотоэлектрические станции с элементами на основе кремния. В ближайшие годы наблюдается стремительный рост мирового производства таких станций и, соответственно, кремния. В мире технический кремний получают большей частью карботермическим методом [1]. Очистку технического кремния осуществляют переводом его в трихлорсилан и моносилан с последующим разложением, а также кислотным методом [2]. Ранее нами было показано, что для высокоэкзотермических систем «оксид - металл» возможно механохимическое восстановление оксидов активными металлами Исключение составляет система SiO₂+Al, в которой, несмотря на высокую энтальпию реакции, механохимическое восстановление диоксида кремния алюминием оказалось невозможным. Для этой системы при получении кремния более эффективен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) из механохимически полученного композита SiO₂/Al [7].

Целью настоящей работы было изучение возможности получения кремния восстановлением диоксида кремния магнием путем комбинирования методов механической активации (MA) и CBC, и чисто механохимическим восстановлением диоксида кремния магнием.

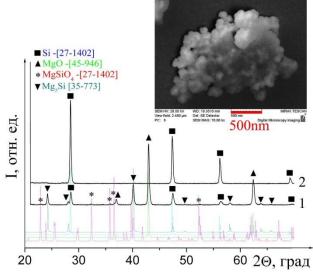


Рис. 1 — Дифрактограммы механокомпозита SiO_2/Mg после CBC (a) и последующей кислотной обработки (б). Мол. отн. $SiO_2:Mg = 1:3$.

Методами рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии было проведено изучение продуктов механохимического восстановления SiO_2 магнием в среде аргона. Согласно данным ИК-спектроскопии, при обработке в высокоэнергетической шаровой мельнице со скоростью вращения 1000 об/мин уже

через 40 с продукт представляет собой, в основном, силикат магния, Mg_2SiO_4 . Вместо полос поглощения SiO_2 с максимумами 1095, 805 и 480 см⁻¹, относящихся к характеристическим колебаниям v_3 , v_1 и v_4 , соответственно, появляются полосы в областях 1200-800 см⁻¹, 600 см⁻¹ и 550-400 см⁻¹, которые следует отнести к колебаниям соответственно v_3 , v_1 и (v_4+v_2) тетраэдра SiO_4 силиката магния. Увеличение числа максимумов у полос v_3 , v_4 и появление полосы v_2 связано с низкой симметрией тетраэдра SiO_4 в структуре силиката магния. При уменьшении скорости вращения барабанов до 600 об/мин и при временах активации до 2 мин Mg_2SiO_4 не образуется, в спектре сохраняются полосы SiO_2 . В таких условиях химическое взаимодействие с образованием силикатов начинается после 4 мин активации. Данные $P\Phi A$ согласуются с данными UK-спектроскопии.

Изучение процесса СВС, где в качестве прекурсоров использовались механохимически полученные композиты SiO_2/Mg (время активации 40 с, 600 об/мин, мол.отн. $SiO_2:Mg = 1:2.5$), согласно данным РФА, показало, что продуктами СВС являются кремний, оксид магния и силицид магния, а также незначительные количества силиката магния (рис. 1, кривая 1).

Кроме того, интерес представляло дальнейшее изучение возможности механохимического восстановления оксида кремния (IV) магнием. Методом РФА были проведены исследования влияния времени механической активации и соотношений компонентов в системах SiO_2 —Mg на степень восстановления оксида кремния (IV) магнием при скорости вращения барабанов 1000 об/мин.

Показано, что при механической активации в течение 1 минуты при стехиометрии $SiO_2:Mg=1:2.1$ на дифрактограммах регистрируются слабые рефлексы фаз исходного магния, а также оксида магния, кремния и ортосиликата магния. При увеличении времени активации до 2 мин (рисунок 2, кривая 1) на дифрактограммах регистрируются рефлексы фаз оксида магния, кремния и слабые рефлексы ортосиликата магния. Дальнейшее увеличение времени активации до 4-8 минут приводит к снижению интенсивности и уширению рефлексов всех указанных фаз.

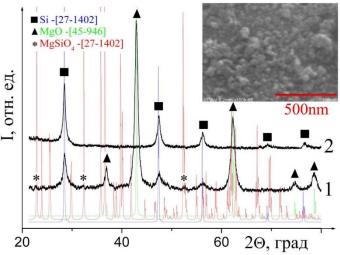


Рис. 2 — Дифрактограммы механокомпозита SiO_2/Mg (MB) — (1), и продукта его кислотной обработки (2). Мол. отн. $SiO_2:Mg=1:2.1$.

При исследовании возможности отделения кремния от примесей как из продуктов комбинированного метода механохимической активации СВС, так и из продуктов механохимического восстановления, было показано, что для этого

достаточно кислотной обработки в три стадии [8]. Навеска образца последовательно обрабатывалась раствором 2M HCl; смесью 2M HCl и 20-25% CH₃COOH; смесью 5% HF и 20-25% CH₃COOH. Условия обработки кислотами: $\tau = 1$ час, T = 343-353К. После каждой кислотной обработки взвесь центрифугировали, осадок промывали дистиллированной водой и отделяли от водной фазы декантацией.

Такая кислотная обработка продуктов МА СВС, так же как и продуктов механохимического восстановления оксида кремния магнием (кривые 2 на рис. 1 и 2 соответственно), приводит к отделению побочных продуктов и получению наноразмерного кремния. Средний размер частиц кремния после кислотной обработки продуктов МА СВС составил \sim 50-80 нм, продуктов механохимического восстановления \sim 30-50 нм.

Микрофотографии частиц кремния после кислотной обработки порошков MA CBC и механохимического восстановления представлены на врезках рисунков 1 и 2 соответственно.

Содержание примесей в образцах порошка кремния определяли на аттестованном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «ACTIVA М» (Франция). Предел обнаружения элементов с F по U от 0.1 ppb. Содержание примесных элементов в порошках кремния, ppb: Al - 0.02; Ca - 0.07; Cd - 0.01; Cr - 0.02; Fe - 0.03; K - 0.14; Mg - 0.08; Mn - 0.04; Ni - 0.04; Ni

Проведенные исследования показали, что получить наноразмерный кремний из диоксида кремния, используя магний в качестве восстановителя, можно как методом MA CBC, так и механохимическим методом.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № AAAA-A17-117030310277-6).

- [1] Нехимин С.Н. Металлургические методы и оборудование для получения и очистки кремния. Тезисы докладов X Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе (Иркутск 7-12 июля 2014 г.). Стр.14
- [2] Елкин К.С., Яковлев С.П., Елкин Д.К., Малявка А.А. Об эффективных технологиях передела технического кремния. *Там же*, Стр. 24.
- [3] Григорьева Т.Ф., Лецко А.И., Талако Т.Л., Цыбуля С.В., Ворсина И.А., Баринова А.П., Ильющенко А.Ф., Ляхов Н.З. Получение композитов Cu/ZrO₂ комбинированием методов механической активации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Физика горения и взрыва*. 2011. 47 (2). 54-58.
- [4] Kiseleva Tatiana, Letsko Alexey, Talako Tatiana, Kovaleva Svetlana, Grigoreva Tatiana, Novakova Alla, Lyakhov Nikolay. Mössbauer spectroscopy study of Fe/ZrO₂ nanocomposites formation by MA SHS technology. *Hyperfine Interactions*. 2018. 239 (14=paper number). 11 p.
- [5] Павлов Е.А., Удалова Т.А., Григорьева Т.Ф., Восмериков С.В., Ворсина И.А., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З. Получение ультрадисперсного порошка меди механохимическим восстановлением оксидов меди магнием. *Известия РАН. Сер. физическая*. 2018. 82 (5). 646-649.
- [6] Удалова Т.А., Восмериков С.В., Григорьева Т.Ф., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З. Высокодисперсный вольфрам из механокомпозита W/MgO, полученного

восстановлением оксида вольфрама (VI) магнием. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. 27 (3). 339–344.

[7] Григорьева Т.Ф., Талако Т.Л., Шарафутдинов М.Р., Каминский Ю.Д., Ворсина И.А., Цыбуля С.В., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Ультрадисперсные композиты Si/Al_2O_3 , полученные комбинированием методов механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Физика горения и взрыва*. 2010. 46 (1). 43-47.

[8] Raschman P., Fedoro¢ková A. Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite. Hydrometallurgy, (2004). V. 71, P. 403-412.

Перспективы получения солнечных элементов на основе многокомпонентных соединений ${\bf A}^3{\bf B}^5/{\bf S}$ і методом импульсного лазерного напыления

О.В. Девицкий ^{1,2}, Д.А. Никулин², И.А. Сысоев²

эл. noчma: v2517@rambler.ru

Для современной фотовольтаики и оптоэлектроники одними из наиболее интересных для приборного применения полупроводниковых материалов являются соединения A^3B^5 . Особенно интересными с точки зрения снижения себестоимости и увеличения эффективности одно- и многопереходных солнечных элементов (СЭ) является интеграция тонких пленок и гетероструктур A^3B^5 с кремнием. Из всех бинарные соединений A^3B^5 наиболее близко согласуется по параметры кристаллической решетки к кремнию GaP, для которого рассогласование параметров кристаллической решетки Δa составляет 0,37 % [1]. Почти полного отсутствия Δa удается достичь для так называемого разбавленного нитрида $GaP_{1-y}N_y$ (при у равном 2,2%). Получение тонких пленок $GaP_{1-y}N_y$, а также многокомпонентных других разбавленных нитридов A^3B^5N с малой мольной долей азота (до 5%) является актуальной задачей современной оптоэлектроники. Полноценное решение этой задачи позволит реализовать производство приборов для оптоэлектроники с улучшенными характеристиками, например, изготовление высокоэффективных СЭ на основе $GaP_{1-x-v}As_xN_v/Si$.

В начале нынешнего века произошло стремительное развитие методов получения тонких пленок и гетероструктур соединений A^3B^5N с содержанием азота на уровне нескольких процентов. Основными методами получения тонких пленок разбавленных нитридов на сегодняшний день являются молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) и осаждение металлорганических соединений из газовой фазы. С помощью этих методов пока удалось получить эпитаксиальные тонкие пленки $In_xGa_{1-x}P_{1-y}N_y/GaAs$ с долей азота лишь около 2%, при увеличении доли азота структурные свойства тонких пленок ухудшались на столько, что лишало их приборного применения. Было установлено, что основной причиной этого

¹ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, 344006, пр. Чехова, 41

² Северо-кавказский федеральный университет, Ставрополь, 355017, ул. Пушкина,

являются неравновесные условия получения разбавленных нитридов при относительно низких температурах, которые являются необходимыми для встраивания атомов азота в кристаллическую решетку соединения A^3B^5 . Из-за этого в тонких пленках с повышенным содержанием азота (от 2 до 4 %) происходит достаточно сильное дефектообразование. Проблема дефектообразование в тонких пленках разбавленных нитридов является критическим фактором их приборного применения и требует простых и эффективных методов решения.

Одним из таких способов может стать применение метода импульсного лазерного напыления (ИЛН) для получения тонких пленок A^3B^5 и их разбавленных нитридов на различных типах подложек. ИЛН в отличие о МЛЭ, является дискретным методом. Другими словами, при ИЛН поток вещества от мишени к подложке поступает прерывисто, в промежутках времени между лазерными импульсами.

В данной работе из мишеней GaP и GaP $_{1-y}$ As $_y$ методом ИЛН были получены тонкие пленки GaP $_{1-y}$ N $_y$. и GaP $_{1-x-y}$ As $_x$ N $_y$ и проанализированы перспективы изготовления СЭ на основе.

Для получения шихты мишени $GaP_{1-y}As_y$ рассчитывалась масса кристаллических порошков GaP и GaAs. Сформированная шихта перетиралась в течении 2 часов, а потом просеивалась на ситах размером ячейки 20 мкм. Затем при помощи изостатического пресса под давлением 207 МПа формировалась монолитная мишень $GaP_{0.93}As_{0.07}$. Лазерное излучение второй гармоники $AYG:Nd^{3+}$ -лазера (длина волны 532 нм) фокусировалось на поверхности мишени под углом 45°. Частота повторения импульсов составляла 15 Γ ц, длительность лазерного импульса 10 нс, плотность энергии импульса изменялась 2 Дж/см². Расстояние от мишени до подложки составляло 50 мм. Процесс осуществляли при температуре подложки 450 °C. На начальном этапе объем вакуумной камеры откачивался до 10^{-4} Па, после объём камеры изолировался и напускалась смесь особо чистого азота и аргона (соотношение 4:1) до давления 2 Па. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния размером 15×15 мм с кристаллической ориентацией (100).

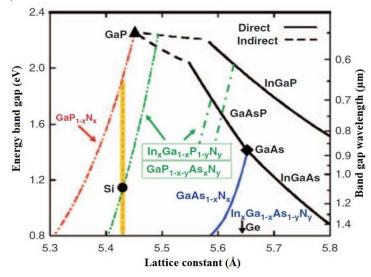


Рис. 1-3ависимость ширины запрещенной зоны и постоянной кристаллической решетки для кремния, некоторых многокомпонентных соединений A^3B^5 и A^3B^5N [2].

Методом энергодисперсионного анализа было установлено, что полученные тонкие пленки имели состав $GaP_{0.986}N_{0.014}$ и $GaP_{0.92}As_{0.068}N_{0.012}$. Для того, чтобы оценить перспективы получения СЭ элементов на основе многокомпонентных соединений А³В⁵/Si методом ИЛН было выполнено численное моделирование однопереходного СЭ на основе гетероструктур $GaP_{0.986}N_{0.014}/Si$ $GaP_{0.92}As_{0.068}N_{0.012}/Si$. Моделирование было проведено при помощи программы AFORS HET. Моделируемый СЭ состоит из базы в виде кремниевой подложки ртипа толщиной 380 мкм и 300 нм слоя разбавленного нитрида – эмиттера. В модели верхний (Ag) и нижний (Ni) контакты рассматривались как омические. Скорость поверхностной рекомбинации электронов и дырок на границе контактов принималась равной 10^7 см/с. Численный расчет параметров СЭ проводился при спектре солнечного излучения АМ1.5 в спектральном диапазоне от 300 до 1200 нм, освещение осуществлялось с фронтальной части. При расчете параметров СЭ степень легирования базы и эмиттера СЭ составляли 5.10^{17} и 8.10^{19} см⁻³ соответственно.

Численное моделирование показало, что напряжение холостого хода СЭ $GaP_{0.986}N_{0.014}/Si$ и $GaP_{0.92}As_{0.092}N_{0.012}$ составляет 633,9 мВ и 721,4 мВ, при плотности тока короткого замыкания 34,92 мА/см² и 36,76 мА/см², фактор заполнения — 84,81 % и 83,13 %, эффективность 18,4 % и 22,47 % соответственно. Максимальная квантовая эффективность достигала 91,1 % для $GaP_{0.986}N_{0.014}/Si$ и 94,9 % для $GaP_{0.92}As_{0.068}N_{0.012}$.

- [1] Lunin L.S., Lunina M.L., Devitsky O.V., Sysoev I.A. Pulsed laser deposition of $Al_xGa_{1-x}As$ and GaP thin films onto Si substrates for photoelectric converters. *Semiconductors*. 2017. 51(3). 387–391.
- [2] H. Yonezu, in Dilute Nitride Semiconductors, ed. by M. Henini. (Elsevier, Oxford, 2005) p. 451

Композитные пленки на основе металлорганических перовскитов и эфиров целлюлозы с повышенной стабильностью для солнечных элементов

Н.К. Исаев, А.Н. Алешин

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26 эл. noчma: nabi-isaev@yandex.ru

Использование металлоорганических перовскитов вида MAPbBr₃ (где MA - CH₃NH₃) в качестве активного слоя солнечных элементов (СЭ) позволяет достигать высоких значений коэффициента эффективности преобразование энергии, вплоть до 25,5% [1]. Такие СЭ сочетают в себе механическую стабильность, хорошие оптические и электронные свойства, а также высокую технологичность изготовления. Одной из важнейших проблем таких СЭ остается деградация под воздействием внешних условий, в частности, влажности и кислорода [2,3]. Для повышения стабильности в металлоорганические перовскиты может быть добавлена этилцеллюлоза, при этом электрические свойства таких композитов остаются малоизученными.

Основные результаты

- 1. Установлено, что введение 10-30 вес.% смешанного эфира целлюлозы (СЕ) с ацетотриметилацетатом в пленки металлоорганического перовскита $CH_3NH_3PbBr_3$ повышает их стабильность при сохранении оптических и фотоэлектрических свойств перовскита, при этом удельное сопротивление композита возрастает только на порядок в течение 70 дней [4].
- 2. При облучении пленок имитатором солнечного света сопротивление образцов падает на 2-3 порядка, и этот эффект сохраняется на протяжении 2 месяцев.
- 3. Контрольные образцы, не содержащие смешанного эфира целлюлозы, демонстрируют более быструю деградацию и ухудшение фотоэлектрических свойств в течение первых 2-3 недель.
- 4. Формирование водородных связей между смешанным эфиром целлюлозы и металлорганическим перовскитом, является основным фактором, повышающим стабильность композитной пленки по сравнению с чистым перовскитом [5].
- 5. В изготовленной сэндвич-структуре, состоящей из композитной пленки $CH_3NH_3PbBr_3$:CE заключенной между транспортными слоями для электронов и дырок наблюдается несимметричная вольт-амперная характеристика, свидетельствующая об образовании p-n перехода, необходимого для реализации солнечного элемента.

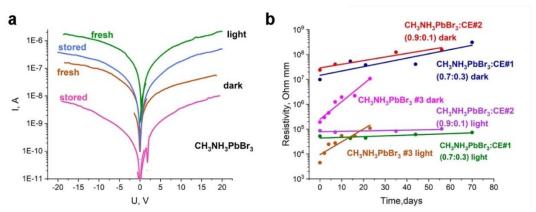


Рис. 1- а) Вольт-амперная характеристика контрольного образца на основе пленки CH₃NH₃PbBr₃, в темноте (dark) и при освещении имитатором солнечного света (light), сразу после изготовления (fresh) и спустя 2 недели хранения (stored); b) зависимость удельного сопротивления от времени хранения образцов на основе композитных пленок CH₃NH₃PbBr₃:CE в соотношении 0,9:0,1 (#1) и 0,7:0,3 (#2) и контрольного образца на основе пленки CH₃NH₃PbBr₃ (#3), в темноте (dark) и при освещении (light)

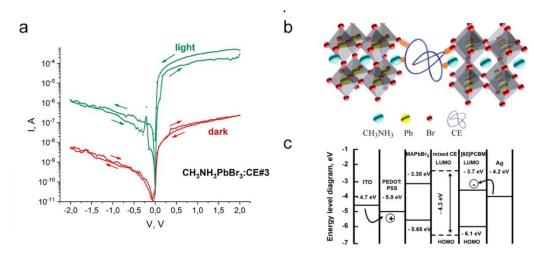


Рис. 2 - а) Вольт-амперная характеристика образца на основе p-n перехода с композитной пленкой в полулогарифмическом масштабе в темноте (dark) и при освещении имитатором солнечного света (light); b) структура композита CH₃NH₃PbBr₃:CE; c) энергетическая диаграмма структуры образца.

Таким образом, введение смешанного эфира целлюлозы с ацетотриметилацетатом в пленки металлоорганического перовскита $CH_3NH_3PbBr_3$ повышают их стабильность при сохранении фотоэлектрических свойств перовскита. Исследованные композитные пленки перспективны для создания устойчивых к деградации перовскитных $C\mathfrak{I}$ и светоизлучающих диодов.

Литература

[1] Best Research-Cell Efficiency Chart, 2021. https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html

- [2] Mateker W.R., McGehee M.D. Progress in Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability in Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* 2017. 29 (10).
- [3] Aristidou N., Eames C., Sanchez-Molina I., Bu X., Kosco J., Islam M.S., Haque S.A. Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells. *Nat Commun.* 2017. 8.
- [4] Исаев Н.К., Алешин А.Н. Фотоэлектрические свойства композитных пленок на основе металлоорганического перовскита CH₃NH₃PbBr₃ модифицированного смешанным эфиром целлюлозы. *Физика твердого тела*. 2021. 63 (1). 152-156.
- [5] Aleshin A.N., Shirinkin P.P., Khripunov A.K., Saprykina N.N., Shcherbakov I.P., Trapeznikova I.N., Aleshin P.A., Petrov V.N.. Photoluminescence and photoconductivity of lead halide perovskite films modified with mixed cellulose esters. *Technical Physics*. 2021. 91 (6). 985

Разработка контактной сетки гетероструктурных кремниевых ФЭП методом электрохимического осаждения

меди

А.В. Кочергин¹, С.Н. Аболмасов², Е.И. Теруков^{1,2,3}, Г.Г. Шелопин²
¹ Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет
"ЛЭТИ" имени В.И. Ульянова (Ленина), факультет электроники, Санкт-Петербург, Россия

Солнечные элементы на основе кристаллического кремния доминируют на рынке фотоэлектрических систем, около 90% солнечных модулей [1]. Процесс изготовления кремниевых ФЭП состоит из нескольких основных технологических операций [2], текстурирование, создание легированных слоев, покрытие антиотражающим слоем и контактную металлизацию. В свою очередь этап контактной металлизации выполняет важнейшую роль, а именно сбор электрических носителей заряда.

На сегодняшний день основным методом создания контактной сетки является трафаретная печать с использованием серебросодержащих паст. Хотя эта технология хорошо зарекомендовала себя высокой производительности и простотой процесса, она имеет существенные недостатки, а именно: ограничения по размеру токопроводящих гребенок и высокую стоимость серебряной пасты. Сегодня потребление серебра фотоэлектрическими системами составляет более 6% мирового предложения серебра [3]. Предполагается, что производственная мощность фотоэлектрических систем должна увеличиться до уровня тераватт в следующие десятилетия. Этот обстоятельство приведет к повышенному спросу на серебро и увеличению цены на этот материал.

В связи с этим фактом, существует актуальная задача, поиска альтернативного материала для контактной сетки, одним из которых может стать медь [4]. Главный

² Общество с ограниченной ответственностью «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике», Санкт-Петербург, Россия

³ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26 *E-mail: tem47@mail.ru*

недостаток меди является ее диффузия в кремний, что ведет к образованию в нем рекомбинационных центров. Поэтому процесс непосредственного осаждения меди на поверхность гетероструктурного ФЭП невозможен и должен включать разработку диффузионного барьера, исключающего этот момент.

В данной работе для формирования медной контактной сетки используется метод электрохимического осаждения. Последовательность технологического процесса, схематично представлена на рисунке 1. Вначале на поверхности кристаллического кремния, покрытые слоем ІТО диффузионный слои методом магнетронного напыления наносятся барьерный слой и затравочный медный слой. Затем методом струйной печати на поверхности формируется рисунок контактной сетки и проводится электрохимическое осаждение меди. На последнем этапе удаляется защитная маска с удалением барьерного и затравочного медного слоя под маской.



Рис. 1 - Схема технологического процесса формирования контактной сетки.

В ходе исследований проведены эксперименты, по созданию медной контактной сетки, на полноразмерных образцах гетеросруктурных ФЭП размером 156.75 × 156.75 мм. Снимки одного из полученных образцов и снимки его фото- и электролюминесценции представлены на рисунке 2.

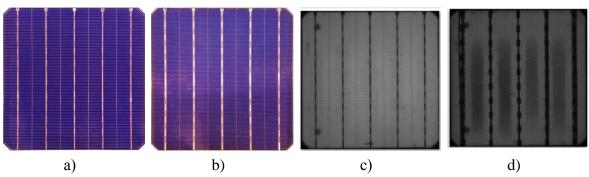


Рис. 2 - Снимки изготовленных образцов: а) фронтальная поверхность образца; b) тыльная поверхность образца; c) снимок фотолюминесценции; d) снимок электролюминесценции.

По снимкам фото- и электролюминесценции видно, что медные контакты обладают хорошей адгезией к поверхности ФЭП. Следующий этапом было исследование основных электрических параметов ФЭП с медной контактной

сеткой. Для данного эксперимента было изготовлено 5 образцов. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Основные параметры ФЭП с медной контактной сеткой

ID sample	Isc, A	Voc, V	Pmax, W	FF, %	Eff, %
fs01	8,912	0,732	5,267	80,79	21,57
fs02	9,117	0,733	5,418	81,10	22,18
fs03	9,082	0,731	5,404	81,38	22,13
fs04	9,046	0,730	5,25	79,49	21,49
fs05	9,088	0,732	5,428	81,62	22,22

Из таблицы 1 видно, что изготовленные образцы имеют хорошие значения эффективности 22% и фактора заполнения около 81%. Полученные результаты стимулируют продолжение работ в направлении создания медной контактной сетки гетероструктурных Φ ЭП.

- [1] Koch W, Endros AL, Franke D, et al. Bulk crystal growth and wafering for PV // Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. pp. 205-254, 2003
- [2] Saravanan S, Suresh ChSR, Subraveti VV, Kumar KC, Jayaram UK. Effects of texture additive in large-area diamond wire cut multicrystalline silicon solar cells // Photovoltaics International. Vol. 42, pp. 46-49, 2019
- [3] International Technology Roadmap for Photovoltaic, ITRPV, 10th Edition, 2019, itrpv.net
- [4] Mehul CR, Chetan SS. Review of Ni-Cu based front side metallization for c-Si solar cells // Journal of Solar Energy. Vol. 2013. pp. 1-20, 2013

Высокоэффективные фотоэлектрические модули с концентраторами солнечного излучения или Концентраторные солнечные элементы

Н.А. Садчиков

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26 эл. noчma: N.A.Sadchikov@mail.ioffe.ru

За последние годы ряду мировых компаний и разработчиков солнечных концентраторных фотоэлектрических модулей (КФЭМ) удалось значительных успехов в эффективности преобразования солнечного света. Были разработаны фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) на основе шести р-ппереходов с рекордной эффективностью 47.1% при концентрации солнечного излучения 140 крат, когда как полученная предельная эффективность ячейки кристаллического кремния составила 26.7% [1,2]. Однако в концентраторных модулях на фоточувствительную поверхность ФЭП всегда падает неравномерное по интенсивности и спектру солнечное излучение, что приводит к снижению КПД ФЭП внутри КФЭМ в натурных условиях в сравнении с рекордными значениями КПД ФЭП, полученными в идеальных лабораторных условиях. Рекорд эффективности лабораторного образца концентраторного минимодуля сегодняшний день принадлежит Фраунгоферскому институту — 36.7% [3].

Полноразмерные промышленные КФЭМ, произведенные в мире, обладают более скромными характеристиками. Это объясняется использованием стандартных ФЭП с тремя р-п-переходами, доступными в массовом производстве, и более высокой степенью концентрации солнечного излучения, превышающей 400 крат. Номинальная величина КПД таких ФЭП в лабораторных условиях составляет 42–43% при концентрации 400-600 крат [4]. Так, например, модули C3PV, компании Azur Space, имеют мощность 440 W и КПД равный около 32% [5] при концентрации около 700 крат, у канадской компании STACE при номинальной мощности модуля 2040 W, эффективность составляет 31.8% [6] при концентрации 400 крат.

Последние достижения в исследовании и разработке КФЭМ, достигнутые в лаборатории фотоэлектрических преобразователей:

Были разработаны и исследованы характеристики двух видов КФЭМ: с линзами Френеля размером 60х60 мм с фокусным расстоянием 105 мм (КФЭМ-60) и модули с линзами Френеля размером 120х120 мм с фокусным расстоянием 220 мм (КФЭМ-120). В обоих типах КФЭМ в качестве приемников излучения были использованы трехкаскадные солнечные элементы на основе гетероструктур GaInP/GaAs/Ge с КПД преобразования солнечного излучения более 42%.

1. Концентраторные фотоэлектрические модули КФЭМ-60

В конструкции КФЭМ-60 с линзами Френеля размерами 60х60 mm, линзовые панели содержат матрицу из 128 линз, сформированную на стекле размерами 480х960х4 mm. На электрогенерирующих панелях для приема излучения в фокусах линз были установлены трехкаскадные GaInP/GaAs/Ge-солнечные элементы с размерами 3х3 mm. В качестве основного конструкционного материала электрогенерирующих панелей было использовано листовое силикатное стекло, такое же, как и для фронтальной панели линз Френеля. Стекло является

одновременно и механической основой электрогенерирующей панели, и интегральным защитным окном для всех СЭ в ЭГП

2. Концентраторные фотоэлектрические модули КФЭМ-120

В модуле КФЭМ-120, линзовая панель содержит 32 линзы Френеля размерами 120х120 mm. Электрогенерирующая плата содержит 32 чипа трехкаскадных солнечных элементов размерами 5.5х6 mm, размещенных на внутренней стороне металлического основания. Каждая линза фокусирует солнечное излучение на поверхность расположенного под ней фотоприемника.

Для увеличения эффективности преобразования солнечного излучения и улучшения разориентационных характеристик концентраторных модулей над каждым солнечным элементом был установлен элемент вторичной концентрирующей оптики – фокон.

3. Световые вольтамперные характеристик солнечных концентраторных модулей.

Измерение КПД разработанных концентраторных модулей производилось с помощью импульсного имитатора солнечного излучения при температуре 25° C. За время светового импульса записывалась вольтамперная характеристика исследуемого модуля и производилось измерение энергетических параметров модулей. При облучении имитатором солнечного излучения (при энергетической освещенности $1000~{\rm W/m^2}$), максимальный КПД преобразования света в модуле КФЭМ-60 составил 32.9% и максимальная генерируемая электрическая мощность - $151.6~{\rm W}$. Максимальный КПД модуля КФЭМ-120 составил 32.3% и максимальная генерируемая электрическая мощность - $149~{\rm W}$.



Рис.1 - КФЭМ60 на установке слежения за Солнцем.

- [1] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, A. Ho-Baillie. Prog. Photovolt: Res. Appl. 28(1), 3 (2019).
- [2] NREL efficiency chart: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (дата обращения: март 2021).
- [3] M. Steiner, A. Bösch, A. Dilger, F. Dimroth, Tobias Dörsam, M. Muller, T. Hornung, G. Siefer, M. Wiesenfarth, A.W. Bett. Prog. Photovolt: Res. Appl. 23(10), 1323 (2014).
- [4] CPV Solar Cells. (дата обращения: март 2021). http://www.azurspace.com/index.php/en/products/products-cpv/cpv-solar-cells.

- [5] CPV Module in Modular Design. (дата обращения: март 2021). https://www.ise.fraunhofer.de/en/research-projects/cpvmod.
- [6] E. Gerster, T. Gerstmaier, A. Gombert, R. Krause, S. Riesena, S. Wanka, T. Zech. AIP Conf. proc. 1679, 040006 (2015).

Солнечная энергетика Н.Н. Семёнова и органическая фотовольтаика

О.И. Шевалеевский

Лаборатория солнечных фотопреобразователей, ИБФХ РАН, Москва

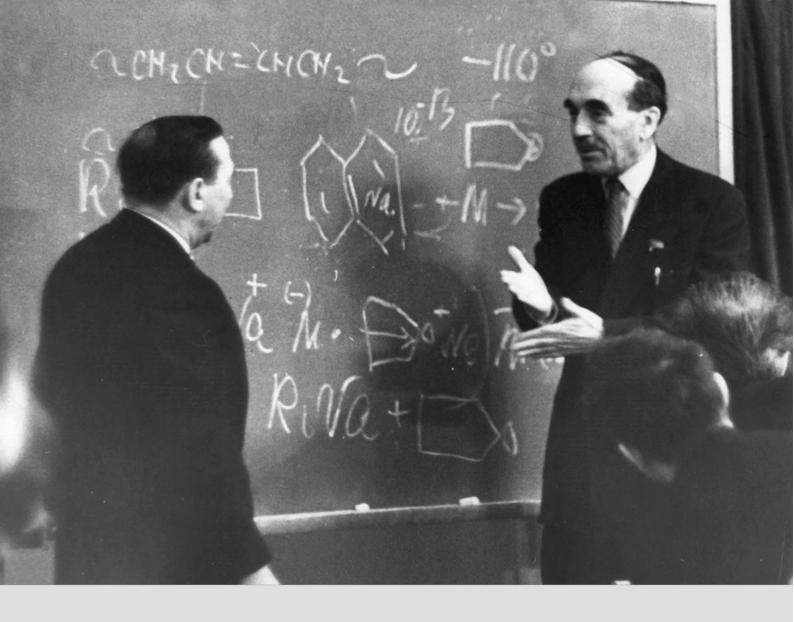
Ленинградский физико-технический институт стоит у истоков Советской — теперь Российской — солнечной энергетики. Именно здесь в 1938 году были созданы первые солнечные элементы (СЭ) с КПД = 1%. Поэтому не удивительно, что Николай Николаевич Семёнов, ближайший ученик А.Ф. Иоффе, уже в начале 30-х годов в своих выступлениях и лекциях стал пропагандировать солнечную энергетику, как одну из главных и единственных альтернатив для будущей мировой энергетики [1]. В 60-е годы солнечная фотоэнергетика уже сформировалось в мире, как научное направление, однако в Академии наук СССР этими вопросами занимались разрозненные группы энтузиастов. В начале 1970х Н.Н. Семёнову, несмотря на сильное противодействие со стороны тогдашнего Академического сообщества, благодаря своему научному авторитету, удается создать научный совет "Изыскание новых путей использования солнечной энергии" при Президиуме АН СССР. Это позволило Семёнову объединить усилия академический научных групп, и начать развивать новые перспективные направления солнечной энергетики.

