

**Секция 26 «Проблемы  
фундаментальной и прикладной  
физики»**

## Содержание:

|  |      |
|--|------|
| Алиджанов Э.К. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ.....  | 2207 |
| Е.Г. Бобин СПИНОВАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ.....   | 2209 |
| Виноградов А.Н., Козьминых В.О. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 5,5-ДИМЕТИЛ-1,4-ДИОКСО-1-ЭТОКСИ-2-ГЕКСЕН-2-ОЛЯТА НАТРИЯ С ГИДРАЗИНАМИ.....   | 2215 |
| Голоцван А.В., Козьминых В.О., Кириллова Е.А. СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ 2-АРИЛ-4 $\alpha$ ,5-ДИГИДРО-1 <i>H</i> -ПИРИДАЗИНО[6,1- <i>b</i> ]ХИНАЗОЛИН-4,10-ДИОНОВ.....  | 2219 |
| Гуньков В.В., Кольтовер В.К. УЧЁТ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ПОПУЛЯЦИЙ В ТЕОРЕТИКО-НАДЕЖНОСТНОЙ МОДЕЛИ СТАРЕНИЯ.....   | 2225 |
| Дюсембаев Р.Н., Измоденова С.В., Кучеренко М.Г. МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКТОР В ФОРМИРОВАНИИ МАГНИТНОГО ЭФФЕКТА ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЙ АННИГИЛЯЦИИ В НАПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ.....   | 2228 |
| Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ НА КИНЕТИКУ ФОТОРЕАКЦИЙ В НАНОПОРЕ.....   | 2238 |
| О.Г. Карманова, А.Н. Виноградов, П.П. Муковоз, В.О. Козьминых ТАНДЕМНАЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ КАМФОРЫ С ДИЭТИЛОКСАЛАТОМ И <i>ОРТО</i> -ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ – НОВЫЙ ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНА.....   | 2249 |
| Кириллова Е.А., Голоцван А.В., Козьминых В.О. СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ (2 <i>Z</i> )-2-ГИДРОКСИ-4-ФЕНИЛ-1-ЭТОКСИ-2-БУТЕН-1,4-ДИОНА И (2 <i>Z</i> ,4 <i>Z</i> )-3,4-ДИГИДРОКСИ-1,6-ДИФЕНИЛГЕКСА-2,4-ДИЕН-1,6-ДИОНА.....                                | 2252 |
| Кислов Д.А., Кучеренко М.Г. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ МАЛЫХ ИОНОВ В ДНК-ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАХ.....   | 2256 |
| Клевцов Г.В., Фесенюк М.В., Клевцова Н.А., Кашапов М.Р. ИДЕНТИФИКАЦИЯ СИГНАЛОВ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ОЦЕНКЕ ВРЕМЕНИ ЗАРОЖДЕНИЯ УСТАЛОСТИ ТРЕЩИНЫ.....   | 2267 |
| Козьминых В.О., Муковоз М.П., Кириллова Е.А., Карманова О.Г., Мозгунова Е.М., Виноградов А.Н., Литвинова Е.С., Соловьёва Е.А., Козьминых Е.Н., Ноздрин И.Н. ПОЛИКОМПОНЕНТНЫЕ КОНДЕНСАЦИИ ОКСАЛИЛЬНОГО ТИПА В СИНТЕЗЕ ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫХ КИСЛОРОД- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ..... | 2271 |

|  |      |
|--|------|
| Костромин Б. Ф. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАШИННОГО<br>МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ.....  | 2276 |
| Кучеренко М.Г., Кручинин Н.Ю., Дюсембаев Р.Н. СПИН-<br>СЕЛЕКТИВНАЯ АННИГИЛЯЦИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ<br>ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В<br>РАСТВОРАХ ПРИ НАЛИЧИИ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ.....   | 2280 |
| Летута С.Н., Маряхина В.С. ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ ДИАГНОСТИКА<br>БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ.....   | 2290 |
| Манатов Н.А. Толстобров Ю.В., Заиграев А.С. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ<br>ВОЗМОЖНОСТИ МАГНИТНОЙ ЗАПИСИ НА<br>МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ.....  | 2292 |
| Маханова Р.С. ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ<br>АНТИОКСИДАНТНОГО СТАТУСА ЖИВЫХ СИСТЕМ.....  | 2297 |
| Козьминых В.О., Муковоз П.П. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НЕОБЫЧНОГО<br>ПРОИЗВОДНОГО 2-ГИДРОКСИ-3-ИЛИДЕН-2Н-1,4-БЕНЗОКСАЗИНА –<br>ПРОДУКТА ТРЁХКОМПОНЕНТНОЙ ТАНДЕМНОЙ КОНДЕНСАЦИИ..   | 2300 |
| Муковоз П.П., Козьминых В.О. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ<br>ДИАЛКИЛКЕТИПИНАТОВ С ГИДРАЗИДОМ АНТРАНИЛОВОЙ<br>КИСЛОТЫ.....  | 2304 |
| Рафикова Э.Ф., Горбунова А.В., Муковоз П.П., Козьминых В.О. СИНТЕЗ<br>ЛИГАНДА НА ОСНОВЕ ЭФИРА ЦИКЛОПЕНТЕНИЛИДЕН<br>УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ОСОБЕННОСТИ ЕГО<br>КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ИОНАМИ НАТРИЯ(I), ЦИНКА(II),<br>КАЛЬЦИЯ(II), МЕДИ(II)..... | 2308 |
| Рябинина О.Н. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОДОВ-ПУАНСОНОВ С<br>МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ПОРОШКОМ В ПРОЦЕССЕ<br>ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО СПЕКАНИЯ.....  | 2314 |
| Рябинина О.Н. СТОЙКОСТЬ СТАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ-ПУАНСОНОВ<br>ПРИ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО<br>СПЕКАНИЯ.....   | 2320 |
| Савченков Э.А. СИНЕРГИЗМ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ И<br>ОБЪЁМА НА ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ МЕТАЛЛА ВОДОРОДОМ.....  | 2325 |
| Жежера Н.И., Тямкин С.А. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ<br>ИНТЕНСИФИКАЦИИ ГАЗООБМЕНА ПРИ АВТОМАТИЗАЦИИ<br>ПИРОЛИЗА ИЗНОШЕННЫХ ШИН.....   | 2330 |
| Федоров Д.С., Русинов А.П., Кучеренко М.Г. МОДУЛЯЦИЯ<br>ДИФРАКЦИОННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТРИПЛЕТНОЙ<br>ГОЛОГРАММЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ.....   | 2335 |
| Чмерева Т.М. ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НА<br>ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ КРАСИТЕЛЕЙ.....   | 2341 |

|   |      |
|---|------|
| Шашкова Л.В., Савченков Э.А., Шашкова В.К. КИНЕТИЧЕСКИЕ<br>ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЗОНАХ<br>МЕТАЛЛ–ВОДОРОДНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ..... | 2350 |
| Якунин И.Н. ХИМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЗЕНОНА В ОБМЕННО-<br>СВЯЗАННЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ПАРАХ.....   | 2358 |

# ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Алиджанов Э.К.

Оренбургский государственный университет

Развитие современных технологий создания наноразмерных объектов (кластеров, наночастиц, нанопроволок и т.д.) послужило толчком к началу быстрого развития такой области нанотехнологий как наноплазмоника. Наноплазмоника изучает явления, связанные с колебаниями электронов проводимости в металлических наноструктурах и наночастицах и взаимодействием этих колебаний со светом, атомами и молекулами, с целью создания различных оптических наноустройств [1]. Важнейшая черта явлений в наноплазмонике — это сочетание малой пространственной локализации электронных колебаний с их высокой частотой (от ультрафиолетового диапазона до инфракрасного). Это приводит к гигантскому увеличению локальных оптических и электрических полей. Свойства локализованных в наноструктурах плазмонов критически зависят от формы и размеров наночастиц, что позволяет "настраивать" систему их резонансов на эффективное взаимодействие со светом или элементарными квантовыми системами (единичными атомами, молекулами, квантовыми точками и др.). Наличие гигантских локальных электромагнитных полей в приповерхностной области плазмонных наночастиц, например, дает возможность реализации прямых методов определения структуры молекулы ДНК без прикрепления к ней маркеров [2]. Используя сложную структуру спектров плазмонных наночастиц, можно одновременно усиливать как поглощение, так и испускание света наночастицами и, таким образом, создавать эффективные флуорофоры и наноразмерные источники света. Физика плазмонных наночастиц открывает возможность разрабатывать способы существенного увеличения эффективности органических солнечных батарей и светоизлучающих диодов (OLED).

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния возбуждения и радиационного распада поверхностных плазмонов на оптические характеристики пленок органических полупроводников PTCDA и MEN-PPV. В качестве «плазмонных» материалов нами использовались пленки золота, серебра и нанокластеры эндометаллофуллеренов. Показано, что присутствие в непосредственной близости (область локализации  $L < \lambda_c$ ) оптически активных молекул плазмонной среды, может существенно изменять эффективность процесса поглощения и испускания квантов светового излучения. На основе полученных экспериментальных результатов предлагается способ повышения эффективности люминесценции материалов, используемых для OLED технологии, основанный на градиентном допировании приповерхностной области

органических пленок нанокластерами эндометаллофуллеренов.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Климов В.В. Наноплазмоника // УФН, 2008, т 178, № 8, с.875-880.
2. Lakowicz J. R. et al. //J. Phys. D: Appl. Phys. 2003 v 36? R240.

# СПИНОВАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Бобин Е.Г.

Оренбургский государственный университет

Спинтроника [1,2] (неологизм, который означает “спин-транспортная электроника”) – это новая область науки и техники, которая использует электронный спин и связанный с ним магнитный момент в твердотельных устройствах. Термин спинтроника появился впервые в 1998 г. в совместном пресс-релизе лабораторий Белла и Йельского университета, в котором была сформулирована задача создания устройств, сохраняющих информацию в атомах вещества, где биты кодировались бы электронными спинами.

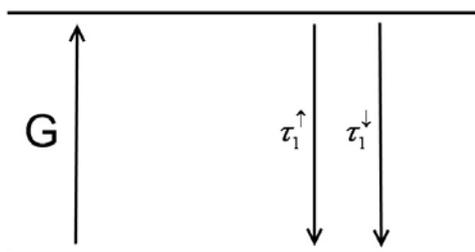
Известно два основных способа получения спин-поляризованного тока в полупроводниках:

1) Освещение полупроводника циркулярно-поляризованным светом (этот способ применим для узкого класса полупроводников типа GaAs и ZnSe). При этом поляризация не превышала 25%.

2) Инжектирование электронов из намагниченного ферромагнетика в полупроводник. Поляризация при таком способе крайне низка.

В моей работе предлагается третий способ, который заключается в том, что спиновая поляризация достигается за счёт спин-селективной рекомбинации или спин-зависимого захвата.

В качестве иллюстрации идеи рассмотрим прямую электрон-дырочную рекомбинацию с разными временами жизни  $\tau_1^\uparrow$  и  $\tau_1^\downarrow$  электронов в зоне проводимости:



Здесь изображены энергетические зоны полупроводника. Нижняя линия изображает вершину валентной зоны, верхняя линия – дно зоны проводимости. Электроны инжектируются в зону проводимости со скоростью  $G$ . Причём время жизни в зоне проводимости различается для электронов с противоположной ориентацией спина ( $\tau_1^\uparrow \neq \tau_1^\downarrow$ ). Кроме того, будем считать, что примесные атомы в

полупроводнике отсутствуют. Данную модель можно описать с помощью следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dn_e^\uparrow}{dt} = \frac{G}{2} - n_e^\uparrow(\tau_1^\uparrow)^{-1} \\ \frac{dn_e^\downarrow}{dt} = \frac{G}{2} - n_e^\downarrow(\tau_1^\downarrow)^{-1} \end{cases} \quad (1)$$

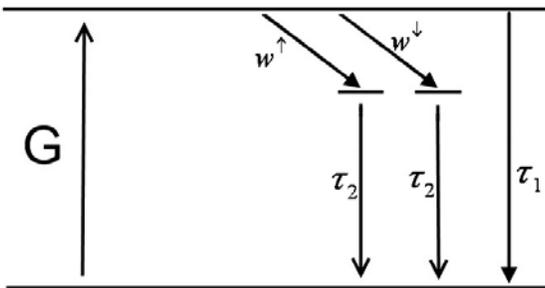
Здесь  $n_e^\downarrow$  и  $n_e^\uparrow$  – концентрации электронов со спином ”вверх” и ”вниз” соответственно.

Из этих уравнений видно, что стационарное значение поляризации будет равно:

$$P = \frac{n_e^\downarrow - n_e^\uparrow}{n_e^\downarrow + n_e^\uparrow} = \frac{\tau_1^\downarrow - \tau_1^\uparrow}{\tau_1^\downarrow + \tau_1^\uparrow} \quad (2)$$

Этот простой пример показывает, что за счёт разных времён жизни можно получить спиновую поляризацию, величина которой будет определяться разностью этих времён. Недостаток этой схемы в том, что на практике времена жизни электронов с антипараллельными спинами одинаковы, и неизвестно как сделать их различными.