В этой связи, представляет интерес мнение Семёнова того времени о необходимости поиска именно новых путей преобразования солнечной энергии, которые, по его мнению, должны основываться на новых научных открытиях, включая использование принципов естественного фотосинтеза, на альтернативных материалах, включая органические [2].

В своем небольшом сообщении я хочу обратить внимание на то, как научные приоритеты солнечной фотовольтаики, которые вели свое начало от СЭ на основе р-п переходов, постепенно перешли к органическим СЭ, потом к сенсибилизированным Гретцелевским системам, и сейчас снова возвращаются к традиционным схемам, но уже на основе органо-неорганических перовскитных материалов.

Я также представляю краткий экскурс в работы моей лаборатории "Солнечных фотопреобразователей", которая была создана в Институте химической физики АН СССР в середине 1980-х по распоряжению Н.Н. Семёнова. Дается описание наших последних достижений по разработке СЭ на основе перовскитов и их модификаций для высокоэффективной работы в условиях закрытых помещений при искусственном освещении.

- [1] Семёнов Н.Н. Проблемы энергетики. Научное слово 2-3 (1931) 3-12.
- [1] Семёнов Н.Н. Энергетика будущего. Наука и жизнь 10-11 (1972).



Секция 3

Физика и химия биологических процессов — основы наук о жизни

Физико-механические аспекты поведения дентина по данным микроструктурных исследований

Т.С. Аргунова¹, М.Ю. Гуткин²⁻⁴, Ж.В. Гудкина^{1,4}

эл. noчma: argunova2002@mail.ru

В течение десятилетий уникальные механические свойства дентина были в центре внимания исследователей с целью изготовления искусственных аналогов – реставрационных и конструкционных материалов, композитных и адгезивных веществ – для использования в медицине, строительстве и технике. В частности, прочность и вязкость разрушения являются важными свойствами, необходимыми для большинства конструкционных материалов. К сожалению, эти свойства обычно исключают друг друга. Прочность (или твердость) представляет собой напряжение, отражающее сопротивление материала необратимой деформации. Вязкость разрушения – это сопротивление материала разрушению, и она измеряется как энергия, необходимая, чтобы вызвать разрушение. Используя методы механики разрушения, можно оценить критическую величину силы, вызывающей движение трещины; например, оценить интенсивность напряжений в устье трещины.

Наиболее прочные и твердые материалы практически не используются для создания объемных конструкций, если они не обладают надлежащим сопротивлением разрушению. Твердые материалы – например, керамики, – часто бывают хрупкими. При этом материалы с более низкой прочностью и, следовательно, с более высокой вязкостью разрушения находят применение в приложениях, критически важной особенностью которых является безопасность; то есть там, где преждевременное или, что еще хуже, катастрофическое разрушение недопустимо. Разработка прочных, но устойчивых к повреждениям материалов всегда была попыткой найти компромисс между прочностью и пластичностью [1].

Обладая в одно и то же время и жесткостью, и упругостью, дентин демонстрирует уникальную трещиностойкость. Обращаясь к изучению природных композитов, мы сталкиваемся с проблемой объяснения взаимодействия между механизмами, каждый из которых вносит вклад в либо в прочность, либо в вязкость разрушения. Эти механизмы действуют на разных масштабах длины в сложной иерархической структуре биокомпозита. Ни один метод визуализации не может отображать по крайней мере несколько структурных уровней дентина одновременно.

В настоящей работе путем изучения распространения трещин в дентине показан конкретный пример преодоления конфликта между прочностью и пластичностью, в результате которого достигается беспрецедентный уровень устойчивости к повреждениям. Поскольку основной объем дентина занимает матрица, через которую проходят приблизительно цилиндрические дентинные каналы (ДК) микронного размера, нами использован метод визуализации, имеющий высокое разрешение на микроуровне. Методом рентгеновской компьютерной микро-

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

 $^{^2}$ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, 199178, Б. проспект В.О., 61

³ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Кронверкский проспект, 49

⁴ СПбГПУ, Санкт-Петербург, 195251, Политехническая, 29

томографии (микро-РКТ) в жестком излучении от современных источников синхротронного излучения (СИ) можно выявлять ДК без разрушения образца. Можно изучать формирование изображений от массивов ДК в образцах объемом в несколько кубических миллиметров [2, 3]. Метод микро-РКТ позволяет реконструировать трехмерные изображения, на которых видны и ДК, и микротрещины, проходящие по матрице дентина [4, 5].

Образцы для исследования были получены в соответствии с этическим протоколом из зубов, удаленных у пациентов по медицинским показаниям. Были выбраны моляры, не содержавшие видимых патологий. Образцы в форме пластин вырезали из корневых частей моляров. Пластины имели длину P, ширину W и толщину H, где P=4-5 мм, W=2-3 мм и H=0.3-0.5 мм. Нарушенный слой на поверхности пластин, возникший в результате воздействия на зуб алмазной пилы, был удален механической полировкой с использованием абразивной бумаги и пасты. Отмывка полированных образцов от абразива осуществлялась в чистой проточной воде без использования кислот. Испытания на одноосное сжатие выполнялись при комнатной температуре на разрывной машине Shimadzu AGX-50 kN с нагружением вдоль толщины пластины [6].

Ниже представлен краткий обзор полученных результатов.

Метод рентгеновской микротомографии с использованием СИ выявляет ориентацию ДК в объеме образца дентина. В условиях ближнего поля программы реконструкции томограмм, которые учитывают только поглощение частично-когерентного СИ в образце, достаточно корректно показывают взаимное расположение и направления ДК [5, 7].

Микротрещины в дентине могут отклоняться и расщепляться в результате взаимодействия с ДК. При этом происходит торможение и остановка трещин .

Проведенный теоретический анализ подтверждает сделанное на основе экспериментальных наблюдений заключение, что процесс раскрытия трещины в дентине состоит в последовательном продвижении ее вершины от одного ДК к другому. Предложена теоретическая модель, объясняющие наблюдаемое распространение магистральной трещины поперечного сдвига по дентинным каналам и образование сателлитных трещин.

На поверхности ДК, расположенных в окрестности вершины такой магистральной трещины, действуют растягивающие окружные напряжения, достаточные для образования сателлитных трещин.

Исследование не учитывало вклада других механизмов упрочнения. Тем не менее, оно дает наглядное количественное представление о процессах упрочнения, протекающих в действительности.

Т.С. Аргунова благодарит РФФИ (грант № 19-29-12041 мк) за поддержку экспериментов.

- [1] Ritchie R.O. The conflicts between strength and toughness. *Nature Mater.* 2011. 10. 817-822.
- [2] Zaslansky P., Zabler S., Fratzl P. 3D variations in human crown dentin tubule orientation: A phase-contrast microtomography study. *Dent. Mater.* 2010. 26 (1). e1-e10.
- [3] Kohn V.G., Argunova T.S., Je J.H. Microvoids in solids: SR phase contrast imaging and simulations. *Phys. Status Solidi A.* 2018. 255 (9). 1800209 (1-7).

- [4] Landrigan M.D., Flatley J.C., Turnbull T.L., Kruzic J.J., Ferracane J.L., Hilton T.J., Roeder R.K. Detection of dentinal cracks using contrast-enhanced micro-computed tomography. *J. Mech. Behav. Biomed.* 2010. 3 (2). 223-227.
- [5] Gudkina Z.V., Argunova T.S., Gutkin M.Yu. Nondestructive 3D-evaluation of human dentin by microtomography using synchrotron radiation. *J. Phys: Conf. Ser.* 2019. 1410. 012066 (1-6).
- [6] Зайцев Д.В., Григорьев С.С., Панфилов П.Е. Кн: Природа прочности дентина и эмали зубов человека. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2017. 173 с.
- [7] Argunova T.S., Kohn V.G., Lim J.-H., Gudkina Z.V., Nazarova E.D. Computer simulations of X-ray phase contrast images and microtomographic observation of tubules in dentin. *J. Synchrotron Rad.* 2020. 27 (3). 462-467.

Исследование процессов фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода и фотообесцвечивания Радахлорина на биологических поверхностях

А.В. Белашов 1 , А.А. Жихорева 1 , М.Л. Гельфонд 2 , И.В. Семенова 1 , О.С. Васютинский 1

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

На сегодняшний день фотодинамическая терапия активно применяется не только для лечения широкого класса онкологических заболеваний [1], но также и в качестве антибактериального [2] и антивирусного средств [3]. При этом одним из способов реализации этого воздействия является напыление фотосенсибилизатора в виде аэрозоля, создаваемого небулайзером, на поверхность слизистой оболочки ротовой полости и верхних дыхательных путей и последующее полосу ИХ освещение на длине волны входящей В поглощения фотосенсибилизатора. В рамках этой работы были исследованы процессы генерации синглетного кислорода, а также фотообесцвечивания молекул фотосенсибилизатора при указанном подходе фотодинамического воздействия. Для этого с помощью стандартного небулайзера происходила генерация аэрозоля водного раствора фотосенсибилизатора Радахлорин после чего струя аэрозоля направлялась различные типы поверхностей, где производилась фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода. В работе были исследованы кинетика фотообесцвечивания Радахлорина, нанесенного на разные типы поверхностей, а также характеристики время-разрешенного сигнала фосфоресценции синглетного кислорода на этих поверхностях.

В ходе работы было продемонстрировано наличие синглетного кислорода в струе аэрозоля фотосенсибилизатора при его освещении лазерным излучением на длине волны 405 нм. Для этого был использован фотоэлектронный умножитель Hamamatsu H10330B-45, работающий в инфракрасном диапазоне в режиме счета фотонов. Для регистрации нужного диапазона длин волн, выделялась область спектра шириной 10 нм с центральной длиной волны 1274 нм. Для подтверждения факта генерации синглетного кислорода в струе аэрозоля с использованием

² НИИ Онкологии им. Петрова, Санкт-Петербург, 197758, Ленинградская ул., 68 эл. noчma: belashov.andrey.93@gmail.com

монохроматора МДР-12 был снят спектр фосфоресценции регистрируемого сигнала, продемонстрировавший, что максимуму сигнала фосфоресценции соответствует длине волны 1274 нм, а полученный спектр аналогичен тому, что наблюдался ранее в работе [4].

При изучении процессов, происходящих на поверхностях биологических объектов и стекла было проведено исследование процессов фотообесцвечивания фотосенсибилизатора Радахлорин, а также определены времена генерации синглетного кислорода и время его жизни в возбужденном состоянии.

В ходе исследования процесса фотообесцвечивания производилось наблюдение зависимости интенсивности флуоресценции фотосенсибилизатора Радахлорин, нанесенного на различные типы поверхностей от времени, при непрерывном воздействии лазерного излучения на длине волны 405 нм при плотности мощности мВт/см². В ходе этих экспериментов кинетика фотообесцвечивания наблюдалась для пяти типов поверхности: стекла, фасциальной ткани рыбы и курицы, поверхности листа и внутренней поверхности кожицы гриба. Было установлено, что временные характеристики процесса фотобличинга могут значительно отличаться в зависимости от рода и структуры поверхности, на которую аэрозолем производится напыление фотосенсибилизатора. В этой серии экспериментов оптическая система предполагала сбор сигнала флуоресценции фотосенсибилизатора с небольшой области поверхности исследуемого образца, а также изучение динамики изменения этого сигнала 1) в процессе нанесения аэрозоля и 2) после прекращения напыления аэрозоля. При этом повышение сигнала в ходе первой стадии, очевидно представляет собой нелинейную функцию, которая выходит на плато по мере того как процессы уменьшения размера конденсированной капли на поверхности и фотовыцветание фотосенсибилизатора начинают уравновешивать процесс конденсации новых капель аэрозоля (см. рис. 1(а)). Более интересной представляется кинетика уменьшения сигнала флуоресценции, наблюдаемая после прекращения напыления аэрозоля. Данный процесс зависит от типа поверхности и связан в основном с процессом разрушения молекул фотосенсибилизатора и его фотовыцветанием. Анализ полученных данных демонстрирует существенное увеличение времени фотообесцвечивания при нанесении фотосенсибилизатора на пористые органические поверхности, в то время как время фотовыцветания на гладких поверхностях оказывается значительно ниже. Таким образом, одной из причин различной скорости фотообесцвечивания фотосенсибилизатора на образцах разного типа может быть частичная диффузия вглубь образца, куда проникает меньше лазерного излучения. возбуждающего молекулы фотосенсибилизатора. Другой причиной существенного различия в кинетиках фотообесцвечивания может быть взаимодействие активных форм кислорода и фотосенсибилизатора с органикой, что может приводит к снижению скорости разрушения молекул фотосенсибилизатора активными формами кислорода.

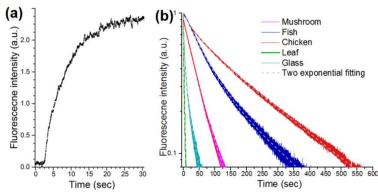


Рис. 1 — Динамика изменения интенсивности сигнала флуоресценции при (а) нанесении фотосенсибилизатора на различные поверхности при непрерывно работающем небулайзере, (б) фотообесцвечивании фотосенсибилизатора на поверхностях разных образцов после напяления. Серыми пунктирными линиями показан двухэкспоненциальный фитинг.

При регистрации время-разрешенных сигналов фосфоресценции в ходе процесса накопления сигнала производилось непрерывное напление аэрозоля фотосенсибилизатора в концентрации 0.7 мг/мл на поверхность образца. Для реализации время-разрешенного детектирования сигнала фосфоресценции нами использовался импульсный лазер с длительностью импульсов 100 нс и частотой 100 кГц, а также РісоНагр 300, позволяющий определять время детектирования фотона относительно лазерного импульса с точностью 512 пс. Для измерения времени жизни синглетного кислорода в возбужденном состоянии производилось накопление фотонов с временным разрешением в течение 600 секунд. Для получения наибольшего сигнала флуоресценции нанесение аэрозоля исследуемый объект проводилось непрерывно в течение всего времени накопления сигнала, а для генерации аэрозоля использовалась насадка небулайзера, создающая капли наибольшего размера (5-10 мкм в диаметре). Для уменьшения шумов, вызванных темновыми токами ФЭУ (1500 фотонов/сек) и посторонней засветкой (1000 фотонов/сек) при обработке полученных время-разрешенных сигналов проводилась их фильтрация с использованием движущегося усреднения по 200 точкам, соответствующее усреднению по временному интервалу в 0.1 мкс. Для времени жизни синглетного кислорода проводился определения полученных кривых двухэкспоненциальной функцией [4]:

$$I(t) = a \cdot \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right].$$

Результаты измерения величин τ_1 и τ_2 для различных типов органических образцов представлены на рисунке 2(а). Как видно из представленного рисунка в отличие от кинетики фотообесцвечивания не наблюдается сильной вариации обоих временных констант сигнала фосфоресценции для всех исследуемых образцов. Это свидетельствует об относительно неизменном времени жизни синглетного кислорода на различных поверхностях.

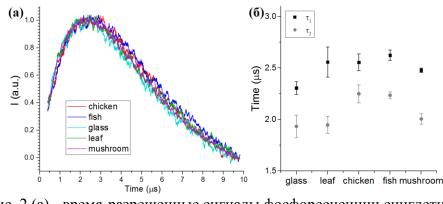


Рис. 2 (а) - время-разрешенные сигналы фосфоресценции синглетного кислорода, зарегистрированные при нанесении фотосенсибилизатора на различных поверхности. (б) — Результаты определения времен τ_1 и τ_2 из зарегистрированных сигналов. Данные демонстрируют усредненных значения для 3-5 образцов каждого типа

Таким образом, в ходе проведенной работы впервые было продемонстрировано детектирование синглетного кислорода в струе аэрозоля фотосенсибилизатора. Было показано, что при фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода на различных поверхностях кинетика процесса фотообесцвечивания может существенно различаться в зависимости от типа поверхности, однако времена генерации и жизни синглетного кислорода при этом остаются практически неизменными.

- [1] Triesscheijn, Martijn, et al. Photodynamic therapy in oncology. The oncologist. 2006. 11(9). 1034-1044.
- [2] Durantini, Edgardo N. Photodynamic inactivation of bacteria. Current Bioactive Compounds. 2006. 2(2). 127-142.
- [3] Kipshidze, Nicholas, Nicholas Yeo, and Nodar Kipshidze. "Photodynamic therapy for COVID-19." Nature Photonics. 2020. 14(11). 651-652.
- [4] Belik, V. P., et al. "Phosphorescence dynamics of singlet oxygen and Radachlorin photosensitizer in aqueous solution." European Conference on Biomedical Optics. Optical Society of America, 2017. 104170F.

Механизм проникновения наночастиц через стенки клеток

Е.Е. Бибик

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 198013, Московский пр., 26 эл. noчma: eefimovich@yandex.ru

Одним из необходимых этапов «освоения» вирусом ресурсов живого организма является его проникновение внутрь клеток. Не требует доказательства тот факт, что он успешно реализуется, не зависимо от типа вирусов и клеток. Это означает, что существует универсальный механизм, основанный на фундаментальных свойствах многофазных дисперсных систем. В данном случае их внутриклеточная жидкая фаза, заключенная в полупроницаемую оболочку, внешняя по отношению к ней среда (обычно жидкая) и наночастицы твердой фазы или вирусы, распределенные в этой среде. Внешняя среда может быть и газообразной. В первую очередь это относится к легким и другим органам, контакт которых с воздушной средой осуществляется через слой гидрогеля («слизистую» оболочку). Вода составляет около 99% этих гидрогелей, поэту их следует рассматривать как жидкий носитель вирусов. Трехфазным системам присущ эксклюзивный и универсальный тип сил, определяющий общие свойства и явления в подобных системах. Это поверхностное натяжение каждой из межфазных границ. Лалее рассматривается взаимодействие частиц вирусов и других частиц с клетками живого организма. Среда выступает, в основном как носитель клеток и вирусов, хотя играет и другую важную роль - определят величину межфазного натяжения двух других фаз со средой, являясь так же носителем растворенных в ней компонентов, входящих в состав и клеток, и поверхностного слоя других частиц. Вне зависимости от их функционального назначения в контексте рассматриваемой задачи важна способность растворенных в среде компонентов адсорбироваться на поверхности частиц, создавая оболочку, которая по структуре и свойствам подобна клеточной оболочке. Она состоит из двух мономолекулярных слоев дифильных молекул, соединенных зеркально (рис. 1). Дифильность означает сродство к полярным веществам (вода, оксиды металлов) и к неполярным веществам (керосин, наличию в их составе полярных групп гидроксильных, аммонийных) и длинного радикала, состоящего 10-20 метиленовых групп -СН2-. Двойное сродство проявляется в способности таких веществ растворяться в воде и в неполярных растворителях. Они известны, как поверхностно-активные (ПАВ). В полярной среде – воде дифильные молекулы слипаются неполярными концами (рис. 1), образуя упорядоченную свободных надмолекулярную структуру В виде пластин (мицелл) бимолекулярных перегородок между водными растворами разного состава, в том числе, между внутриклеточной жидкостью и средой. Аналогичная структура образуется на поверхности полярных частиц путем адсорбции ПАВ из водных растворов. На поверхности неполярных частиц в водной среде образуется мономолекулярный слой - половина бимолекулярного слоя, полярные группы которой обращена к водной среде. Существенно, что состояние адсорбционных слоев обратимо изменяется, соответственно составу раствора, механическим воздействиям, контактам с другими компонентами дисперсной системы.

Взаимодействие частицы с клеткой начинается с их контакта. Контакт двух фаз в среде третьей фазы может сопровождаться частичным прорывом разделяющих их оболочек с образование общей внешней стороны оболочки (рис.1 позиции 1-2).

Поскольку действие поверхностного натяжение направлено на сокращения площади поверхности, то оно вызовет сглаживание образовавшегося выступа границы со средой и вдавливание частицы вглубь клетки. Этому препятствует сила натяжения внутренней стороны клеточной оболочки, поэтому частица займет некоторое равновесное положение внутри оболочки. Если натяжение внутренней стороны оболочки заметно меньше, чем внешней, то положение частицы будет сильно смещено внутрь клетки (рис1. позиции 2-3). В таком случае тепловые флуктуации положения частицы могут обеспечить ей отрыв от оболочки и свободу перемещения во внутриклеточной среде. Количественное описание дано в пособии по коллоидной химии [1].

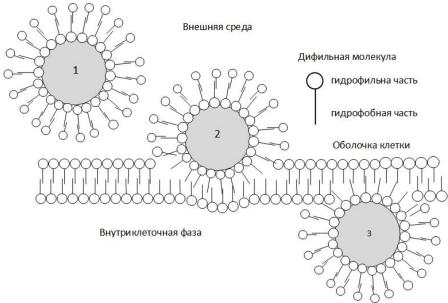


Рис. 1 - Этапы 1-2-3 прохождения частицы сквозь оболочку клетки из внешней среды внутрь клетки.

В нем, как и в данном случае, определяющим параметром трехфазной системы является натяжение границы между внутренней и внешней фазой, равное разнице поверхностных натяжений каждой из них на границе с некоторой условленной средой. В классическом варианте это правило (Антонова) относится к натяжению границы несмешивающихся жидкостей. В обсуждаемом здесь варианте внутренняя и внешняя среды - это водные растворы, разделенные полупроницаемой мембраной – бимолекулярным слоем дифильных молекул. Разные стороны этого слоя могут отличаться химическим строением дифильных молекул, что гарантирует разницу натяжений внутренней и внешней стороны мембраны. Определенный вклад в нее вносит и разница объемного составов внутренней и внешней фаз [1], обусловленная избирательной проницаемостью оболочки по отношению к некоторым общим компонентам растворов.

Приведенная на рисунке 1 схема строения поверхностного слоя в равной относится к коллоидным частицам и к вирусам. В том и другом случае прохождение ими оболочки сопровождается «переодеванием» - сбрасыванием наружной части своего адсорбционного слоя при входе в оболочку клетки и ее восстановление из молекул внутреннего слоя клеточной оболочки при выходе из оболочки внутрь клетки. Связанное с этим изменение состава оболочки вируса может быть причиной его мутации, что делает ее предсказуемой. Аналогично вирусу в клетки способны проникать и минеральные наночастицы. Они могут нести

на своей поверхности лекарственные препараты. В связи с этим ведутся целенаправленные исследование адсорбции двух разных веществ, одновременно присутствующих в растворе, особенно белков и полиэлектролитов [2], характерных для биологических жидкостей. В качестве потенциального носителя лекарственных препаратов предпочтение отдается частицам ферромагнитных неорганических веществ [3]. Безальтернативным претендентом на эту роль являются частицы коллоидного магнетита. Их размер (около 10 нм) и магнитный момент (порядка 10^{-19} A/м²) хорошо воспроизводятся при синтезе магнетита из солей железа, а форма, в которой он существует и предлагается потребителям — в виде устойчивого коллоидного раствора, является единственно приемлемой для введения в организм [3]. Наличие сильных магнитных свойств позволяет магнитным полем локализовать такой носитель лекарства в заданных частях тела живого организма. В технике эти растворы известны как магнитные жидкости (феррожидкости) [4].

- [1] Бибик Е.Е. Коллоидные растворы и суспензии. Руководство к действию. СПб : ЦОП «Профессия», 2017. 252 с.
- [2] Миляева О.Ю. Динамические поверхностные свойства растворов комплексов белков и полиэлектролитов. Дисс. ...канд. хим. наук / СПбГУ. СПб. 2015. 19 с.
- [3] Ахалая М.Г. и др. Исследование адсорбционных свойств магнитных жидкостей медицинского назначения. Тезисы доклада 12 Рижского совещания по магнитной гидродинамике. 7- 9 апреля 1987 г. Саласпилс.
- [4] Бибик Е.Е., Бузунов О.В. Достижения в области получения и применения ферромагнитных жидкостей. Обзоры по электронной технике. Серия «материалы», Москва, 1979, вып. 7. 60 с.

Исследование связывания биологического коэнзима NADH с алкогольдегидрогеназой ADH в растворах методом флуоресцентной двухфотонной лазерной спектроскопии.

И.А. Горбунова 1 , М.Э. Сасин 1 , Д.П. Гольшев 1 , J. Rubayo-Soneira 2 , О.С. Васютинский 1

эл. почта: i.gorbunova@mail.ioffe.ru

В настоящее время активно развиваются методы клеточной диагностики, основанные на мониторинге флуоресценции внутриклеточных флюорофоров с высоким временным разрешением [1]. Одним из таких внутриклеточных восстановленный флюорофоров является никотинамид-аденин-динуклеотид (NADH), который окислительноиграет важную роль В регуляции восстановительных реакций в живых клетках.

Как известно, в живых клетках NADH существует в своболной и связанной с белком формах, и как было показано в ранних работах [2,3], определение относительной концентрации этих форм можно использовать для мониторинга изменений клеточного метаболизма. Более поздние исследования были направлены на исследование время-разрешенной флуоресценции связанного с белком и свободного NADH в растворах и клетках [4-6]. Известно, что затухание флуоресценции свободного NADH в растворах характеризуется двумя временами затухания флуоресценции, лежащими в субнаносекундном временном диапазоне. [5] Согласно результатам недавних исследований, эти времена затухания связаны с цис- и транс- конфигурациями никотинамидного кольца. [7, 8] В свою очередь, затухание флуоресценции NADH связанного с дегидрогеназами в растворах может быть описано суммой нескольких экспонент с коротким временем затухания τ_1 = 120 пс [5, 9, 10] и двумя длинными временами затухания $\tau_2 = 1 - 3$ нс и $\tau_3 = 4 - 7$ нс. при этом было показано, что эти времена зависят от свойств микроокружения [4, 9]. Несмотря на многочисленные исследования [5, 9], вопрос о природе которого времени затухания до сих пор остается открытым. Также было высказано предположение [1, 10], что время вращательной диффузии тр связанного с белком NADH, должно быть в 10-15 раз больше, чем для свободного NADH в растворе. Однако это предположение было трудно доказать экспериментально, поскольку времена затухания флуоресценции NADH в несколько раз меньше, чем время вращательной диффузии связанного с белком NADH.

В настоящей работе представлены результаты исследований затухания поляризованной флуоресценции NADH связанного с алкогольдегидрогеназой (ADH) в растворе PBS при двухфотонном возбуждении на длине волны 720 нм. Сигналы затухания флуоресценции были проанализированы на основе модели, учитывающей вклад свободного и связанного с белком NADH. В результате анализа экспериментальных сигналов были определены параметры затухания флуоресценции, относящиеся к свободному и связанному с белком NADH. Впервые

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

² Universidad de La Habana, Instituto Superior de Tecnologias y Ciencias Aplicadas, La Habana, Cuba

было определено время вращательной диффузии связанного с белком NADH $\tau_r = 4.34$ нс.

Алкогольдегидрогеназа (Sigma-Aldrich) и β -HAДН (Sigma-Aldrich) использовались в экспериментах для приготовления растворов без предварительной очистки. В качестве буферного раствора использовался PBS (10 мМ PBS, pH = 7,2). NADH сначала растворяли в буфере PBS в концентрации 40 мкМ, а затем к заранее приготовленному раствору NADH добавляли алкогольдегидрогеназу (ADH), при этом расчетное стехиометрическое соотношение NADH: ADH составляло 2:1. Все растворы были приготовлены при комнатной температуре.

В экспериментах использовался стандартный метод измерения сигналов поляризованной флуоресценции при двухфотонном возбуждении, который подробно был описан в наших предыдущих публикациях [8,11]. Двухфотонное возбуждение образца осуществлялось фемтосекундными лазерными импульсами на длине волны 720 нм. В качестве источника возбуждения использовался фемтосекундный Ті: Sa лазер с длительностью импульса порядка 100 фс и частотой повторения 80.4 МГц. Линейно поляризованный лазерный луч был сфокусирован в центр кварцевой кюветы, содержащей исследуемый раствор. Поляризованная флуоресценция собиралась под прямым углом к распространению лазерного луча. Флуоресценция детектировалась в спектральном диапазоне 425-445 нм, который выделялся набором дихроичных фильтров. Две ортогонально поляризованные компоненты флуоресценции $I_1(t)$ и $I_{\perp}(t)$ были разделены с помощью призмы Глана и одновременно и независимо регистрировались двумя быстрыми фотодетекторами. Сигналы с детекторов анализировались с помощью системы счета фотонов с временной корреляцией (TCSPC).

Анализ экспериментальных сигналов для ортогональных компонент поляризованной флуоресценции был основан на следующих выражениях:

$$I_{\perp} = C_f I_{free}(t) \left[1 + 2r_{free}(t) \right] + C_b I_{bound}(t) \left[1 + 2r_{bound}(t) \right], \qquad (1)$$

$$I_{\parallel} = C_f I_{free}(t) \left[1 - r_{free}(t) \right] + C_b I_{bound}(t) \left[1 - r_{bound}(t) \right], \tag{2}$$

где Cf и Cb - коэффициенты, пропорциональные концентрации свободного и связанного NADH, соответственно, $I_{\rm free}$ (t) и $I_{\rm bound}$ (t) - изотропные части сигналов для свободного и связанного NADH, соответственно, $r_{\rm free}$ (t) и $r_{\rm bound}$ (t) — анизотропные составляющие сигналов для свободного NADH и связанного с белком NADH, соответственно. Согласно предыдущим исследованиям затухания поляризованной флуоресценции свободного NADH в растворах [7, 8] изотропный сигнал может быть представлен в виде суммы двух экспонент со временем затухания $\tau_{\rm f1}$ и $\tau_{\rm f2}$ с весовыми коэффициентами $a_{\rm 1}$ и $a_{\rm 2}$, тогда как анизотропия описывается одной экспонентой с временем вращательной диффузии $\tau_{\rm rf}$ и начальной анизотропией $r_{\rm f}$. В свою очередь, затухание поляризованной флуоресценции NADH, связанного с ADH, может быть охарактеризовано одним временем затухания флуоресценции $\tau_{\rm b}$ и временем вращательной диффузии $\tau_{\rm rb}$ с начальной анизотропией $r_{\rm b}$ [9]. Обработка экспериментальных сигналов проводилась с помощью процедуры глобальной подгонки с использованием оценки максимального правдоподобия для распределения Пуассона.

Параметры затухания флуоресценции, определенные из эксперимента, показаны в Таблице 1, где первая строка относится к свободному NADH в PBS, а вторая строка относится к комплексам NADH-ADH. Как видно из Таблицы 1, времена затухания флуоресценции, время вращательной диффузии и коэффициент

анизотропии, определенные для свободного NADH в растворе, хорошо согласуются с параметрами, определенными для свободного NADH в растворе с ADH.

т с 1 п		U	1
-1 annuita $1-11$ a	араметры затухания	попанизованной	тиопеспеннии
таолица г тта	ipamerph saryxanini	110717/PH30Bullilon	флубресцепции

	a_2/a_1	τ _{f1} , нс	τ _{f1} , нс	$r_{ m f}$	τ _{rf} , HC	$C_{\rm b}/C_{\rm f}$	ть, нс	$r_{ m b}$	τ _{rb} , нс
NADH _{free}	0.37	0.25	0.66	0.49	0.17	-	-	-	-
NADH- ADH	0.81	0.22	0.75	0.49	0.17	0.26	3.25	0.22	4.34

Как видно из второй строки Таблицы 1, отношение $C_{\rm b}/C_{\rm f}=0.26$ показывает, что большая часть NADH находилась в свободной форме. Было получено, что время затухания флуоресценции комплекса NADH-ADH т_ь в несколько раз больше, чем времена затухания флуоресценции τ_{f1} и τ_{f2} свободного NADH в растворе. При этом значение ть = 3.25 нс хорошо согласуется с одним из времен затухания флуоресценции $\tau = 3$ нс для комплекса NADH-ADH, которое было определено ранее [10]. Мы полагаем, что значительное увеличение времени затухания флуоресценции комплекса NADH-ADH связано с неполярным сайтом связывания ADH [10]. Время вращательной диффузии $\tau_{rb} = 4.34$ нс комплекса NADH-ADH, представленное во второй строке Таблицы 1, значительно больше, чем время вращательной диффузии т_г свободного NADH. Полученное время вращательной диффузии связанного с белком NADH может быть обусловлено медленным вращением молекулы фермента (ADH) в растворе и локальным движением NADH в сайте связывания ADH. Отметим, что полученное значение τ_{rb} в 10 раз меньше времени вращательной диффузии $\tau_r = 30-40$ нс, рассчитанное исходя из соотношения Энштейна-Стокса для молекулы белка [1, 10]. Параметр анизотропии $r_{\rm b} = 0.22$ комплекса NADH-ADH, представленный в таблице 1, примерно в два раза меньше, чем параметр анизотропии для свободного NADH, а также меньше $r_0 =$ 0.48, определенного в ранних исследованиях комплекса NADH-ADH [1]. Понимание этой разницы требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку проекта в рамках гранта № 18-53-34001.

<u>Литература</u>

- [1] Vishwasrao, H. D., Heikal, A. A., Kasischke, K. A., and Webb, W. W., Conformational Dependence of Intracellular NADH on Metabolic State Revealed by Associated Fluorescence Anisotropy, *J. Biol. Chem.*, 280(26), 25119–25126 (2005).
- [2] Chance, B., Schoener, B., Oshino, R., Itshak, F. and Nakase, Y., Oxidation-reduction ratio studies of mitochondriain freeze-trapped samples. NADH and favoprotein fuorescence signals, *J. Biol. Chem.*, 254, 4764–4771 (1979). 254,4764–4771 (1979).
- [3] Huang, S., Heikal, A. A., and Webb, W. W. Two-Photon Fluorescence Spectroscopy and Microscopy of NAD(P)H and Flavoprotein, *Biophys. J.*, 82(5), 2811–2825 (2002).
- [4] Gafni, A., and Brand, L., Fluorescence decay studies of reduced nicotinamide adenine dinucleotide in solution andbound to liver alcohol dehydrogenase, *Biochemistry*, 15(15), 3165–3171 (1976).
- [5] Ladokhin, A. S., and Brand, L. Evidence for an excited-state reaction contributing to NADH fluorescence, *E. Journal of Fluorescence*, 5 (1), 99–106 (1995).

- [6] Cao, S., Li, H., Liu, Y., Wang, M., Zhang, M., Zhang, S., et.al. Dehydrogenase Binding Sites Abolish the "Dark" Fraction of NADH: Implication for Metabolic Sensing Via FLIM., *J. Phys. Chem. B*, 124(31), 6721–6727 (2020).
- [7] Blacker, T. S.; Nicolaou, N.; Duchen, M. R.; Bain, A. J., Polarized Two-Photon Absorption and Heterogeneous Fluorescence Dynamics in NAD(P)H, *J. Phys. Chem. B*, 123, 4705–4717. (2019).
- [8] Gorbunova, I. A., Sasin, M. E., Rubayo-Soneira, J., Smolin, A. G., and Vasyutinskii, O. S., Two-Photon Excited Fluorescence Dynamics in NADH in Water–Methanol Solutions: The Role of Conformation States, *J. Phys. Chem. B*, 124(47), 10682–10697 (2020).
- [9] Konig, K., Berns, M. W., and Tromberg, B. J., Time-resolved and steady-state fluorescence measurements of β-nicotinamide adenine dinucleotide-alcohol dehydrogenase complex during UVA exposure, *J. Photochem. Photobiol.B*, 37(1-2), 91–95 (1997).
- [10] Piersma, S. R., Visser, A. J. W. G., de Vries, S., and Duine, J. A., Optical Spectroscopy of Nicotinoprotein Alcohol Dehydrogenase from Amycolatopsis methanolica: A Comparison with Horse Liver Alcohol Dehydrogenase and UDP-Galactose Epimerase, *Biochemistry*, 37(9), 3068–3077 (1998).
- [11] Vasyutinskii, O. S., Smolin, A. G., Oswald, C., Gericke, K.-H., Polarized fluorescence in NADH under two-photon excitation with femtosecond laser pulses, *Opt. Spectr.*, 122, 602–606 (2017).

Новые полупроводниковые композитные материалы для селективного определения сероводорода

М.В. Дуйкова¹, С.А. Казаков², Г.Д. Хавров², М.А. Гревцев²

Получены новые чувствительные К сероводороду полупроводниковые композитные материалы на основе SnO₂/CoO/La₂O₃/Pt. Исследованы основные электрофизические параметры синтезированных образцов, ПО данным рентгенофазового анализа произведена оценка степени дефектности полученной определена газовая чувствительность датчиков. детектируемых газов были выбраны: аммиак, сероводород, диоксид азота и метан. Особое внимание было сосредоточено на сероводороде, поскольку этот газ может быть биологическим маркером различных патологий полости рта [1], ЛОР-органов [2, 3] и желудочно-кишечного тракта [4, 5], его определение представляет собой интерес для медицины. Цель настоящей работы заключалась в получении чувствительных к сероводороду новых полупроводниковых композитных материалов на основе диоксида олова.

Экспериментальная часть

Измерения проводимости сенсоров производились в потоке атмосферного воздуха при температуре подложки датчиков 415°C, при этом в воздухе содержался

¹ АО "Научно-производственное объединение "ПРИБОР", Санкт-Петербург, 17-ая линия В.О.д.4-6.

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26 эл. noчma: Kazakov59@mail.ioffe.ru

тестируемый газ. Концентрации калибровочных газов в воздухе составляли соответственно: 2.27 ppm сероводорода, 10 ppm аммиака, 2.17 ppm диоксида азота и 10 ppm метана. Величину чувствительности датчика S оценивали по формуле (1) в работе [6] из значений проводимости датчика на воздухе G_{air} и в тестируемом газе G_g при заданной температуре датчика:

$$S = \frac{G_g - G_{air}}{G_g} \tag{1}$$

В таблице №1 представлены экспериментальные данные газовой чувствительности диоксида олова легированного оксидом кобальта, оксидом лантана и платиной.

Таблица 1 - Чувствительность материала SnO₂/CoO/La₂O₃/Pt к различным компонентам микропримесей, содержащихся в атмосферном воздухе

	S				
Система	H_2S	NH_3	NO_2	CH ₄	
	2.27 ppm	10 ppm	2.17 ppm	10 ppm	
SnO ₂ /CoO/La ₂ O ₃ /Pt	45.0 ±4.5	2.7±0.5	0.7±0.5	1.0±0.1	

Из таблицы 1 видно, что синтезированный материал не только чувствителен к сероводороду, но и селективен относительно других рассматриваемых компонентов микропримесей.

<u>Исследование композитных материалов методом рентгенофазового анализа</u> (РФА)

Для определения структуры синтезированного материала и объяснения обнаруженного эффекта изменения чувствительности образцов в зависимости от введённого модификатора были проведены рентгеновские исследования. Полученные данные рентгенофазового анализа показали изменение параметров элементарной ячейки кристаллической решетки диоксида олова по сравнению с исходным материалом SnO_2 , что свидетельствует о внедрении легирующих добавок в структуру кристаллической решетки с образованием в материале дополнительных адсорбционных центров, ответственных за изменение проводимости образца и его чувствительность к тому или иному газу.

Зная параметры решетки "a", "c" и величину области когерентного рассеивания (ОКР) L, можно рассчитать степень дефектности полученной структуры V по известной из работы [7] формуле (2):

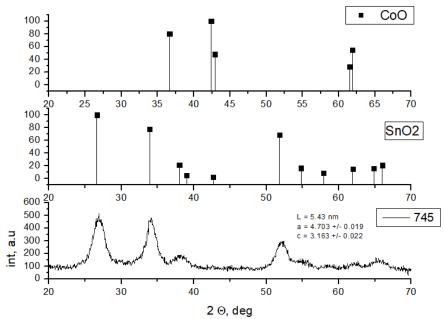
$$V = 1 - (L - 2A)^3 / L^3$$
 (2),

где $A = (a^2 c)^{1/3}$ — эквивалентный для диоксида олова размер ребра кубической решетки, соответственно "a" и "c" — полученные в эксперименте параметры кристаллической решетки при обработке рентгеновских данных (см. рис. 1), L — величина области когерентного рассеивания рентгеновского излучения. Полученные результаты расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Параметры исследуемых материалов, полученные методом РФА

Система	а, нм	с, нм	<i>L</i> , нм	V
SnO ₂ /CoO/La ₂ O ₃ /Pt	0.4703	0.3163	5.43	0.389699

Отдельные фазы введенных легирующих добавок не детектируются на дифрактограмме, что свидетельствует об образовании твердого раствора. Уширение линий интенсивности фазы SnO_2 связано с увеличением дефектности



исходной структуры полупроводника.

Рис. 1 – Дифрактограмма образца $SnO_2/CoO/La_2O_3/Pt$.

Выводы

В ходе работы синтезирован и исследован новый газочувствительный материал на основе диоксида олова — системы SnO₂/CoO/La₂O₃/Pt. В экспериментах по измерению проводимости в различных средах (аммиак, сероводород, метан и диоксид азота в атмосферном воздухе) установлена взаимосвязь электрофизическими и хемосорбционными свойствами синтезированных веществ на основе диоксида олова. Электрофизические исследования в совокупности с изучением дефектной структуры полученных материалов позволяют определить композитного полупроводникового оптимальный состав материала использования в качестве чувствительного слоя газовых сенсоров. Есть основания полагать, что разработанные газочувствительные материалы могут успешно конкурировать с традиционными металлоксидными сенсорами в части определения концентраций сероводорода в атмосферном воздухе.

- [1] Takeshita T., Suzuki N., Nakano Y., Shimazaki Y., Yoneda M., Hirofuji T., Yamashita Y. Relationship between oral malodor and the global composition of indigenous bacterial populations in saliva. *Appl Environ Microbiol* 2010; 76: 9: 2806—2814.
- [2] Tanyeri H.M., Polat S. Temperature-controlled radiofrequency tonsil ablation for the treatment of halitosis. *Eur Arch Otorhinolaryngol* 2011; 268: 2: 267—272.

- [3] Cohen P.R., Tschen J.A. Tonsillar actinomycosis mimicking a tonsillolith: colonization of the palantine tonsil presenting as a foul-smelling, removable, unilateral, giant tonsillar concretion. *Int J Dermatol* 2010; 49: 10: 1165—8. doi: 10.1111/j.1365-4632.2009.04432.x.
- [4] Moshkowitz M., Horowitz N., Leshno M., Halpern Z. Halitosis and gastroesophageal reflux disease: a possible association. *Oral Dis* 2007; 13: 6: 581—585.
- [5] Robles I., Saenz R. Esophagitis dissecans presenting with halitosis. Endoscopy 2010; 42: Suppl 2: 21.
- [6] Румянцева М.Н., Коваленко В.В., Гаськов А.М., Панье Т. Нанокомпозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров // *Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева*), 2007. т. 51, № 6. с. 61-70.
- [7] Шаренкова Н.В., Каминский В.В., Петров С.Н. Размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения в тонких пленках SmS и их визуализация // Журнал технической физики, 2011, т. 81, № 9, с. 144-146.

Исследование процессов накопления фотосенсибилизатораРадахлорин в живых клетках

А.А. Жихорева 1 , А.В. Белашов 1 , Т.Н. Беляева 2 , Е.С. Корнилова 2 , И.В. Семенова 1 , О.С. Васютинский 1

эл. почта: anna_zhikhoreva@mail.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является одним из широко применяемых методом лечения различных заболеваний, например онкологических. Несмотря на клиническое применение ФДТ механизмы конкретных внутриклеточных процессов еще далеко не изучены. Кроме того, реакция опухоли на ФДТ может широко варьироваться в зависимости от ряда факторов, среди которых: локализация опухоли, тип фотосенсибилизатора (ФС), его внутриклеточная локализация, параметры протокола ФДТ, доза и продолжительность облучения. В ряде работ было показано, что внутриклеточная локализация молекул ФС определяет преобладающий механизм гибели клеток при ФДТ. Эту локализацию можно определить, анализируя внутриклеточное распределение сигнала флуоресценции ФС. С другой стороны, кинетика фотовыцветания ФС может служить ориентиром для оптимальной продолжительности облучения. В этой работе мы представляем результаты мониторинга накопления и фотовыцветания ФС Радахлорин в живых клетках с использованием флуоресцентной микроскопии совмещенной с голографической томографией, позволяющей визуализировать внутриклеточное распределение показателя преломления и его градиента в клетке.

В работе исследовались процессы накопления фотосенсибилизатора Радахлорин в живых клетках стандартных линии мыши и человека 3T3 и HeLa. Для исследования процессов накопления варьировалось время инкубации клеток в питательной среде с ΦC от 0,5до 24 часов, а концентрация ΦC в питательной среде составляла от 5-80 мкг/мл. Для исследования процессов накопления и локализации

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

 $^{^2}$ Институт цитологии Российской академии наук, Санкт-Петербург, 194064, Тихорецкий проспект, 4

Секция 3. Физика и химия биологических процессов – основы наук о жизни

ΦС использовался флуоресцентный микроскоп LUMLED, оснащенный светодиодным осветительным модулем. Для исследования процессов фотовыцветания возбуждение молекул ФС происходило непрерывно в диапазоне 395-415 нм. Регистрация серии флуоресцентных изображений проводилось каждые 2 секунды до полного выцветания Радахлорина в клетках, входящих в поле зрения. Исследование морфологических и оптических параметров клеток проводилось на голографическом томографическом микроскопе (Nanolive). Томографический микроскоп позволяет получать информацию об клеточных структурах без использования флуоресцентных маркеров, что делает данный метод исследования практически неинвазивным. Сопоставление данных, полученных методами флуоресцентной и голографической микроскопии на одних и тех же клетках разных линий. позволило всесторонне исследовать процессы накопления фотовыцветания ФС Радахлорин.

Сравнительный анализ. основанный на колокализации полученных пространственных распределений, позволил получить данные о преимущественном накоплении молекул Радахлорина во внутриклеточных структурах с высоким показателем преломления, расположенных в околоядерных областях. Полученные результаты хорошо коррелируют с нашими недавними исследованиями динамики и путей гибели клеток с тем же фотосенсибилизатором, полученными с помощью цифровой голографической микроскопии [1,2]. Наши эксперименты показали, что накопление Радахлорина в клетках 3Т3 и НеLa при 24-часовой инкубации линейно зависит от концентрации ФС в питательной среде ниже 30 мкг/мл. Дальнейшее повышение концентрации ФС практически не вызывало изменения значения сигнала флуоресценции, что свидетельствует о насыщении клеток Радахлорином. Эксперименты, проводимые при варьировании времени инкубации клеток в питательной среде с Радахлорином, показали, что плотность интенсивности флуоресценции ФС значительно изменяется с продолжительностью инкубации. Полученные данные демонстрируют насыщение накопленного количества PS примерно через 9 часов инкубации. Дальнейшая инкубация приводит к некоторому снижению сигнала флуоресценции, аналогичному кинетике индуцированного 5-ALA накопления PpIX, о которой сообщалось ранее [3]. Наблюдаемое разнообразие значений сигнала флуоресценции среди отдельных клеток в образце зависит как от концентрации PS в культуральной среде, так и от продолжительности инкубации.

Сравнительный анализ данных, полученных с помощью голографической томографии и флуоресцентной микроскопии на одних и тех же образцах клеток, показал, что области с более высоким сигналом флуоресценции радахлорина соответствуют областям c более высоким показателем расположенным рядом с ядрами клеток. При этом флуоресценция ФС внутри ядер клеток практически не наблюдалась. Анализ распределения градиента показателя преломления также продемонстрировал совместное расположение областей с максимальным накоплением ФС и областей с более высоким градиентом показателя преломления. Эти данные свидетельствуют о преимущественном накоплении Радахлорина в небольших внутриклеточных структурах с относительно высокой плотностью белка, например митохондрии или лизосомы. Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными в [4] для накопления радахлорина в клетках рака щитовидной железы.

Хотя точное определение внутриклеточных структур не может быть выполнено с помощью голографической томографии, результаты, полученные с ее помощью в сочетании с флуоресцентной микроскопией, позволили нам сделать несколько важных выводов о локализации и пространственном распределении ФС в живых

клетках. Сравнительный анализ, основанный на совместной локализации пространственных распределений сигнала флуоресценции, показателя преломления и градиента показателя преломления, позволил нам наблюдать взаимосвязь этих параметров и предположить преобладающее накопление молекул Радахлорина во внутриклеточных структурах с высоким показателем преломления, расположенных в околоядерной области, например в митохондриях или лизосомах. Изучение динамики накопления Радахлорина в клетках и сигналов флуоресценции свидетельствует о пассивной транспортировке препарата в клетки и достижении уровня насыщения при концентрации ФС в культуральной среде около 30 мкг/мл.

<u>Литература</u>

- [1] A. V. Belashov, A. A. Zhikhoreva, T. N. Belyaeva, N. N. Nikolsky, I. V. Semenova, E. S. Kornilova, and O. S. Vasyutinskii, "Quantitative assessment of changes in cellular morphology at photodynamic treatment in vitro by means of digital holographic microscopy," Biomed. Opt. Express 10, 4975–4986 (2019).
- [2] A. V. Belashov, A. A. Zhikhoreva, T. N. Belyaeva, E. S. Kornilova, A. V. Salova, I. V. Semenova, and O. S. Vasyutinskii, "In vitro monitoring of photoinduced necrosis in HeLa cells using digital holographic microscopy and machine learning," JOSA A 37, 2, 346-352 (2020).
- [3] D.A. Gorbenko, A.V. Belashov, T.N. Belyaeva, E.S. Kornilova, I.K. Litvinov, I.V. Semenova, O.S. Vasyutinskii. Dynamics of 5-Aminolevulinic Acid-Induced Accumulation of Protoporphyrin IX in Three Cell Lines of Different Origin. Technical Physics, 66, 1, 145–148, (2021).
- [4] R. Biswas, J. H. Moon, and J. C. Ahn, "Chlorin e6 derivative Radachlorin mainly accumulates in mitochondria, lysosome and endoplasmic reticulum and shows high affinity toward tumors in nude mice in photodynamic therapy," Photochem. Photobiol. 90, 1108–1118 (2014).

Моделирование анионной проводимости в материалах

для костных имплантов

О.Ю. Кисель, Е.А. Муханова

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090, Зорге, 7 эл. noчma: Xoce-Montepoc@yandex.ru

В последние годы особое внимание получило исследование электрических свойств ГАП. Известно, что более высокая проводимость вносит больший вклад в заживление кости [1]. Ещё одно исследование было проведено пьезоэлектрическим свойствам композитов с ГАП, поскольку хорошо известно, что одним из механизмов роста костей является электрохимический процесс, обусловленный образованием пьезоэлектрических диполей. Гидроксиапатит известный биоматериал, может быть поляризован и превращён в электрет [2-4]. Электростатические поля, создаваемые такими электретами, биологические реакции, что представляет собой новый подход в биомедицинском приборостроении. Например, искусственные кости, состоящие из электретов ГАП, способствуют образованию новой кости. Также гидроксиапатит может обладать протонной проводимостью [5].

Одними из основных недостатков гидроксиапатита являются низкая скорость резорбции из-за низкой растворимости минерала и низкая величина проводимости. В нашей работе в качестве объектов исследования были выбраны германат и силикат лантана со структурой апатита. Данные материалы известны как анионные проводники [6–9], и как для всех твёрдых электролитов величина проводимости значительно определяется структурными особенностями. В работе были проанализированы различные структурные типы силиката и германата лантана.

С использованием методов молекулярной динамики в программе GULP установлено, что термодинамически наиболее устойчивыми оказались моноклинная и триклинная модификации, которая также является производной от моноклинной, представленной в другом описании. Рассчитаны возможные пути проводимости, а также наиболее вероятные механизмы протонирования, так как данный процесс часто ассоциирует анионную проводимость даже при обычной влажности.

Расчёт энергии поверхности с помощью атомистического моделирования позволил определить, что использование керамики из силикатов и германатов лантана в имплантах выгоднее в виде покрытий или скаффолдов, а не в виде плотной керамики. Для использования в имплантах перспективнее создавать следующие поверхности: 100 и 10-1 в случае силиката и 110 в случае германата, так как они обладают избытком поверхностной энергии, следовательно, более реакционноспособны и, следовательно, проводимость сможет увеличиться за счёт добавления диффузии протонов.

- [1] F. Dumludag, O. Gunduz, O. Kılıc, N. Ekren, C. Kalkandelen, B. Ozbek, F.N. Oktar, DC and AC conductivity properties of bovine dentine hydroxyapatite (BDHA), IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 293 (2017) 012003. https://doi.org/10.1088/1757-899X/293/1/012003.
- [2] N. Horiuchi, K. Madokoro, K. Nozaki, M. Nakamura, K. Katayama, A. Nagai, K.

- Yamashita, Electrical conductivity of polycrystalline hydroxyapatite and its application to electret formation, Solid State Ionics. 315 (2018) 19–25. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.029.
- [3] Y. TANAKA, S. TAKATA, K. SHIMOE, M. NAKAMURA, A. NAGAI, T. TOYAMA, K. YAMASHITA, Conduction properties of non-stoichiometric hydroxyapatite whiskers for biomedical use, J. Ceram. Soc. Japan. 116 (2008) 815–821. https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.815.
- [4] S.A.M. Tofail, J. Bauer, Electrically Polarized Biomaterials, Adv. Mater. 28 (2016) 5470–5484. https://doi.org/10.1002/adma.201505403.
- [5] X. Wei, M.Z. Yates, Yttrium-Doped Hydroxyapatite Membranes with High Proton Conductivity, Chem. Mater. 24 (2012) 1738–1743. https://doi.org/10.1021/cm203355h.
- [6] K. Fukuda, T. Asaka, S. Hara, M. Oyabu, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, P. Thomas, Crystal structure and oxide-ion conductivity along c-axis of sideficient apatite-type lanthanum silicate, Chem. Mater. 25 (2013) 2154–2162. https://doi.org/10.1021/cm400892p.
- [7] L. León-Reina, M.C. Martín-Sedeño, E.R. Losilla, A. Cabeza, M. Martínez-Lara, S. Bruque, F.M.B. Marques, D. V. Sheptyakov, M.A.G. Aranda, Crystalchemistry and Oxide Ion Conductivity in the Lanthanum Oxygermanate Apatite Series, Chem. Mater. 15 (2003) 2099–2108. https://doi.org/10.1021/cm031017u.
- [8] K. Fukuda, T. Asaka, S. Hara, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, J. Jouin, P. Thomas, Crystal Structure and Oxide-Ion Conductivity of Highly Grain-Aligned Polycrystalline Lanthanum Germanate Oxyapatite Grown by Reactive Diffusion between Solid La 2 GeO 5 and Gases [GeO + 1/2O 2], Cryst. Growth Des. 15 (2015) 3435–3441. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00509.
- [9] J.R. Tolchard, M.S. Islam, P.R. Slater, Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials La9.33Si6O26 and La8Sr 2Si6O26, J. Mater. Chem. 13 (2003) 1956–1961. https://doi.org/10.1039/b302748c.

Новые биосовместимые супрамолекулярные системы на основе хлорина е₆: получение и физико-химические свойства

И.В. Клименко¹, А.В. Лобанов^{1,2}

эл. почта: inna@deom.chph.ras.ru

При создании новых лекарственных препаратов, применяемых фотодинамической терапии (ФДТ), важнейшей задачей является исследование физикохимических свойств новых порфиринсодержащих объектов, в частности производного хлорофилла - хлорина е₆ (Хе₆). Хе₆ является фотосенсибилизатором (ФС) второго поколения и относится к классу тетрапирролов, широко распространенных в природе соединений, играющих существенную роль во многих биологических процессах, включая фотосинтез и дыхание. ФС – это природные или искусственно синтезированные вещества, способные к фотосенсибилизации биологических тканей. Накапливаясь в опухоли или иных целевых тканях, при локальном воздействии облучения определенной длины волны, соответствующей максимуму поглощения ФС, они генерируют синглетный кислород, являющийся чрезвычайно цитотоксическим и играющий главную роль в гибели клетки, кислородсодержащие свободные радикалы, в дальнейшем взаимодействующие с имеющимся в кровотоке и тканях кислородом.

Для Xe_6 , как фотосенсибилизатора, характерны высокая способность к аккумуляции в ткани-мишени, наличие интенсивной полосы поглощения в длинноволновой части спектра (600-800 нм), в которой биологические ткани наиболее оптически прозрачны (так называемое «терапевтическое окно»), наличие интенсивной флуоресценции, обеспечивающей фотодинамический эффект, а также позволяющей проводить флуоресцентную диагностику. Большую роль в разработке соединений на основе хлорина играет доступность сырья, так как Xe_6 производится, например, из микроводоросли *Spirulina platensis* или листьев крапивы [1,2].

Однако, основной проблемой в фармацевтическом применении тетрапирролов, и хлоринов в том числе, является их низкая растворимость в физиологических растворах. Это затрудняет получение эффективных фармацевтических препаратов для инъекции при применении их в ФДТ и других областях. Поэтому принципиально важным при разработке препаратов для ФДТ является отсутствие агрегации Xe₆, в растворах, приводящей к падению квантового выхода генерации синглетного кислорода. Между тем известно, что в водных растворах молекулы Xe₆ образуют агрегаты, что значительно снижает его фотодинамическую активность. Нами ранее были проведены исследования спектрально-люминесцентных свойств супрамолекулярных систем на основе Xe₆ с различными вспомогательными веществами, такими, как поли-N-винилпирролидон (ПВП), полиэтиленгликоль (ПЭГ - 200), бычий сывороточный альбумин (БСА), хитозан, Тритон X-100 (ТХ-100), гексаметафосфат натрия (ГМФ), хлорид полидиметилдиаллиламмония (ПДДА). Были даны рекомендации о перспективности использования систем Xe₆-ПВП, Xe₆-ПЭГ-200, Xe₆-БСА и Xe₆-ТХ-100 для диагностики и терапии[1].

¹ ИБХФ им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва, 119334, Косыгина, 4

 $^{^{2}}$ ФИЦ XФ им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, 119991, Косыгина, 4

Тем не менее, поиск более эффективных лекарственных форм на основе хлорина по-прежнему является актуальным. В связи с этим нами были синтезированы новые супрамолекулярные соединения на основе Xe₆ и проведены исследования оптического поглощения И флуоресценции супрамолекулярных систем. В синтезе использовался хлорин е₆ (5 ммоль/л), предоставленый сотрудниками кафедры химии и технологии биологически активных соединений им.Н.А. Преображенского ФГБОУ ВО "МИРЭА -Российский технологический университет", а также следующие вспомогательные вещества: поливиниловый спирт гидролизованный (ΠBC) , винилпирролидон (ПВП), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). кремофор[®] PEG-40 (ПЭГ). диметилсульфоксид (ДМСО), Выбор данных вспомогательных соединений объясняется тем, что они широко распространены в качестве биологически совместимых веществ, применяемых фармакологических препаратов.

Спектрофотометрические исследования супрамолекулярных систем проводили с помощью UV-VIS спектрофотометра TU-1901 фирмы "Beijing Purkinje General Instrument Co, Ltd". Анализ плохо разрешенных спектров поглощения проводили на основе разложения его на гауссовы составляющие. Регистрация спектров флуоресценции в области 550-800 нм проводили с использованием спектрофлуориметра «Флюорат-02 Панорама» фирмы «Люмэкс». Длина волны возбуждения составляла 410 нм. Все измерения проводили при 20 °C в стандартных кварцевых кюветах К10 с длиной оптического пути 1 см.

Анализ спектров поглощения всех представленных систем показал, что гипохромные изменения в области полос Соре, вероятно, связаны с усилением межмолекулярных взаимодействий и появлением в растворе комплексов Xe_6 -ПВП, Xe_6 -ДМСО, Xe_6 -ПЭГ и Xe_6 -Nа-КМЦ. Возможно, хромофор в них находится в более упорядоченной форме по сравнению со своим свободным состоянием в водном растворе Xe_6 . Смещение спектра оптического поглощения Xe_6 в длинноволновую область при использовании всех вспомогательных веществ является хорошей предпосылкой для повышения проницаемости тканей для видимого света, что играет существенную роль для повышения эффективности Φ ДТ.

Спектры флуоресценции всех представленных супрамолекулярных систем показали, что добавление вспомогательных веществ приводит к увеличению интенсивности люминесценции Xe_6 . Характерной особенностью спектров флуоресценции супрамолекулярных соединений было их перекрывание с Q-полосой спектра поглощения, что позволяет рассматривать образовавшиеся молекулярные ассоциаты и комплексы в качестве доноров энергии фотовозбуждения для молекул Xe_6 .

Таким образом, установлено, что что применение таких биосовместимых супрамолекулярных систем, как кремофор® PEG-40 - Xe_6 и ПВП - Xe_6 для ФДТ и диагностики является очевидным. При этом солюбилизация в растворах всех представленных вспомогательных веществ, кроме ДМСО, препятствует агрегации хлорина e_6 , обеспечивает его эффективную стабилизацию либо в мономерной флуоресцентно-активной форме, либо в виде комплекса с переносом заряда.

Литература

[1] Клименко И.В., Лобанов А.В. Спектрально-флуоресцентные свойства супрамолекулярных систем на основе хлорина e_6 . *Химическая физика*. 2018. 37(1). 13-20.

[2] Klimenko I.V., Lobanov A.V. *Macroheterocycles*. 2020. 13 (2). 142-146.

Новые гибридные структуры на основе бескислородного графена и фталоцианина алюминия: получение и физикохимические свойства

И.В. Клименко¹, Е.А. Трусова², А.Н. Щеголихин¹, А.М. Афзал², А.В. Лобанов^{1,3}

эл. noчma: inna@deom.chph.ras.ru

Новые наноматериалы на основе углерода, такие как нанотрубки, фуллерены, графен, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, вызывают огромный интерес при производстве органических электронных устройств для фотовольтаики, а также биосенсоров, биосовместимых композитных материалов для биологических и биомедицинских приложений и др. [1]. В последние годы появляются работы о возможности использования графена и его производных в составе гибридных систем на основе тетрапиррольных соединений (хлоринов, порфиринов родственных ИМ фталоцианинов) получения И ДЛЯ фотосенсибилизирующих агентов, используемых в фотодинамической терапии и флуоресцентной диагностике [2,3]. Синтез таких структур стал возможен благодаря разработке способов, в которых графен используется в сочетании с органическими хромофорами. Введение графена, обладающего уникальными физико-химическими свойствами, в композитную структуру позволяет получать материалы с повышенными тепло- и электропроводностью, усиленными механическими характеристиками, увеличенной удельной поверхностью, инертностью, биосовместимостью и отсутствием токсичности.

Ароматическое макрогетероциклическое соединение фталоцианин алюминия ЭТО фотосенсибилизатор (ΦC) второго поколения, (AlClPc) гидрофобностью, характеризуется высокой фотоактивностью фотостабильностью, высоким коэффициентом поглощения в области 650-680 нм «терапевтическое окно»), высоким квантовым (так называемое синглетного кислорода (Φ_{Δ} =9.1) и высокой избирательной способностью проникновения в опухолевую ткань. Однако AlClPc нерастворим в воде и биологически совместимых растворителях и имеет тенденцию к агрегации в водных средах, что значительно снижает его фотодинамическую активность [2]. Агрегация фотосенсибилизатора происходит за счет взаимодействий между металлом, лигандом ФС и молекулами растворителя. Кроме того, также возможны π-π-взаимодействия между ароматическими системами ФС [4].

В представленной работе мы исследовали влияние графена на состояние и физико-химические свойства AlClPc в растворе N,N-диметилформамида (ДМФА) и его смеси с водой (ДМФА- H_2O). Были синтезированы новые гибридные системы на основе бескислородного графена и AlClPc. Используемые в исследовании

¹ ИБХФ им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва, 119334, Косыгина, 4

² ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, Москва, 119334, Ленинский проспект, 49

 $^{^3}$ ФИЦ ХФ им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, 119991, Косыгина, 4

суспензии бескислородного графена получали в водно-органической среде (ДМФА и ДМФА- H_2O) при сочетании золь-гель- и сонохимического методов [5]. Присутствие графена в суспензиях с ДМФА и его смеси с водой было подтверждено методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и ИК-спектроскопии. Базовый раствор металлокомплекса фталоцианина (AlClPc, Acros Organics, США) с концентрацией $1.18\cdot10^{-3}$ моль/л готовили путем растворения сухой навески AlClPc в 20 мл ДМФА и при необходимости разбавляли перед проведением эксперимента (на 8 мл ДМФА или ДМФА- H_2O брали 0.02 мл базового раствора AlClPc). Гибридные системы получали следующим образом: в 2 мл раствора AlClPc в ДМФА, полученного после разбавления базового раствора металлокомплекса фталоцианина, последовательно, методом титрования, добавляли от 0.1 мл до 1 мл суспензии графена в ДМФА или в его смеси с водой (на 30 мл воды брали 1.5 мл ДМФА) с интервалом в 0.1 мл.

Спектрофотометрические исследования гибридных систем проводили при титровании раствора AlClPc-ДМФА суспензиями графена в ДМФА или в ДМФА- H_2O . Для регистрации электронных спектров поглощения использовали прибор UV-VIS-спектрофотометр TU-1901 фирмы "Beijing Purkinje General Instrument Co, Ltd". Анализ плохо разрешенных спектров поглощения проводили на основе разложения их на гауссовы составляющие.