Спин-поляризованный ток можно также создать с помощью спин-селективного захвата электронов на примесные атомы или дефекты в полупроводнике [3]. Известно [4,5], что дислокации или радиационные дефекты с неспаренными электронными спинами способны с разной вероятностью захватывать электроны, различающиеся спиновой ориентацией. То есть атомы примеси в этом случае будут выступать в качестве ”спиновых фильтров”, поляризуя электроны в зоне проводимости.



Здесь  $w^\uparrow$  и  $w^\downarrow$  – вероятности захвата электрона с определённым спином атомом примеси. В этой модели предполагается дополнительный энергетический уровень электрона, захваченного примесным атомом. Время жизни на этом уровне обозначим  $\tau_2$ . Время жизни носителей тока в зоне проводимости  $\tau_1$  предполагается независимым от спина. Исходная концентрация примесных центров  $n_0$ , текущая –  $n_i$ . Такая схема описывается системой из трёх нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dn_e^\uparrow}{dt} = \frac{G}{2} - w_1^\uparrow n_e^\uparrow n_i - n_e^\uparrow \tau_1^{-1} \\ \frac{dn_e^\downarrow}{dt} = \frac{G}{2} - w_1^\downarrow n_e^\downarrow n_i - n_e^\downarrow \tau_1^{-1} \\ \frac{dn_i}{dt} = -(w_1^\uparrow n_e^\uparrow n_i + w_2^\downarrow n_e^\downarrow n_i) + (n_0 - n_i) \tau_2^{-1} \end{cases} \quad (3)$$

Стационарная поляризация в этом случае будет определяться формулой:

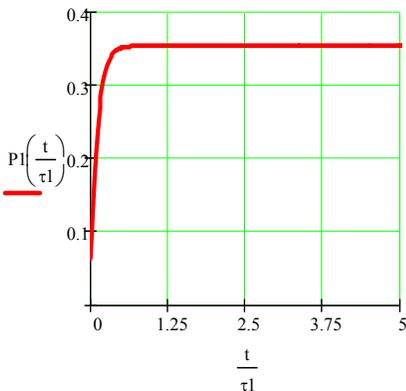
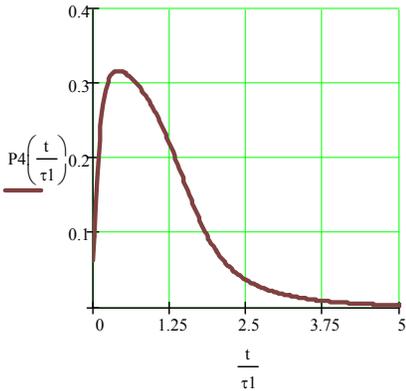
$$P = \frac{n_e^\downarrow - n_e^\uparrow}{n_e^\downarrow + n_e^\uparrow} = \frac{n_i \tau_1 (w_1^\uparrow - w_2^\downarrow)}{2 + n_i \tau_1 (w_1^\uparrow + w_2^\downarrow)} \quad (4)$$

Вместо исходной системы (3) далее будет рассматриваться аналогичная система уравнений для относительных переменных:

$$\begin{cases} \frac{d(n_e^\uparrow / n_0)}{d(t / \tau_1)} = A - B_1 \left( \frac{n_i}{n_0} \right) \left( \frac{n_e^\uparrow}{n_0} \right) - \left( \frac{n_e^\uparrow}{n_0} \right) \\ \frac{d(n_e^\downarrow / n_0)}{d(t / \tau_1)} = A - B_2 \left( \frac{n_i}{n_0} \right) \left( \frac{n_e^\downarrow}{n_0} \right) - \left( \frac{n_e^\downarrow}{n_0} \right) \\ \frac{d(n_i / n_0)}{d(t / \tau_1)} = - \left( B_1 \left( \frac{n_e^\uparrow}{n_0} \right) + B_2 \left( \frac{n_e^\downarrow}{n_0} \right) \right) \cdot \left( \frac{n_i}{n_0} \right) + \left( 1 - \frac{n_i}{n_0} \right) Z \end{cases} \quad (5)$$

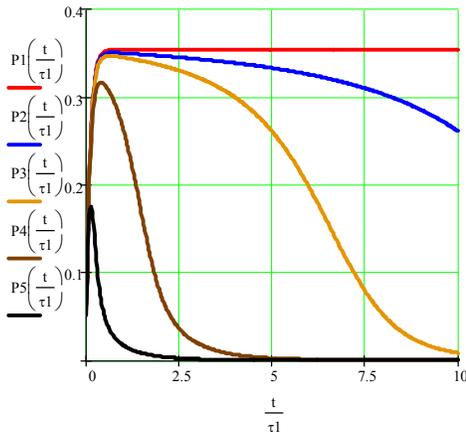
Здесь:  $A = G \tau_1 / 2 n_0$ ,  $B_1 = w_1^\uparrow \tau_1 n_0$ ,  $B_2 = w_2^\downarrow \tau_1 n_0$ ,  $Z = \tau_1 / \tau_2$ .

Величина спиновой поляризации  $P$  зависит от соотношения между параметрами  $A, B_1, B_2, Z$ . В зависимости от этих параметров, возможны два режима поляризации электронов в зоне проводимости:



При малых интенсивностях накачки поляризация после переходного процесса способна достигать больших стационарных значений; при больших интенсивностях накачки из-за "насыщения" захватывающих центров стационарная поляризация оказывается относительно небольшой.

На следующем рисунке показана динамика поляризации при фиксированных параметрах  $B_1, B_2, Z$  и различных интенсивностях накачки:



$$B_1 = w_1^{\uparrow} \tau_1 n_0 = 20$$

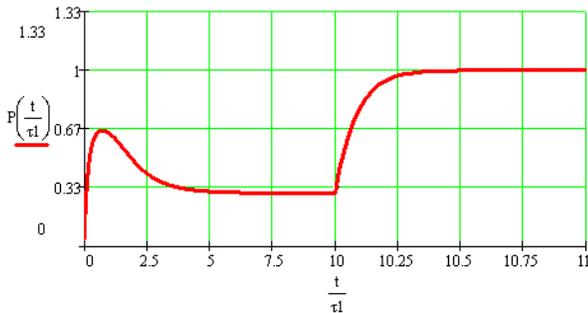
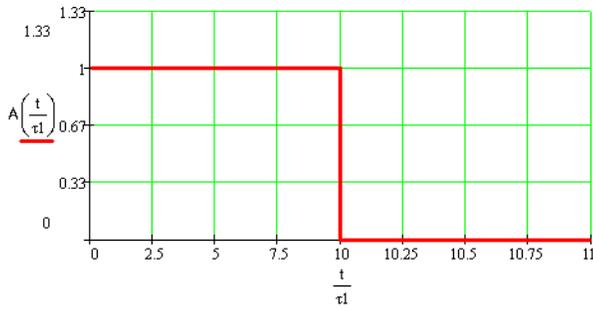
$$B_2 = w_2^{\downarrow} \tau_1 n_0 = 9$$

$$Z = \frac{\tau_1}{\tau_2} = 0.001$$

$$A = \frac{G \tau_1}{2n_0}$$

$$(A_1 = 0.001, A_2 = 0.05, A_3 = 0.1, A_4 = 0.5, A_5 = 5)$$

Новые возможности создания спиновой поляризации электронов дают импульсные методы. Если после короткого облучения выключить свет и прекратить генерацию электронов, то последующая спиновая поляризация будет не убывать вместе с уменьшением концентрации носителей тока, а возрастать по модулю, независимо от того, в какой момент времени генерация прекращена. Такое поведение спиновой поляризации показано на следующем рисунке.

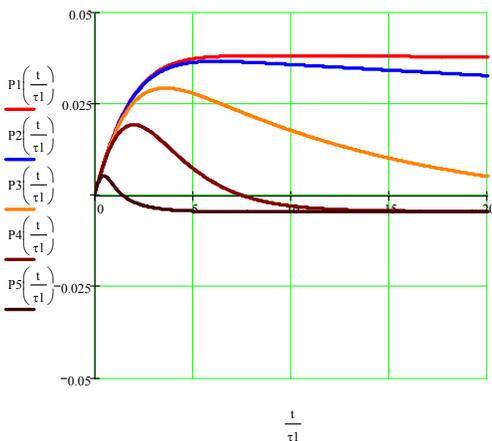


Это неожиданное увеличение спиновой поляризации электронов при выключении света следует из исходных уравнений. Аналитически можно показать, что производная поляризации  $dP/dt$  равна:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2n_e^\uparrow n_e^\downarrow}{\tau_1 \cdot (n_e^\uparrow + n_e^\downarrow)^2} \cdot \frac{n_i}{n_0} \cdot (B_2 - B_1) \quad (6)$$

Из (6) следует, что для положительной поляризации (при  $B_2 > B_1$ ) производная  $dP/dt > 0$ , а для отрицательной поляризации (при  $B_2 < B_1$ )  $dP/dt < 0$ , но в обоих случаях поляризация возрастает по модулю.

Если в полупроводнике имеются примесные центры двух типов, то зависимости поляризации  $P(t)$  имеют следующий вид:



$$\begin{cases} \frac{dn_e^\uparrow}{dt} = G - w_1^\uparrow n_e^\uparrow n_i - n_e^\uparrow \tau_1^{-1} \\ \frac{dn_e^\downarrow}{dt} = G - w_2^\downarrow n_e^\downarrow n_i - n_e^\downarrow \tau_1^{-1} \\ \frac{dn_{i1}}{dt} = -w_1^\uparrow n_e^\uparrow n_{i1} + (n_{01} - n_{i1}) \tau_{21}^{-1} \\ \frac{dn_{i2}}{dt} = -w_2^\downarrow n_e^\downarrow n_{i2} + (n_{02} - n_{i2}) \tau_{22}^{-1} \end{cases}$$

$$B_1 = w_1^\uparrow \tau_1 n_0 = 0.9, B_2 = w_2^\downarrow \tau_1 n_0 = 0.01$$

$$Z_1 = \frac{\tau_{11}}{\tau_{21}} = 0.001, Z_2 = \frac{\tau_{11}}{\tau_{22}} = 100$$

$$A = \frac{G \tau_1}{2n_0} \quad (A_1 = 0.001, A_2 = 0.01, A_3 = 0.1, A_4 = 0.5, A_5 = 10)$$

Величина и знак поляризации зависят от относительной спиновой “эффективности” примесных центров.

Выводы:

- 1 С помощью спин-селективной рекомбинации носителей тока в полупроводниках можно создавать спин-поляризованный ток.
- 2 Спин-селективный захват электронов на примесные центры способен поляризовать электроны проводимости.
- 3 В импульсном режиме спиновая поляризация электронов проводимости может превосходить стационарную.
- 4 Спин-селективная рекомбинация способна усиливать спиновую поляризацию электронного тока, созданную другими методами.

### Библиографический список

1. Avsshalom D.D., Loss D., Samarth N. Semiconductor Spintronics and Quantum Computation. Berlin: Springer, 2002.
2. Zutic I., Fabian J., Das Sarma S. // Rev. Mod. Phys. 2004. Vol. 76. P. 323.
3. Бобин Е.Г. Спиновая поляризация тока в полупроводниках как результат спин-селективной рекомбинации. Тезисы докладов международной конференции “Ломоносов-2009”, Москва, МГУ, 2009.
4. Daniel J. Lepine. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. P. 436.
5. L.S. Vlasenko // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. N.2. P. 1144.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 5,5-ДИМЕТИЛ-1,4-ДИОКСО-1-ЭТОКСИ-2-ГЕКСЕН-2-ОЛЯТА НАТРИЯ С ГИДРАЗИНАМИ

Виноградов А.Н., Козьминых В.О.  
Оренбургский государственный университет

Систематических сведений о превращениях как самих алканоилпировиноградных кислот, так и их эфиров при действии гидразина, арилгидразинов, а также функциональных производных гидразина – гидразидов, гидразонов и семикарбазидов в литературе незначительное количество, в основном, информация ограничивается краткими отрывочными сведениями. Однако следует отметить, что среди продуктов взаимодействия алканоилпировиноградных кислот и их эфиров с гидразином и его производными правомерно ожидать потенциально биологически активные вещества. С целью поиска новых биологически активных соединений среди 1,2,4-трикарбонильных систем были изучены реакции эфиров ацилпировиноградных кислот на примере этилового эфира пивалоилпировиноградной кислоты с гидразином и его производными. Нами было изучено взаимодействие 5,5-диметил-1,4-диоксо-1-этокси-2-гексен-2-олята натрия (натриевого енолята этилового эфира пивалоилпировиноградной кислоты) с гидразином, арилгидразами (фенилгидразином, динитрофенилгидразином), гидразидами кислот (бензойной и антралиловой) и семикарбазидом.