Установлено, что в присутствии графена (Рис. 1а) образующиеся за счет гидрофобных взаимодействий между ароматическими системами в водноорганической среде агрегаты AlClPc (Рис. 1б) частично разделяются. Трансформации в спектрах поглощения в области В- и Q-полос обусловлены изменениями в электронном состоянии фталоцианина алюминия, вызванными электронным взаимодействием между ним и графеном (Рис.1в). Сдвиг коротковолнового плеча при \sim 641 нм максимума поглощения Q-полосы системы AlClPc-ДМФА- $\rm H_2O$ соответствующего переходу $\rm S_{0,0} \rightarrow \rm S_{1,1}$, до 649-653 нм, уменьшение его интенсивности в присутствии графена свидетельствует об увеличении расстояния между молекулами в H-агрегатах.

Секция 3. Физика и химия биологических процессов – основы наук о жизни

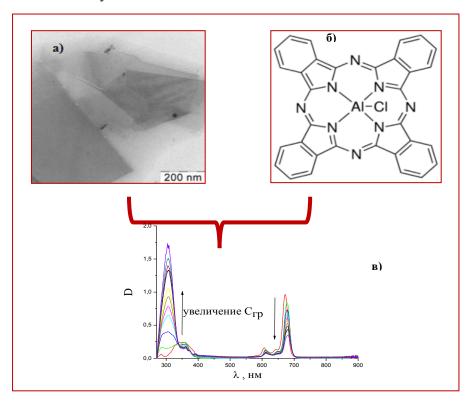


Рис.1 - ПЭМ микрофотография полученного графена в водно-органической среде (ДМФА- H_2O) (а); структурная формула AlClPc (б); спектры оптического поглощения системы AlClPc—графен-ДМФА- H_2O , полученные при титровании раствора AlClPc-ДМФА суспензией графена в ДМФА- H_2O (в).

Таким образом, синтезированы и охарактеризованы гибридные структуры на основе бескислородного графена и AlClPc в водно-органической среде. Установлено, что графен предотвращает агрегацию AlClPc в растворе и стабилизирует его в виде (фото)химически активного мономера. По-видимому, это происходит путем прямого нековалентного взаимодействия графена и AlClPc, которое сопровождается формированием промежуточного переходного комплекса с переносом заряда. Полученные результаты, относящиеся к исследованию структуры и механизма формирования графен—AlClPc комплекса, могут быть использованы при разработке новых материалов, в том числе оптических хемосенсеров, полупроводников, электролюминесцентных устройств и субстанций для фотодинамической терапии онкологических и других заболеваний.

- [1] Noh S.H., Park H, Jang W., Koh K. H., Yi M., Lee J. M., Thirumalairajan S., Jaung J. Y., Wang D.H., Han T.H. A graphene-phthalocyanine hybrid as a next photoactive layer. *Carbon*. 2017. 119. 476-482.
- [2] Клименко И.В., Лобанов А.В., Трусова Е.А., Щеголихин А.Н. Новые гибридные структуры на основе бескислородного графена и фталоцианина алюминия: получение и физико-химические свойства. *Химическая физика*. 2019. 12. 74-79.
- [3] Klimenko I.V., Lobanov A.V. Macroheterocycles. 2020, 13 (2). 142-146.
- [4] Jayme C.C., Calori I.R., Cunha E.M.F., Tedesco A.C. Evaluation of aluminum phthalocyanine chloride and DNA interactions for the design of an advanced drug

delivery system in photodynamic therapy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2018. 201. 242–248.

[5] Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N., Abramchuk S.S., Ashmarin A.A., Perezhogin I.A. Synthesis of graphene-based nanostructures by the combined method comprising sol-gel and sonocxhemistry techniques. *Diamond and Related Materials*. 2018, 85. 23–36.

Анизотропия и времена затухания поляризованной флуоресценции внутриклеточного кофермента FAD в растворах при однофотонном возбуждении через первую и вторую полосы поглощения

М.К. Краснопевцева, М.Э. Сасин, И.А.Горбунова, Д.П. Голышев, В.П. Белик, О.С. Васютинский ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26 эл. noчma: marina.krasnopevtceva@gmail.com

Флавинадениндинуклеотид (FAD) в его окисленной (FAD⁺) и восстановленной (FADH₂) формах является внутриклеточным коферментом, участвующим во многих процессах в живых клетках. FAD играет важную роль в окислительновосстановительных реакциях, участвуя в процессах переноса электронов и протонов в реакциях клеточного метаболизма. Как известно, FAD флуоресцирует при возбуждении в окисленной форме FAD⁺ и не флуоресцирует в восстановленной форме, что позволяет использовать его в качестве флуоресцентного зонда для изучения биохимических процессов в живых клетках [1]. Кроме того, исследования конформационных изменений FAD в растворах и в составе ферментов могут помочь выявить важные особенности структуры и динамики этих ферментов [2, 3]. Исследование динамики затухания поляризованной флуоресценции FAD позволяют определить локальную вязкость и полярность микроокружения и получить информацию о динамике возбужденного состояния молекул и о вращательной подвижности молекул [4]. В настоящее время флуоресцентная спектроскопия FAD с временным разрешением демонстрирует высокий потенциал как метод клеточной диагностики [5]. В настоящей работе были исследованы анизотропия, времена жизни и времена вращательной диффузии FAD в водно-метанольных растворах при различных концентрациях метанола, определенные из эксперимента путем анализа затухания поляризованной флуоресценции FAD при возбуждении флуоресценции пикосекундными лазерными импульсами с длинами волн 355 нм и 450 нм, попадающими в первую и вторую полосы поглощения молекулы.

Используемая экспериментальная установка была аналогична описанной в наших предыдущих исследованиях [6-9]. Кварцевая кювета размерами 10х10 мм, содержащая раствор FAD в концентрации 60 мкМ, облучалась пикосекундными лазерными импульсами. В эксперименте использовались два источника лазерного излучения: полупроводниковый лазер с длиной волны 450 нм, длительностью импульса 30 пс, частотой повторения 2 МГц и энергией 23 пДж/импульс и лазер на

микрочипе Nd:YAG с длиной волны 355 нм, длительностью импульса 400 пс, частотой повторения 4 кГц и энергией 1,5 мкДж/импульс. флуоресценции регистрировалось под прямым углом к лазерному лучу и фокусировалось на входной щели монохроматора МДР-12. Детектирование флуоресценции осуществлялось на длине волны 530 нм, близкой к максимуму интенсивности флуоресценции FAD, причем для детектирования ортогональных компонент поляризации флуоресценции перед входной щелью монохроматора был помещен тонкопленочный дихроичный поляризатор, ось пропускания которого попеременно устанавливалась в вертикальное горизонтальное положения. Интенсивность флуоресценции регистрировалась фотоумножителем (H10682-01, Hamamatsu), работавшим в режиме счета фотонов, а затем обрабатывалась время-корреляционным модулем счета фотонов (TCSPC) PicoHarp 300 (PicoQuant).

Возбуждающий свет был поляризован вдоль оси Y, поэтому интенсивность флуоресценции вдоль осей Y и X можно описать выражениями [6-9]:

$$I_{y} = G \cdot I(t)[1 + 2r(t)]$$
 (1)

$$I_x = I(t)[1 - r(t)]$$
 (2)

где I_x и I_y - две ортогональные компоненты поляризации флуоресценции вдоль осей X и Y соответственно, I(t) - изотропная составляющая флуоресценции, G - отношение чувствительности в каналах детектирования X и Y, а r(t) - анизотропия флуоресценции.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались с помощью процедуры global fit, реализованной в Python3 [6-9]. Временная зависимость изотропной составляющей интенсивности флуоресценции I(t) в условиях наших экспериментов удовлетворительно описывается функцией с двумя экспонентами:

$$I(t) = [a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)]$$
(3)

где a_1 и a_2 - весовые коэффициенты, а τ_1 и τ_2 - времена затухания флуоресценции. При тех же условиях анизотропия r(t) может быть описана одноэкспоненциальной функцией:

$$r(t) = r_0 \exp(-t/\tau_{rot}) \tag{4}$$

где r_0 - параметр анизотропии в момент возбуждения, а $\tau_{\rm rot}$ - время вращательной диффузии.

Таблица 1 - Параметры затухания флуоресценции на длине волны возбуждения 355 нм.

Conc.,	τ_1 , ns	τ_2 , ns	a_1/a_2	$\tau_{\rm rot}$, ps	r_0
0	4.46 ± 0.09	2.17 ± 0.04	0.44 ± 0.05	149±28	0.24 ± 0.02
20	4.08 ± 0.09	2.30 ± 0.06	0.64 ± 0.08	238±44	0.23 ± 0.03
40	3.94 ± 0.17	2.19 ± 0.16	1.57 ± 0.41	295±50	0.23 ± 0.01
60	4.00 ± 0.13	2.22 ± 0.19	2.30 ± 0.33	329±32	0.21 ± 0.02
80	4.05 ± 0.08	2.22 ± 0.07	2.17 ± 0.17	251±33	0.24 ± 0.02

Таблица 2. - Параметры затухания флуоренции на длине волны возбуждения 450 нм.

Conc.,	τ_1 , ns	τ_2 , ns	a_1/a_2	$\tau_{\rm rot}$, ps	r_0
0	4.52 ± 0.21	2.40 ± 0.12	0.43 ± 0.06	260±10	0.33 ± 0.01
20	4.36 ± 0.12	2.69 ± 0.07	0.43 ± 0.07	308±14	0.37 ± 0.01
40	4.46 ± 0.06	3.03 ± 0.05	0.44 ± 0.03	369±14	0.36 ± 0.01
60	4.50 ± 0.08	3.20 ± 0.05	0.55 ± 0.05	403±17	0.35 ± 0.01
80	4.58±0.15	3.23±0.10	0.59 ± 0.05	366±11	0.34 ± 0.01

В таблицах 1 и 2 представлены экспериментально определенные параметры флуоресценции FAD в зависимости от концентрации MeOH. Как видно из табл. 1 и 2, времена затухания флуоресценции τ_1 и τ_2 при возбуждении при 450 нм были несколько больше, чем при 355 нм, и практически не зависели от концентрации метанола на обеих длинах волн возбуждения. Соотношение соответствующих весовых коэффициентов a_1/a_2 в таблицах 1 и 2 увеличивается с концентрацией метанола на обеих длинах волн возбуждения. Время вращательной диффузии τ_{rot} в таблице 1 несколько больше, чем в таблице 2 и зависит от концентрации метанола. Как видно из табл. 1 и 2, анизотропии практически не зависят от

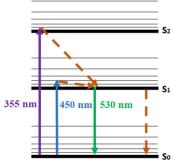


Рис.1 - Переходы между молекулярными энергетическими уровнями в FAD.

концентрации метанола, однако имеют существенные различия для длин волн возбуждения 355 нм и 450 нм. Значения параметров флуоресценции в водном растворе, приведенные в табл. 2, хорошо согласуются с данными, приведенными ранее Sengupta и соавторами [5], однако для растворов метанола они были получены в настоящей работе впервые. Для интерпретации полученных результатов была развита модель, основанная на схеме молекулярных энергетических уровней, показанной на рис. 1. Как видно из рис. 1 возбуждение на длине волны 450 нм осуществлялось при переходе в первое возбужденное электронное состояние $S_0 \rightarrow S_1$, а возбуждение на длине волны 355 нм осуществлялось при переходе во второе возбужденное состояние $S_0 \to S_2$. Синяя и фиолетовая стрелки на рис.1 соответствуют оптическому возбуждению из основного состояния в возбужденные состояния S_1 и S_2 соответственно, зеленая флуоресценцию, а оранжевые стрелки соответствуют стрелка обозначает безызлучательным переходам из возбужденных электронно-колебательных состояний в первое возбужденное и основное молекулярные состояния. Различные значения параметров анизотропии r_0 в табл. 1 и 2 были обусловлены различным направлением дипольных моментов возбуждения при переходах $S_0 \to S_1$ и $S_0 \to S_2$. Разница между соотношениями весовых коэффициентов a_1/a_2 в табл. 1 и 2, была вероятно, обусловлена различными каналами релаксации, реализующимися при возбуждениях на длинах волн 355 нм и 450 нм. Отметим, что времена затухания флуоресценции τ_1 и τ_2 в табл.1 и 2 незначительно отличаются друг от друга, что свидетельствует о том, что времена τ_1 и τ_2 , в основном, характеризуются внутренними свойствами молекулы и не зависят от каналов деградации электронных возбужденных состояний.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку проекта в рамках гранта № 18-53-34001.

- [1] Galbán, J., Sanz-Vicente, I., Navarro, J., de Marcos, S. "The Intrinsic Fluorescence of FAD and its Application in Analytical Chemistry: a Review", *Methods Appl. Fluoresc.* 2016. 4(4). 042005.
- [2] Radoszkowicz, L., Huppert, D., Nachliel, E., Gutman, M. Sampling the Conformation Space of FAD in Water–Methanol Mixtures through Molecular Dynamics and Fluorescence Measurements. *J. Phys. Chem. A.* 2010. 114(2) 1017–1022.
- [3] Kholmurodov, K., Dushanov, E., Yasuoka, K. Molecular dynamics simulations of a DNA photolyase protein: High-mobility and conformational changes of the FAD molecule at low temperatures Adv. Biosci. Biotechnol. 2012. 3(3). 169–180.
- [4] Sengupta, A., Khade, R.V., Hazra, P. pH Dependent Dynamic Behavior of Flavine Mononucleotide (FMN) and Flavine Adenine Dinucleotide (FAD) in Femtosecond ot Nanosecond Timescale *J. Photochem. Photobiol. A.* 2011. 221(1). 105–112.
- [5] Chorvat, D., Chorvatova, A. Spectrally Resolved Time-Correlated Single Photon Counting: a Novel Approach for Characterization of Endogenous Fluorescence in Isolated Cardiac Myocytes *Eur. Biophys. J.* 2006. 36(1) 73–83.
- [6] Sasin M. E., Smolin A. G., Gericke K.-H., Tokunaga E., and Vasyutinskii O.S. "Fluorescence anisotropy in indole under two-photon excitation in the spectral range 385–510 nm," *PCCP*. 2018. 20(30). 19922-19931.
- [7] Denicke S., Gericke K.-H., Smolin A.G., Shternin P.S., and Vasyutinskii O. S. "Dynamics of Two-Color TwoPhoton Excited Fluorescence of p-Terphenyl: Determination and Analysis of the Molecular Parameters," *J. Phys. Chem. A.* 2010. 114(36). 9681–9692.
- [8] Herbrich S., Al-Hadhuri T., Gericke K.-H., Shternin P.S., Smolin A.G., and Vasyutinskii O.S. "Two-color Two Photon Excited Fluorescence of Indole: Determination of Wavelength-Dependent Molecular Parameters," *J. Chem. Phys.* 2015. 142(2), 024310.
- [9] Krasnopevtseva M.K, Belik V.P., Semenova I.V., Smolin A.G., Bogdanov A.A. and Vasyutinskii O.S. "Decay Times and Anisotropy in Polarized Fluorescence of Flavin Adenine Dinucleotide Determined with Subnanosecond Resolution", *Tech. Phys. Lett.* 2020. 46(6). 614-616.

Количественное определение антоцианов в плодах барбариса

И.А. Морозкова, Н.А.Кутакова, С.И.Третьяков

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск 163002, набережная Северной Двины, д. 17

эл. noчma: imorozik@live.ru

Представлены результаты количественного анализа антоцианов в плодах барбариса разных видов, собранных в дендрологическом саду Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова за 2015, 2016 и 2018 годов сбора.

Виды барбариса (Berberis L.) широко используются в питании, медицине и гомеопатии. Они обладают выраженными антибактериальными и противогрибковыми свойствами, а также гипотензивными свойствами, которые приписываются берберину и другим изохинолиновым алкалоидам. барбариса плоды употребляют при болезнях и недомоганиях почек, мочевыводящих путей и желудочно-кишечного тракта, при заболеваниях печени, бронхиальной астме, а также в качестве стимулятора системы кровообращения [1].

В зависимости от pH среды антоцианы могут изменяться от интенсивно красных или оранжевых в кислых условиях (pH<2) из-за наличия восьми сопряженных двойных связей, несущих положительный заряд [2]. Антоцианы обычно считаются самой большой и важной группой водорастворимых пигментов в природе. Они отвечают за синий, фиолетовый, красный и оранжевый цвета многих фруктов и овошей.

Антоцианы, присутствующие в некоторых продуктах питания и напитках, играют важную роль в профилактике различных заболеваний, таких как рак и сердечно-сосудистые заболевания; они ингибируют пищеварительные ферменты, улучшают работу иммунной системы и ночное зрение, а также способствуют замедлению процесса старения, снижению риска дегенеративных нарушений, таких, как например, болезнь Альцгеймера [3].

Представляет интерес изучение содержания антоцианов в плодах различных видов барабариса, произрастающего на Севере, с целью определения перспектив их использования.

Обработка результатов

Определение антоцианов выполняли спектрофотометрическим методом в водных извлечениях, подкисленных соляной кислотой. Содержание суммы антоцианов X_a в пересчёте на цианидин-3,5-дигликозид в а. с. с, %, вычисляют по формуле [4]:

$$X_a = \frac{D \cdot 250 \cdot 100}{453 \cdot m \cdot (100 - W)},$$

где D – оптическая плотность исследуемого раствора;

453 — удельный показатель поглощения цианидин-3,5-дигликозида в 1%-м растворе соляной кислоты;

m — масса сырья, Γ ;

W – потеря в массе при высушивании сырья, %.

Результаты определения антоцианов в плодах сбора 2015-2018 гг. представлены на графике (рис. 1).

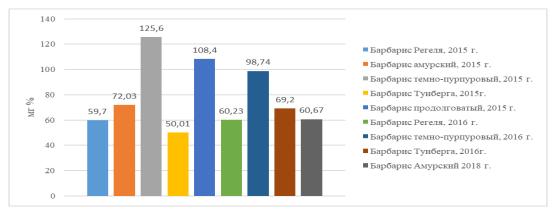


Рис. 1 — Содержание антоцианов в плодах барбариса разных видов (сбор 2015- $2018 \, \text{гг.}$)

Выводы

- 1. Наибольшее содержание антоцианов обнаружено в плодах сбора 2015 г.: барбариса темно-пурпурового 125,6 мг %, барбариса продолговатого 108,4 мг %; среди плодов сбора 2016 г. можно выделить барбарис тёмно-пурпуровый. В 2018 году содержание антоцианов в плодах барбариса амурского было наравне с другими видами предыдущих лет сбора.
- 2. По содержанию антоцианов плоды барбариса северного региона незначительно уступают видам, произрастающим в других климатических зонах, но наравне с дикорастущими ягодами рекомендуются для пополнения рациона питания или для использования в виде фармацевтических субстанций.

- [1] Koncic M. Zovko, Kremer D., Karlovic K., Kosalec I.. Evaluation of antioxidant activities and phenolic content of Berberis vulgaris L. and Berberis croatica Horvat. *Food and Chemical Toxicology*. 2010. 48. 2176–2180-
- [2] Horbowicz M., Kosson R., Grzesiuk A., Dębski H. Anthocyanins of fruits and vegetables-their occurrence, analysis and role in human nutrition. *Veget. Crops Res. Bull.* 2008. 5–22.
- [3] Nikkhah E., Khayami M., Heidari R. In vitro screening for antioxidant activity and cancer suppressive effect on blackberry (Morus nigra). *Iran. J. Canc. Prevent.* 2008. 167–172.
- [4] Кутакова Н.А. Лабораторный практикум по технологии биологически активных веществ и углеродных адсорбентов: в 2 ч. Ч. 2. Анализ БАВ: учебное пособие / Н.А. Кутакова, Н.И. Богданович, С.Б. Селянина и др.; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2015. 114 с.

Углеродные квантовые точки для био- и оптоэлектронных приложений

Г.В. Ненашев¹, М.С. Истомина^{2,3}, А.Н. Алешин¹

эл. noчma:virison95@gmail.com

В качестве нового класса люминесцентных наноматериалов углеродные квантовые точки (УКТ) демонстрируют огромный потенциал для био- и оптоэлектронного применения благодаря своим уникальным преимуществам по сравнению с молекулами флуоресцентных красителей и обычными полупроводниковыми квантовыми точками. К этим преимуществам можно отнести высокую люминесценцию, биосовместимость, растворимость в воде, отличную фотостабильность и низкую токсичность [1].

Оптические свойства, такие как настраиваемая фотолюминесценция ($\Phi\Pi$) в диапазоне от глубокого ультрафиолета до ближнего инфракрасного и эффективное многофотонное преобразование УКТ, могут быть настроены по их размеру, форме, поверхностным функциональным группам и легированию гетероатомов [2]. Эти уникальные свойства дают возможность УКТ иметь множество потенциальных биологических и оптоэлектронных применений, таких как визуализация клеток, терапия рака и доставка лекарств [3].

Целью настоящей работы является синтез углеродных квантовых точек гидротермальным методом из глюкозы и исследование их электрических и оптических свойств для последующего применения их в оптоэлектронных устройствах.

Углеродные квантовые точки были получены гидротермальным методом из глюкозы (Вектон, Россия). 2,7 г глюкозы были растворены в 15 мл воды. Полученный раствор был перелит в тефлоновый вкладыш и закрыт в стальном миниавтоклаве, который был помещен в термостат. Параметры синтеза: T = 160°C, t = 6 ч. После синтеза полученный раствор УКТ был перелит в пробирку и отправлен на центрифугу (t = 10 мин., v = 4000 об/мин). После центрифугирования раствор пленки УКТ был перелит в диализный мешок 12 кДа и оставлен на диализ на 5 дней, в течение которых производилась замена воды.

Полученный раствор УКТ был нанесен на кремниевую подложку (КДБ-10) методом полива, после чего образец высушивался при 100° С в течение 10 мин, а затем выдерживался в вакуумном эксикаторе до проведения измерений. Размер УКТ, согласно результатам атомно-силовой микроскопии (АСМ) и zetasizer, лежит в диапазоне от 35 до 65 нм с максимумом в диапазоне от 40 до 50 нм. Изображение поверхности, полученное методом АСМ, представлено на рисунке 1a. Результаты АСМ свидетельствуют о том, что полученная поверхность имеет рыхлую структуру, при этом средний диаметр УКТ ~ 50 нм.

Спектры поглощения и ФЛ УКТ, высушенных на кварцевой поверхности, регистрировали с помощью высокочувствительного оптоволоконного спектрометра "AVANTES" — AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM. Спектры поглощения (кривая

 $^{^{1}}$ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

 $^{^{2}}$ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, 197022, Профессора Попова, 5

³ ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова» МР, Санкт-Петербург, 194021, пр. Пархоменко, 5 лит. Б

«absorbtion») и ФЛ (кривая «PL») УКТ лежат в диапазоне от 650 нм до 780 нм и представлены на рисунке 1b. Из рисунка 1b видно, что край поглощения и максимум ФЛ соответствуют длине волны 720 нм, после которого идет спад интенсивности ФЛ.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образца, помещенного на держатель оптического проточного азотного криостата со стабилизацией температуры OPTCRYO198, измерялись на постоянном токе в атмосфере азота в интервале температур Т=77-280К с шагом 10-20 К, с использованием автоматизированной измерительной установки на основе пикоамперметра Keithley 6487. Электрические контакты к образцам изготовлялись с использованием серебряной проволоки, которая крепилась к проводящей поверхности (ITO) углеродной пастой. ВАХ пленки УКТ представлены на рисунке 1с. Из этого графика следует, что ВАХ образца имеет нелинейный характер как при прямом, так и при обратном смещении. При облучении образца имитатором солнечного света с длиной волны в диапазоне 300-700 нм не было обнаружено существенного роста тока, что свидетельствует о том, что УКТ не обладают заметной фотопроводимостью в видимом спектральном диапазоне. Установлено, что пленка УКТ имеет высокое удельное сопротивление ($\sim 2*10^7$ Ом*см) при комнатной температуре (280K). Удельное сопротивление незначительно увеличивается с падением температуры $(\sim 7*10^7 \text{ Ом*см при T=87 K}).$

На основании ВАХ была построена зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ пленки УКТ от обратной температуры, представленная на рисунке 1d. Зависимость $\rho(T)$ имеет активационный характер и может быть описана выражением:

$$\rho(T) = \rho_0 exp(E_{act}/k_B T) \tag{1}$$

где: $E_{\rm act}$ - энергия активации, T - температура, k_B - постоянная Больцмана. Энергия активации проводимости, $E_{\rm act}$, вычислялась из температурных зависимостей $\rho(T)$ по формуле:

$$E_{\text{act}} \text{ (meV)} = (200 \text{ } \Delta \lg \rho) / (\Delta 1000/T) \tag{2}$$

где ρ - удельное сопротивление пленки; T - температура.

Полученное значение $E_{\rm act}$ составило 10.82 meV, что свидетельствует о прыжковой проводимости носителей заряда между примесными состояниями внутри запрещенной зоны.

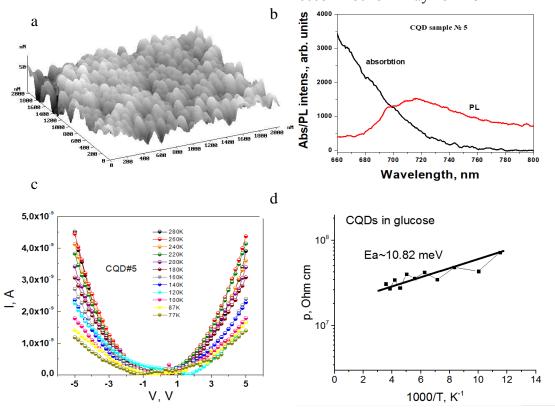


Рис. 1-a) ACM-изображение поверхности УКТ в поле 2x2 мкм; b) Спектры поглощения (кривая «absorbtion») и ФЛ (кривая «PL») пленки УКТ на кварцевой подложке. c) Вольт-амперная характеристика пленки УКТ при прямом и обратном смещении в линейном масштабе, при различных температурах; d) Зависимость удельного сопротивления от обратной температуры пленки УКТ.

- [1] Yuan T., Meng T., He P., Shi Y. X., Li Y., Li X., Fan L. and Yang S. Carbon quantum dots: an emerging material for optoelectronic applications. *J. Mater. Chem. C.* 2019. 7. 6820.
- [2] Yan Y. B., Gong J., Chen J., Zeng Z. P., Huang W., Pu K. Y., Liu J. Y. and Chen P. *Adv. Mater.*, 2019, 1808283.
- [3] Zheng X. T., Ananthanarayanan A., Luo K. Q. and Chen P., Small, 2015, 11, 1620.

Биологическое макроэргическое соединение — фосфоенолпировиноградная кислота в реакции с тетранитрозильным комплексом железа — донором NO

Е.А. Саратовских 1 , **Я.В. Вахтерова^2**, Б.Л. Психа 1 , Н.А. Санина 1 ИПХФ РАН, Черноголовка, 142432, ак. Семёнова, 1 2 МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы, 1c51 эл. noчma: easar@icp.ac.ru

Биологическая роль эндогенного монооксида азота чрезвычайно важна и разнообразна. Прежде всего, оксид азота (II) (NO) критически важен для регуляции нормального сосудистого тонуса, как медиатор вазодилатации. Через ряд промежуточных стадий NO приводит к изменению активности сократительных белков гладкомышечной клетки их расслаблению и усилению кровотока [1]. Макрофаги и некоторые другие клетки иммунной системы производят большие количества NO с целью убийства вторгающихся в организм патогенных микроорганизмов: бактерий, грибков, простейших [2], а также с целью уничтожения образующихся в самом организме злокачественных клеток. Такое свойство определяет существенную роль NO в биологии рака. Эта молекула может выступать и как эффектор противоопухолевой защиты, и как индуктор неоплазий при хроническом воспалении или инфекции [3], запуская механизм апоптоза [4].

Отсюда вытекают огромные потенциальные возможности доноров NO как лекарственных препаратов. К их числу относятся нитрозильные комплексы железа [5], в частности, - тетранитрозильный комплекс с тиосульфатом (ТНКЖ) [6].

Раковые клетки, как установлено О. Варбургом [7], обладают ускоренным темпом гликолиза по сравнению со здоровыми, и для нахождения путей его торможения возникает интерес к гликолитическим ферментам и его субстратам. Известно, что NO инактивирует глицеральдегид-3-фосфатдегидрогеназу (6-я стадия гликолиза), блокируя этим гликолитический синтез аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) и клеточное, митохондриальное дыхание. Фосфоенолпировиноградная кислота (ФЕП) является мощным ингибитором гексокиназы, фосфоглюкоизомеразы, фосфофруктокиназы и альдолазы.

С другой стороны, протекание биологических процессов требует затрат огромного количества энергии. Биологическими макроэргическими молекулами являются АТФ, АДФ, АМФ и ФЕП. Существуют три основных способа выработки энергии — цикл Кребса, цикл Энтнера-Дудорова и гликолиз. В процессе гликолиза образуются 2 молекулы АТФ, в отличие от цикла Кребса, результатом которого является производство 12 молекул АТФ.

Последняя стадия гликолиза, заключающаяся в переносе фосфорного остатка от ФЕП к АДФ с образованием АТФ и пировиноградной кислоты, катализируется ферментом пируваткиназой (ПК). ПК сопрягает энергетический метаболизм и синтетические процессы, тем самым регулирует клеточную пролиферацию, споруляцию и гибель клеток. Литературные данные указывают на проводимые рядом учёных поиски путей регулирования процесса гликолитической выработки энергии для нахождения путей торможения онкогенёза [8-10].

Целью настоящей работы является исследование кинетики реакции фосфоенолпирвиноградной кислоты, являющейся субстратом для пируваткиназы, в отношении потенциального лекарственного препарата онкологической и кардиологической направленности - комплекса железа ТНКЖ — эффективного донора NO.

Электронные спектры водных растворов Φ ЕП (Sigma) сняты на спектрофотометре «UV-VIS SpectrometerLambda EZ 210» (PerkinElmer, США). При различных концентрациях положение λ тах поглощения несколько смещается, что указывает на существование в растворе мономерной и димерной форм Φ ЕП (рис. 1).

Рис. 1 - Мономерные и димерные формы ФЕП в растворе.

Кинетику реакции между ФЕП и ТНКЖ исследовали хромато-масс (XM) спектрометрически. Масс спектры регистрировали на жидкостном хромато-масс спектрометре LCMS 20-20 (Shimadzu, Япония) без разделения на колонке. Водный раствор анализируемого вещества из дозатора поступал непосредственно в ионный источник масс-анализатора. Тип ионизации – электроспрей (ESI). Масс-анализатор квадрупольный (Q). Диапазон измеряемых массовых чисел от 50 до 2000 *m/z*. Разрешение квадрупольного масс-анализатора (FWHM) равно 0.6. Напряжение 1,2 кВ. Элюэнт – ацетонитрил/вода, в соотношении 50% на 50%. Объем впрыска 0.1-10 мкл. Температура 25°С. Отнесение спектров производили на основании распределения отрицательно заряженных ионов. Использован внешний стандарт; соотношения концентраций: 1ФЕП:1ТНКЖ; 2ФЕП:1ТНКЖ; 3ФЕП:1ТНКЖ; 5ФЕП:1ТНКЖ и 1ФЕП:2ТНКЖ; 1ФЕП:3ТНКЖ; 1ФЕП:5ТНКЖ.

На XM спектре ФЕП, независимо от концентрации, наблюдаются три доминирующих пика молекулярных ионов ($M^{+\bullet}$) мономерной формы ФЕП - [ФЕП-H] m/z=167,35; димерной формы ФЕП (m/z:168+168-1=335) — [2ФЕП-H] m/z=335,10; димерной форме ФЕП, связанной с молекулой воды — [2ФЕП+H2O-H] m/z=357,0. До начала эксперимента (холостой опыт, время t=0 мин) интенсивность пика димерной несвязанной формы ФЕП (m/z=335,1) почти в 1,4 раза больше, чем мономерной (m/z=167,35) или димерной связанной (m/z=357,0) форм. Интенсивности пиков ФЕП в мономерной (m/z=167,35) и связанной димерной (m/z=357,0) формах почти равны. Во времени (в холостом опыте) эти соотношения не изменяются.

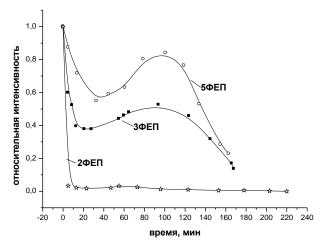


Рис. 2 - Изменение концентрации $\Phi E \Pi$ во времени при протекании реакции $\Phi E \Pi + T H K Ж$ для соотношения концентраций T H K Ж и $\Phi E \Pi = 1:5, 1:3, 1:2$.

Изменение концентрации ФЕП во времени при протекании реакции ФЕП+ТНКЖ для соотношения концентраций 1ТНКЖ и 5ФЕП, 1ТНКЖ и 3ФЕП, 1ТНКЖ и 2ФЕП представлено на рис. 2. Очевидно, что реакция имеет сложный характер и протекает не в одну стадию. При постоянной концентрации ТНКЖ (1М) с уменьшением концентрации ФЕП (5М, 3М, 2М), каждая последующая кинетическая кривая лежит ниже предыдущей. Сохраняется форма кинетической кривой, отражающая протекание реакции между ФЕП и ТНКЖ.