При действии гидразингидрата на натриевый енолят этилпивалоилпирувата в среде уксусной кислоты нами был получен продукт гетероциклизации – ацетат 3-трет-бутил-5-(этоксикарбонил)-1*H*-пиразолия (1), а не ожидаемый этиловый эфир 3-трет-бутил-1*H*-пиразол-5-карбоновой кислоты. Полученное соединение представляет собой белое кристаллическое соединение с температурой плавления 114-115<sup>0</sup>С. Строение полученного соединения было установлено на основании данных ИК и ПМР <sup>1</sup>Н спектроскопии. Так, в ИК спектре соединения (1) наблюдается полоса поглощения в области 1720 см<sup>-1</sup>, обусловленная валентными колебаниями карбонильной группы. В ПМР спектре соединения (1), снятом в ДМСО-d<sub>6</sub>, имеется совмещенный синглет трех метильных групп пивалоильного фрагмента при значении химического сдвига 1,32 м.д. и триплет метильной группы СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub> фрагмента, синглет метильной группы ацетатного фрагмента при 1,84 м.д., квадруплет метиленовой группы СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub> фрагмента при 4,29 м.д., синглет метинового протона в положении С(4) при 6,53 м.д. и уширенный сигнал протонов NH групп пиразольного цикла при 4,88 м.д.

При действии фенилгидразина на подкисленный натриевый енолят этилпивалоилпирувата в среде этилового спирта нами было получено соединение (2). Полученное соединение представляет собой слегка окрашенные кристаллы с температурой плавления 84-85<sup>0</sup>С. Строение полученного соединения до конца пока не установлено, имеются только данные ИК спектроскопии. В ИК спектре

соединения (2) наблюдаются полосы поглощения в области 1710 и 1720  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями карбонильных групп. На основании данных ИК спектра можно предположить несколько структур, правомерность которых в последующем будет подтверждена или опровергнута данными ПМР  $^1\text{H}$  спектроскопии.

При действии динитрофенилгидразина на натриевый енолят этилпивалоилпирувата в среде уксусной кислоты нами был получен этиловый эфир (2Z)-2-[2-(2,4-динитрофенил)гидразинилиден]-5,5-диметил-4-оксогексановой кислоты (3). Полученное соединение представляет собой ярко желтые кристаллы с температурой плавления 178-180 $^{\circ}\text{C}$ . Строение полученного соединения было установлено на основании данных ИК и ПМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. В ИК спектре соединения (3) наблюдаются полосы поглощения в области 1688 и 1708  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями карбонильных групп. В ПМР спектре соединения (3), снятом в ДМСО- $d_6$ , имеется совмещенный синглет трех метильных групп пивалоильного фрагмента при значении химического сдвига 1,22 м.д. и триплет метильной группы  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  фрагмента, синглет метиленовых протонов в положении С(3) при 3,99 м.д., квадруплет метиленовой группы  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  фрагмента при 4,31 м.д., мультиплет группы протонов ароматического кольца в области от 8,00 до 9,00 м.д. и сигнал протонов NH группы при 14,09 м.д.

При действии гидразида бензойной кислоты на подкисленный натриевый енолят этилпивалоилпирувата в среде этилового спирта нами был получен этиловый эфир (2Z)-5,5-диметил-4-оксо-2-[2-(фенилкарбонил)гидразинилиден]гексановой кислоты (4). Полученное соединение представляет собой белое кристаллическое соединение с температурой плавления 90-92 $^{\circ}\text{C}$ . Строение полученного соединения было установлено на основании данных ИК и ПМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. В ИК спектре соединения (4) наблюдаются полосы поглощения в области 1661, 1684 и 1697  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями карбонильных групп. В ПМР спектре соединения (4), снятом в ДМСО- $d_6$ , имеется синглет трех метильных групп пивалоильного фрагмента при значении химического сдвига 1,20 м.д., триплет метильной группы  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  фрагмента при 1,26 м.д., синглет метиленовых протонов в положении С(3) при 3,93 м.д., квадруплет метиленовой группы  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  фрагмента при 4,28 м.д., мультиплет группы протонов ароматического кольца в области от 7,50 до 7,98 м.д. и сигнал протонов NH группы при 13,08 м.д.

При действии гидразида антраниловой кислоты на подкисленный натриевый енолят этилпивалоилпирувата в среде этилового спирта нами был получен этиловый эфир (2Z)-2-{2-[(2-аминофенил)карбонил]гидразин-илиден}-5,5-диметил-4-оксогексановой кислоты (5). Полученное соединение представляет собой желтое кристаллическое соединение с температурой плавления 195-197 $^{\circ}\text{C}$ . Строение полученного соединения было установлено на основании данных ИК и ПМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. В ИК спектре соединения (5) наблюдаются полосы поглощения в области 1696, 1709 и 1747  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные валентными

колебаниями карбонильных групп. В ПМР спектре соединения (5), снятом в  $\text{CDCl}_3$ , имеется синглет трех метильных групп пивалоильного фрагмента при значении химического сдвига 1,20 м.д., триплет метильной группы  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  фрагмента при 1,29 м.д., синглет метиленовых протонов в положении С(3) при 3,90 м.д., квадруплет метиленовой группы  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  фрагмента при 4,27 м.д., мультиплет группы протонов ароматического кольца в области от 6,65 до 7,60 м.д., уширенный сигнал протонов  $\text{NH}_2$  группы при 5,80 м.д. и сигнал протонов  $\text{NH}$  группы при 13,39 м.д.

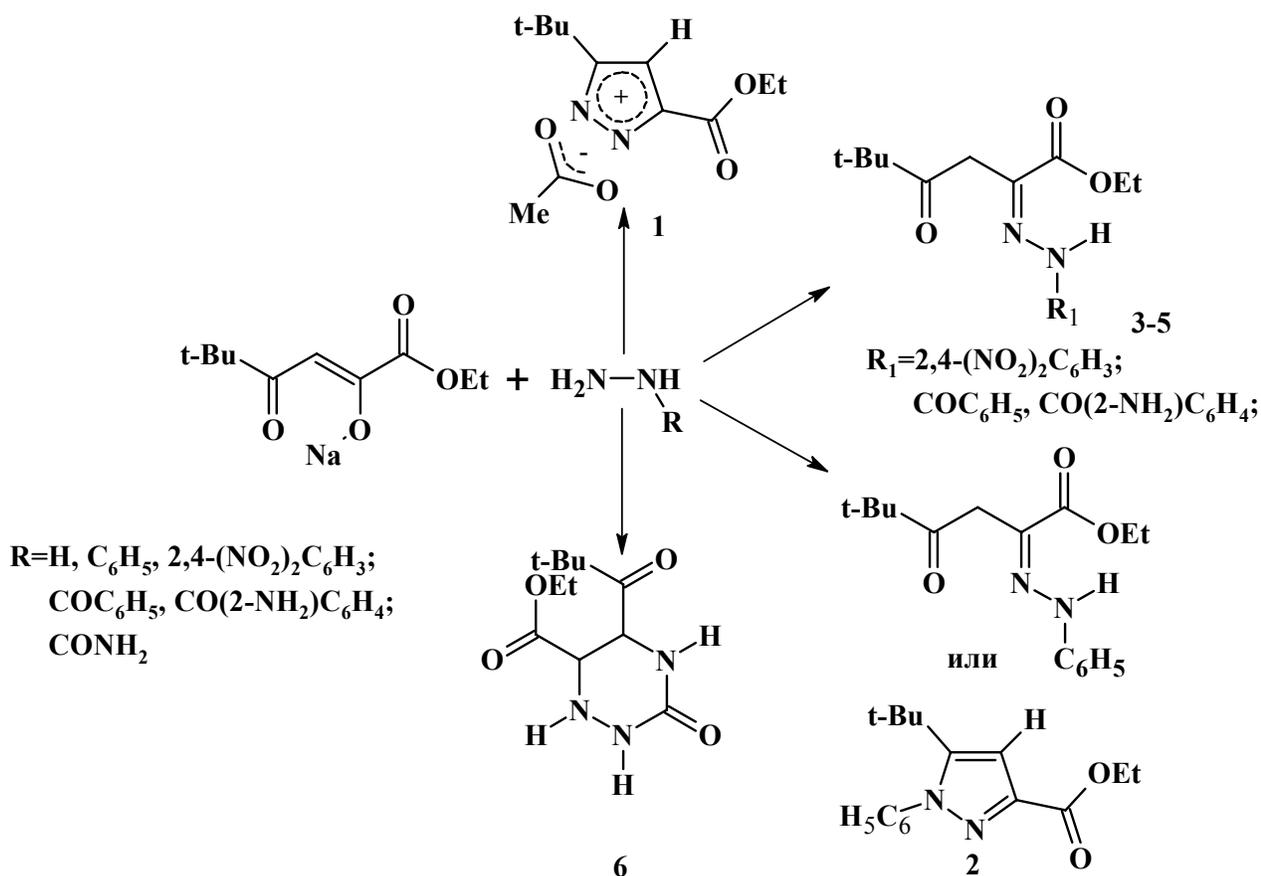
При действии солянокислого семикарбазида на подкисленный натриевый енолят этилпивалоилпирувата в среде этилового спирта в присутствии ацетатного буфера нами был получен этил 5-(2,2-диметилпропаноил)-3-оксо-1,2,4-триазин-6-карбоксилат (6). Полученное соединение представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 203-205<sup>0</sup>С. Строение полученного соединения было установлено на основании данных ИК и ПМР <sup>1</sup>Н спектроскопии. В ИК спектре соединения (6) наблюдаются полосы поглощения в области 1678, 1690 и 1736  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями карбонильных групп. В ПМР спектре соединения (6), снятом в  $\text{CDCl}_3$ , имеется синглет трех метильных групп пивалоильного фрагмента при значении химического сдвига 1,01 м.д., триплет метильной группы  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  фрагмента при 1,36 м.д., два дублета протонов при С(5) и С(6) триазинового цикла со значением химического сдвига 3,09 и 3,36 м.д., два синглета протонов при N(2) и N(4) триазинового цикла (амидные) при 3,67 и 3,85 м.д., квадруплет метиленовой группы  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  фрагмента при 4,33 м.д. и синглет протона при N(1) триазинового цикла (енгидразинный) при 5,55 м.д.

Таким образом, была предпринята попытка системного исследования взаимодействия эфиров ацилпировиноградных кислот на примере натриевого енолята этилового эфира пивалоилпировиноградной кислоты с гидразином и его производными (арилгидразинами, гидразидами кислот и семикарбазидами) (табл.1). В результате был получен ряд веществ, строение которых было установлено на основании ИК и ПМР <sup>1</sup>Н спектроскопии. В дальнейшем планируется комплексное исследование полученных веществ, и в первую очередь на наличие выраженной биологической активности.

Работа выполнена в рамках проекта № 1.3.09 Федерального агентства по образованию РФ на 2009-2010 гг.

Константы и выходы полученных соединений

| Шифр | R   | Тпл., °С | Выход, % | Молярная масса | Брутто-формула  |
|------|---|----------|----------|----------------|---|
| 1    | H   | 114-115  | 40       | 256,298        | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| 2    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                     | 84-85    | 49       | 290,36         | C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 3    | 2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 178-180  | 70       | 380,35         | C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> |
| 4    | COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                   | 90-92    | 43       | 318,67         | C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| 5    | CO(2-NH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | 195-197  | 43       | 333,38         | C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
| 6    | CONH <sub>2</sub>   | 203-205  | 60       | 257,29         | C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |



Вз

аимодействие 5,5-диметил-1,4-диоксо-1-этоксо-2-гексен-2-олята натрия с гидразином и его производными

# СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ 2-АРИЛ-4*a*,5-ДИГИДРО-1*H*-ПИРИДАЗИНО[6,1-*b*]ХИНАЗОЛИН- 4,10-ДИОНОВ

Голоцван А.В., Козьминых В.О., Кириллова Е.А.  
Оренбургский государственный университет

Существуют разнообразные гетероаннелированные системы с мостиковым атомом азота на основе хиназолинового ядра: пирроло[1,2-*a*]хиназолины (1), пирроло[2,1-*b*]хиназолины (2) [1, 2], имидазо[1,2-*a*]хиназолины (3), имидазо[2,1-*b*]хиназолины (4) [3], индоло[2,1-*b*]хиназолины (5), индоло[1,2-*c*]хиназолины (6) [2, 4, 5] и пиридазино[6,1-*b*]хиназолины (7) [6, 7] (Рис. 1). Известно, что алкалоид коуропитин А (индоло[2,1-*b*]хиназолин-6,12-дион) (5*a*), содержащийся в тропических растениях, обладает высокой противогрибковой активностью, а его 3,10-дибромпроизводное и 3,10-динитропроизводное обладают выраженной бактериостатической активностью по отношению к штаммам золотистого стафилококка и кишечной палочки [5].

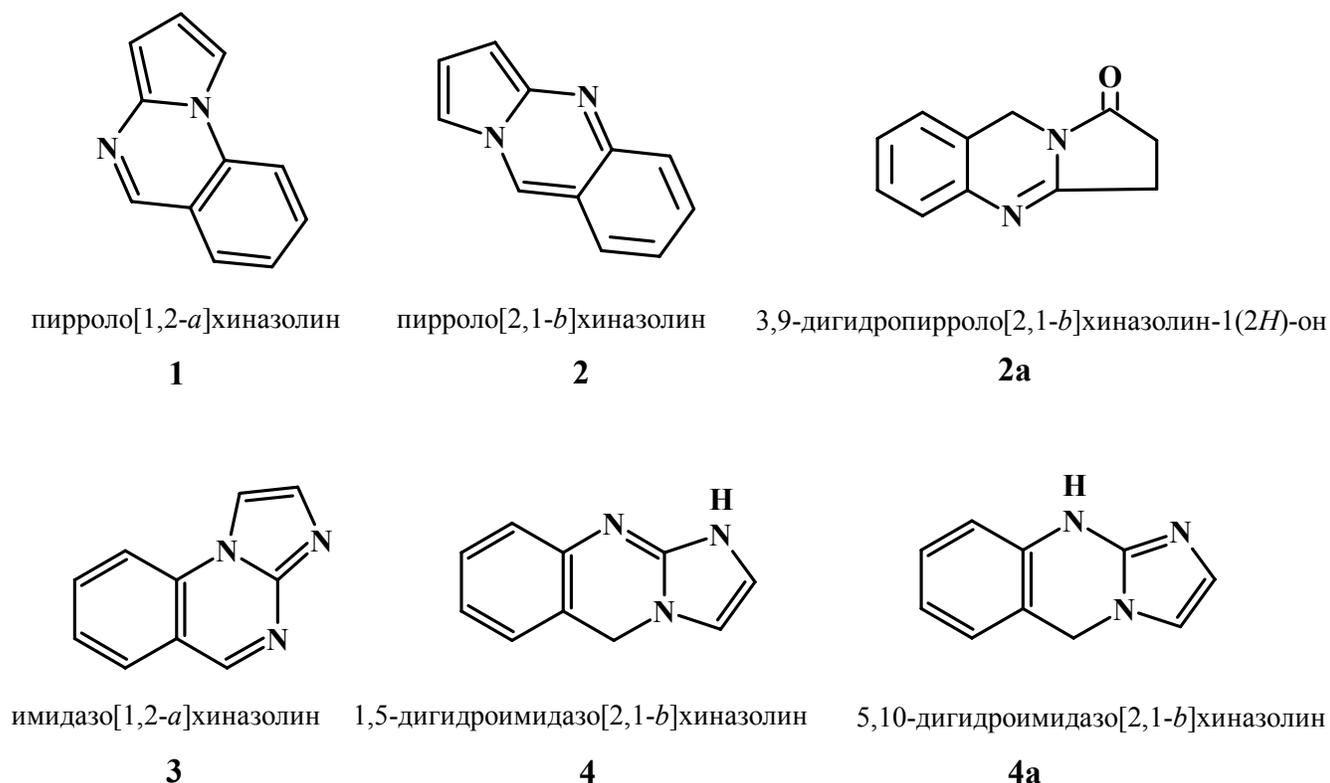
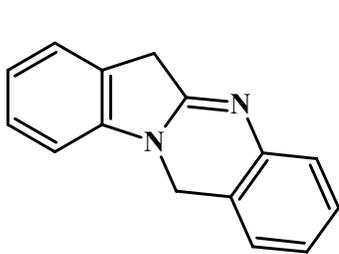
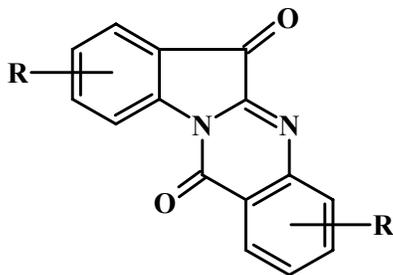


Рис. 1. Разнообразие гетероаннелированных систем с мостиковым атомом азота на основе хиназолинового ядра



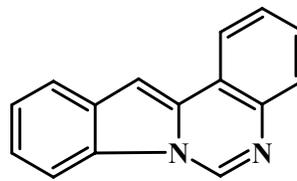
индоло[2,1-*b*]хиназолин

5



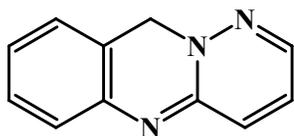
производные  
индоло[2,1-*b*]хиназолин-6,12-диона

5а



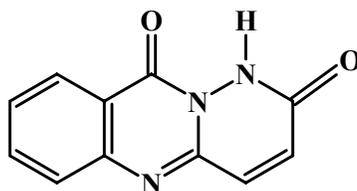
индоло[1,2-*c*]хиназолин

6



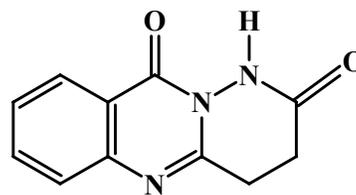
10*H*-пиридазино[6,1-*b*]хиназолин

7



1*H*-пиридазино[6,1-*b*]хиназолин-  
2,10-дион

7а

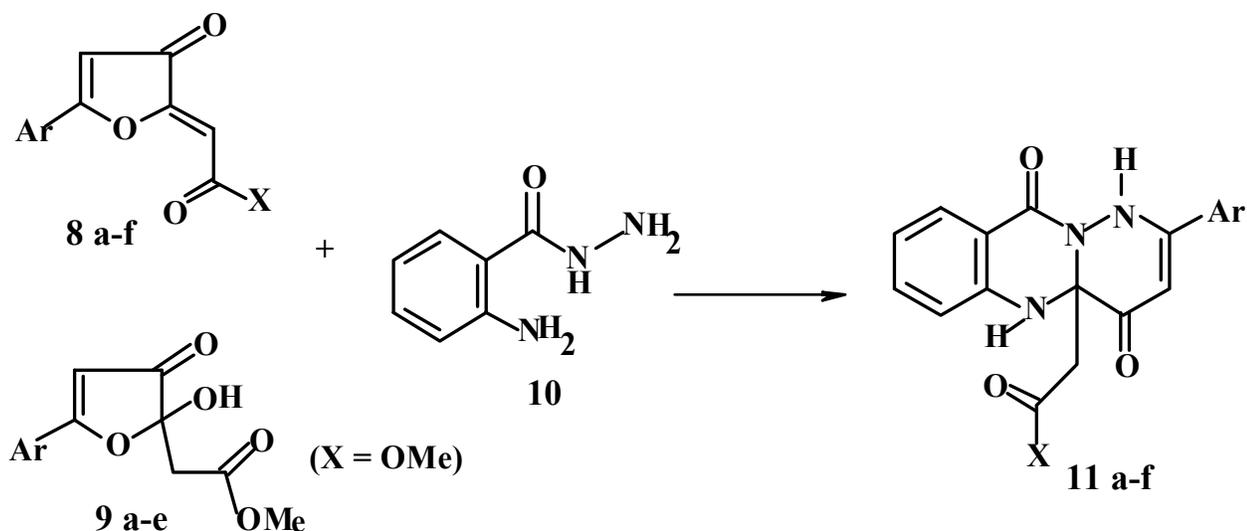


3,4-дигидро-1*H*-пиридазино[6,1-*b*]  
хиназолин-2,10-дион

7б

С целью дальнейшей разработки удобных методов получения, исследования строения, химических свойств и биологической активности диоксо-производных хиназолиновых систем нами впервые изучено взаимодействие карбонильных субстратов – 5-арил-2-ацилметилден-3(2*H*)-фуранонов (**8**) и метиловых эфиров 2-(5-арил-2-гидрокси-3-оксо-2,3-дигидро-2-фуранил)уксусной кислоты (**9**) [8, 9] – с гидразидом антраниловой кислоты (**10**) как основным конструкционным блоком в синтезе *N*-аннелированных хиназолинов. Отметим, что литературные сведения о взаимодействии ацилпроизводных гидразина с пятичленными 2-илиден- или 2-гидрокси-2,3-дигидро-3-оксогетероциклами отсутствуют. В результате реакции фуранонов (**8a-f**) или (**9a-e**) с гидразидом **10**, протекающей при кратковременном нагревании смеси в этаноле, выделены неизвестные ранее 2-арил-4*a*,5-дигидро-1*H*-пиридазино[6,1-*b*]хиназолин-4,10-дионы (**11a-f**) с выходами 40-67% (Рис. 2). При этом как функциональная гидразидная группа, так и *o*-аминогруппа реагента **10** вовлекаются в реакцию с субстратами **8** или **9**.

Строение соединений **11** подтверждено методами ИК (Specord M-80), ПМР (Bruker DRX-500) спектроскопии и масс-спектрометрии (Finnigan MAT INCOS 50). Отсутствие в ИК спектрах пиридазино[6,1-*b*]хиназолинов **11a-f** согласующихся полос асимметричных и симметричных валентных колебаний первичной аминогруппы позволяет утверждать, что последняя участвует в гетероциклизации, и продукты **11** не могут иметь строение 1*H*-4-пиридазинов (**12A**) или (**12B**) (Рис. 3), образование которых заранее нельзя было исключить.



**8a,9a,11a** Ar = Ph, X = OMe; **8b,9b,11b** Ar = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = OMe;  
**8c,9c,11c** Ar = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = OMe; **8d,9d,11d** Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = OMe;  
**8e,9e,11e** Ar = 4-Cl<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = OMe; **8f,11f** Ar = Ph, X = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Рис. 2. Синтез 2-арил-4а,5-дигидро-1H-пиридазино[6,1-*b*]хиназолин-4,10-дионов

Спектральные данные синтезированных соединений **11**, в определённой мере, согласуются с таковыми известных производных пиридазино[6,1-*b*]хиназолин-2-она, в том числе, соединений (**13**) и (**14**), полученных ацилированием гидразида антралиловой кислоты малеиновым или янтарным ангидридами [6, 10] (Рис. 3).

В масс-спектрах пиридазино[6,1-*b*]хиназолинов **11a-f** отсутствуют пики фрагментных ионов [X-CO-CH<sub>2</sub>-C≡N]<sup>+</sup> (X = OMe: m/z 99; X = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: m/z 223, изотоп <sup>79</sup>Br, m/z 225, изотоп <sup>81</sup>Br) и [M - X-CO-CH<sub>2</sub>-C≡N]<sup>+</sup>.

Отсутствие перечисленных сигналов, в определённой степени, свидетельствует против альтернативных структур таутомерных пиридазино[6,1-*b*]хиназолин-3,10-дионов (**15A**) и (**15B**), для которых такой распад был бы очень вероятным. Отсутствие в спектрах пиков ароильных ионов [Ar-C≡O]<sup>+</sup> (например, бензоильного иона [Ph-C≡O]<sup>+</sup> с массовым числом m/z 105) также доказывает невозможность существования полученных соединений в виде производных 1,3,4-бензотриазепин-5-она (**16**) (Рис. 3), что также нельзя было первоначально исключить [6].

Возможная схема протекания реакции выглядит, на наш взгляд, следующим образом. На первой стадии реакции, вероятно, группа NH<sub>2</sub> гидразидного фрагмента *o*-аминобензоилгидразина **10** атакует электроноизбыточный атом C(5) цикла 2-замещённых 5-арил-3(2H)-фуранононов **8** или **9**, образуя энгидразинокарбонильный интермедиат (**17**) (Рис. 3). Последний в дальнейшем внутримолекулярно гетероциклизуется в соединения **11** за счёт свободной *o*-аминогруппы. Возможная

альтернативная атака по С(2) фуранового кольца субстратов **8** или **9** с образованием соединений **15** или **16**, также как и первоначальная атака первичной *o*-аминогруппой реагента **10**, не реализуется.