При введении ТНКЖ в раствор ФЕП происходит взаимодействие между мономерной формой ФЕП и ТНКЖ, - это быстрая стадия процесса. Равновесие в системе ФЕП мономер↔димер смещается в сторону образования мономерной формы. Но поскольку димерных форм две — и они также находятся в динамическом равновесии, то стадия образования мономера, - медленная и лимитирующая. В результате на кинетических кривых наблюдается «провал» - снижение скорости реакции, выход на нижнее плато. По мере разложения димерных форм, концентрация мономера возрастает. Далее, в результате взаимодействия мономера ФЕП и ТНКЖ (находящегося уже в значительно уменьшенной концентрации, по сравнению с началом реакции), происходит уменьшение концентрации ФЕП, практически до полного исчерпания ТНКЖ.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования ИПХФ РАН. Работа выполнена по теме Гос. задания AAAA-A19-119071890015-6.

- [1] Butler A.R., Megson I.L. Non-heme iron nitrosyls in biology. *Chem. Rev.* 2002. 102(4). 1155–1165.
- [2] Смирнова И., Огородова Л., Деев И. Роль оксида азота в развитии заболеваний кожи. Вопросы современной педиатрии. 2009. 8(4). 90-94.
- [3] Hofseth L.J., Hussain S.P., Wogan G.N., Harris C.C. Nitric oxide in cancer and chemoprevention. *Free Radical Biol. Med.* 2003. 34(8). 955-968.
- [4] Mocellin S., Bronte V., Nitti D. Nitric oxide a double edged sword in cancer biology: searching for therapeutic opportunities. *Med. Res. Rev.* 2007. 27(3). 317-352.
- [5] Timoshin A.A., Vanin A.F., Orlova Ts.R., Sanina N.A., Ruuge E.K., Aldoshin S.M., Chazov E.I. Protein-bound dinitrosyl-iron complexes appearing in blood of rabbit added

with a low-molecular dinitrosyl-iron complex: EPR studies. *Nitric oxide*. 2007. 16(2). 286-293.

- [6] Санина Н.А., Руднева Т.Н., Сулименков И.В., Коновалова Н.П., Сашенкова Т.Е., Алдошин С.М. Противоопухолевая активность нитрозильных комплексов железа новых доноров монооксида железа. *Коорд. химия.* 2009. 53(1). 164-171.
- [7] Warburg O.H. The Prime Cause and Prevention of Cancer. Revised lecture at the meeting of the Nobel-Laureates on June 30, 1966. Würzburg: Konrad Triltsch., 1969. P. 3-51.
- [8] Christofk H.R., Vander Heiden M.G., Wu N., Asara J.M., Cantley L.C. Pyruvate kinase M2 is a phosphotyrosine-binding protein. *Nature*. 2008. 452(7184). 181-186.
- [9] Christofk H.R., Vander Heiden M.G., Harris M.H., Ramanathan A., Gerszten R.E., Wei R., Fleming M.D., Schreiber S.L., Cantley L.C. The M2 splice isoform of pyruvate kinase is important for cancer metabolism and tumour growth. *Nature*. 2008. 452(7184). 230-233.
- [10] Shaw R.J., Lamia K.A., Vasquez D., Koo S.H., Bardeesy N., Depinho R.A., Montminy M., Cantley L.C. The kinase LKB1 mediates glucose homeostasis in Liver and therapeutic effects of Metformin. *Science*. 2005. 310(5754). 1642-1646.

Линейный дихроизм и двулучепреломление зондирующего луча в многоатомных молекулах после накачки фемтосекундным лазерным импульсом

Б.В. Семак, О.С. Васютинский

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26 эл. noчma: semakbv@mail.ioffe.ru

В настоящее время фемтосекундная лазерная спектроскопия «накачказондирование» широко применяется в исследованиях биологических молекул, позволяя наблюдать процессы релаксации состояний, динамику межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий, перенос электронов и протонов, а также другие процессы в реальном времени [1-3].

Релаксационные процессы, происходящие в многоатомных молекулах при их возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами практически всегда являются анизотропными. Эту анизотропию можно зарегистрировать методом поляризационной спектроскопии накачка-зондирование [4-6]. В этом методе исследуемые молекулы переводятся фемтосекундным лазерным импульсом в возбужденное электронное состояние, вызывая выстраивание молекулярных осей возбужденного ансамбля, которое затем уменьшается со временем вследствие колебательной релаксации и вращательной диффузии, а соответствующие им времена затухания несут важную информацию внутримолекулярных O взаимодействиях и о взаимодействиях молекул с микроокружением. При этом временную зависимость анизотропии обычно определяют посредством регистрации линейного дихроизма зондирующего излучения, задержанного относительно излучения накачки на время t. Наблюдаемая при этом зависимость анизотропии от времени выглядит следующим образом:

Секция 3. Физика и химия биологических процессов – основы наук о жизни

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\square}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\square}(t)},\tag{1}$$

где $I_{\parallel}(t)$ и $I_{\square}(t)$ - компоненты интенсивности зондирующего излучения, поглощённого исследуемыми молекулами, с поляризацией параллельной и перпендикулярной поляризации излучения накачки, соответственно.

Обычно, временная зависимость анизотропии в растворах многоатомных молекул определяется из эксперимента в виде сумм затухающих экспонент с весовыми коэффициентами. Однако, до недавнего времени квантово-механическая теория, обосновывающая физический смысл этих экспоненциальных членов и дающая явные выражения для соответствующих весовых коэффициентов через квантовомеханические матричные элементы и фазы, была развита недостаточно, что затрудняло физическую интерпретацию получающихся экспериментальных результатов.

В многоатомных молекулах анализ квантово-механических выражений для сигнала затруднен в связи с наличием широких полос электронно-колебательных уровней, что приводит к двулучепреломлению на близких нерезонансных переходах. Вместе с тем, квантовомеханические выражения, учитывающие совместный вклад эффектов линейного дихроизма и двулучепреломления в растворах многоатомных молекул с учетом выстраивания осей молекул, возможных релаксационных процессов и когерентности колебательных состояний молекул до настоящего времени не были известны.

В настоящей работе получены выражения для изменения матрицы поляризации зондирующего излучения, прошедшего через выстроенный импульсом накачки молекулярный ансамбль, для случая произвольных поляризаций импульса излучения накачки и импульса зондирующего излучения. Вывод этих выражений основан на теории Коэн-Таннуджи и Лалое [7]. Также, для вывода выражений использовался метод неприводимых тензорных операторов [8], использованный ранее в работе [9]. Полученные выражения были проанализированы с учетом выстраивания осей молекул, возможных релаксационных процессов и когерентности колебательных состояний молекул и исследованы пути разделения этих двух вкладов в экспериментальный сигнал.

Полученное выражение выглядит следующим образом:

$$\begin{split} IE_{KQ} - I^{(0)} E_{KQ}^{(0)} \\ &\sim \sum_{K_0, K_e} F_{K_0 K_e}(t) [C_{10 \ K_e 0}^{10}]^2 [j_A (1 + (-1)^\phi) + i j_D (1 \\ &- (-1)^\phi)] [E_{K_0}^{(0)} \otimes E_{K_e}]_{KQ}, \end{split}$$

где I, I $^{(0)}$ - интенсивности прошедшего и падающего излучения, E_{KQ} - неприводимое представлении матрицы поляризации света, $F_{K_0K_e}(t)$ - функция, описывающая возможные механизмы релаксации, $\phi = K_0 + K_e + K$, а K_e , K_o , K - ранги матриц поляризации накачки, падающего зондирующего и прошедшего зондирующего излучения соответственно, j_A , j_D - интегралы определяющие поглощение и дисперсию зондирующего лазерного пучка.

Отметим, что ранг матрицы поляризации излучения накачки в выражении (2) ограничен значениями 0 и 2. Поэтому из полученного выражения (2) видно, что дихроизм может быть зарегистрирован только при условии, что сумма имеет четное значение, а эффект двулучепреломления - в случае нечетности суммы. Полученный результат совпадает с выводами работы [9].

Как можно показать на основе выражения (2), для случая геометрии Керра, в которой пучки накачки и зондирования распространяются вдоль оси Z, а их плоскости поляризации находятся под углом 45°, сигнал линейного дихроизма зондирующего луча должен наблюдаться при наличии линейного анализатора перед фотодектором, а сигнал двулучепреломления — при наличии циркулярного анализатора. Таким образом, нами была продемонстрирована возможность разделения сигналов линейного дихроизма и двулучепреломления в экспериментах накачка-зондирование в многоатомных молекулах.

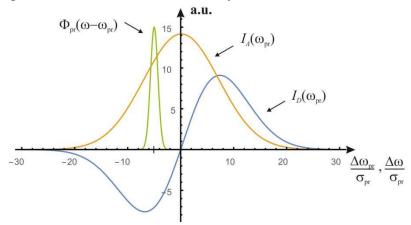


Рис. 2 - Спектральные зависимости сигналов дихроизма $I_A(\omega_{pr})$ и двулучепреломления $I_D(\omega_{pr})$ в зависимости от приведённой частоты максимума спектра зондирующего излучения $\frac{\Delta \omega_{pr}}{\sigma_{pr}}$. $\Phi(\omega-\omega_{pr})$ - спектральный профиль зондирующего импульса в зависимости от приведённой частоты зондирующего импульса $\frac{\Delta \omega}{\sigma_{pr}}$; $\Delta \omega = \omega - \omega_{pr}$, $\Delta \omega_{pr} = \omega_{pr} - \omega_{max}$, σ_{pr} - дисперсия функции спектрального распределения зондирующего импульса, ω_{max} - частота максимума кривой $I_A(\omega_{pr})$.

Выражение (2) содержит суммирование по всем колебательным квантовым числам электронных состояний, участвующих в процессе. Ожидаемые формы сигналов линейного дихроизма и двулучепреломления, рассчитанные для модельной ситуации, когда распределение вероятности электронно-колебательных переходов в молекуле описывается функцией Гаусса, приведены Рис. 2. Как видно из Рис.2, полученные формы сигналов имеют вид, подобный кривым поглощения и дисперсии, которые однако не описываются стандартной лоренцевской функцией.

Авторы благодарят фонд Базис за финансовую поддержку в рамках гранта № 19-1-1-13-1.

Литература

[1] B. Cohen, P. M. Hare, and B. Kohler. Ultrafast excited-state dynamics of Adenine and Monomethylated adenines in solution: Implications for the nonradiative decay mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:13594-13601, 2003.

[2] G. M. Roberts, H. J. B. Marroux, M. P. Grubb, M. N. R. Ashfold, and A. J. Orr-Ewing. On the participation of photoinduced n-h bond fission in aqueous Adenine at 266 and 220 nm: A combined ultrafast transient electronic and vibrational absorption spectroscopy study. *J. Phys. Chem. A*, 118:11211-11225, 2014.

- Секция 3. Физика и химия биологических процессов основы наук о жизни
- [3] ΓZ. Heiner, T. Roland, J. L\'{e}onard, S. Haacke, and G. I. Groma. Kinetics of light-induced intramolecular energy transfer in different conformational states of NADH. *J. Phys. Chem. B*, 121(34):8037-8045, July 2017.
- [4] H.-S. Tan, I. R. Piletic, and M. D. Fayer. Polarization selective spectroscopy experiments: methodology and pitfalls. *J. Opt. Soc. Am. B*, 22(9):2009-2017, September 2005.
- [5] D. A. Farrow, W. Qian, E. R. Smith, A. A. Ferro, and D. M. Jonas. Polarized pump-probe measurements of electronic motion via a conical intersection. *J. Chem. Phys.*, 128:144510, 2008.
- [6] И. А. Горбунова, М. Э. Сасин, О. С. Васютинский. Достижение субпикосекундного временного разрешения при исследовании процессов анизотропной релаксации биологических молекул. *Письма в ЖТФ*, том 46, вып. 4: 7-10, 2020; I.A. Gorbunova, M. E. Sasin and O. S. Vasyutinskii. Observation of anisotropic relaxation in biological molecules with subpicosecond temporal resolution. *Tech. Phys. Lett.*, 46(2):158-160, 2020.
- [7] C. Cohen-Tannoudji and F. Laloë. Modification de la matrice polarisation d'un faisceau lumineux lors de la traversée d'une vapeur atomique soumise au pompage optique. *J. de Physique*, 28(7):505-513, 1967.
- [8] R. N. Zare. Angular Momentum. Wiley, New York, 1988.
- [9] B. V. Picheyev, A. G. Smolin, and O. S. Vasyutinskii. Ground State Polarized Photofragments Study by Using Resonance and Off-Resonance Probe Beam Techniques. *J. Phys. Chem. A*, 101(41):7614-7626, 1997.

Каналирование электронов в биополимерном

нанокомпозите

В.М. Скоркин

ИЯИ РАН, Москва, 117312, Проспект 60-летия октября, 7а

эл. почта: skorkin@inr.ru

В работе рассмотрен процесс каналирования электронов жидкокристаллическом нанокомпозите на основе макромолекул дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) и ионов металлов. При распространении электронов вдоль макромолекул ДНК с ионами металлов Gd и Au происходит фотонов с энергетическим спектром в ультрафиолетовой рентгеновской области электромагнитного излучения.

Металлосодержащие полимерные нанокомпозиты, обладая высокоразвитой структурой могут взаимодействовать с биообъектами и оказывать прямое воздействие на клетки. В ИМБ РАН были созданы жидкокристаллические нанодисперсные биокомпозиты на основе макромолекул ДНК с включением ионов золота и гадолиния [1]. Жидкокристаллические наноструктуры, объёмом около 0.1 мкм³ содержат до 10 тысяч двухцепочечных молекул ДНК длиной 450 нм и толщиной 2 нм. На пару нуклиотидов ДНК в нанокомпозитах приходится три иона металла. Нанокомпозиты ДНК-Gd и ДНК-Au могут обеспечить высокую эффективность фото- и нейтрон-захватной терапии онкологических заболеваний за счёт большой концентрации металла в биологическом материале (5 мг/мл).

Молекулы ДНК расположены на расстоянии около 5 нм друг от друга с образованием каналов в жидкокристаллической среде нанокомпозитов (Рис.1а). При облучении медленными нейтронами и фотонами нанокомпозитов ионы генерируют рентгеновское характеристическое металлов излучение. [2]. конверсионные И электроны Характеристическое излучение Оже нанокомпозитов, локализованных на биологических микрообъектах позволяет визуализировать их на клеточном уровне.

Низкоэнергетические Оже-электроны имеют маленький пробег (<0.5 µм) в обычной биоткани и почти полностью поглощаются. В жидкокристаллических нанокомпозитах ДНК-Gd и ДНК-Au за счёт эффекта каналирования Оже-электроны в несколько раз увеличивают свой пробег. При движении вдоль макромолекул ДНК они вылетают из нанокомпозитов и существенно повышают дозу облучения раковых клеток (Puc. 1b). На рис.1b представлена доза облучения раковой клетки с учетом эффекта каналирования электронов в нанокомпозите (1) и без учета каналирования (2).

Конверсионные электроны при пролёте в каналах нанокомпозитов совершают периодические движения относительно ионов металлов. При этом они генерируют электромагнитное излучение с характерной частотой, определяемой радиусом экранирования электронов [3]. Фотоны с минимальной длиной волны в рентгеновском диапазоне излучаются в узком конусе углов вдоль макромолекул ДНК (\leq 5°). Минимальная длина волны фотонов λ зависит от релятивистского фактора электронов γ и диаметра канала d, который определяется расстоянием между макромолекулами ДНК:

$$\lambda \approx d/2 \gamma^{2/3}$$

Секция 3. Физика и химия биологических процессов – основы наук о жизни

При энергии электронов ~1 МэВ минимальная длина волны электромагнитного излучения, распространяющегося в узком конусе углов вдоль макромолекул ДНК составит 0.4 нм. Это соответствует мягкому рентгеновскому излучению с энергией 5 кэВ.

При больших амплитудах движение электронов вдоль макромолекул ДНК является ангармоническим, имеющее высшие гармоники частоты колебаний частицы. Электроны при таком движении создают низкочастотное электромагнитное излучение под большими углами с длиной волны, зависящей от амплитуды и угла излучения. Характерная длина волны низкочастотного электромагнитного излучения каналированных в нанокомпозитах электронов их размером и находится В ультрафиолетовой определяется электромагнитного излучения (200 нм).

Регистрируя фотоны от электронного каналирования, можно выполнять раннюю диагностику заболевания и проводить контроль эффективности терапии заболеваний.

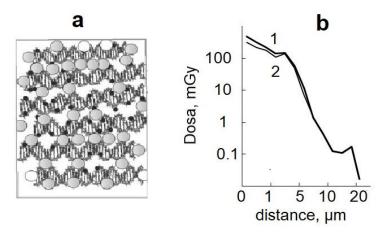


Рис. 1 а – жидкокристаллическая структура нанокомпозита на основе макромолекул ДНК с ионами металла; b - доза облучения клетки в зависимости от расстояния до её поверхности.

Литература

- [1] Yevdokimov Yu.M., Salyanov V.I., Akulinichev S.V., Skorkin V.M., Spirin P.V., Orlova N.N., Popenko V.I., Praslov V.S.. Novel biomaterial for NCT—"rigid" particles of (DNA-gadolinium) liquid-crystalline dispersions. *J. Biomaterials and Nanobiotech*. 2011. 2. 281-292.
- [2] Burmistrov Yu.M., Skorkin V.M. Study of X-ray radiation in composites with metals irradiated
- by neutrons and photons. *J. of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* 2019. 13(2). 195-199.
- [3] Башмаков Ю.А., Бондаренко Т.В., Полозов С.М. Генерация излучения в рентгеновском диапазоне при плоскостном каналировании релятивистских электронов в кристаллах. Журнал технической физики. 2016. 86 (7). 118-123.

Резонансный захват электронов молекулами одорантов класса кумаринов

М.М. Таюпов, С.А. Пшеничнюк, Р.Г. Рахмеев

Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, г. Уфа, 450075, пр. Октября, 151

эл. noчma: tayupovmansaf@yandex.ru

Исследования механизмов распознавания запахов удостоены Нобелевской премии за 2004 год в области физиологии и медицины [1]. Основные представления о функционировании обонятельного рецептора сводятся к классическому механизму «ключ-замок», в котором молекула одоранта – пахучего соединения – распознаётся рецептором по своей пространственной структуре. Позднее был подразумевающий перенос электрона предложен механизм, (неупругое туннелирование) через молекулу одоранта с вовлечением определённых колебательных мод. Однако полного понимания механизма работы рецепторов обонятельной системы не существует, а предлагаемые подходы способны описать лишь некоторые частные случаи [2]. Современный вариант оригинального «спектроскопического механизма» (она же колебательная теория обоняния), предложенного Люкой Турином [3], подразумевает перенос электрона на рецептор, что приводит к изменению его конформации и дальнейшему распространению запахового сигнала посредством активации G-протеина. Хорсфилд и др. [4] предприняли попытку объединить эти две теории в единый формализм, чтобы в более полной мере описать этап распознавания запаха. Хоэн и др. в своем обзоре [5] рассмотрели современное состояние колебательной теории обоняния, представили важные подходы, открытия и модели, использованные во время ее проверки. Недавно некоторые исследования in vivo показали, что обонятельная система насекомого может различать изотопомеры одного и того же соединения [6],что онжом так же считать экспериментальным подтверждением рассматриваемой теории.

Ранее нашим коллективом, в рамках приближения колебательной теории обоняния, методом спектроскопии диссоциативного захвата электронов были исследованы молекулы фенилгорчичных масел [7]. В продолжении этой тематики, рассмотрены кумарины – класс в данной работе одорантов, использующихся в парфюмерии. Анализ каналов распада отрицательных молекулярных ионов (ОМИ) на стабильные фрагменты с использованием результатов квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности, позволил определить наиболее вероятные структуры осколочных Экспериментально было измерено среднее время жизни ОМИ относительно автоотщепления электрона. В рамках приближения Аррениуса была оценена величина адиабатического сродства к электрону (ЕАа). Механизмы захвата электронов в области низких энергий электронов интерпретированы с помощью ТФП-расчетов. Установлено, что теоретические значения ЕАа, вычисленные методом B3LYP/6-31+G(d) с минимальными добавлением диффузных функций как разность полных энергий нейтральной молекулы и анион радикала, коррелируют с величинами ЕАа, полученными из эксперимента. Сделаны заключения о развитии «спектроскопического механизма» в случае одорантов с положительным значением EAa.

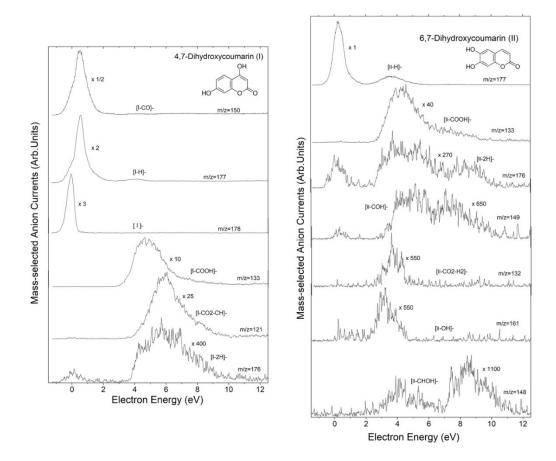


Рис. 1 –Спектр ДЗЭ для 4,7- и 6,7- дигидроксикумарина

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта N 20-33-90013.

<u>Литература</u>

- [1] Buck L., Axel R. A novel multigene family may encode odorant receptors: a molecular basis for odor recognition. Cell, 65(1), 1991, P.175-187,
- [2] Hoehn R. D. Nichols D. E., McCorvy J. D., Neven H., & Kais S. Experimental evaluation of the generalized vibrational theory of G protein- 15 coupled receptor activation. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2017, 201618422.
- [3] Turin L. A spectroscopic mechanism for primary olfactory reception. Chemical senses, 21(6), 1996, P.773-791,
- [4] Horsfield A.P, Haase A, Turin L., Molecular recognition in olfaction. Advances in Physics: X 2, 2017, P.937–977.
- [5] Hoehn R.D, Nichols D.E, Neven H, Kais S. Status of the Vibrational Theory of Olfaction. Frontiers in Physics 6 (25), 2018.
- [6] Paoli M, Anesi A, Antolini R, Guella G, Vallortigara G. Differential Odour Coding of Isotopomers in the Honeybee Brai, Sci Rep 6, 2016, P. 21893,
- [7] Pshenichnyuk S. A., Rakhmeyev R. G., Asfandiarov N. L, Komolov A. S., Modelli A., and Jones D., J. Phys. Chem. Lett. 9, 2018, 2320

Изучение влияния различных порообразователей на пористость и морфологию скаффолдов

А.И. Терехин, Е.Р. Коломенская

Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия *E-mail: terehin.lewa@yandex.ru*

Материалы на основе гидроксиапатита кальция широко изучаются и испытываются в области биоматериалов для тканевой инженерии. Такие материалы, за счет своей хорошей биосовместимости, отлично подходят на роль каркасов (скаффолдов) для костных имплантов [1,2]. В тоже время, изготовление таких скаффолдов сопряжено с рядом трудностей. Необходимо обеспечить позволить остеокондуктивность. то есть костным клеткам прилипать. пролиферировать и образовывать внеклеточный матрикс на своей поверхности и в онжом добиться, разветвленную, создав сообщающуюся систему пор и каналов. Но, в тоже время, пористость в целом не должна приводить к критическому уменьшению механических свойств, а также, поры должны по своим размерам и форме соответствовать размерам и форме прорастающих клеток. Для этих целей широко применяется метод выжигания порообразователя [4,5].

В нашей работе в качестве порообразователей для изготовления скаффолдов были использованы манная крупа, дрожжевые клетки, парафиновые микросферы, кофе и растительная губка люфа, рапсовая мука, мука подсолнечника, конжак, скорлупа кедрового ореха. Заранее синтезированный гидроксиапатит кальция смешивался с 20 масс.% соответствующего порообразователя, после чего порообразователь выжигался в результате термообработке при температуре 700°С, в течении 2 часов и со скоростью нагрева 0,5°С/мин. Затем полученный материал был спечен при температуре 1000°С в течении 2 часов, со скоростью нагрева 2°С/мин. Фазовый состав скаффолдов был определен с помощью дифрактометра ARL X'TRA в диапазоне 10°<20<70° со скоростью сканирования 5°/с и с размером шага0,05°. Микроструктура образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на ZEISS CrossBeam-340. Плотность и пористость определялась пикнометрически.

Фазовый анализ полученных скаффолдов показал частичный переход гидроксиапатита кальция в витколит, причем это наиболее явно выражено в образцах с манной крупой в качестве порообразователя. Анализ пористости, размера пор и частиц, а также их морфологии позволяет сделать вывод, что наиболее перспективными порообразователями можно считать губку и парафиновые микросферы.

Литература

- [1] Motamedian S.R. Smart scaffolds in bone tissue engineering: A systematic review of literature // World J. Stem Cells. 2015. Vol. 7, № 3. P. 657.
- [2] Preethi Soundarya S. et al. Bone tissue engineering: Scaffold preparation using chitosan and other biomaterials with different design and fabrication techniques // Int. J. Biol. Macromol. Elsevier B.V., 2018. Vol. 119. P. 1228–1239.
- [3] Zadpoor A.A. Bone tissue regeneration: The role of scaffold geometry // Biomater. Sci. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 2. P. 231–245.

Секция 3. Физика и химия биологических процессов – основы наук о жизни

[4] Gao C. et al. Current Progress in Bioactive Ceramic Scaffolds for Bone Repair and Regeneration // Int. J. Mol. Sci. 2014. Vol. 15, № 3. P. 4714–4732.

[5] Shepherd J.H., Best S.M. Calcium phosphate scaffolds for bone repair // JOM. 2011. Vol. 63, № 4. P. 83–92.

Селективное детектирование биологических маркеров в выдыхаемом пациентом воздухе при помощи полупроводниковых химических сенсоров

В.В. Чистяков, С.А. Казаков, С.М. Соловьёв, М.А. Гревцев ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26 эл. noчma: v.chistyakov@mail.ioffe.ru

Перспектива широкого использования химических сенсоров для ранней неинвазийной диагностики онко-, эндокринных, лёгочных и прочих заболеваний (и даже COVD-19) омрачается проблемой селективности такого рода приборов к различным веществам, в массе своей донорной природы [1]. Так, реальный работающий сенсор должен различать в выдыхаемом воздухе сигнал от несвойственного вещества-биомаркера обусловленных OT сигналов, варьирующимся здоровым фоном, и, в частности, парами воды. Также он должен распознавать и смеси различных маркеров, таких как аммиак, этиловый спирт, ацетон и др.. При этом обслуживание такой медицинской диагностической системы должно осуществляться без привлечения узких специалистов, из своего многолетнего опыта распознающих по форме отклика тот или иной газ в среде. Для этого необходима система, базирующаяся не на эмпирическом, но на научно обусловленном алгоритме распознавания, и работающая в рамках математической теории принятия решений. Соответствующая компьютерная программа может быть при этом достаточно сложной и относиться к области искусственного интеллекта (ИИ), размещаясь на некоем сервере, с которым чувствительные элементы (ЧЭ) системы — датчики связаны по Wi-Fi или Bluetooth. При этом основное требование на такие ЧЭ — это то, что на разные детектируемые вещества в разных концентрациях они должны давать четко различимые отклики изменения электропроводности.

В данной работе авторы представляют такой алгоритм и базирующийся на нем прототип мультисенсорной системы. Частично материал был представлен на XIV Международный конкурс Всероссийского общества научных разработок «ОНР ПТСАЙНС» (г. Москва, 2020) и отмечен дипломом II степени «за разработку «Мультисенсорная система для неинвазийной диагностики выдыхаемого воздуха больных раком легких пациентов в биомедицине».

Температурно-модулируемые сенсоры

В настоящей работе внимание уделялось детектируемым в выдыхаемом воздухе аммиаку и ацетону. В качестве не-биомаркера (дистрактора) для демонстрации селективности служили пропан, гексан, толуол и др. бытовые и технические вещества, способные внести искажения.

Чувствительные слои п-полупроводников ZnO, SnO₂ /CoO/La₂O₃/Pt, SmS наносились в виде пасты на микроэлектронный чип, затем спекались в атмосфере гелия и отжигались на воздухе при температурах до 600° C [2]. В результате создавалась механически прочная толщиной \sim 0.1 мкм ажурная пористая структура кристаллитов размерами от 5 до 20 нм с хорошо проводящей сеткой (остовом) и надежным адсорбционным контактом полупроводникового материала с окружающей средой. В качестве закрытого автономного нагревательного элемента сенсора применялся тонкий слой платинированных наночастиц оксида алюминия, вплавленный в подложку из боросиликатного стекла с платиновыми контактами. Элемент обладал температурным коэффициентом сопротивления $0.0027\ 1/^{\circ}$ C и обеспечивал быстрый (1.5..10 с) нагрев датчика от температуры \sim 150 $^{\circ}$ C до \sim 500 $^{\circ}$ C.

В отличие от сенсоров, работающих на периодическом изменении (циклировании) температуры [3], в настоящей работе использовалась только фаза нагрева, что снижало время измерения и одновременно — износ сенсора, повышая тем самым его рабочий ресурс.

Регистрируемый при таком нагреве сигнал изменения электропроводности $\Delta \sigma/\mu S$ ЧЭ в искусственном воздухе с исследуемой примесью не всегда сводился к её монотонному увеличению, но имел характерные точки экстремумов и перегиба. Это определялось, вероятно, конкуренцией с одной стороны температурного роста собственной электропроводности материала $\sigma_0(T)$, а с другой — сложных процессов конкуренции кислорода из воздуха и донорной примеси-биомаркера за поверхностные центры и перезарядке образующихся при хемосорбции поверхностных состояний (ПС). Как правило, на малых концентрациях C, мг/м³ биомаркера с ростом величины C отклики в целом возрастали, но при большѝх — появлялись вышеупомянутые особенности в виде экстремумов и перегибов. Также при детектировании некоторых полярных молекул в очень высоких концентрациях порядка $1..1.5 \text{ г/м}^3$ сигнал убывал [4], что, вероятно, связано с влиянием двойного слоя из адсорбированных молекул-диполей на процесс ионизации ПС.

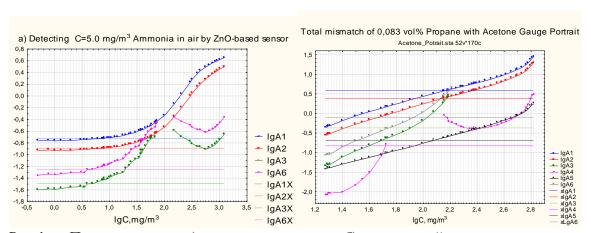


Рис.1 — Подтверждение а) и не-подтверждение б) химической природы примеси.

Секция 3. Физика и химия биологических процессов – основы наук о жизни

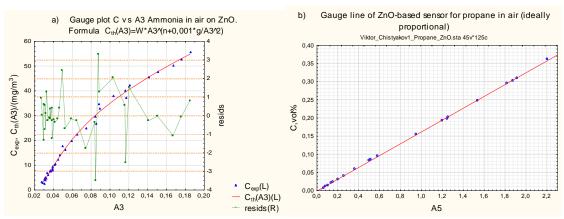


Рис.2 — Калибровочные кривые для аммиака a) и пропана б) в искусственном воздухе.

Детектирование биологических маркеров (аммиак, ацетон, пропан) производилось в два этапа: распознавание вещества и измерение его концентрации.

Распознавание примеси

Для этого полученные временные зависимости $\Delta \sigma(t)$ представлялись в новых координатах $\Delta \sigma - 10^3/T(t)$, безотносительно, успевает или нет наступить тепловое равновесие. Затем массивы обрабатывались при помощи опции "Nonlinear Estimation" статистического пакета Statistica по формулам рациональных дробей, постоянный числитель которых A_i отвечал за концентрацию, а коэффициенты в знаменателе b_i , c_i ...— за химическую природу детектируемой примеси:

$$F_1(z) = \frac{A_1}{z^4 + b_1 z^3 + c_1 z^2}$$
, $F_2(z) = \frac{A_2}{z^3 + b_2 z^2 + c_2 z}$, $F_3(z) = \frac{A_3}{z^4 + b_3 z^3 + c_3 z^2 + d_3 z}$, etc,

Для каждого сенсора и каждого из биологических маркеров и веществдистракторов в воздухе в качестве **калибровки** строились в логарифмических координатах концентрационные зависимости для значимо оцениваемых (P=95%) главных параметров $A_i(C)$, i=1,2,3..., в совокупности составляющие т.н. портрет селективности (gauge portrait) данного вещества.