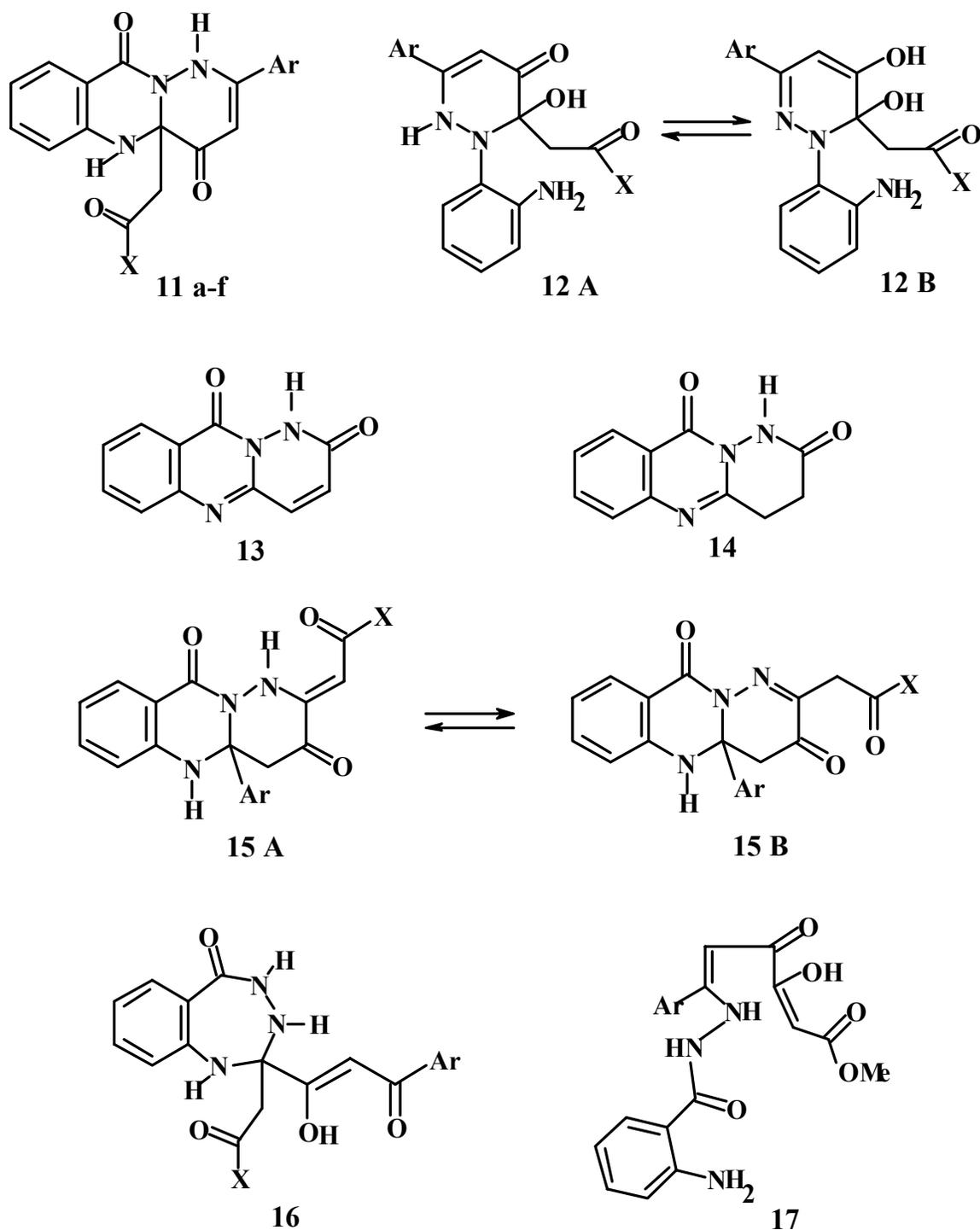
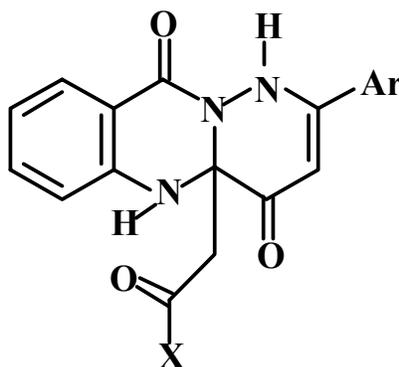


Рис. 3. Особенности строения соединений (11) в сравнении с альтернативными

структурами (12 – 17)

Константы и выходы соединений (**11a-f**) приведены в таблице 1.

Таблица 1. 2-арил-4*a*,5-дигидро-1*H*-пиридазино[6,1-*b*]хиназолин-4,10-дионы (**11a-f**)



| Соединение | Ar   | X      | Выход, % | Т. пл., °С (разл.) | Брутто-формула  | Мол. масса |
|------------|--|--------|----------|--------------------|---|------------|
| 11 a       | Ph   | OMe    | 48       | 212-213            | C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | 363,37     |
| 11 b       | 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | OMe    | 40       | 233-234            | C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | 365,39     |
| 11 c       | 4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | OMe    | 64       | 203-204            | C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>   | 393,40     |
| 11 d       | 4- BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | OMe    | 52       | 210-211            | C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 442,27     |
| 11 e       | 4- ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | OMe    | 54       | 224-225            | C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 397,82     |
| 11 f       | Ph   | 4-BrPh | 67       | 216-217            | C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> | 488,34     |

### Список использованной литературы:

1. Востров Е.С., Красных О.П., Масливец А.Н. Синтез и термолиз замещённого пирроло[1,2-*a*]хиназолин-1,2,5-триона // Органическая химия в XX веке. Школа молодых учёных. Тез. докл. участников школы. М., Звенигород, 26-29 апреля 2000 г. М.: изд-во МСХА, 2000. С. 130.

2. Mosby W.L. Heterocyclic Systems with Bridgehead Nitrogen Atoms // New York: Inters. Publ, 1961. Vol.15. Pt 1, Ch.5. P. 747.

3. Hardtmann G.E., Koletar G., Pfister O.R. Synthesis and biological evaluation of some 10-substituted 2,3-dihydroimidazo[2,1-*b*]quinazolin-5(10H)-ones, a new class of bronchodilators // Journal of Medicinal Chemistry. 1975. Vol. 18, № 5. P. 447-453.

4. Московкина Т.В. Новый синтез 6,12-дигидро-6,12-диоксииндоло[2,1-*b*]хиназолина (триптантрина, коуропитина А) // Журнал органической химии. 1997. Т. 33. № 1. С. 138-139.

5. Козьминых Е.Н., Березин А.Н., Попова О.А., Козьминых В.О. Синтез

алкалоида коуропитина и его производных // Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений. Азотистые гетероциклы и алкалоиды. Материалы Первой Международной конф. "Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов". Москва, 9-12 октября 2001 г. М.: изд-во "Иридиум - пресс", 2001. Т. 2. С. 150.

6. Козьминых В.О., Андрейчиков Ю.С., Чернобровин Н.И., Колла В.Э. Дровосекова Л.П., Шеленкова С.А., Семенова З.Н. Замещенные амиды и гидразиды малеиновой кислоты. I. Синтез и биологическая активность о-гидрокси, о-аминобензоилгидразидов малеиновой кислоты и 1H-2,10-дигидропиридазино[3,2-b]хиназолин-2,10-диона // Химико-фармацевтический журнал. 1992. Т.26. N11-12. С.32-35.

7. Balasubramaniyan V., Argade N.P. Reactions of cyclic anhydrides: Part XIII. - Facile synthesis of 1,2,3,4-tetrahydro-10H-pyridazino[6,1-b]quinazoline-2,10-diones // Indian J. Chem. 1988. Vol. 27B. № 10. P. 906-908.

8. Kozminykh V.O., Igidov N.M., Kozminykh E.N., Aliev Z.G. Reactions of 5-aryl-furan-2,3-diones with acylmethylenetriphenylphosphoranes: synthesis and biological activity of 3(2H)-furanone derivatives // Pharmazie. 1993. Vol. 48, № 2. P. 99-106.

9. Козьминых В.О., Игидов Н.М., Козьминых Е.Н., Коньшина Л.О., Семенова З.Н., Лядова Н.В., Плаксина А.Н., Андрейчиков Ю.С. Синтез и противомикробная активность 2-замещенных 5-арил-2,3-дигидро-3-фуранонов и 1,6-диарил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионон // Химико-фармацевтический журнал. 1991. Т. 25, № 12. С. 43-47.

10. Ghelardoni M., Pestellini V. Nuovi derivati policiclici a nuclei condensati contenenti il sistema del 4-chinazolone // Annalen chimie (Italy). 1974. Vol.64. N7-8. P.445-453.

Работа выполнена в рамках проекта № 1.3.09 Федерального агентства по образованию РФ на 2009-2010 гг.

# УЧЁТ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ПОПУЛЯЦИЙ В ТЕОРЕТИКО-НАДЕЖНОСТНОЙ МОДЕЛИ СТАРЕНИЯ

Гуныков В.В., Кольтовер В.К.

Оренбургский государственный университет,  
Институт проблем химической физики РАН, г. Черногоровка Московской области

Известно, что старение и смертность популяций любых биологических видов аппроксимируется функцией Гомпертца:

$$h(t) = \exp[-m(b^t + c)],$$

где  $t$  – возраст,  $m$ ,  $b$ ,  $c$  – коэффициенты,  $h(t)$  – количество особей, доживших до возраста  $t$ . Эта эмпирическая закономерность до сих пор не получила ни биологического объяснения, ни математического обоснования. Для её объяснения была предложена теоретико-надёжностная модель, которая объяснила старение как результат ограниченной надёжности критических структур (КС) – особой группы генов в особой группе клеток, контролирующей жизненно-важные процессы. Было постулировано, что смерть наступает в момент, когда в одной из КС, любой из них, накапливается критическое число дефектов, так что надёжность этой КС падает ниже критического значения.

В рамках этой простой модели было получено математическое выражение для функции смертности:

$$R(t) = \left(1 - \frac{\exp(\gamma t) - 1}{\exp(\gamma T) - 1}\right)^N,$$

где  $R(t)$  – вероятности дожития до возраста  $t$ ,  $T$  – максимальный возраст и  $\gamma = \alpha/b$  – параметры.

Удалось объяснить, почему процессы старения одно- и многоклеточных организмов, несмотря на их феноменологическое разнообразие, подчиняются простым универсальным количественным закономерностям, таким, как гомпертцовская кинетика смертности и обратная пропорциональность между интенсивностью метаболизма и продолжительностью жизни.

Гомпертцовская кинетика – это экспоненциальный рост интенсивности смертности с возрастом – так для людей, зверей даже для клеток в культурах клеток. Используя гомпертцовские участки кривых смертности для людей, т.е. кривые смертности реальных популяций в интервалах возрастов от приблизительно 35 до 85 лет, удалось оценить, что число критических структур в организме человека  $N \approx 10$  (Кольтовер, 1982).

Известно, однако, что кривые выживания реальных популяций отклоняются от закона Гомпертца как в области возрастов меньше 30 лет, как и в области больших возрастов («долгожителей»). Чтобы объяснить эти отклонения, в модель была введена нелинейность. А именно, было предположено, что

параметры КС варьируют по величине от одной КС к другой, т.е. гетерогенность параметров:

$$R(t) = \iint \left\{ 1 - \frac{\exp(\gamma t) - 1}{\exp(\gamma T) - 1} \right\}^N g(T) \varphi(\gamma) dT d\gamma$$

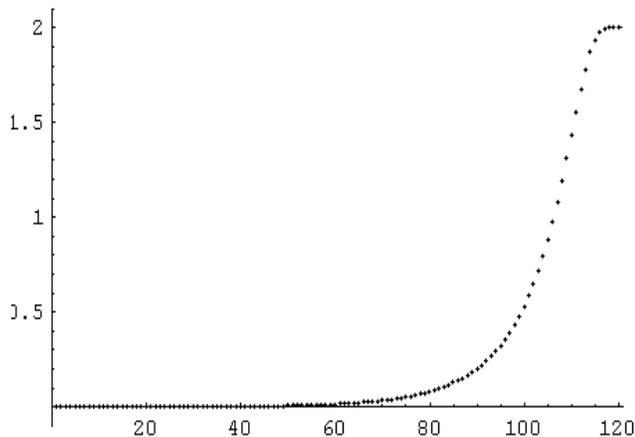
В предположении, что эти вариации подчинены нормальному распределению, удастся получить кривые интенсивности смертности, которые, при соответствующей степени гетерогенности распределения, могут действительно замедлять свой ход (Кольтовер, 1993).

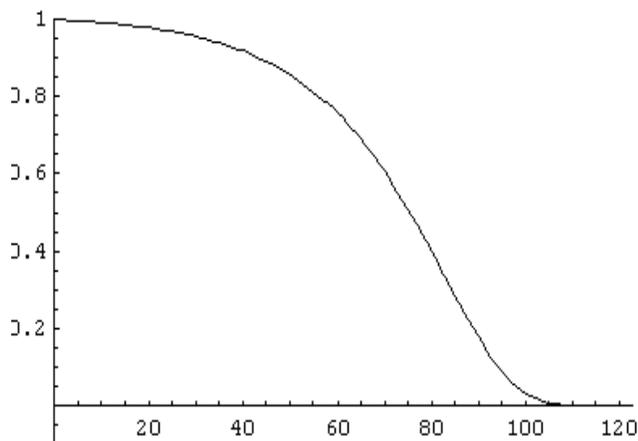
Цель данной работы – определение функции распределения параметров модели, наилучшим образом описывающей кривые выживания реальных популяций человека и животных. В частности, использовалось предположение, что параметры распределены по логарифмически нормальному закону:

$$\varphi(t; \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma t \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} (\ln t - \mu)^2\right)$$

Это модель для случайной величины, значения которой получаются в результате умножения большого числа небольших ошибок.

Результаты применения данного подхода отражены на следующих графиках, где показано распределение продолжительности жизни по годам в декартовых и гомпертцовских координатах





Во второй части данной работы на основе теории надежности построена математическая модель старения. Каждая особь имеет случайный набор параметров, имеющих заданные распределения вероятностей. Таким образом, зависимости, наблюдаемые на целой популяции, являются усредненными характеристиками отдельной особи.

Воспользовавшись методом статистических испытаний, мы произвели учёт стохастического выхода из строя КС с различными распределениями вероятностей отказа по времени.

Применяемый метод расчета позволяет моделировать поведение неограниченного количества КС с различными распределениями вероятности выхода из строя, влияние отказа КС одного типа на вероятность отказа других типов КС и рассчитывать кривые выживания и смертности реальных популяций.

Например, сравнивались две популяции, вероятность отказа элементов, составляющих КС, описывается одинаковыми наборами пуассоновских распределений. Слабейшая КС первой популяции выходит из строя при первом отказе, слабейшие КС второй популяции – при накоплении трёх сбоев.

Результаты математического моделирования в рамках теоретико-надёжностной модели старения позволяют сделать следующие выводы:

1. Предположение о существовании критических структур биологическом организме позволяет получить модельные кривые смертности, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

2. Наилучшее совпадение экспериментальных данных и результатов расчёта получено для логарифмически-нормального распределения начальных дефектов.

3. Выявлено, что осцилляции кривых выживания и смертности в области больших возрастов («долгожителей»), наблюдаемые для реальных популяций (мух *D. melanogaster*, нематод, людей) можно объяснить гетерогенностью накопления стохастических отказов в генетических структурах.

# МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКТОР В ФОРМИРОВАНИИ МАГНИТНОГО ЭФФЕКТА ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЙ АННИГИЛЯЦИИ В НАПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

Дюсембаев Р.Н., Измоденова С.В., Кучеренко М.Г.  
Оренбургский государственный университет

Важным этапом процесса спин-селективной парной аннигиляции диффузионно-подвижных частиц является стадия пространственного расхождения не вступивших в реакцию при первой встрече партнеров, с относительно обособленным блужданием каждого из них до возможного повторного контакта [1-2]. Именно за это время происходит изменение суммарного спинового состояния когерентной пары частиц – до благоприятного для реакции – за счет формирования большей доли необходимого спинового компонента [3-9]. Повторная встреча реагентов может состояться с разной вероятностью – в зависимости от пространственной размерности системы, эффективности миграции частиц, наличия протяженного потенциального поля, посредством которого происходит дистанционное влияние партнеров по реакции друг на друга, и обеспечивается специфика контактирования, отличная от случая свободных диффузионных встреч [10].

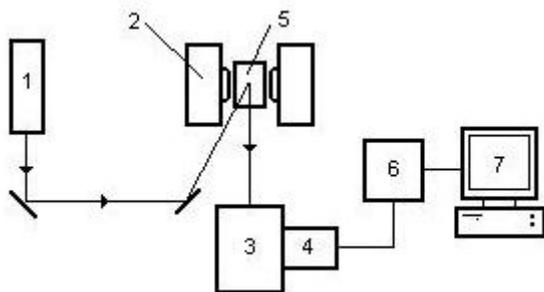
Все эти особенности случайных блужданий и столкновений молекул или квазичастиц-экситонов в квазиоднородных неограниченных системах достаточно подробно исследованы и обсуждены в работах ряда авторов [1-11]. Менее изученной является ситуация, когда электронные возбуждения, участвующие в спин-селективной аннигиляции, созданы в системах с «ограниченной геометрией» (restricted geometry) [12-18]. Такими системами являются пористые матрицы [13-15] и коллоидные растворы [16], неупорядоченные и в различной степени организованные надмолекулярные наноструктуры [17-18]. Дисперсные системы нанометрового масштаба обеспечивают нетривиальные кинетические режимы развивающихся в них процессов, и статистика последовательных контактов молекул-реагентов, в таких системах тоже достаточно специфична.

Очевидно, что стенки нанопоры, содержащей пару способных к аннигиляции возбужденных молекул, делают возможную встречу реагентов гораздо более вероятной, по сравнению с открытым для блужданий пространством. Важными становятся не только размеры реакционной полости, но и ее форма, наличие потенциального поля поверхности, связность полостей и другие структурные, а в общем случае – и динамические характеристики системы.

Таким образом, методы магнитолевой модуляции скорости реакций могут быть использованы в качестве инструмента для зондирования особенностей строения наноструктур [19] – опосредованно через анализ специфической картины последовательных столкновений реагентов, формирующей отклик

системы на внешнее магнитное поле.

*Экспериментальная установка по наблюдению влияния магнитного поля на T-T аннигиляцию молекулярных возбуждений*



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки по измерению магнитного эффекта.

1 – лазер LQ-529

2 – электромагнит

3 – монохроматор МУМ-2

4 – ФЭУ-84

5 – вакуумируемая ячейка с образцом

6 – Осциллограф GDS-840C

7 – ПК

Исследуемый образец приготавливался следующим образом: из двух покровных стекол склеивалась кювета толщиной  $\sim 3$  мм, в которую засыпался чистый порошкообразный силохром С-80. Затем силохром смачивался раствором антрацена в этиловом спирте с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л, и кювета сразу помещалась в вакуумируемую ячейку 5. Малая толщина рабочего слоя кюветы обеспечивала достаточно медленное испарение спирта. Откачка воздуха из ячейки 5 производилась пластинчато-роторным масляным насосом ЗНВР-1Д, создававшим разреженную атмосферу в ячейке с давлением  $\sim 0,8$  кПа. На рис. 1. представлена схема экспериментальной установки по наблюдению влияния магнитного поля на триплет-триплетную аннигиляцию экситонов и локализованных на молекулах возбужденных электронных состояний. Исследуемый образец (нанопористый силохром С-80 с внедренными молекулами антрацена) подвергался облучению импульсом 3-ей гармоники твердотельного лазера LQ-529 на иттрий-алюминиевом гранате, активированном ионами неодима

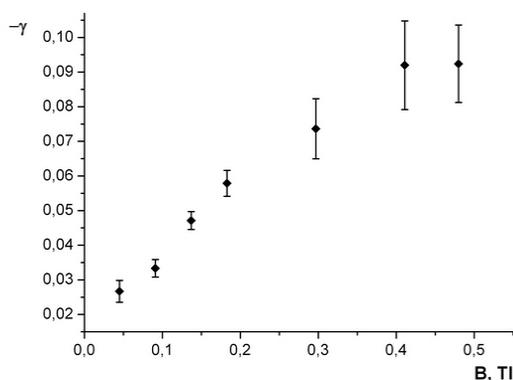
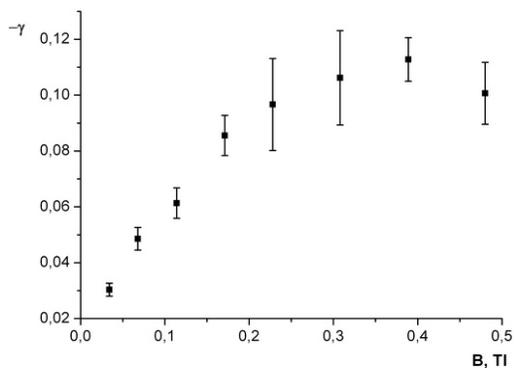
(IAG:Nd<sup>3+</sup>), с длиной волны 355 нм. Энергия импульса 3-ей гармоники продолжительностью 10 нс составляла 80 мДж. За это время происходило электронное возбуждение молекул антрацена, сопровождающееся конверсией в триплетное состояние T. Спектральная селекция люминесцентного сигнала осуществлялась монохроматором 3. Формирование импульса аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) производилось на длине волны 415 нм максимума интенсивности. Регистрация времяразрешенных сигналов АЗФ осуществлялась с помощью ФЭУ-84 (поз. 4 на рис. 1), электрические импульсы от которого, после произведенного по 32 кривым усреднения, передавались через цифровой осциллограф 6 на персональный компьютер для дальнейшей обработки. Постоянная времени измерительного комплекса не превышала 1 мкс.

Кроме системы «антрацен-силохром» была исследована экспериментально система «эритрозин-антрацен-силохром». Приготовление образцов производилось по уже изложенной методике, однако в данном случае силохром смачивался последовательно спиртовым раствором эритрозина с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л, а затем раствором антрацена. Возбуждение такой бинарной системы люминофоров осуществлялось 2-ой гармоникой лазера LQ-529 с энергией в импульсе 150 мДж. Было обнаружено влияние магнитного поля на аннигиляцию T-молекул антрацена, при условии их сенсibilизированного возбуждения посредством передачи энергии от T-молекул эритрозина. Экспериментальные кривые

$$\gamma = \frac{K_{ann}(B) - K_{ann}(0)}{K_{ann}(0)}$$

магнитного эффекта

представлены на рис. 2.



**Рис. 2а.** Экспериментальный эффект магнитного поля системы «антрацен-силохром»

**Рис. 2б.** Экспериментальный эффект магнитного поля системы «эритрозин-антрацен-силохром»

*Статистика повторных контактов в формировании магнитопольной зависимости скорости аннигиляции*

В данной работе рассмотрено влияние магнитного поля на скорость  $K_{ann}$  аннигиляции триплетных (Т) электронных возбуждений, мигрирующих с эффективным коэффициентом диффузии  $D$  по молекулам адсорбатов (или совместно с молекулами-носителями) в сферических порах нанометрового радиуса  $R$ . В данном разделе мы рассмотрим математическую модель магнитополевой зависимости  $K_{ann}$ , используя представления о латеральных блужданиях возбуждений и их контактном парном реагировании на расстоянии  $r_0 < R$ . Ниже, в отдельном варианте модели, принимается предположение о возможности внутриобъемных перемещений молекул в полости. Введенные модельные упрощения позволяют рассматривать магниточувствительный процесс Т-Т-аннигиляции не выходя за рамки метода последовательных встреч реагентов, разделяющего спиновую и молекулярную динамику. Магнитозависимая бимолекулярная константа скорости  $K_{ann}(B)$  в поле индукции  $B$  определяется выражением

$$K_{ann}(B) = K_D \left[ \frac{1}{9} \alpha + \left( 1 - \frac{1}{9} \alpha \right) \alpha \int_0^\infty \langle 00 | \rho(B) | 00 \rangle j(t) dt \right], \quad (1)$$

где  $K_D$  - константа скорости диффузионных (некоррелированных) встреч Т-возбуждений;  $\alpha$  - вероятность аннигиляции в единичном контакте, при условии реализации синглетного спинового состояния Т-Т-пары:  $\alpha = U_0 \tau / (1 + U_0 \tau)$ ,  $U_0$  - вероятность в единицу времени элементарного акта Т-Т-слияния,  $\tau = r_0^2 / D = R^2 \sin^2 \theta_0 / D$  - время диффузионного расхождения Т-Т-пары;  $\langle 00 | \rho | 00 \rangle$  - элемент спиновой матрицы плотности Т-Т-пары в коллективном синглетном  $|00\rangle$  состоянии  $|JM\rangle$ ;  $j(t)$  - диффузионный поток на абсолютно поглощающую границу реагирования - «черную» окружность радиуса  $r_0$ .

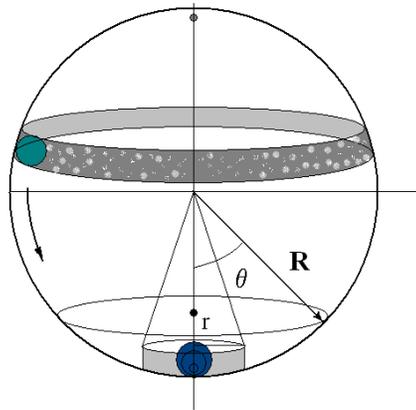
$$j(t) = -D \frac{1}{R} \left( \frac{\partial G}{\partial \theta} \right)_{\theta_0} 2\pi R \sin \theta_0, \quad (2)$$

где  $G(\theta, t | \theta', 0)$  - функция Грина уравнения диффузии на сфере. Функция Грина свободной диффузии на сфере:

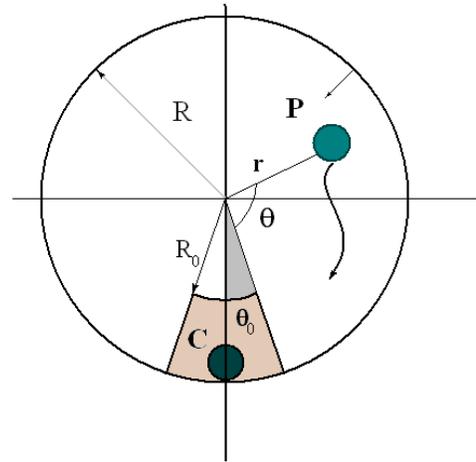
$$G(\theta, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi} \cdot P_l(\cos \theta) P_l(\cos \theta_0) \exp \left[ -\frac{Dl(l+1)t}{R^2} \right]. \quad (3)$$

Статистика повторных контактов аннигилирующих возбуждений в модели (2)-(3) учитывает старт мигрирующей частицы из области первого столкновения (не приведшего к реакции), латеральную диффузию по сфере и возврат к моменту времени  $t$  на «окружность реакции»  $r_0$ . Главной особенностью рассматриваемых

здесь моделей является зависимость наблюдаемых характеристик от радиуса нанополости. Кроме того, наличие геометрических ограничений на диффузионное разбегание частиц когерентной пары приводит к специфическим зависимостям наблюдаемых величин от коэффициента диффузии частиц.