Если аналогичные параметры для детектируемого неизвестного вещества X вписывались в портрет для Y, т.е. линии уровня значимо оцениваемых $\lg(A_{iX})$ пересекали соответствующие кривые $\lg(A_{iY}(C))$ портрета Y в точках с визуально одинаковыми абсциссами C^* (Рис.1а), то X и есть Y, а C^* — его содержание в воздухе. Если же параметры не вписывались, т.е. такие абсциссы не совпадали/пересечения отсутствовали, то вещество Y исключалось. (Рис. 1б).

Разумеется, для строго научного анализа тождественности абсцисс необходимо подключать аппарат проверки статистических гипотез и включить в рассмотрение доверительные интервалы (ДИ) для величин A_i , ширина $\Delta(A_i)$ которых должна быть как можно меньше, т.е. соответствующий критерий Стьюдента $t(A_i)$ — как можно больше. (Именно этот критерий, достигавший значений ~ 200 , и служил целевой функцией при выборе границ температурного диапазона.) Тогда каждой линии уровня главного параметра будет соответствовать некий интервал на оси концентраций, определяемый пересечениями с концентрационными зависимостями нижней и верхней границ ДИ для A_i .

Определение концентраций

После распознавания для более точного определения концентрации примеси использовалась наиболее чётко разрешённая кривая портрета. То есть,

соответствующий главный параметр $A_k(C)$ с возрастанием концентрации C изменялся значительно, монотонно и гладким образом. Для него отдельно строилась путем всё той же нелинейной регрессии калибровочная зависимость $C(A_k)$, с помощью которой по найденной A_k находился ДИ для концентрации C.

Для аммиака (Рис. 2a) и ацетона соответствующие калибровочные формулы $C(A_3)$ были существенно нелинейными, но для дистрактора пропана наблюдалась почти идеальная пропорциональная зависимость $C(A_5)$ (Рис.2б). Наличие же сразу нескольких кривых с хорошим разрешением позволяло повысить точность определения концентрации.

Такой алгоритм позволял надёжно определять аммиак в концентрации 3 мг/м 3 , ацетон — в концентрации 0.1 мг/м 3 , что много меньше медицинских значений. Концентрация дистрактора пропана уверенно детектировалась на уровне 0.01 об.%.

Дальнейшее развитие алгоритма предполагает учёт концентрации влаги (сухости дыхания), что достижимо его обобщением на смеси двух веществ: маркера и H_2O . Такое обобщение хорошо интерпретируется 3D-графиками с применением двумерных сплайнов для зависимостей главных параметров от концентраций составляющих.

Литература

- [1] Shalini Devi K. S., Aadhav Anantharamakrishnan, Uma Maheswari Krishnan, Jatinder Yakhmi, Chemical Sensors Based on Metal Oxides, Chapter in book *Smart Sensors for Environmental and Medical Applications*, 2020, © 2020 IEEE, Inc, 219 pp. |
- [2] Дуйкова М. В., Шконда С. Э., Казаков С. А., Гревцев М. А, Научное приборостроение, 2020, т. 30, \mathbb{N}_2 4, с. 52–62.
- [3] Nakata S., Akakabe S., Nakasuji M. and Yoshikawa K., Analytical Chemistry, 68, 2067-2072, (1996).
- [4] Чистяков В.В., Казаков С.А., Соловьев С.М., Гревцев М.А., Письма в ЖТФ,2021, 6, с. 15-18.

Charge transfer transitions and resonance-enhanced Raman scattering selectivity in semiconductor-based nanostructured biomolecular materials

E.D. Poloskin¹, F.B. Bayramov², V.V. Toporov¹, B.H. Bairamov¹

¹Ioffe Institute, 26 Politekhnicheskaya, 194021 St. Petersburg, Russia

²St Petersburg Academic University, 8/3 Khlopina st., 194021 St. Petersburg, Russia *E-mail: e.poloskin@mail.ioffe.ru*

In recent years, one of the areas of active development of nanobiotechnology is associated with the research of a new class of low-dimensional structures, namely, semiconductor quantum dots functionalized with biospecific ligands that have an affinity with cellular structures. This class of materials is interesting to the science, because of it's unique fluorescent properties of semiconductor quantum dots compared to conventional organic fluorophores, which makes it possible to develop molecular biology strategies for effective engineering technologies such as modern biomarkers, biosensors, and targeted drug delivery systems for the diagnosis and treatment of different diseases.

The development of such nanobiotechnologies is impossible without fundamental studies of the atomic structure and a detailed understanding of physical processes in separate constituent systems, i.e. in semiconductor quantum dots and biomolecules, and in fully functionalized structures [1-3].

On the example of complexes of nc-Si/SiO₂ quantum dots functionalized with organic materials of oligonucleotides d(20G, 20T), a previously not observed multiband selective resonance enhancement of the Raman scattering intensity by individual molecules was found. It is shown that such enhancement of the Raman line intensity by individual molecules may be caused by the nonradiative transfer of a photoexcited electron in nc-Si/SiO₂ quantum dots and a hole (mechanisms of the Förster and Dexter type at the nanostructure-molecule interface) to the level formed by the upper occupied (HOMO) and lower free (LUMO) molecular orbitals of oligonucleotides, followed by resonance scattering at vibrational levels of various molecular groups of oligonucleotides d(20G, 20T).

An important feature of the Raman spectra of such complexes is a significant increase in the intensity of some spectral lines, while the relative intensities of other lines are different or don't even change (see Fig. 1). In particular, one of the narrow lines with a frequency of 1001.1 cm⁻¹, distinctive to the phosphate groups PO₂— of the sugarphosphate backbone of the helical oligonucleotide d(20G, 20T), has the same line width as in the spectra of oligonucleotides and in the spectra of complexes semiconductor quantum dots nc-Si/SiO₂ functionalized with oligonucleotides.

Direct measurement of the natural half-width of this spectral line allows for the first time to determine the time scale of elementary vibrational excitations in complexes of semiconductor quantum dots functionalized with oligonucleotides. For the measured value of the half-width of the line $\Gamma = (20.67 \pm 0.29)$ cm⁻¹, defined as $\Gamma = 1/2\pi c\tau$, where c is the speed of light and τ is the excitation lifetime corresponding to the lifetime for vibrations of phosphate groups of PO₂– sugar-phosphate backbone, taking into account the contributions for anharmonic interactions was (0.25 ± 0.05) ps

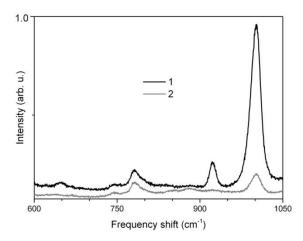


Fig. 1- Spectra of micro-Raman light scattering in self-organized complexes of crystalline quantum dots nc-Si/SiO₂ and oligonucleotides d(20G, 20T) (spectrum 1) and in oligonucleotides d(20G, 20T) themselves (spectrum 2) in the frequency range 600-1050 cm⁻¹. The narrow line at (1001.12 ± 0.04) cm⁻¹ is due to the PO₂– phosphate group of the sugar-phosphate backbone. Spectral resolution 2 cm⁻¹.

The detection of a narrow line in the spectrum of nc-Si/SiO₂ quantum dot complexes functionalized with d(20G, 20T) oligonucleotides directly indicates the formation of a steady and stable spatial molecular structure of the synthesized short d(20G, 20T) oligonucleotides, as well as the retention of this structure in lyophilized state in complexes of semiconductor quantum dots nc-Si/SiO₂ functionalized with such oligonucleotides. Spectrum features such as the presence and retention of the most characteristic maxima observed in the entire frequency range also confirm the conclusions about the steadiness, stability, and high perfection of the molecular structure of such objects. A slight difference in the spectra of some lines may be due to the interaction of some of the functional groups present on the surface of the quantum dot (for example, Si-OH) with the methyl groups of oligonucleotides d(20G, 20T).

The detected selective enhancement of the Raman line intensity on individual molecules can be used to detect spectral characteristics caused by conformational changes in biomolecules during the study of the molecular structure of DNA (RNA) coupled with semiconductor quantum dots.

These results provide qualitatively new opportunities for the quantitative study of complex molecular systems. The detection of narrow spectral lines makes it possible to experimentally study the internal dynamic properties of fast relaxation processes of vibrational motions of atoms in biomacromolecules. Direct measurement of the natural half-width of the lines corresponding to the vibrations of individual molecules makes it possible for the first time to determine the time scale of elementary vibrational excitations in biomacromolecules.

References

- [1] Bayramov F.B., Poloskin E.D., Chernev A.L., Toporov V.V., Dubina M.V., Sprung C., Lipsanen H. and Bairamov B.H. Lifetimes of the vibrational states of DNA molecules in functionalized complexes of semiconductor quantum dots. *Tech. Phys. Lett.* 2018. 44(1), 70-72.
- [2] Bairamov B.H. Selective resonance enhancement of Raman scattering intensity in photoinduced nonradiative charge transfer. *Phys. Sol. Stat.* 2016. 58. 728-734.

Секция 3. Физика и химия биологических процессов – основы наук о жизни

[3] Bairamov B H, Bayramov F B, Poloskin E D, Kornev A A, Chernev A L, Toporov V V, Dubina M V, Roder C, Sprung C and Lipsanen H, Functionalization of semiconductor quantum dots by biomedical structures *in: Proceedings of the 24th Int. Symp.* "Nanostructures: Physics and Technology", (Saint Petersburg, Russia, AU Publ.) p. 225 (2016).



Секция 4

Масс-спектрометрия в химии и физике

Роль динамической вторично-ионной масс-спектрометрии (Д-ВИМС) в исследованиях материалов и структур наноэлектроники, нанофотоники и биоматериалов

Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая ул., д. 26 эл. noчma: boris.ber@mail.ioffe.ru

Динамическая вторично-ионная масс-спектрометрия (Д-ВИМС) развивается уже более полувека и в настоящее время является одним из методов, широко используемых в исследованиях различных неорганических, высокомолекулярных и органических материалов и структур на их основе.

Развитие Д-ВИМС начиналось в середине прошлого века в ответ на потребности геологии и геохимии и чрезвычайно ускорилось с развитием исследований в области физики полупроводников и бурным ростом полупроводниковой промышленности. В этих областях Д-ВИМС является одним из ключевых методов характеризации в R&D и в постановке и контроле технологических маршрутов на производстве. В последнее десятилетие Д-ВИМС широко применяется в исследованиях биологических объектов и структур биоэлектроники, содержащих неорганические и органические слои.

Такая роль Д-ВИМС связана со следующими характеристиками метода:

- Д-ВИМС способна определять в исследуемом материале или в структуре содержание любого элемента Периодической системы и его изотопа;
- Д-ВИМС обладает высокой чувствительностью вплоть до ppb, что позволяет определять концентрации фоновых и намеренно вводимых примесей;
- Д-ВИМС позволяет определять распределение по глубине основных и примесных атомов в материалах и многослойных структурах, т.е. проводить их глубинное профилирование с разрешением по глубине вплоть до нанометрового диапазона;
- Д-ВИМС позволяет получать важную информацию о двумерном распределении (так. наз. картировании) химических элементов с латеральным разрешением вплоть до нанометрового диапазона, а в комбинации с глубинным профилированием и информацию об их трехмерном распределении.
- В докладе представлены сведения о физических основах Д-ВИМС, возможностях количественного Д-ВИМС анализа материалов и структур. Рассмотрено применение глубинного профильного анализа материалов и многослойных структур, его возможности и ограничения, связанные с разрешением по глубине, достижимой чувствительностью и возможностями количественного анализа.

Представлены примеры применения метода Д-ВИМС в исследованиях материалов и структур микро- и наноэлектроники, нанофотоники и биоматериалов.

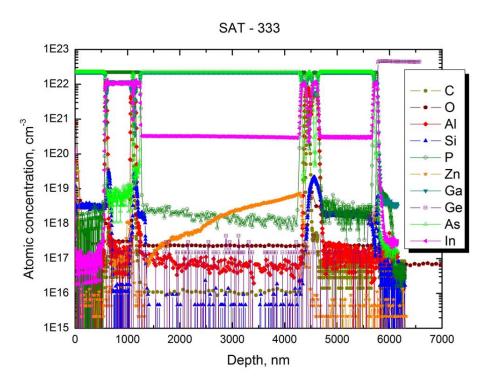


Рис. 1 - Д-ВИМС профиль по толщине многокаскадного солнечного элемента на основе полупроводниковых соединений III-V

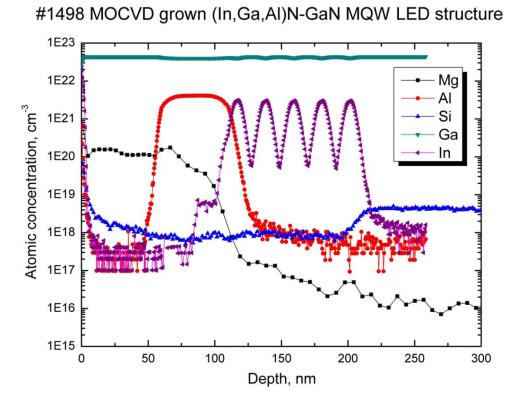


Рис. 2 - Д-ВИМС профиль по толщине структуры «белого» светодиода на основе соединений нитридов III группы

Особенности процессов испарения керамики на основе системы Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂

В.А. Ворожцов^{1,2}, В.Л. Столярова², П.А. Стехов³, О.Н. Доронин³

эл. noчma: st011089@student.spbu.ru

Системы, содержащие оксиды редкоземельных элементов, циркония и гафния, перспективны при разработке материалов высшей огнеупорности. Указанные системы представляют значительный интерес в высокотемпературных технологиях с целью улучшения эксплуатационных свойств керамики на основе стабилизированного оксидом иттрия оксида циркония, традиционно применяемого для получения термобарьерных покрытий газотурбинных и дизельных двигателей [1], а также форм для литья лопаток газотурбинных двигателей [2]. Ранее показано [3], что системы, содержащие оксиды самария, циркония и гафния, могут применяться в качестве основы термобарьерных покрытий, превосходящих по высокотемпературным характеристикам стабилизированный оксид циркония.

Необходимость повышения эффективности газотурбинных двигателей требует увеличения температуры газов на выходе из камеры сгорания, что может приводить к активации диффузионных процессов и спеканию керамики, деградации Однако структуры co снижением теплозащитных свойств. повышение эксплуатационных температур может приводить к избирательному испарению компонентов огнеупорной керамики и высокотемпературным фазовым переходам в конденсированной фазе, что с неизбежностью вызывает изменение физикоогнеупорности химических свойств материалов высшей разрушение керамических изделий и покрытий [4]. Это обстоятельство обуславливает актуальность изучения процессов испарения и термодинамических свойств керамики на основе системы Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 .

Образцы в системе Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂ синтезированы керамическим методом из индивидуальных оксидов Sm₂O₃, ZrO₂ и HfO₂ при максимальной температуре синтеза 1923 К с промежуточной механической активацией в шаровой мельнице Retsch E_{max}. Химический и фазовый состав полученных образцов охарактеризован методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа соответственно. Изучение процессов испарения и термодинамических свойств системы Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂ выполнено масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, как неоднократно описано ранее [4,5], на масс-спектрометре МС-1301. Испарение образцов проводилось из сдвоенной вольфрамовой эффузионной камеры, нагреваемой электронной бомбардировкой. Парциальные давления молекулярных форм пара над исследованными образцами получено методом сравнения ионных токов [4]. Активности Sm_2O_3 в системе Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 определены ранее методом дифференциальной масс-спектрометрии [4,5] при одновременном испарении образца системы заданного состава и стандарта активности индивидуального Sm₂O₃ – из различных ячеек сдвоенной эффузионной камеры. Получение керамических покрытий на основе системы Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂

¹ ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, 199034, Наб. Адм. Макарова, 2.

² СПбГУ, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб., 7/9

³ ВИАМ, Москва, 105005, ул. Радио, 17

выполнено методом физического осаждения из газовой фазы при электроннолучевом испарении образцов в указанной системе на установке S-EBW Tech. Особенностью данного метода являлось образование под действием луча электронов расплава на поверхности керамического образца, что позволяло устранить влияние неоднородностей испаряемого образца на химический состав напыляемых слоёв.

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена было показано [5], что пар над образцами в системе Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 в температурном интервале 2319-2500 К состоит из молекулярных форм SmO, Sm и O, что соответствует составу пара над индивидуальным оксидом самария. Переход в газовую фазу ZrO_2 в виде ZrO, ZrO_2 и O, а также HfO_2 в виде HfO и O наблюдался при температурах выше 2500 К. Определены парциальные давления пара SmO, Sm и O над исследованными образцами и активности Sm_2O_3 в системе Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 при температурах 2319-2530 К. Концентрационная зависимость избыточных химических потенциалов Sm_2O_3 при температуре 2423 К была аппроксимирована следующим уравнением Редлиха-Кистера для трёхкомпонентных систем:

$$\frac{\Delta \mu_{Sm_2O_3}^E}{RT} = x_{ZrO_2} x_{HfO_2} [C(x_{ZrO_2} + x_{HfO_2} - x_{Sm_2O_3}) + Dx_{ZrO_2} (x_{ZrO_2} + x_{HfO_2} - 2x_{Sm_2O_3})], \quad (1)$$

где C и D – это аппроксимационные коэффициенты, равные соответственно -39.08 и 36.54. Уравнение (1) соответствует следующей концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса в рассматриваемой системе при указанной температуре с теми же значениями аппроксимационных коэффициентов:

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = x_{Sm_2O_3} x_{ZrO_2} x_{HfO_2} [C + Dx_{ZrO_2}]. \tag{2}$$

Значения активностей ZrO_2 и HfO_2 , которые могут быть получены дифференцированием уравнения (2), позволили оценить парциальные давления молекулярных форм пара ZrO, ZrO_2 и HfO, а также скорости испарения изученных образцов по уравнению Γ ерца-Kнудсена.

Впервые проведено сопоставление потерь массы при испарении образцов заданного состава керамики на основе системы Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂ из эффузионной камеры с результатами, полученными при нанесении покрытий методом физического осаждения из газовой фазы. В связи с тем, что при электроннолучевом испарении керамики в методе физического осаждения происходило образование расплава на поверхности испаряемого образца, для корректного сопоставления результатов необходимо было пересчитать величины парциальных давлений молекулярных форм пара, найденные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, к температуре плавления соответствующего образца керамики. Фазовая диаграмма системы Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂ не найдена в литературе, поэтому температуры ликвидуса образцов, которые использовались для покрытий, были рассчитаны полуэмпирическими описанными в работе [6]. Экстраполяция величин парциальных давлений пара SmO и Sm над исследованными образцами с температуры 2423 К к температуре ликвидуса проведена с использованием температурных зависимостей парциальных давлений указанных молекулярных форм над индивидуальным Sm₂O₃ [7].

Как следует из данных, приведённых на рисунке 1, при испарении образцов 1 и 2 наблюдается сходная тенденция увеличения содержания компонентов в напыляемой фазе, изображаемая на концентрационном треугольнике смещением состава к бинарной системе Sm_2O_3 - ZrO_2 . Однако более детальное рассмотрение этих результатов позволяет заключить, что высокотемпературное поведение

образцов 1 и 2 несколько различается. При испарении образца 1, содержащего максимальное количество оксида гафния, напыляемое покрытие обогащается ZrO_2 , тогда как результаты расчёта на основе данных высокотемпературной масс-спектрометрии свидетельствуют об увеличении в полученном покрытии мольной доля Sm_2O_3 . В случае образца 2 тенденции изменения состава конденсированной фазы при нанесении покрытий согласуются значительно лучше, чем в случае образца 1. По-видимому, в этом случае меньшее содержание оксида гафния приводит к менее значимым диффузионным процессам в конденсированной фазе, которые препятствуют испарению компонентов.

Следует отметить следующие возможные причины наблюдаемого расхождения между экспериментальными и расчётными данными о химическом составе покрытий:

- 1. Отсутствие данных о температуре расплава при электронно-лучевом испарении образца. Оценка температуры испарения как температуры ликвидуса, найденной полуэмпирическими методами.
- 2. Предположение о равенстве химического состава расплава, из которого происходило испарение напыляемых компонентов, и валового состава образца керамики.
- 3. Необходимость экстраполяции величин парциальных давлений молекулярных форм пара, поскольку они получены масс-спектрометрическим методом при значительно меньших температурах, чем температура электроннолучевого испарения образца.
- 4. Использование экспериментальных данных о парциальных давлениях молекулярных форм пара, полученных в равновесных условиях, при анализе результатов осаждения покрытий, протекающего в неравновесных условиях.
- 5. При расчёте гипотетическое представление об испарении неизменного состава, тогда как в действительности состав конденсированной фазы должен изменяться при избирательном переходе наиболее легколетучего компонента системы Sm_2O_3 в газовую фазу.

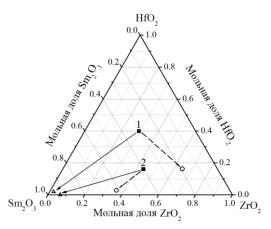


Рис. 1 — Визуализация изменения состава конденсированной фазы при напылении керамических покрытий: пунктир — метод физического осаждения, сплошная линия — расчёт по данным высокотемпературной масс-спектрометрии.

■ — состав испаряемого образца.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00721.

Литература

- [1] Кашин Д.С., Стехов П.А. Современные теплозащитные покрытия, полученные методом электронно-лучевого напыления (обзор). *Труды ВИАМ*. 2018. 62 (2). 84-90.
- [2] Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В., Висик Е.М. Монокристаллический жаропрочный никелевый сплав нового поколения с низкой плотностью. *Авиаи. Матер. Технол.* 2015. (2). 14-25.
- [3] Mikuśkiewicz M., Migas D., Moskal G. Synthesis and thermal properties of zirconate, hafnate and cerate of samarium. *Surf. Coatings Technol.* 2018. 354. 66-75.
- [4] Семёнов Г.А., Столярова В.Л. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Отв. редактор А.В. Суворов. Л.: Наука, 1990. 300 с.
- [5] Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N. Mass spectrometric study of ceramics in the Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂ system at high temperatures. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2021. 35 (9). e9066.
- [6] Ворожцов В.А., Столярова В.Л. Полуэмпирические методы расчета температур ликвидуса в оксидных системах. Журн. технич. физ. 2021. 91 (6). 902-912.
- [7] Столярова В.Л., Ворожцов В.А., Лопатин С.И., Шугуров С.М. Оксид самария при высоких температурах: сублимация и термодинамика. *Журн. общ. хим.* 2020. 90 (5). 787-790.

Конструктивные особенности построения призменного масс-спектрометра для анализа водородно-гелиевых смесей

И.А. Громов 1 , Н.Р. Галль 1 , Л.Н. Галль 2 , Н.С. Самсонова 1 , А.А. Семенов 3 , А.В. Лизунов 3

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

²ИАП РАН, С-Петербург, 190103, Рижский пр. 26

 3 АО ВНИИНМ им. А.А.Бочвара, Москва, 123098, ул. Рогова, 5а

эл. noчma: gromov-24-2@yandex.ru

Изотопный анализ водородно-гелиевых смесей имеет важное практическое значение для ядерных технологий. Он необходим для учета и контроля специальных неядерных материалов таких, как тритий, дейтерий и изотопа 3He, образующегося при распаде трития [1]. Тяжелые изотопы водорода применяются для решения оборонных задач и при управляемом термоядерном синтезе, например в международном реакторе ИТЭР; 3He незаменим как конвертор в нейтронных счетчиках. Для проведения исследований водородной плазмы и обеспечения безопасности персонала при работе с радиоактивным тритием необходимо прецизионное определение его концентрации.

При наработке и хранении трития образуется газовая смесь сложного состава: после её очистки от углеводородных и воздушных примесей она состоит из изотопов водорода и гелия с диапазоном масс 2–6 а.е.м. в широком диапазоне концентраций. При этом точность определения макрокомпонент составляет порядка 0.1 %, а протий и атмосферные газы требуется регистрировать на уровне не ниже 10-4%. Масс-спектрометрический анализ осложняется тем, что при электронной ионизации водородно-гелиевой смеси образуются не только

молекулярные ионы: H2+, HD+, D2+, DT+, HT+, T2+, 3He+ и 4He+, но также осколки H+, D+ и T+ и ионы, являющиеся продуктами ионно-молекулярных реакций. Это приводит к образованию мультиплетов в диапазоне масс с 2-7 а.е.м. при общей ширине массового диапазона 1-9 а.е.м., для разделения части которых необходимо высокая разрешающая способность не меньше 3500 [2]. Таким образом, для достоверного анализа концентраций водородно-гелиевых смесей требуется одновременно достичь высокой разрешающей способности, точности и высокой чувствительности.

Для анализа водородно-гелиевых смесей использовались однокаскадные магнитные статические масс-спектрометры (МИ2101, HDT) и времяпролетные масс-спектрометры имеющие недостаточное разрешение, что заставляло использовать не всегда обоснованные методики измерений. Использовались также масс-спектрометры высокого разрешения на основе ионно-оптической схемы (ИОС) Нира-Джонса (Тритон, МСД 650) [2] способные решать все аналитические задачи данного направления, кроме разделения дублета 3He+-T+, которого нужна разрешающая способность 150000.

На современном уровне нужен гораздо более легкий, технологичный и компактный прибор, обладающий, тем не менее, высокими аналитическими характеристиками. В 2016-2018 в работах [2-4] нами была предложена новая ИОС, обеспечивающая двойную фокусировку и высокое разрешение комбинацией двумерной магнитной призмы и двумя идентичными электростатическими конденсаторами. Научной группой ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, ИАП РАН, АО «ВНИИНМ» и ООО «МС-БИО» был разработан и изготовлен опытный образец масс-спектрометра МИ-40 «ТРИТИУМ» на базе предложенной ИОС. В данной работе рассмотрены конструктивные особенности построения призменного масс-спектрометра.

Все элементы ИОС, такие как источник ионов, электростатические конденсаторы, линзы и приемники, представленного масс-спектрометра помещены в одну вакуумную камеру. Они расположены на «МС-платформе», основанием которой являются полюсные наконечники призменного магнита. Они закреплены на фланце вакуумной камеры, как показано на рис.1, и помещаются в вакуум. Конструктивное решение «МС-платформа» позволяет упростить юстировку элементов ИОС относительно друг друга, уменьшить габариты и сложность изготовления внутренней части масс-спектрометра, по сравнению с реализацией масс-спектрометра в нескольких вакуумных камерах.

Полюсные наконечники имеют небольшие габариты по сравнению с секторными магнитами: длина — 145 мм, ширина — 109.5 мм и зазором — 9.8 мм. Это стало возможным, так как основное преимущество ИОС с двумерной магнитной призмой — независимость разрешающей способности и линейной дисперсии по массам от величины радиуса отклонения ионных траекторий в магнитной призме. Поэтому линейные размеры магнита определяются только величиной необходимого магнитного поля.

При ускоряющем напряжении ионов, образующихся в ионом источнике, 2500 В и радиусе траектории ионов в области призменного масс-анализатора — 92.5 мм величины магнитного поля для ионов с массами в диапазоне от 1- 9 а.е.м лежит в интервале 780 -2340 Гс. Сканирование по диапазону масс для анализа водородногелиевых смесей с помощью изменения ускоряющего напряжения затруднительно, так как минимальное и максимальное его значение будет отличаться в 9 раз. Поэтому мы использовали электромагнит, катушки и магнитопровод которого расположены снаружи вакуумной камеры вплотную к её стенкам, а магнитная связь

с полюсными наконечниками осуществляется через стенки камеры толщиной 2.5 мм, изготовленной из нержавеющий стали.

Из проведенных экспериментов с призменным магнитом была получена зависимость магнитной индукции в центре межполюсного зазора от тока, пропускаемого через катушки электромагнита. Она показана на рис. 2. Экспериментальные значения магнитной индукции были получены с помощью магнитометра ATE-8702 с датчиком Холла. Полученная кривая имеет линейную зависимость, а диапазон магнитной индукции от 0 до 4000 Гс при токе от 0-16 А.

Масс-спектрометр оснащен собственной частично-герметичной зоной, обеспечивающей удаление трития, проникающего через вакуумные уплотнения, в специальную вентиляцию. Это возможно из-за компактности вакуумно-аналитической части, собранной на призменном магните с технологией МС-платформы. Для обеспечения безопасности персонала, работающего на приборе, масс-спектрометр имеет второй канал для измерения концентраций атмосферных газов в вакуумной камере, позволяя экспрессно диагностировать возможное появление утечек в тритиевой магистрали.

Для возможности независимого измерения компонент неразделяемого дублета3He+-T+, масс-спектрометр оснащен двумя средствами высоковакуумной откачки с разной избирательностью: турбомолекулярного и магниторазрядного насоса. Они позволяют решить вопрос методически, так как второй тип насоса не откачивает гелий.

Основными преимуществами новой конструкции призменного массспектрометра, по сравнению с традиционными решениями, имеющимися на рынке или в эксплуатации, являются:

- 1. Компактность, технологичность и небольшой вес масс масс-спектрометра (не более 200 кг), позволяющие создать передвижной прибор с высокими аналитическими характеристиками.
- 2. Установка собственного герметичного защитного кожуха позволяет использовать масс-спектрометр без создания выделенной тритиевой гермозоны. Использование средств высоковакуумной откачки с разной избирательностью позволяет методически решить проблемы неразрешимого масс-спектрометрически. дублета 3He+-T+.



Рис.1 – «МС-платформа». 1-полюсные ноконечники;2-электростатические конденсаторы;3-магнитные экраны;4- фланец вакуумной камеры.

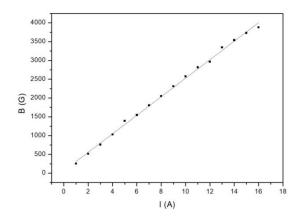


Рис. 2 — Магнитная индукция в межполюсном зазоре призменного массанализатора для анализа водородного-гелиевых смесей.

Литература

- [1] Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. Т. 2 /Под ред. В.Ю. Баранова. М.:Физматлит, 2005. 728 с.
- [2] Галль Л.Н., Семенов А.А., Кудрявцев В.Н., Лизунов А.В., Лесина И.Г., Иванов Б.В., Букин А.Н., Штань А.С., Кирьянов Г.Е., Антонов А., Галль Н.Р. Новые решения в масс-спектрометрическом изотопном анализе водородно-гелиевых смесей. Условие получения достоверных данных. // Научное приборостроение. 2016. Т. 26. № 3. С. 24—34.
- [3]. Галль Л.Н., Кузьмин А.Г., Манойлов В.В., Саченко В.Д., Сведенцов В.Л., Хасин Ю.И., Галль Н.Р., Рязанцева Н.Н., Милешкин Ю.А., Семенов А.А., Кудрявцев В.Н., Лесина И.Г., Иванов Б.В., Лизунов А.В. Пути трансформации ионно-оптической системы статического масс-спектрометра МСД-650 для повышения достоверности и точности результатов изотопного анализа водородно-гелиевых смесей. // Вестник Актюбинского регионального государственного университета. 2016, №2. С. 49-51. [4] Галль Л.Н., Якушев Е.М., Назаренко Л.М., Антонов А.С., Семенов А.А., Галль
- [4] Галль Л.Н, Якушев Е.М., Назаренко Л.М.,. Антонов А.С, Семенов А.А.,. Галль Н.Р Призменный масс-спектрометрдля изотопного анализаводородно-гелиевых смесей.//Письма в ЖТФ.2018.Т.44.N 14 С 94-102

Масс-спектрометрическое определение изотопного состава лития методом ЭРИАД

А.А. Дьяченко 1 , Н.М. Блашенков 2 , А.А. Семенов 3 , Н.Р. Галль 2 ИАП РАН, Санкт-Петербург, 198095, ул. Ивана Черных, 31-33 2 ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26 3 ВНИИНМ им. А.А. Бочвара, Москва, 123098 ул. Рогова, 5а

эл. noчma: moytra.oknehcayd@gmail.com

Литий — один из наиболее востребованных современной высокотехнлогической промышленностью элементов, который используется для создания компактных аккумуляторов и конденсаторов. а также находит применение в электронике, производстве керамики и металлургии. Большую значимость имеет применение различных изотопов лития в атомной технологии, как для решения оборонных задач. так и для повышения стабильности работы атомных реакторов, где необходимо проводить изотопное обогащение лития, а также измерять его изотопный состав. Для этого практически всегда используется масс-спектрометрия. В природе литий представлен двумя изотопами 6Li (~6%) и 7 Li (~97%); первый является сильным поглотителем нейтронов, второй наоборот, нейтроны практически не поглощает. Эти различия в свойствах определяют и различия в применение, и требования к степени изотопного обогащения, а значит и точностями измерений изотопных отношений. Настоящая работа посвящена описанию измерения изотопного состава лития с помощью метода ЭРИАД.

ЭРИАД – современный метод измерения изотопного состава, основанный на электрораспылении высокоразбавленных растворов солей целевого материала в атмосферных условиях, вводе образующихся ионов В вакуум газодинамический интерфейс с одновременной атомизацией [1]. Он пригоден для подавляющего большинства элементов, обладает высокой чувствительностью, позволяет проводить анализ за время порядка 3 -5 минут и не требует вскрытия прибора для смены пробы. Все эти характеристики делают данный метод ценным, особенно при использовании для решения технологических задач или научных задач по отработки технологии разделения изотопов, где желательно производить количество измерений в относительно сжатые сроки. аналитические характеристики метода ЭРИАД в отношении изотопного анализа не достаточно известны. Пока имеются лишь единичные измерения, показывающие. что метод пригоден для изотопного анализа.