**Рис. 3а.** Латеральное перемещение мобильной квазичастицы к центру аннигиляции на поверхности нанополости



**Рис. 3б.** Перемещение возбужденной молекулы в зону аннигиляции посредством 3d-блужданий в нанополости

*Дистанционная аннигиляция латерально-мобильных электронных возбуждений*

В качестве альтернативного подхода может быть предложена математическая модель магнитополевой зависимости  $K_{ann}$ , использующая представления о латеральных блужданиях возбуждений и их квазиконтактном дистанционном парном реагировании на расстоянии  $r_0 < r < R_1$  - в пределах участка кругового пояса с углом раствора  $\theta_1 - \theta_0$  (рис. 3а). В рамках этой модели неселективная по спину скорость  $\chi(t)$  дистанционной аннигиляции в круговом  $R_1 - r_0$ -поясе реагирования триплетов определяется следующим интегралом

$$\chi(t) = \int_{\Omega} U(\Omega) G(\Omega, t | \Omega', t') R^2 \sin \theta d\theta d\varphi \quad (4)$$

На основе рассмотрения точного выражения для дистанционно зависящей скорости  $U(\vartheta, r)$  анизотропного обменного взаимодействия может быть произведена оценка точности контактного приближения для реагирующих частиц, использованного в предыдущем разделе. В качестве дистанционно зависящей

скорости  $U(\vartheta, r)$  анизотропной обменной аннигиляции триплетных молекул рассмотрено аналитическое выражение, полученное в [12], которое для случая радиально выстроенных молекул адсорбатов принимает вид

$$U(\theta | R) = U_0 [S_\pi \cos^2 \theta + S_\sigma \sin^2 \theta]^2 \exp[-4(\sin \theta - \sin \theta_0)R/L], \quad (5)$$

где  $S_{\pi(\sigma)}$  - интегралы перекрытия активных  $2p\pi$  атомных орбиталей взаимодействующих молекул.

На рис. 4 представлены расчетные кривые эффекта магнитного поля. При расчете модели использовались следующие параметры

$$D = 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}, \quad U_0 = 10^{11} \text{ с}^{-1}, \quad R = 10 \text{ нм}, \quad \alpha = U_0 \tau / (1 + U_0 \tau) = 0.5, \quad \theta_0 = \pi, \quad L = 0.5 \text{ нм}.$$

Интегралы перекрытия отвечали отношению  $S_\pi / S_\sigma \sim -1$ .

Было установлено, что в порах большого радиуса ( $R/L \gg 1$ ) с  $R > 10$  нм использование контактного приближения (см. предыдущий раздел) обеспечивает приемлемую точность.

#### *Дистанционная аннигиляция пространственно-мобильных электронных возбуждений в нанопорах*

Для сферической системы координат и аксиально-симметричного случая (рис 3б.) получаем уравнение для функции Грина  $G(r, \theta, t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} G(r, \theta, t) = D \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) G(r, \theta, t), \quad (6)$$

с условием расположения стартовой точки блуждания на «южном полюсе»

$$G(r, \theta; t | R, 0; 0) = \frac{1}{4\pi R^2} \delta(r - R) \delta(\cos \theta - 1) \quad (7)$$

и граничным условием отражения от твердой стенки (поверхности полости)

$$\left[ \frac{\partial G}{\partial r} \right]_{r \rightarrow R} = 0. \quad (8)$$

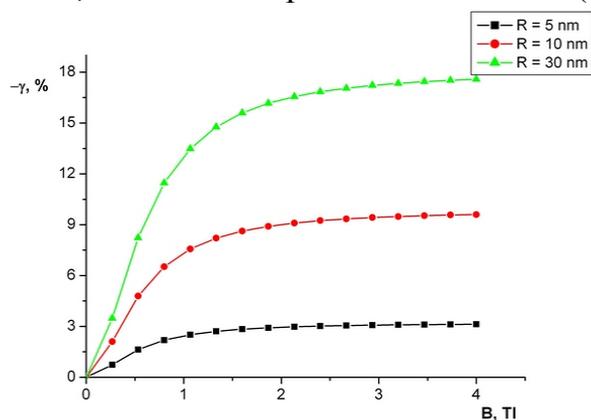
В уравнении (6) реакционный член отсутствует. Это отвечает нулевому – кинематическому приближению. При этом получаем решение для  $G(r, \theta; t | R, 0; 0)$  в виде двойного ряда

$$G(r, \theta; t | R, 0; 0) = \frac{1}{4\pi R^{5/2} \sqrt{r}} \sum_{k, l=0}^{\infty} \exp \left[ -\frac{D}{R^2} \lambda_k^{(l)2} t \right] \frac{(2l+1) J_{l+1/2}(\lambda_k^{(l)} r / R)}{[1 - l(l+1) / \lambda_l^{(l)2}] J_{l+1/2}(\lambda_l^{(l)})} P_l(\cos \theta). \quad (9)$$

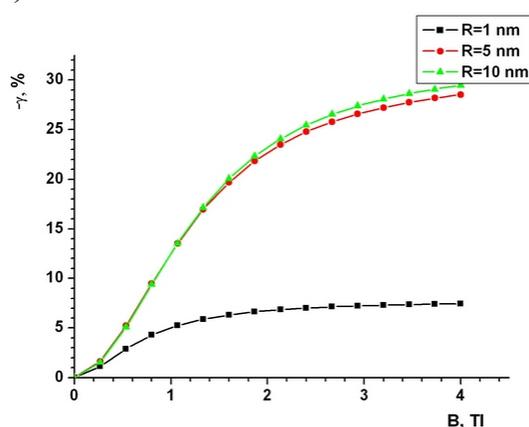
Здесь  $J_{l+1/2}(\lambda_k^{(l)} r / R)$  - функция Бесселя, а собственные числа  $\lambda_k^{(l)}$  представляют собой положительные корни уравнения

$$\lambda_k^{(l)} J'_{l+1/2}(\lambda_k^{(l)}) - \frac{1}{2} J_{l+1/2}(\lambda_k^{(l)}) = 0 \quad (10)$$

Для дальнейшего построения модели процесса будем полагать, что реакция аннигиляции возбуждений возможна лишь в приповерхностном слое толщиной  $R - R_0$ , вблизи центра локализации  $C$  ( $\theta \leq \theta_0$ ).



**Рис. 4.** Зависимость величины магнитной модуляции скорости ТТА от индукции  $B$  внешнего поля для пор различного радиуса  $R$ . Режим латеральной подвижности.



**Рис. 5.** Зависимость величины магнитной модуляции скорости ТТА от индукции  $B$  внешнего поля для пор различного радиуса  $R$ . Режим объемной диффузии.

Магнито­зависимая бимолекулярная константа скорости  $K_{ann}(B)$  в поле индукции  $B$  определяется выражением

$$K_{ann}(B) = K_D \left[ \frac{1}{9} \alpha + \left( 1 - \frac{1}{9} \alpha \right) \alpha \int_0^\infty \langle 00 | \rho(B) | 00 \rangle \chi(t) dt \right], \quad (11)$$

где  $\chi(t)$  - неселективная по спину скорость дистанционной аннигиляции в круговом  $R - R_0$ -поясе реагирования триплетов

$$\chi(t) = 2\pi \int_{R-R_0}^R r^2 dr \int_0^{\theta_0} U_0 G(r, \theta; t | R, 0; 0) \sin \theta d\theta \quad (12)$$

Функция  $G(r, \theta; t | R, 0; 0)$  - функция Грина (9) уравнения диффузии в сферической полости. Расчетные кривые эффекта магнитного поля представлены на рис. 5.

Проведен сравнительный анализ по отношению к случаю латерального блуждания квазичастиц.

#### *Спиновая релаксация в когерентных Т-Т-парах*

Для времязависящей населенности восполняемого за время до повторной встречи реагентов синглетного спинового состояния Т-Т-пары используем выражение, полученное Аткинсом и Эвансом в [9] для триплетных молекул,

свободно вращающихся в маловязком жидком растворе.

$$9 \langle 00 | \rho(t) | 00 \rangle = 1 - (\alpha / 9) [1 + \exp(-6 R_{1100} t) + 2 \exp(2 R_{1-1-1} t) + \exp(-2(R_{1010} + 2 R_{1-1-1}) t) + 4 \exp(2 R_{1010} t) \operatorname{ch}(2 R_{100-1} t)]$$

$R_{m_1 m_2 m'_1 m'_2}$  - элементы релаксационной матрицы Редфильда.

$$R_{1100} = \frac{2}{15} k(\omega) \quad ; \quad R_{1-1-1} = \frac{4}{15} k(2\omega) \quad ; \quad R_{1010} = -\frac{1}{5} \left\{ k(0) + k(\omega) + \frac{2}{3} k(2\omega) \right\} \quad ;$$

$$R_{100-1} = -\frac{2}{15} k(\omega) \quad ; \quad R_{1-1-1} = -\frac{2}{15} \{ k(\omega) + 2k(2\omega) \} \quad , \quad k(\omega) = \frac{(D^2 + 3E^2)\tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \quad ,$$

где  $\tau_c$  - время вращательной корреляции,  $D$  и  $E$  - параметры расщепления в нулевом поле;  $\omega = \beta B / \hbar$  - зеемановская частота;  $\beta$  - магнетон Бора.

Для определения спиновой матрицы плотности  $\rho_{mm'}$  авторами [9] использовалось релаксационное уравнение Редфильда для матрицы плотности  $\sigma_{mm'}$  отдельного диффузионно-перемещающегося и вращающегося Т-возбуждения. В случае латеральной диффузии на сфере предположение о свободном вращении адсорбированной молекулы кажется малоприемлемым. Однако, в данной работе, мы не будем использовать более реалистичную модель спиновой релаксации, обусловленной затрудненными стохастическими поворотами частицы в пределах небольшого телесного угла. Можно предположить, например, что основным механизмом такой релаксации является модуляция тензора внутритриплетного спин-спинового взаимодействия случайными блужданиями Т-возбуждения по участку поверхности полости с большой кривизной. Однако информации о такого вида подвижности адсорбатов явно недостаточно для формирования новых модельных построений. По этой причине будем считать, что результаты релаксационной модели Аткинса-Эванса остаются справедливыми, в общих чертах, и они могут быть изменены несущественным образом путем введения некоторого корректирующего множителя. Таким образом, специфика наноструктурной организации системы в нашей модели учитывается исключительно на кинематической стадии – во время латеральных блужданий реагентов когерентной пары до их повторной встречи.

Работа выполнена благодаря поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-02-99035-р\_офи), а также Министерства образования и науки России (задание Рособразования № 1.3.06).

## Литература

1. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // Успехи физ. наук. 1988, Т.155, №1, С. 3-45.
2. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука. 1978. 296 с.
3. Johnson R.C., Merrifield R.E., Avakian P., Flippen R.B. Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in molecular crystals // Phys. Rev. Lett. 1967. -V.19. -№2. -P. 285-287.
4. Merrifield R.E. Theory of magnetic field effects on the mutual annihilation of triplet excitons // J. Chem. Phys. 1968. -V.48. -№9. -P. 4318-4319.
5. Merrifield R.E. Magnetic effects on triplet exciton interactions // Pure and Appl. Chem. 1971, V.27, N3, P. 481-498.
6. Johnson R.C., Merrifield R.E. Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in anthracene crystals // Phys. Rev. B. 1970. -V.1. -N2. -P. 896-902.
7. Suna A. Kinematics of exciton - exciton annihilation in molecular crystals // Phys. Rev. B. 1970. -V.1. -N4. -P. 1716-1739.
8. Failkner L.R., Bard A.J. Magnetic field effects on anthracene triplet- triplet annihilation in fluid solutions // J. Amer. Chem. Soc. 1969. -V.91. -N23. -P. 6495-6497.
9. Atkins P.W., Evans G. T. Magnetic field effects on chemiluminescent fluid solutions. - Molecular Physics. – 1975. - Vol. 29. -№ 3. P. 921-935.
10. Кубарев С.И., Шустов А.С. Влияние магнитного поля на элементарные процессы в конденсированной фазе // Теоретические проблемы химической физики. М.: Наука, 1982, С. 198-220.
11. Лесин В.И., Николаев Е.Н., Сакун В.П. Регистрация контактных пар триплетных экситонов в кристаллах антрацен - пиромеллитовый N,N'- диметилдиимид по зависимости интенсивности замедленной флуоресценции от напряженности постоянного магнитного поля // Хим. физика. 1985. -Т.4. -№2. -С. 201-208.
12. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. - Оренбург: ОГУ. - 1997. - 384 с.
13. Kucherenko M.G. Nanostructures morphology analyzed by means of spin-selective exciton annihilation kinetics // [The Second Russian-Japanese seminar "Molecular and Magnetoscience"](#). Orenburg: OSU. 2007. –P. 21.
14. Kucherenko M.G., Dusembaev R.N. Spin-selective annihilation of mobile triplet electronic excitations in solid sorbent spherical nanopore // Abstracts of The 5<sup>th</sup> Nano Bio Info Chemistry Symposium and Third Japanese-Russian Seminar «Molecular and Magneto Science» SMBM-2008. Hiroshima. 2008.
15. Кучеренко М.Г., Сидоров А.В. Кинетика статической аннигиляции квазичастиц в полидисперсной наноструктуре // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2003. - №2(12). – С. 51-57.