При изотопных измерениях вообще, и изотопных измерения лития в частности, ключевой характеристикой является достигаемая точность измерений, в качестве меры которой рассматривается среднестатистический разброс. Предельная точность, которая может быть достигнута в измерениях, определяется соотношением сигнал/шум, в качестве которого, при устранении всех аппаратных помех, выступает статистический шум. Нестабильность сигнала, полученного в результате измерения N ионов, пришедших на коллектор, имеет величину, равную $N^{1/2}$. Накопление сигнала снижает статистические нестабильности, однако из-за роста вклада фликкер-шума оно может проводиться только до определенных пределов. В практике накопление за времена более 300-1000 с оказывается неоправданным.

Спецификой изотопных измерений именно лития является значительный вклад

рассеяния ионов на остаточном газе, т.к. масса ионов лития существенно ниже, чем масса молекул атмосферного газа. Для него желательно создание специализированных масс-спектрометров с коротким ионно-оптическим трактом, что возможно из-за малого массового числа изотопов лития.

Измерения проведены на компактном специализированном масс-спектрометре МИ-20 LowMass, построенном по геометрии типа Маттауха-Герцога с постоянным магнитом. Источником ионов служил источник ЭРИАД, описанный в работе [2]. Регистрация сигнала проводилась с помощью приемника на вторично-электронном умножителе ВЭУ-7 в спектрографическом режиме с одновременной регистрацией обоих изотопов Li на двух коллекторах. В таком случае удается достичь как максимального использования пробы, так и нивелировать возможные нестабильности источника ионов и системы регистрации, т.к. они одновременно воздействуют на оба измеряемых изотопа.

Давление в интерфейсе в рабочем режиме составило $\sim\!200$ Па. Изменяя скорость откачки форвакуумного насоса с помощью вентиля, установленного на нем, можно было варьировать это давление вплоть до 1000 Па. Давление в основной камере составляло $2*10^{-6}$ Торр при 200 Па в интерфейсе и падало до $7*10^{-6}$ Торр при 1000 Па. Ускоряющее напряжение составляло 2300 В.

В качестве объектов исследования использовались LiCl с природным содержанием изотопов (он был лабораторным стандартом) и образцы краун эфиров, способные к изотопно-избирательной сорбции лития. Навески солей взвешивались на электронных весах и растворялись в бидистиллированной воде; полученные растворы разбавляли той же водой до концентраций 5*10⁻⁴М. Затем раствор разбавляли метанолом в соотношении 1:5, помещали в одноразовый шприц объемом 1 мл и устанавливали на шприцевой насос для распыления. Распыление проводилось при потенциале 2800-3200 В, ток распыления составлял 50-60 нА, скорость распыления составляла 5 мкл/с. Растворы краун-эфиров в хлороформе растворялись в изопропиловом спирте. а потом в водометанольном растворе до тех же молярных концентраций. Распыление оставалось стабильным в течение длительного времени, но периодически возникали кратковременные нестабильности.

И соли лития, и краун эфиры хорошо фрагментировались в интерфейсе, давая на выходе атомарные ионы. На рис.1 представлены зависимости тока иона 7Li от фрагментирующего напряжения ΔU для LiCl и для краун-эфира; видно, что при ΔU > 300 В зависимость выходит на плато, что соответствует ожидаемым данным [2].

При измерениях, для каждой точки проводилось накопление сигнала в течение 1000 сек с записью 1 раз в секунду. При этом данные, отличающиеся от средних по абсолютной величине более чем на 20%, автоматически выбрасывались, т.к. соответствовали моментам нестабильного распыления. Обычно, число таких точек составляло 10-12%. На рис.2 представлена типичная зависимость измеренных изотопных отношений в пробе и стандарте. четко виден дрейф прибора, который хорошо аппроксимируется кусочно-ломанной линией. Время одного измерения составило 1000 с, время замены пробы и стандарта — 100с.

Относительная точность определения изотопного отношения для стандарта с учетом дрейфа прибора составила $\sim 0.03\%$. Для проб краун эфиров, обозначенный N1 и N2 получены следующие данные:

N1; $\delta = (Rst - R7Li)/Rst * 1000 = -3.04 \pm 0.23 \%$

Т.е. видно, что имеется статистически достоверное обеднение пробы изотопом 7Li на уровне $\sim 3^0/_{00}$

 $N2 \delta = (Rst - R7Li)/Rst * 1000 = 0.2 \pm 0.8\%$

Видно, что нет статистически значимой разницы со стандартом в пределах ошибки лучше, чем 1%.

Т.е. показано, что масс-спектрометрия ЭРИАД является очень удачным решением для изотопного анализа лития, обеспечивая высокую точность и быстроту смены пробы точки зрения точности. Можно ожидать, что метод ЭРИАД будет столь же эффективен и для измерения изотопных составов других элементов.

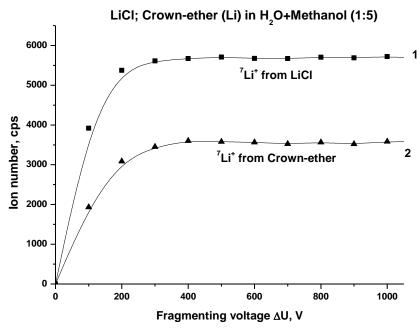


Рис. 1 — Зависимость интенсивности пиков лития при электрораспылении от фрагментирующего напряжения «сопло-скиммер» для лития, находящегося в растворе в форме хлорида (1) и в составе краун-эфира(2).

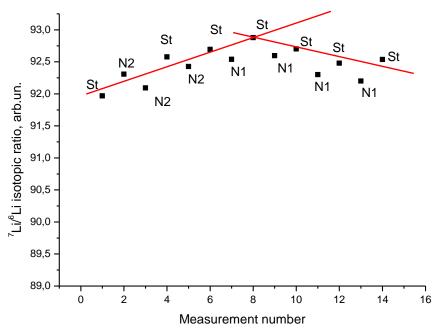


Рис. 2 — Результаты измерения изотопного состава лития, полученные при электрораспылении, для краун-эфиров (N1, N2), в сравнении со стандартом (St)

Литература

- [1] L.N.Gall, N.S.Fomina, R.Giles, S.V.Masukevich, O.A.Beliaeva, N.R.Gall, Electrospray mass spectrometry with controlled in-source atomization (ERIAD) as a promising elemental method: evaluation of analytical features. Eur. J. Mass Spectrom. 2015, Vol. 21, No. 4, pp 353-359
- [2]. Н.С.Самсонова, Н.М. Блашенков, А.А. Дьяченко, А.А.Семёнов, А.В. Лизунов, Н.Р.Галль, Газодинамический интерфейс типа «сэндвич» для измерения элементного состава пробы методом ЭРИАД (электроспрей с атомизацией в источнике), ПТЭ, 2019, т.5, страницы: 65-70

Масс-спектрометрические характеристики трис-пивалоилтрифторцетоната самария

Н.Н. Костюк, Т.А. Дик

БГУ, г. Минск, 220030, пр. Независимости, 4

эл. noчma: nnkostyuk@bsu.by

Трис-пивалоилтрифторацетонаты (1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4гександионаты) редкоземельных элементов (РЗЭ) рассматривались ранее как перспективные соединения для газохроматографического разделения РЗЭ [1]. Предполагалось, комбинация периферийных трет-бутильной что трифторметильной групп придаст максимальную летучесть данным хелатам РЗЭ, т.к. известно, что максимальной летучестью обладают гексафторацетилацетонаты и дипивалоилметанаты переходных металлов [1,2].Однако, триспивалоилтрифторацетонатов РЗЭ характерна еще одна особенность: полимеризация вследствие координационной ненасыщенности металла-комплексообразователя. Полимеризационные процессы приводят к формированию надмолекулярных структур, в том числе, наноразмерного уровня и негативно влияют на летучесть [2-4]. В связи с этим для РЗЭ проведение синтеза в условиях недонасыщенности центрального атома-комплексообразователя можно рассматривать в качестве метода получения их наноразмерных хелатов. Использование масс-спектрометрии при исследовании хелатов (β-дикетонатов) РЗЭ позволяет оценить степень чистоты соединения, наличие или отсутствие полимеризации и основной структурный узел хелата. Последнее обстоятельство особенно важно при исследовании фторсодержащих хелатов, т.к. последние часто получаются в виде маслянистых жидкостей или парафинообразных соединений, что делает затруднительным использование рентгеноструктурного анализа.

В настоящей работе методом масс-спектрометрии был исследован триспивалоилтрифторацетонат самария (SmL_3) . Соединение было получено методом обмена лигандами по двухстадийной схеме с использованием пивалоилтрифторацетоната натрия в ацетонитрильной среде с последующей пятикратной перекристаллизацией целевого продукта. Состав хелата установлен на основании элементного анализа на металл, углерод и водород, а также данных ИК спектроскопии.

Отнесение наблюдаемых в масс-спектре сигналов можно с высокой степенью достоверности провести, используя данные по изотопному составу самария. Известно, что природный самарий состоит из семи изотопов: 144 Sm - 3,08%, 147 Sm - $15{,}00\%,\ ^{148}\mathrm{Sm}-11{,}25\%,\ ^{149}\mathrm{Sm}-13{,}82\%,\ ^{150}\mathrm{Sm}-77{,}37\%,\ ^{152}\mathrm{Sm}-26{,}74\%\ \text{m}^{\ 154}\mathrm{Sm}-$ 22,74%. Следует ожидать, что в масс-спектре металлсодержащие ионы будут проявляться сериями сигналов, соответствующими их природному изотопному составу. Поиск серий сигналов удобнее всего вести по двум наиболее интенсивным пикам. 152 Sm и 154 Sm, отстоящими друг от друга на одну а.е.м. Соотношение наиболее интенсивных пиков составляет 1,18: 1,00. Используя указанный дублет, в масс-спектре определены следующие серии сигналов с m/z: 367 и 369 (1,25:1,00); 439 и 441 (1,22:1,00); 538 и 540 (1,29:1,00); 543 и 545 (1,19:1,00); 585 и 587 (1,21:1,00); 675 M 677 (1,41:1,00), 718 M 720 (1,22:1,00); 739 M 740 (1,11:1,00),имеющие близкое к ожидаемому соотношение интенсивностей. Перечисленные сигналы масс-спектра относятся к $[SmLHF]^+$, $[SmL_2 - CF_4 - CH_3]^+$, $[SmL_2CH_3 - F]^+$, $[SmL_2NaHF]^+$, $[SmL_3 - CCF_2]^+$, $[SmLHF]^+$, $[SmL_3 - F]^+$, $[SmL_32H]^+$ cootbetctbehho. Для двух серий сигналов с m/z 675 и 677 (1,41:1,00), 680 и 682 (1,70 :1,00) наблюдается завышенное значение относительной интенсивности сигнала ¹⁵²Sm. Это связано с наложением нескольких серий сигналов друг на друга. В целом можно считать, что с учетом погрешности эксперимента данный подход позволяет за короткое время достаточно надежно интерпретировать наблюдаемые сигналы масс-спектра, соответствующие одиночным и частично взаимно налагающимся изотопным сериям хелата самария.

Как видно из представленных данных, в масс-спектре SmL_3 не наблюдается типичного для трис- β -дикетонатов переходных металлов последовательного отщепления лиганда из состава хелата с образованием ионов моно-, бис- и трис-хелатов под действием электронной ионизации. В нашем случае имеются сигналы ионов, соответствующих как перегруппировочным процессам $[SmLHF]^+$, $[SmL_2CH_3 - F]^+$, $[SmL_2NaHF]^+$, $[SmL_3 - CCF_2]^+$, $[SmLHF]^+$, $[SmL_32H]^+$, так и получаемых в результате прямой деструкции исходного соединения, главным образом, за счет отрыва различных групп из состава лиганда $[SmL_2 - CF_4 - CH_3]^+$, $[SmL_3 - F]^+$. При этом очевидно, что перегруппировочные процессы количественно преобладают над процессами прямой деструкции. Такое поведение трис-пивалоилтрифторацетоната самария в условиях электронной ионизации объясняется высокой степенью его полимеризации и характерно для данного типа соединений РЗЭ.

Выводы о высокой степени полимеризации исследуемого соединения подтверждаются тем фактом, что максимальную интенсивность имеет серия сигналов, лежащая в области спектра с m/z 750-764, относящаяся к олигомерным структурам. Не наблюдается также сигнал с m/z 542, который должен соответствовать бис-пивалоилтрифторацетонату самария. Для ряда хелатов dэлементов именно бис-ионы имеют максимальную интенсивность в масс-спектре [5]. Сигнал иона с m/z 737 в нашем случае имеет низкое относительное значение — 1,4 %, что в свою очередь подтверждает сделанные выводы.

Таким образом, показано, что основным координационным узлом хелата является SmL_3 . В результате полимеризации образуется неорганический полимер $[SmL_3]_n$, где n не превышает значение 4, принимая во внимание, что основные сигналы, принадлежащие олигомерам, имеют значение m/z 750-764. Однако степень полимеризации на данном этапе исследования нуждается в уточнении. В масс-спектре обнаружены типичные сигналы элиминирования как фторсодержвщих, так алкильных групп, сопровождаемые в большинстве случаев перегруппировочными процессами. Наличие сигнала, соответствующего катиону

 $[SmL_2NaHF]^+$ указывает на присутствие примеси в составе соединения, т.е. ни метод обмена лигандами, ни многократные перекристаллизации целевого продукта не гарантируют его высокой чистоты.

Литература

- [1] Суглобов Д.Н. Летучие органические и комплексные соединения f-элементов. М.: Энергоатомиздат. 1987. 208 с.
- [2] Магазеева Н.В., Мартыненко Л.И., Муравьева И.А., Спицын В.И. Газовая хроматография аддуктов дипивалоилметанатов РЗЭ с трифенилфосфиноксидом. Известия АН СССР. Серия химических наук. 1987. 6. 1326-1330.
- [3] Junhu Wang, Masashi Takahashi, Masuo Takeda. Crystal Structures and 166 Er Mössbauer Spectra for Some β -Diketonatoerbium(III) Complexes *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2002. 75.*Is.*4.*P.* 735-740.
- [4] Костюк Н.Н., Дик Т.А. Масс-спектрометрическое исследование надмолекулярного строения трис-пивалоилтрифторацетоната празеодима. Журнал структурной химии. 2018. 59(8). 1881-1887.
- [5] Костюк Н.Н., Дик Т.А., Казак М.С., Метельский Ю.М. Масс-спектрометрическое исследование бис-ацетилацетоната меди с учетом изотопного состава металла. Журнал структурной химии. 2019. 60(12). 2027-2032.

Формирование масс спектров термической ионизации органических соединений на поверхности интерметаллида NaAu_x.

М.Н. Лапушкин, М.В. Кнатько

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26 эл. noчma: lapushkin@ms.ioffe.ru

Введение

Источники ионов, основанные на термической ионизации (ТИ), позволяют селективно регистрировать и анализировать в газовых смесях примеси органических соединений, содержащих гетероатомы или кратные связи [1-2]. Так, чувствительность ТИ детекторов к парциальному давлению триэтиламина в газо-воздушной смеси при атмосферном давлении составляет 10⁻¹⁴ Торр. Эффективность работы таких детекторов определяется эмиссионными, каталитическими и физическими свойствами эмиттера ионов [1-2], что определяет актуальность поиска новых материалов для создания эмиттеров ионов в процессах ТИ. Благодаря интенсивным исследованиям ТИ органических соединений на эмиттерах из переходных металлов и их окислов создана теория формирования масс спектров и основных правил ТИ органических соединений. Это позволило применять ТИ масс спектрометрию ДЛЯ исследования процессов адсорбированных слоях органических соединений на поверхности.

В [3] предложен в качестве эмиттера ТИ новый материал: интерметаллид NaAux, перспективный для реализации на нем процессов ТИ органических соединений. В цикле работ [3-6] показано, что эмиттер в виде ленты из золота, с созданным на её поверхности слоем интерметаллида NaAux, сравним по эффективности ионизации

тестовых азотсодержащих молекул с эмиттерами из окислов W и Mo, а также обладает высокой каталитической активностью. Изучение процессов ТИ органических соединений на поверхности AuNax позволяет понять механизмы каталитических процессов на ней, природу высокой каталитической активности материала.

Эксперимент

Опыты проводили в секторном магнитным масс-спектрометре, со сдвоенным источником ионов: термической ионизации и ионизацией электронами. Формирование слоя NaAu_x производили *in situ*. Напыление потока атомов натрия на поверхность ленты производили из испарителя при термическом разложении стандартной смеси бихромата натрия с цирконием. Для этого эмиттер предварительно очищали отжигом в атмосфере кислорода при температуре T=1100 K, покрытие эмиттера слоем NaAu_x создавалось напылением потока атомов натрия на поверхность эмиттера по методике [7]. Система напуска позволяла напускать в установку кислород, получаемый термическим разложением KMnO₄, в диапазоне давлений $(1-6)\cdot10^{-6}$ Торр и пары молекул в диапазоне давлений от $1\cdot10^{-7}$ Торр до $6\cdot10^{-6}$ Торр.

Результаты

Последовательно исследована ТИ на NaAux диэтиламина, тетраметилтеразена и уротропина. Эти органические соединения отличаются количеством атомов азота и пространственной структурой молекул. Термическая ионизация диэтиламина (С₄H₁₀NH), который является вторичным амином, хорошо была изучена на эмиттерах из W и Mo и их окислах [1-2]. В масс-спектре ТИ на окисле W тетраметилтетразена $(C_4H_{12}N_4)$, в состав которого входят 4 атома азота, наблюдается только одна масс линия, которая соответствует молекулярному иону. Уротропин отличается ОТ тетраметилтетразена 3-x $(C_6H_{12}N_4)$, пространственной структурой. Его ТИ ранее не исследовалась. Масс спектры термической ионизации диэтиламина и тетраметилтетразена на NaAux отличаются от таковых на окислах W. В случае диэтиламина в масс-спектре, кроме масс линий с m/z = 72 и 58, образование которых соответствует правилам формирования масс спектра ТИ [1-2], регистрируются масс-линии, отвечающие ТИ соединений с массой существенно превышающей массу молекул диэтиламина и формирующие масс спектр в диапазоне от m/z 86 до 200. В случае ТИ тетраметилтетразена на NaAux, в отличие от окисла W, наблюдается многолинейчатый масс-спектр, в области масс как меньших молекулярной массы молекулы, так и до 2.5 раз больших. Масс-спектр уротропина ТИ на NaAux также многолинейчатый, содержащий масс линии соединений с массой большей молекулярной. Масс спектры ТИ этих соединений показаны на рис. 1.

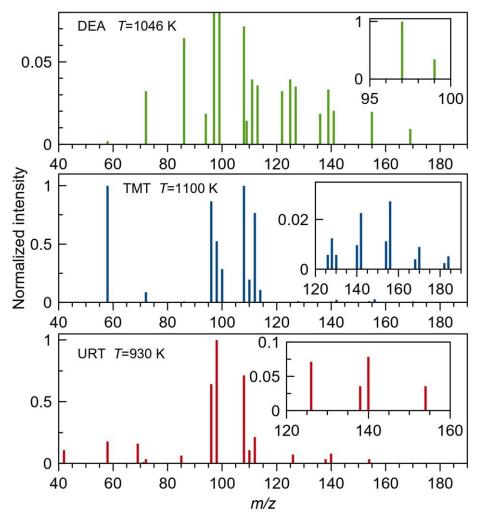


Рис. 1 - Масс-спектры термической ионизации диэтиламина (DEA), тетраметилтетразена (ТМТ) и уротропина (URT) на NaAu_x

Расшифровка этих масс-спектров показала, что на поверхности NaAu_x происходит ассоциация адсорбированных молекул и продуктов их распада с образованием широкого спектра органических соединений, включая гетероциклические соединения, гидразины, гидразоны и диамины. Это связано с временем жизни органических соединений поверхности большим полупроводникого слоя интерметаллического сплава, что обеспечено наличием на поверхности анионов (Au) и катионов (Na). С поверхности в виде ионов десорбируются соединения с азотом В четырехвалентном состоянии насыщенными валентностями.

Температурные зависимости величин ионных токов носят в основном пороговый характер с порогом от 800 до 900К. Температурная зависимость ионных токов выше порога слабая, интенсивность тока слабо падает с ростом температуры. Слабая зависимость ионного тока от температуры при температурах выше порога, одинаковость температурных зависимостей масс-линий разными интенсивностями тока, отвечающих соединениям c разными величинами указывает ионизации И теплоты адсорбции, на общность потенциала происхождения ионов в механизме их образования, отличном от предложенного в [1, 2].

Интерметаллический сплав $NaAu_x$ является широкозонным полупроводником, что обуславливает меньшую скорость обмена энергией между адсобированными соединениями и твердым телом, чем это имеет место для металлических эмиттеров или их окислов. Это позволяет считать, что в результате адсорбции органических соединений и реакций ассоциации на поверхности образуются молекулярные комплексы, состоящие из одной или нескольких молекул, а также включающие продукты распада органических соединений на поверхности. Температурная активация этих комплексов приводит к их распаду, в результате которого происходит десорбция регистрируемых ионов. Наблюдаемые температурные зависимости тока ионов отвечают активации молекулярных комплексов на поверхности.

Выводы

Масс-спектры термической ионизации органических соединений на поверхности $NaAu_x$ формируется не в результате индивидуального взаимодействия адсорбированных молекул и поверхности, как это рассматривалось в [1-2], а в результате формирования молекулярного комплекса из адсорбированных молекул и продуктов их распада, возбуждения молекулярного комплекса и его распада с десорбцией ионизируемых соединений.

Финансовая поддержка

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-02-00370.

<u>Литература</u>

- [1] Rasulev U.Kh., Zandberg E.Ya. Surface ionization of organic compounds and its applications. *Prog. Surf .Sci.* 1988. 28 (3-4). 181-412.
- [2] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. Поверхностная ионизация органических соединений. Успехи химии .1981. 51 (6). С.1425-1446.
- [3] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н. Новые процессы в поверхностной ионизации. $\mathcal{K}T\Phi$. 2013. 83 (6). С. 51-59.
- [4] Knatko M.V., Lapushkin M.N. Thermal ionization of tetramethyltetrazene molecules on NaAu_v surface. *Eur. J. Mass. Spectrom* .2020. 26 (5). 351–360.
- [5] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н. Поверхностная ионизация уротропинана интерметаллиде NaAu₂. Масс-спектрометрия. 2019. 16 (4). 323-326.
- [6] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И., Термостимулированная десорбция ионизированных частиц с поверхности сплава Na/Au, активированного кислородом металлов. $\mathcal{K}T\Phi$. 2004. 74 (7). 99-101

Резонансный захват электронов структурными

аналогами хиноксалина

А.В. Маркова, Р.Г. Рахмеев, А.М. Сафронов, М.М. Таюпов

ИФМК УФИЦ РАН, Уфа, 450075, Пр. Октября, 151

эл. noчma: login.markova@yandex.ru

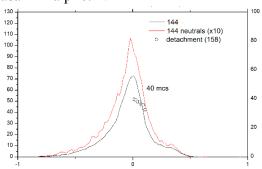
Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов были исследованы молекулы 2-метилхиноксалина ($C_9H_8N_2$) и 2,3-диметилхиноксалина ($C_{10}H_{10}N_2$). Эти вещества обладают противомикробными, противогрибковыми, бактерицидными и консервирующими свойствами, широко используются в медицине и пищевой промышленности.

Экспериментально [1], используя формулу (1), измерено среднее время жизни (τ_a) отрицательных молекулярных ионов:

$$\tau_{\rm a} = -t * \sqrt{\frac{M_n}{M_{SF6}}} * \ln\left(1 - \frac{I_0}{I_-}\right) \tag{1}$$

где M_n — масса исследуемого ОИ, M_{SF6} - масса SF_6 -; являющимся в данном эксперименте реперным газом, по которому масштабируется энергия, I_0 и I_{-} интенсивность нейтральной и заряженной компонент пучка ионов; t — время дрейфа ионов масс 146 а.е.м. (ионы SF_6 -) во второй бесполевой области масс-спектрометра.

Результаты расчётов зависимости τ_a от энергии захваченного электрона (ϵ) показаны на рис. 1.



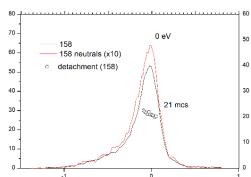


Рис.1 - Кривые эффективного выхода, сигнал нейтральной компоненты и зависимость среднего времени жизни от энергии электронов для ионов 2-метилхиноксалина (слева) и 2,3-диметилхиноксалина (справа).

Энергия сродства к электрону нейтральной молекулы была оценена в приближении Аррениуса:

$$EA_{a} = \frac{-N + \ln\left(\frac{\tau_{a}}{t_{0}}\right)NkT + \ln\left(\frac{\tau_{a}}{t_{0}}\right)\varepsilon}{N - \ln\left(\frac{\tau_{a}}{t_{0}}\right)}$$
(2)

где τ_a — время жизни отрицательного молекулярного иона исследуемого вещества, N=3n-6 — число внутренних степеней свободы иона, k_B — постоянная Больцмана, ϵ — энергия захваченного электрона; $t_0=5\times10^{-13}$ — характерное время колебательной релаксации иона для данного класса соединений [2].

В спектре ДЗЭ 2-метилхиноксалина наблюдаются долгоживущие ($\tau_a=40~\mu s$) отрицательные молекулярные ионы (ОМИ) с максимумом при энергии 0.015 эВ (рис.1). В спектре 2,3-диметилхиноксалина долгоживущие ($\tau_a=21~\mu s$) ОМИ имеют максимум при энергии 0.03 эВ. Рассчитанная методом ВЗLYP/6-31G+(d) величина EA_a для исследованных соединений молекул 2-метилхиноксалина и 2,3-диметилхиноксалина составляет 0,68 и 0,56 эВ, соответственно, что достаточно близко к значению, оцененному по экспериментальным данным при параметре t_0 =1000 μs . В целом же корреляция адиабатического сродства к электрону и параметра t_0 свидетельствует о том, что квантово-химические расчеты могут достаточно сильно завышать величину EA_a .

Исследование проведено при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-13-00021.

- [1] В.И. Хвостенко, Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии, М. Наука, 1981, 159 с.
- [2] N. L. Asfandiarov, S. A. Pshenichnyuk, A. S. Vorob'ev1, E. P. Nafikova and A. Modelli, Electron affinity evaluation for nitrobenzene derivatives using negative ion lifetime data. Rapid Commun. Mass Spectrom. 2015. V.29. P. 910–912.

Летучие продукты, возникающие при электрическом пробое полимерных пленок в высоком вакууме

А.О. Поздняков 1 , В.А. Пахотин 1 , Н.Т. Сударь 2

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: ao.pozd@mail.ioffe.ru

широкое Полимерные диэлектрики находят применение качестве высоковольтной изоляции в электронике и для передачи электроэнергии, что обусловливает интерес к исследованию их электрической прочности. Несмотря на длительную историю подобных исследований до настоящего времени не выяснены физические механизмы электрического пробоя полимерных диэлектриков. Как правило, эксперименты по пробою диэлектриков проводятся при нормальном атмосферном давлении. Присутствие различных газов и жидкостей может влиять на чистоту эксперимента и приводить к ошибочным выводам. Кроме того, полимеры используются в космической технике. Поэтому целесообразно исследовать пробой полимеров в вакууме. Однако публикаций на эту тему крайне Широко исследованы вопросы электрического пробоя промежутков [[1]]. Имеется ряд работ, выполненных в Институте электрофизики УрО РАН, например [[2]], по исследованию поверхностных разрядов на диэлектриках, в том числе и на поверхности полимеров в вакууме.

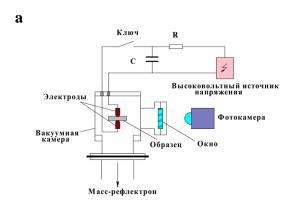
Нам известна лишь одна работа, в которой исследован пробой полимерных пленок при давлении 10^{-8} мм. рт. ст. [[3]], где с помощью времяпролетного массспектрометра, исследован пробой пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ), полиимида (ПИ) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Толщина пленок не превышала 100 мкм. Были зарегистрированы в основном низкомолекулярные фрагменты. Так при пробое пленки ПЭТФ толщиной 50 мкм обнаружены окись углерода, углекислый газ и легкие углеводороды. Причиной образования указанных летучих продуктов названо воздействие электронного пучка ионного источника на мономер, при котором разрушаются или модифицируются насыщенные кислородом функциональные группы. Указанная работа имеет чисто описательный характер и не содержит выводов относительно эволюции канала электрического пробоя.

В настоящей работе проведены опыты по пробою конденсаторных пленок ПЭТФ толщиной 10 мкм и полипропилена (ПП) толщиной 6 мкм. Схема установки показана на рис.1,а. Высокий вакуум получали с помощью турбомолекулярного насоса. Давление остаточных газов составляло $\sim 5\cdot 10^{-7}$ мм. рт. ст. Пленка полимера помещалась между вольфрамовыми цилиндрическими электродами диаметром 0,1 мм. Эту измерительную ячейку подключали к предварительно заряженному конденсатору. Пробой можно было наблюдать через стеклянное окно в вакуумной камере. Для сравнения составов летучих продуктов проводили опыты по термодеструкции указанных полимеров в вакууме при температуре 400-450°C. Массовый состав ионов измерялся на базе масс-рефлектрона МСХ-6.

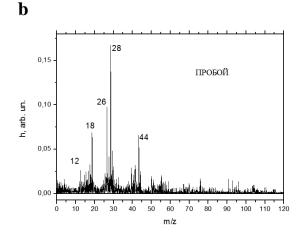
При пробое пленок ПЭТФ и ПП наблюдалась вспышка, имеющая голубой цвет. В отдельных случаях удавалось зафиксировать выброс плазменных струй (рис.1, а). По манометру полного давления в вакуумной камере масс спектрометра (972B Dual ${\rm Mag}^{\rm TM}$) определяли скачок давления в системе при пробое, при этом для всех

 $^{^{2}}$ СПбПУ Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Политехническая, 29

значений давления анализировался масс-спектр, регистрируемый с помощью цифрового осциллографа DPO4034 TektronicsTM. Максимальный уровень скачка был равен 10^{-6} мм. рт. ст., а длительность скачка давления составляла примерно 0,1 сек. Как правило, при скорости откачки 100 л/сек давление в камере восстанавливается в течение нескольких секунд. Наблюдаемые при пробое кратковременные скачки давления можно объяснить нестационарностью процесса пробоя и большой скоростью истечения плазмы, при которых равновесное давление в камере не успевает установиться. Вместе с тем, оценки показывают, что при диаметре канала пробоя 20 мкм и толщине пленки 10 мкм число выброшенных из канала частиц с молекулярной массой 20 а.е.м. соответствует наблюдаемому скачку давления. Наличие плазмы в канале пробоя может свидетельствовать о высокой температуре в канале. В ряде работ было установлено, что при пробое в условиях образуется графит. Карбонизация протекает температурах, превышающих 1000 К, а графитизация, приводящая к образованию монокристаллов графита, – при температурах выше 1800 К [[4],[5]]. В условиях ультрабыстрого нагрева физико-механические свойства полимеров изменяться [[7]]. С этой точки зрения интересно сравнить массовые спектры продуктов пробоя и термодеструкции. На рис. 1, в представлены спектры масс, зарегистрированные при пробое пленки ПЭТФ и термодеструкции этого полимера при 673 К. Как можно видеть, спектры практически совпадают. Основные пики с массами 18, 26, 28 и 44 четко выражены как при пробое, так и при термодеструкции, несмотря проведение термодеструкции на TO, что осуществлялось в стационарном режиме и при относительно низкой температуре. Полученные результаты согласуются с известными данными по термодеструкции ПЭТФ [[8]]. Можно отметить, что из полученных при пробое масс-спектров, явным образом не следует, что они являются следствием распада карбонизированного проводящего канала.







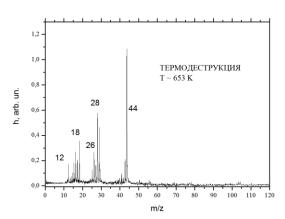


Рис. 1 — Схема экспериментальной установки и фотография пробоя пленки ПП (а) и спектры масс, зарегистрированные при пробое пленки ПЭТФ и термодеструкции (b)

В настоящее время нет единой точки зрения на физический механизм скачкообразного перехода от подготовительной стадии пробоя полимеров, на которой в диэлектрике происходит инициируемый электрическим полем распад макромолекул к завершающей стадии — пробою образца. Вместе с тем установлено, что при пробое полимерной пленки в ней, за время менее 10⁻⁹ с, формируется проводящий канал, способный пропускать значительные токи, что и приводит к разогреву материала и термодеструкции полимерного диэлектрика, т. е. образованию канала пробоя [5, 9]. Очевидно, возрастание плотности тока в полимере обусловлено как увеличением концентрации носителей заряда – электронов и дырок (положительно заряженных молекулярных ионов), так и возрастанием их подвижности. В соответствие с ионизационным механизмом пробоя полимеров [10,11] распад ионизированных макромолекул сопровождается образованием макроионов и свободных радикалов, вступающих в реакции с молекулами, что приводит к образованию атомных групп с положительным сродством к электрону, которые могут служить глубокими ловушками электронов. Их появление и накопление в сильном электрическом поле ускоряет возникновение макроинов в полимере, поскольку становится возможным туннелирование

электрона с уровня НОМО макромолекулы на глубокую ловушку. Пробой происходит при достижении ими критической концентрации.

В литературе обсуждаются различные гипотезы относительно повышения подвижности носителей заряда при пробое. Они связаны электромеханическими корелляционными [[5]] или [[6]] эффектами неупорядоченных органических материалах, так и со структурными изменениями в полимере под действием сильного электрического поля, ведущими к упорядочению взаимного расположения макромолекул, в результате чего увеличивается перекрытие волновых функций локальных состояний и возрастает подвижность [12].

- [1] Сливков И.Н., Михайлов В.И., Сидоров Н.И., Настюха А.И. Электрический пробой и разряд в вакууме М., Атомиздат. 1966. 298 с.
- [2] Барахвостов С.В., Музюкин И.Л. Параметры плазмы при наносекундном пробое и капиллярном разряде в твердом диэлектрике. *ЖТФ*. 2009. 79(5). 29-32.
- [3] Kendall B. R. F., Rohrer V. S., Bojan V. J. Mass spectrometric studies of the electrical breakdown of thin polymer films. *Vac. Sci. Technol.* 1986. 4 (3). 598 601.
- [4] Segui Y., Bai Ai, Carchano H. Switching in polystyrene films: Transition from on to off state. *J. Appl. Phys.* 1976. 47 (1). 140-143.
- [5] Веттегрень В.И., Закревский В.А., Смирнов А.Н., Сударь Н.Т. Образование проводящего канала в полимерной диэлектрической пленке под влиянием электрического поля. ΦTT . 2010. 52(8). 1650-1655.
- [6] Novikov S.V, Dunlap D.H., Kenkre V.M., Parris P.E., Vannikov A.V. Essential role of correlations in governing charge transport in disordered organic materials. *Phys. Rev. Lett.* 1998. 81. 4472 4475.
- [7] Скрипов П.В., Старостин А.А., Пучинскис С.Э. Теплообмен и терморазрушение полимеров в импульсных процессах. Доклады академии наук, 2000. 375(5). 149-618.
- [8] Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. Мир. М. 1967. 328 с.
- [9] Пахотин В.А, Сударь Н.Т. Методика измерения сопротивления канала электрического пробоя тонких диэлектрических пленок. ПТЭ. 2019. 3. 30-37.
- [10] Zakrevskii V.A., Pakhotin V.A., Sudar N.T. Ageing and breakdown of thin insulating polymer films. *J. Appl. Phys.* 2014. 115(23). 234101.
- [11] Закревский В.А, Пахотин В.А, Сударь Н.Т. Долговечность полимеров в переменном электрическом поле. $\mathcal{K}T\Phi$. 2020. 90(2). 251-256.
- [12] Закревский В.А., Кузьмин С.А., Сударь Н.Т. Электрические свойства и электрическое разрушение тонких пленок недопированного полианилина. *ВМС*. *Серия А*. 2008. 50(4). 635-643.

Реализация трения в условиях атмосферы и высокого вакуума масс-спектрометра

А.О. Поздняков^{1,2}, М.И. Чернышов^{1,3}

Использование полимерных материалов в вакууме обусловливает интерес к исследованию их разнообразных свойств, в том числе трибологических, непосредственно в условиях низких давлений. Например, так можно определить влияние содержащихся в атмосфере молекул на изменение характеристик поверхностей трущихся тел. Такие исследования, в сочетании с применением масс-спектрометрической, МС, методики контроля состава газовой фазы, имеют довольно интересную историю развития [1,2].

Современный уровень как МС метода, так и методов характеризации поверхности твердых тел позволяет проводить дальнейшее развитее таких исследований [3,4]. В частности, сопоставление данных по трению, получаемых в вакуумных условиях, с данными по трению при атмосферных условиях, требует методик для их корректного сопоставления. В работах [5,6] нами были описаны модели таких устройств и сделаны их первые натурные испытания.

В данной работе представлены результаты применения усовершенствованной машины (Рис. 1а) и некоторые результаты по изучению симметричных и асиметричных пар трения полимер-полимер и полимер-металл (Рис. 1b). В качестве примеров выбраны полимеры с сильно отличающимися термомеханическими свойствами: полиоксиметилен (ПОМ), политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиуретан (ПУ) и другие.

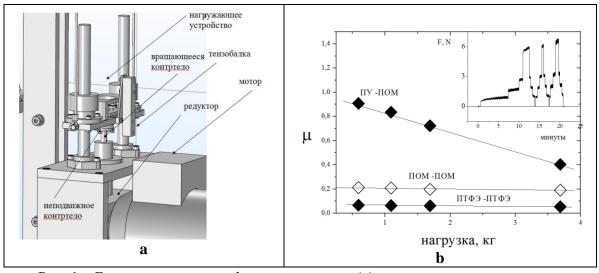


Рис. 1 — Блок трения в атмосферных условиях (a) и полученные с его помощью зависимости коэффициента трения от нагрузки, во вставке - типичная зависимость измеряемой силы от времени при циклах нагружения и разгрузки (b).

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

² ИПМАШ РАН, Санкт-Петербург, 199178, Большой пр. В/О, 61

³ СПбПУ Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Политехническая, 29 эл. noчma: ao.pozd@mail.ioffe.ru

Кроме этого, в работе описан принцип действия машины трения в той же геометрии трения, но в вакуумных условиях МС. На Рис. 2а показан принцип измерения силы трения в этом случае. При вращении контртела (1) оно приводит в движение столик с образцом (2), жестко соединенным с тензобалкой (3), закрепленной на кронштейне, что приводит к ее деформации. При этом тензодатчики на балке, соединённые в мостовую схему, изменяют сопротивление, из-за этого изменяется напряжение на диагонали моста. Оно усиливается и оцифровывается микросхемой НХ711 (4). От нее сигнал передается на Arduino Uno R3 (5), где пересчитывается в значение нагрузки на тензобалку. Arduino соединяется с ПК, на котором сохраняются данные, полученные в ходе эксперимента.

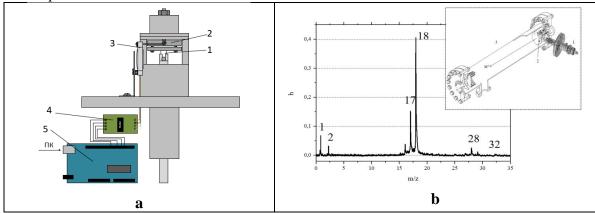


Рис. 2 — упрощенная принципиальная схема измерения момента трения (a) и масс-спектр в диапазоне обсуждаемых масс и, во вставке, схема расположения блока трения относительно ионного источника в трубе время-пролетного МС рефлектрона (b).

Блок трения вакуумно-плотно устанавливается на один из фланцев прибора (Рис. 2b). Вращение передается внутрь камеры через вал, который уплотнен двумя тефлоновыми кольцами (уплотнение типа Вильсона).

Эксперименты показали, что описанная схема перевода вращения в вакуум надежно работает без течи достаточное для проведения экспериментов время (десятки минут) как без прижатия контртел, так и с прижатием образцов заданной нагрузкой. На Рис. 2b показаны некоторые линии масс-спектра (вода, водород, кислород и тд.) корреляция которых с полным давлением в вакуумной камере МС и силой трения обсуждена в докладе для некоторых исследованных пар трения (Рис. 1b) в сопоставлении с известными данными.

- [1] Гриб В.В., Лазарев Г.Е., Лабораторные испытания материалов на трение и износ, Наука, 1968, с. 141.
- [2] Kendall B. R. F., Rohrer V. S., Bojan V. J. Mass-spectrometric studies of the electrical breakdown of thin polymer films. *Vac. Sci. Technol.* 1986. 4 (3). 598 601.
- [3] Ашейчик А.А., Трение и изнашивание в вакууме СПБ., Изд. Политехнического Университета. 2017. 209 с.
- [4]. Русанов А.В., Невшупа Р.А., Фонтэн Ж., Лемон Т., Мартан Ж.-М., Трибостимулированная десорбция газов из тонкопленочных покрытий аморфного

углерода в сверхвысоком вакууме, Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение». 2008. №3. 52-65

[5] Поздняков А. О., Чернышов М. И., Семенча А. В., Николаев В. И., Кобыхно И. А.,Фадин Ю. А. Прибор для регистрации параметров трения // Изв. вузов. Приборостроение. 2020. Т. 63, № 10.С. 950-955.

[6] Поздняков А. О., Чернышов М. И., Семенча А. В., Голяндин С. Н., Николаев В. И., Возняковский А. П., Фадин Ю. А. Масс-спектрометрическая методика исследования газовыделения при трении в вакууме // Изв. вузов. Приборостроение. 2020. Т. 63, \mathbb{N} 4. С. 353-358

Поверхностная ионизация как метод изучения роста графеновых пленок на металле

Е.В. Рутьков, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26 эл. noчma: gall@ms.ioffe.ru

Поверхностная термоионизация (ПИ) [1] широко применяется для определения изотопного состава многих элементов в атомной физике и технологии и в изотопной геологии. Традиционно, рабочей частью источника ионов является лента — ионизатор из тугоплавкого металла, обычно рения, нагретая до высокой температуры, порядка 2300-2500 К. На ее поверхность в высоком вакууме напыляется проба, десорбирующаяся с поверхности другой ленты — испарителя. Обычно используются 2-х или 3-х ленточные источники. Однако, если отказаться от традиционного расположения лент, то ПИ может быть высокоэффективным методом изучения процессов на поверхности, дающим информацию, которую не получить ни с помощью электронной спектроскопии, ни дифракционными методами, ни комбинационными рассеянием.

При облучении поверхности ионизатора часть адатомов десорбируется в виде ионов, ток положительных ионов с поверхности, образующихся путем поверхностной ионизации, определяется формулой Саха-Ленгмюра, ионы легко регистрируются масс-спектрометрической техникой [1]:

$$J_0^+ = \frac{e \cdot v \cdot S}{1 + \frac{Q_0}{Q_+} \exp[\frac{V - \varphi}{kT}]}$$
,

где v — плотность поступающего на поверхность потока атомов, потенциал ионизации которых V, Q_0/Q_+ - отношение статсумм атомного и ионного состояний ионизирующихся атомов, φ — работа выхода поверхности, S — площадь эмитирующей поверхности, е — заряд электрона.

Изучение зарождения, роста и термостабильности графеновых пленок на металлах не потеряли своей актуальности и в настоящее время. Физические процессы на поверхности металлов в углеродном слое с образованием графена весьма сложны [2-4]. Одной из причин таких трудностей является то, что большинство методов исследования не позволяет следить за процессами в слое непосредственно на нагретых до высоких температур (1000К - 2100 K) образцах. Необходимость применения высокотемпературных методов связано с тем, что снижение температуры до комнатной практически всегда меняет физическую

картину в слое адсорбата на поверхности. Другая трудность — это наличие разных фаз углерода при зарождении и росте графеновых пленок [3, 4] и разделить их количественно очень сложная задача.

Если облучать поверхность нагретого металла с островками графена, например атомами K или Nа, то долю n поверхности, занятую островками можно определить по формуле измеряя ток ионов K^+ или Na^+ (рис.1a):

$$J^{+}(t) = J_{0}^{+}(1-n) + \frac{J_{0}^{+} \cdot n}{1 + \frac{Q_{0}}{Q_{+}} \exp\left[\frac{V-\varphi}{kT}\right]},$$

где ${J_0}^{\scriptscriptstyle +}$ - ионный ток с поверхности без графеновых островков.

Рабочий диапазон данного метода — любая температура выше 900К. Еще более простой способ определения относительной площади графеновых островков это использование потока молекул CsCl [2-4].

Графеновая пленка валентно — насыщена, пассивна и на ней прекращаются реакции диссоциации различных молекул, которые на чистом металле идут очень эффективно. Если направить поток молекул CsCl на нагретый выше 900К металл, то молекулы диссоциируют и один из продуктов реакции (атомы Cs) десорбируется с поверхности в виде ионов Cs^+ со 100% вероятностью [1]. В этом случае (рис.1b):

$$n = \left(1 - \frac{J^+}{J_0^+}\right),$$

где J_0^+ - ток ионов цезия с чистой поверхности металла, а ток J^+ с поверхности, содержащей островки графена. Опыты показали, что результаты применения атомных и молекулярных (CsCl) пучков хорошо согласуются между собой, точность определения относительных площадей S_0 островков графена составляет $\sim 0.1\%$; зависимости $S_0(t)$ или $S_0(T)$ получаются в режиме реального времени.

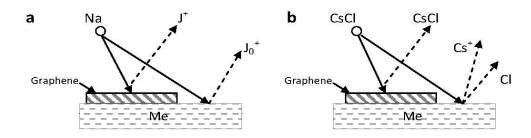


Рис.1- Иллюстрации к методу поверхностной ионизации атомов (a) и молекул CsCl (b) для островков графена на металле.

Применение метода поверхностной ионизации атомных и молекулярных пучков позволило изучить и определить ряд важных параметров двумерного фазового перехода в слое углерода с образованием островков графена (рис.2а); изучить кинетику роста островков, кинетику терморазрушения графеновых пленок, что позволило определить энергию связи краевого атома углерода с островком (таблица); исследовать равновесные процессы на поверхности, когда графеновые островки находятся в равновесии с хемосорбированным углеродным "газом" [2, 5] и т.д.

Me	Ir	Pt	Re	Rh
Е, эВ	4,5	3,2	3,0	2,5

Метод поверхностной ионизации атомов позволил открыть замечательный эффект — интеркалирование графеновых пленок различными атомами, которые самопроизвольно накапливаются в значительных количествах между слоем графена и металлом [2-5] (рис.2b). Эффект активно применяется в современной физике графена для создания слоя интеркалята с диэлектрическими свойствами.

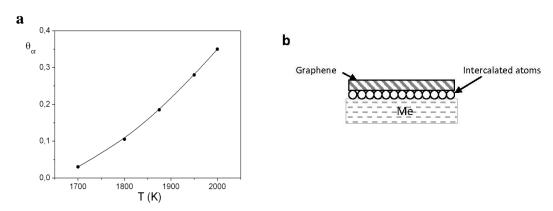


Рис. 2 а — зависимость критической степени покрытия двумерного хемосорбированного углеродного "газа" $\theta_{\rm cr}$ от температуры при образовании графеновых островков на Ir (111); b — иллюстрация к эффекту интеркалирования графена различными атомами.

Исследования обменных химических реакций на графене, позволило развить "химическую поверхностную ионизацию", что приводит к существенному увеличению чувствительности поверхностно — ионизационного детектирования атомов элементов [5].

- [1] Зандберг Э.Я. Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [2] Галль Н.Р., Рутьков Е.В. Графен и графит на поверхности твердых тел. Из-во Политех. ун-та, Санкт-Петербург. 2013.159 с.
- [3] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. Two dimensional graphite films on metals and their intercalation. *Int. J. Mod. Phys.* 1997. 11. 1865-1911.
- [4] Tontegode A.Ya. Carbon on transition metal surface. Prog. Surf. Sci. 1991. 38. 201.
- [5] Gall N.R., Rut'kov E.V. Physics and Application of Graphene Experiments. Rijeka. Croatia. In Tech Open Access Publisher. 2011. 209.

Масс-спектрометрическое исследование фрагментации ионов дипептидов

О.В. Смирнов, А.А. Басалаев, В.В. Кузьмичев, М.Н. Панов ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26 эл. noчma: Oleg.Smirnov@mail.ioffe.ru

Пептиды – биологические молекулы, которые представляют собой цепочки аминокислотных остатков связанных пептидной связью, формируемой при соединении концевой аминной группы одной аминокислоты с концевой карбоксильной группой другой. Воздействие на пептиды ионизирующего излучения может вызывать структурные повреждения молекулы, при этом наблюдается изменение аминокислотного состава и возникновение разрывов полипептидной цепи, приводящих к появлению свободных амидных групп [1]. Изменение аминокислотного состава может быть вызвано отрывом фрагментов боковой цепи (R) аминокислотного остатка при ионизации пептида. Структурные повреждения могут приводить к потере функциональной активности пептида

Состоящие из двух аминокислотных остатков молекулы дипептидов являются простейшими пептидами. Радиационная устойчивость дипептидов может быть изучена при масс-спектрометрическом анализе фрагментации молекулярных ионов, образующихся в процессе однократных столкновений молекул в газовой фазе с ионизирующей частицей. Такой подход позволяет исключить из рассмотрения радиационно-химические процессы, происходящие при исследовании взаимодействия ионизирующего излучения с растворами или твердым телом.

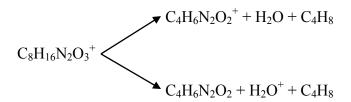
Для исследования фрагментации ионов дипептидов, образующихся при взаимодействии изолированных молекул с ионами He²⁺ keV энергий, была применена экспериментальная методика [2], основанная на «многостоповом» времяпролетном анализе зарядового и массового состава ионов-фрагментов, образующихся в процессах захвата электронов налетающими ионами при конечного одновременной фиксации ИХ зарядового состояния взаимодействия с молекулой. Эффузионная струя молекул мишени создавалась сублимацией кристаллического вещества температуре при обеспечивающей режим однократных столкновений в области взаимодействия с ионным пучком. Объем, содержащий нагреваемый образец, и капилляр, формирующий молекулярную струю, были изготовлены из фторопласта, что разложения исследуемых позволяло избежать веществ, вызываемого каталитическим действием металлических поверхностей при нагревании [3].

Объектами исследования были дипептиды, в состав которых входит аминокислотный остаток глицина (Gly – $C_2H_5NO_2$), – диглицин (GlyGly - $C_4H_8N_2O_3$), циклодиглицин (CycloGlyGly - $C_4H_6N_2O_2$) и глицил-лейцин (GlyLeu – $C_8H_{16}N_2O_3$) (Рис.1). В таблице приведены измеренные относительные величины интенсивности ионов-фрагментов и их наиболее вероятная идентификация. На Рис.1 отмечены некоторые каналы процессов фрагментации, происходящие только за счет простого разрыва связей в молекулярном ионе.

Было показано, что при сублимации диглицина происходит его разложение в кристаллической фазе с образованием молекулы H_2O и молекулы циклодиглицина. Образование этой молекулы наблюдалось также при сублимации глицина при температурах выше 190 °C (масс-спектр (b) на Puc.2). При более низких

температурах молекулярная струя глицина состояла из нативных молекул (масс-спектр (а) на Рис.2).

Однозарядные молекулярные ионы глицил-лейцина с высокой вероятностью фрагментируют и относительная интенсивность иона исходной молекулы в масс-спектре мала (Рис.2 и Таблица). Наиболее вероятным процессом фрагментации $GlyLeu^+$ является отрыв концевой группы $CH_2NH_2^+$ (Рис. 1). Основной для большинства алифатических аминокислот процесс образования иона-фрагмента $(M-COOH)^+$, для иона $GlyLeu^+$ практически не наблюдается. Отрыв группы COOH сопровождается отрывом либо группы COOH происходит отрыв части боковой цепи лейцина и формирование у оставшегося фрагмента второй пептидной связи с образованием воды:



Однозарядный ион CycloGlyGly⁺ с высокой вероятностью устойчив к процессу фрагментации, в связи с тем, что все основные наблюдаемые молекулярные ионы могут образовываться лишь при разрыве двух молекулярных связей (Рис. 1). Образование второго по интенсивности в спектре пика m=30 и. требует не только разрыва двух связей, но и миграции к образующемуся иону атома водорода от нейтрального фрагмента.

Таблица. Относительные интенсивности ионов фрагментов при фрагментации однозарядных ионов глицина, диглицина и глицил-лейцина. Для всех молекул интенсивность пика m=30 и. принята $\sigma=100$ rel.u.

	M=Gly R=H [4]			M=CycloGlyGly			M=GlyLeu R=C ₄ H ₉		
m	фрагмент	σ	m	фрагмент	σ	m	фрагмент	σ	
1	H^{+}	6.6	1	H^{+}	8.3	1	$\mathrm{H}^{\scriptscriptstyle{+}}$	5.2	
18	$\mathrm{H_2O}^{\scriptscriptstyle+}$	1.2	18	$\mathrm{H_2O}^{\scriptscriptstyle +}$	11.4	18	$\mathrm{H_2O}^{\scriptscriptstyle+}$	30.1	
30	(M-COOH) ⁺	100	30	$(CH_2NH+H)^+$	100	30	CH ₂ NH ₂ ⁺	100	
74	$(M-R)^+$	0.4	42	$C_2H_2O^+$	7.8	56	$(R-H)^+$	9.8	
			43	CHNO ⁺	41.5	86	$(M-COOH-R)^{+}$	13.8	
			71	$C_2H_3N_2O^+$	39.1	114	CycloGlyGly+	77.7	
			72	$C_2H_4N_2O^+$	8.3	127	$(M-COOH-NH_2)^+$	9.1	
75	\mathbf{M}^{+}	6.1	114	\mathbf{M}^{+}	180.3	188	\mathbf{M}^{+}	1.6	

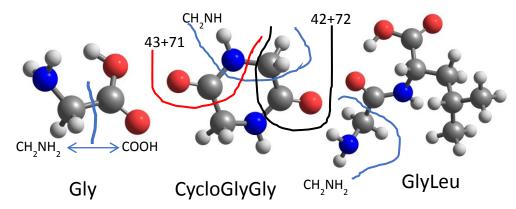


Рис.1 - Структурные формулы исследованных молекул. Синим обозначены атомы азота, красным — кислорода, серым углерода. $Gly-C_2H_5NO_2$, Cyclo $GlyGly-C_4H_6N_2O_2$, $GlyLeu-C_8H_{16}N_2O_3$

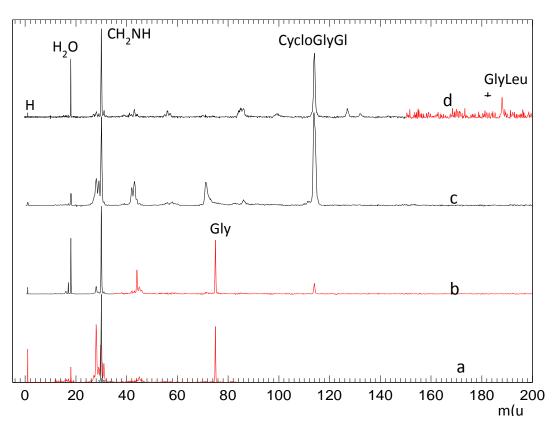


Рис. 2 - Масс-спектры ионов-фрагментов, образующихся при фрагментации молекулярных ионов глицина (а - 146 °C, b - 203 °C), циклодиглицина (с) и глициллейцина (d).

Все спектры нормированы на одинаковый интеграл пика m=30 u. Части спектров, выделенные красным, умножены на 8.

Наблюдение свободных амидных групп при облучении линейных пептидов рентгеновским излучением объясняется фрагментацией промежуточных многозарядных молекулярных ионов M^{n+} ($n \ge 2$), которые, очевидно, образуются изза высокой вероятности создания внутренних вакансий у атомов C, N и O при энергии излучения $E_{\gamma} > 300$ eV [5]

Литература

- [1] Ю.Б. Кудряшов. Радиационная биофизика (ионизирующие излучения). С. 153. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004, 448 с.
- [2] О.В. Смирнов, А.А. Басалаев, В.М. Бойцов, С.Ю. Вязьмин, А.Л. Орбели, М.В. Дубина. Фрагментация D- и L-энантиомеров аминокислот при взаимодействии с ионами ${}^{3}\text{He}^{2+}$. $\mathcal{K}T\Phi$. 2014. 84 (11). 121-127.
- [3] В.В.Афросимов, А.А.Басалаев, В. В. Кузьмичев, М.Н.Панов, О.В.Смирнов. Элементарные процессы при столкновениях ионов с молекулами триптофана. *ЖТФ*. 2016. 86 (3). 25-30.
- [4] В.В.Афросимов, А.А.Басалаев, В. В. Кузьмичев, М.Н.Панов, О.В.Смирнов. Ионизация молекул глицина α-частицами keV-энергий. *ЖТФ*. 2017. 43 (7). 63-69.
- [5] К.Зигбан, К.Нордлинг, А.Фальман, Р.Нордберг, К.Хамрин, Я.Хедман, Г.Йохансон, Т.Бергмарк, С. Карлссон, И.Линдгрен, Б.Линдберг. Электронная спектроскопия. С.324. М.: «Мир», 1971. 493 С.

Разработка и исследование микротрубчатых мембран для процессов получения синтез-газа и чистого водорода

Е.В. Шубникова 1 , А.П. Немудрый 1,2

эл. noчma: artimonovalena@yandex.ru

Данная работа направлена на разработку и исследование новых материалов на основе перовскитоподобных оксидов, перспективных для использования в качестве микротрубчатых мембран каталитического окисления ДЛЯ углеводородов. Предварительные исследования показали, что материалы на основе перовскитоподобных оксидов обладают специфической микроструктурой, состоящей из композиционно и структурно различных доменов двойного перовскита и кубического перовскита [1-2]. Образование подобных нанодоменных структур может являться причиной улучшения транспортных и термомеханических свойств материалов. Микротрубчатые (МТ) мембраны на основе композиционных перовскитоподобных оксидов обладают высокими значениями кислородной проницаемости, улучшенной термической и механической стабильностью, а также быстрыми скоростями запуска [3].

Целью данной работы является синтез микротрубчатых кислород-проницаемых мембран состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-z}$ (M=Mo), (x=0,02-0,1) с помощью метода фазовой инверсии, исследования кислородной проницемости МТ мембран, исследования стабильности МТ мембран на воздухе и в атмосфере CO_2 , а также при термоциклировании.

Исследование кислородной проницаемости керамических микротрубчатых мембран состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-z}$ (x=0,02-0,1) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода были проведены в реакторе нагрева переменным током. Состав и концентрация выходящих газов были определены при помощи квадрупольного масс-спектрометра QMS 200. В работе было показано, что полученные микротрубчатые мембраны обладают высоким

 $^{^{1}}$ ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, Кутателадзе, 18

² НГУ, Новосибирск, 630090, Пирогова, 2

уровнем кислородной проницаемости, а также долговременной стабильностью на воздухе и в атмосфере CO_2 (рис.1).

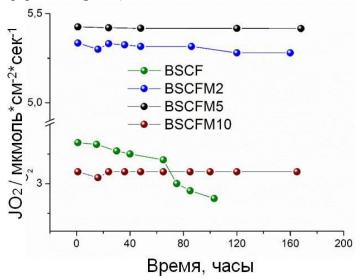


Рис. 1 – Стабильность кислородных потоков МТ мембран на воздухе.

- [1] Е.В. Артимонова, О.А. Савинская, А.П. Немудрый. Структурные особенности новых катодных $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$ материалов для среднетемпературных топливных элементов. Химия в интересах устойчивого развития. 2016. №2. С. 123-127.
- [2] E.V. Shubnikova, O.A. Bragina, A.P. Nemudry. Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2018. Vol. 59. P. 242–250.
- [3] Leo A., Motuzas J., Yacou C., Liu S., Serra J. M., Navarrete L., Drennan J., Julbe A., Diniz da Costa J. C. Copper oxide perovskite mixed matrix membranes delivering very high oxygen fluxes. J. Membrane Sci. 2017. Vol. 526. P. 323-333.

Алфавитный указатель авторов

Α		T	
Аболмасов С.Н	65	Д	
Аоолмасов С.н		Девицкий О.В	6
		Девяткина Е.Т	
Алешин А.Н		Дик Т.А.	
Андреев В.М		Доронин О.Н	
Аргунова Т.С.		Дуйкова М.В	
Арутюнов А.В.		Дьяченко А.А.	
Арутюнов В.С		дылчико А.А.	13.
Архипов А.В		210	
Афанасьева Е.Ю		Ж	
Афзал А.М.	94	Жихорева А.А	74.0
_		жихорева А.А	/4, 0
Б		0	
Бадамшина Э.Р	40	3	
		Зимин Я.С	4:
Баранова Л.А.		Зимин Л.С.	4.
Барышников Ю.С		••	
Басалаев А.А Белашов А.В		И	
	ŕ		2
Белик В.П		Иновенков И.Н.	
Беляев А.А.		Исаев Н.К	
Беляева Т.Н.		Истомина М.С.	10
Бер Б.Я.			
Бибик Е.Е.		К	
Блашенков Н.М.			
Бутковская Н.И.	36	Казаков С.А	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
		Казанцев Д.Ю	
В		Калиновский В.С	
		Карпов Г.В	
Ваганов Е.В.		Кисель О.Ю.	
Васильев Е.В.		Клименко И.В	*
Васютинский О.С 10, 74, 81		Кнатько М.В.	
Вахтерова Я.В.		Коломенская Е.Р.	
Волков Н.Д.		Контрош Е.В	
Ворожцов В.А.		Корельцев М.И	
Восмериков С.В.	57	Корнилова Е.С	
		110411011111111111111111111111111111111	13
Γ		Кочергин А.В	
		Краснопевцев М.К.	
Галль Л.Н		Крыгина Д.М	
Галль Н.Р 1	31, 135, 152	Кузьмичев В.В	
Гельфонд М.Л.	74	Курочкин С.А	
Голышев Д.П.		Кутакова Н.А	10
Горбунова И.А.	81, 97		
Гостев А.И.	33	Л	
Гребенщикова Е.А.	54		
Гревцев М.А.	84, 118	Лапушкин М.Н.	140
Григорьева Т.Ф.	57	Лизунов А.В	13
Грищук А.А.	40	Лобанов А.В.	92, 94
Громов И.А.	131		
Гудкина Ж.В.	72	M	
Гуткин М.Ю.	72	1-4	
		Маркова А.В	14
		Морозкова И.А	10

Морозов И.И	Терехин А.И	117
Муханова Е.А90	Теруков Е.И	65
	Тимофеев К.А	43
Н	Третьяков С.И	101
••	Трусова Е.А	94
Немудрый А.П		
Ненашев Г.В	\mathbf{y}	
Никитин А.В	-	
Николаев Е.Н	Удалова Т.А	57
Никулин Д.А60		
	X	
0	**	
	Хавров Г.Д	84
Озерский А.В		
Оскорбин А.А	Ч	
Π	Чернышов М.И	
	Чечурин С.Л	
Панов М.Н	Чистяков В.В.	118
Пахотин В.А		
Перепелицина Е.О	Ш	
Подвальная Ю.В40	_	
Поздняков А.О	Шевалеевский О.И	70
Психа Б.Л106	Шелопин Г.Г	65
Пшеничнюк С.А	Шубникова Е.В	158
P	Щ	
1	щ	
Рахмеев Р.Г	Щеголихин А.Н	94
Рутьков Е.В		
	В	
C		
	Baikov Yu.M	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Савилов С.В	Bairamov B.H	
Садчиков Н.А	Bayramov F.B	122
Самсонова Н.С		
Санина Н.А	E	
Саратовских Е.А		
Сасин М.Э	Egorov V.M	47
Сафронов А.М. 144		
Семак Б.В	N	
Семенов А.А		
Семенова И.В	Nikulin E.I.	47
Сивцов Е.В		
Скоркин В.М	P	
Смирнов О.В	4	
Соловьёв С.М	Poloskin E.D.	122
Стехов П.А		
Столярова В.Л	R	
Сударь Н.Т	14	
Сысоев И.А	Rubayo-Soneira J	81
Т	_	
1	T	
Талако Т.Л	Toporov V.V	122
Тарасов А.Е	10p010, 1.1	122
Таюнов М.М. 115 144		

Оглавление

Организационный комитет, Программный комитет, Локальный комитет	3
Пленарные доклады	9
Секция 1. Роль цепных реакций в современной технологии	19
Секция 2. Солнечная энергетика: от идей к технологиям	49
Секция 3. Физика и химия	
биологических процессов – основы наук о жизни	71
Секция 4. Масс-спектрометрия в химии и физике	125
Алфавитный указатель авторов	161

Ответственный редактор сборника – М.О. Еникеева

Подписано в печать 25.05.2021 г. Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 18,9. Тираж 30 экз. Заказ № 5471.

Отпечатано с готового оригинал-макета заказчика в ООО «Издательство "ЛЕМА"» 199004, Россия, Санкт-Петербург, 1-я линия В.О., д.28 тел.: 323-30-50, тел./факс: 323-67-74 e-mail: izd_lema@mail.ru http://www.lemaprint.ru