16. *Кучеренко М. Г., Степанов В. Н.* Экситонные процессы в полимерных цепях. - Оренбург: ОГУ. – 2005. – 160 с.
17. *Кучеренко М. Г., Степанов В. Н.* Влияние магнитного поля на аннигиляцию триплетных экситонов в полимерных цепях. Тез. докл. Третьей международ. научной конфер. «Фундаментальные проблемы физики». - Казань: КГУ. 2005. – С. 149.
18. *Onipko A. I., Zozulenko I. V.* Journal of luminescence. - Kinetics of incoherent exciton annihilation in nonideal one-dimensional structures. – 1989. - № 43. P. 173-184.
19. *Кучеренко М.Г.* Определение морфогенных мезоструктурных характеристик поверхностей твердых тел и их композиций с некоторыми классами сурфактантов. Матер. V Междунар. научной конфер. «Прочность и разрушение материалов и конструкций». Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ. 2008. Т.2. С. 149-156.

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ НА КИНЕТИКУ ФОТОРЕАКЦИЙ В НАНОПОРЕ

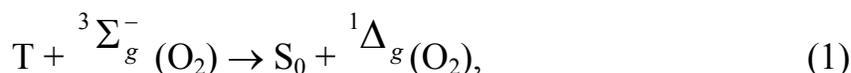
Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.  
Оренбургский государственный университет

Для описания кинетики бимолекулярных реакций в нанопористых средах использовано найденное ранее [4] пространственное распределение звеньев полимерной цепи, адсорбированной стенками полости. Осуществлено молекулярно-динамическое моделирование формирования радиального профиля плотности звеньев для сравнения с аналитическими зависимостями.

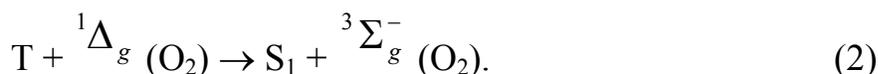
При решении проблем создания функциональных наноустройств часто приходится рассматривать макромолекулярную цепь в полости пористого сорбента или на поверхности дисперсной наночастицы. Одной из перспективных функциональных наносистем является адсорбированная стенками нанополости макромолекулярная цепь, содержащая в своей структуре фотоактивные центры. Если молекулы, представляющие собой такие центры, адсорбированы цепью однородно (или статистически однородно) по ее длине, характер пространственного распределения их концентрации будет повторять усредненный профиль плотности полимерных субъединиц. Неоднородное пространственное распределение реагентов оказывает существенное влияние на формирование кинетического режима молекулярных реакций в нанополости. При детальном описании кинетики реакций, получающих развитие в наносистемах необходим учет в явном виде образовавшегося радиального профиля полимерных звеньев.

Кинетика кросс-аннигиляции  $T+{}^1\Delta_g(O_2) \rightarrow O$  в нанопорах

Рассмотрим кинетику двустадийной реакции с участием электронных возбуждений, локализованных на малых молекулах двух сортов в нанополости сферической формы. В нанопору внедрена, также, полимерная цепь. Пусть фотоактивные молекулы первого сорта адсорбируются на макроцепи и при электронном возбуждении часть из них трансформируется в триплетные (Т) состояния. Будем говорить о них как о Т-центрах, радиальное распределение  $n_T(\mathbf{r}, t)$  концентрации которых следует закону  $n_T(\mathbf{r}, t) = \eta \times f(t) n(\mathbf{r})$ , где  $f(t)$  - временной фактор дезактивации Т-состояний. Пусть, также, в нанополости относительно свободно диффундирует молекулярный кислород, взаимодействующий с Т-центрами по схеме [1-2]



где  $S_0$  - основное (синглетное по спиновой мультиплетности) состояние люминофора;  ${}^3\Sigma_g^-$  - основное (триплетное) состояние молекулы  $O_2$ . Таким образом, на стадии (1) имеет место тушение T-возбуждений кислородом. В ходе процесса (1) возникают электронно-возбужденные синглетные  ${}^1\Delta_g$ -состояния молекул  $O_2$ , некоторые из которых вступают в реакцию с T-центрами, избежавшими дезактивации и не принявшими участие в процессе (1)



Здесь  $S_1$  – первое возбужденное синглетное состояние люминофора, являющееся «флуорогенным». Благодаря этому процесс (2) сопровождается *замедленной* флуоресценцией (ЗФ) сенсibilизатора. Реакцию (2) принято называть кросс-аннигиляцией электронных возбуждений (синглет-триплетной аннигиляцией). Двухэтапный процесс (1)-(2) имеет и более сложную по сравнению с одностадийными реакциями кинетику. В рассматриваемом случае ее формирование зависит и от характера неоднородного пространственного распределения партнеров по аннигиляции.

Уравнение для концентрации  $n_\Delta(r, t)$  дельта-кислорода может быть записано в виде [3]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_\Delta(r, t) = D_\Delta \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r n_\Delta(r, t) - \frac{1}{\tau_\Delta} n_\Delta(r, t) + \\ + 4\pi r_0 D_m^\Sigma n_T(r, t) n_{ox}(r) - 4\pi r_0 D_m^\Delta n_T(r, t) n_\Delta(r, t). \end{aligned} \quad (3)$$

Различные коэффициенты диффузии в (3) снабжены индексами электронных состояний молекул  $O_2$  и символом  $m$ , указывающим на микроскопический масштаб случайных блужданий кислорода в малых областях полимерной структуры. Последний член в (3) определяет мощность кросс-аннигиляционной дезактивации. При низком уровне накачки им можно пренебречь в нулевом приближении. Тогда соответствующая задача для  $n_\Delta^{(0)}(r, t)$  имеет аналитическое решение, удобное для качественного исследования особенностей кинетики и проведения ускоренных расчетов. В общем случае, с учетом аннигиляционного слагаемого, определение  $n_\Delta(r, t)$  возможно лишь численными методами, которые востребованы нами лишь для установления уровня накачки, при котором

нелинейный режим кинетики становится существенным.

Аннигиляционное слагаемое в (3) определяет форму импульса  $I_{DF}^{T\Delta}(t)$  кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции

$$I_{DF}^{T\Delta}(t) = \varphi_S p_{T\Delta} 4\pi r_0 D_m^\Delta \int_0^\infty n_T(r, t) n_\Delta(r, t) 4\pi r^2 dr \quad (4)$$

Временное распределение концентрации  $n_T(\mathbf{r}, t) = \eta \times f(t) n(\mathbf{r})$  Т-центров подчиняется закону дезактивации Смолуховского

$$n_T(t, r) = \eta n(\mathbf{r}) \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_T} - 4\pi r_0 D_m^\Sigma n_{ox} \left( t + 2r_0 \sqrt{\frac{t}{\pi D_m^\Sigma}} \right) \right\}, \quad (5)$$

а радиальный профиль  $n(\mathbf{r})$  в (5) следует картине размещения звеньев цепи.

Решение  $n_\Delta^{(0)}(r, t)$  можно получить на основе (3) для различных конформационных состояний макроцепи в нанопоре. Различие кинетических режимов для разных конформаций цепи связано с особенностями пространственно-временного распределения концентрации  $n_T(\mathbf{r}, t)$  Т-центров  $n_T(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}) \eta \times f(t)$  в объеме, занятом макроцепью. Представление решений  $n_\Delta^{(0)}(r, t)$  в виде нижеприведенных выражений подразумевает неизменность коэффициента мезодиффузии  $D_\Delta$  в областях занятых макромолекулами и свободных от них, независимо от того, в каком конформационном состоянии находится цепь.

В данной работе были исследованы два типичных конформационных состояния цепи: 1) коллапс макромолекулы в глобулу при отсутствии адсорбции стенками нанопоры; 2) сильная адсорбция звеньев цепи поверхностью нанопоры.

### Кинетика генерации синглетного кислорода и кросс-аннигиляции возбуждений в замкнутых порах

1. Для коллапсированной конфигурации макроцепи с максимумом плотности звеньев в центре сферической поры можем использовать следующее выражение для объемной плотности  $n(r)$  молекул люминофора общим числом  $N$  [3]

$$n(r) = \frac{N}{2\pi R r^2} \sin^2\left(\frac{\pi r}{R}\right) \quad (6)$$

Граничное условие к уравнению (3) представляет собой равенство нулю градиента плотности молекул кислорода на поверхности поры. Все молекулы  $O_2$  оказываются в этом случае заключенными в микрообъемах полости с размещенной внутри нее цепью. Решение уравнения (3) находим методом функций Грина  $G(r, \rho, t)$

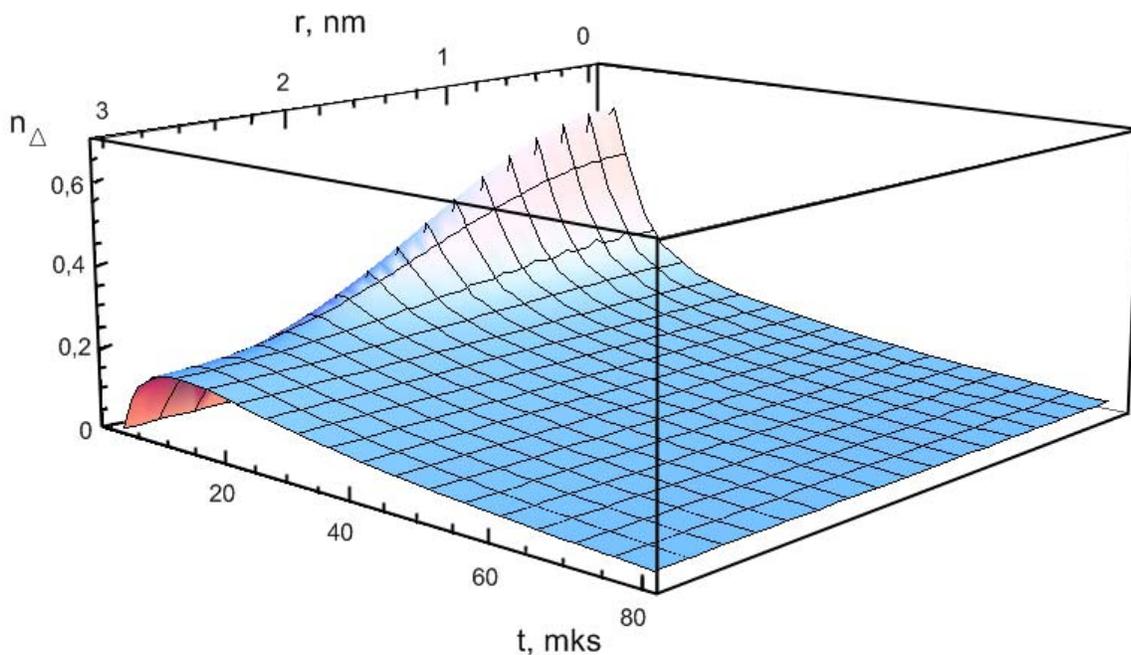
$$n_{\Delta}(r, t) = 4\pi r_0 D_m^{\Sigma} n_{ox} e^{-t/\tau_{\Delta}} \int_0^t \int_0^R e^{\tau/\tau_{\Delta}} n_T(\rho, \tau) G(r, \rho, t - \tau) 4\pi \rho^2 d\rho d\tau \quad (7)$$

Действуя стандартными методами для функции  $n_{\Delta}(r, t)$  на основе (6) и (7) получаем

$$n_{\Delta}(r, t) = \frac{4\pi r_0 D_m^{\Sigma} n_{ox} N_0}{(4/3)\pi R^3} \left\{ \frac{[\exp(-\alpha t) - \exp(-t/\tau_{\Delta})]}{1/\tau_{\Delta} - \alpha} + \frac{R}{3\pi} \sum_{k=1}^{\infty} C_k \frac{(1 + \lambda_k^2 R^2) \{\exp(-\alpha t) - \exp[-(\lambda_k^2 D_{\Delta} + 1/\tau_{\Delta})t]\} \sin(\lambda_k r)}{\lambda_k^2 D_{\Delta} + 1/\tau_{\Delta} - \alpha} \frac{1}{r} \right\}, \quad (8)$$

где  $C_k = 4\pi \cdot R \int_0^1 \sin^2 \frac{\pi \cdot r}{R} \cdot \frac{\sin(\lambda_k \cdot r)}{r} d(r/R)$ , а  $\lambda_k > 0$  – собственные значения задачи, являющиеся корнями уравнения  $\text{tg}(\lambda_k R) = \lambda_k R$ . Постоянные параметры в (6):  $\alpha = 1/\tau_T + K_{\Sigma} n_{ox}$  – константа скорости дезактивации Т-центров в глобуле, при наличии там молекул  $O_2$ ;  $N_0 = \eta \times f(0)N$  – начальное число Т-центров;  $K_{\Sigma} = 4\pi r_0 D_m^{\Sigma}$ .

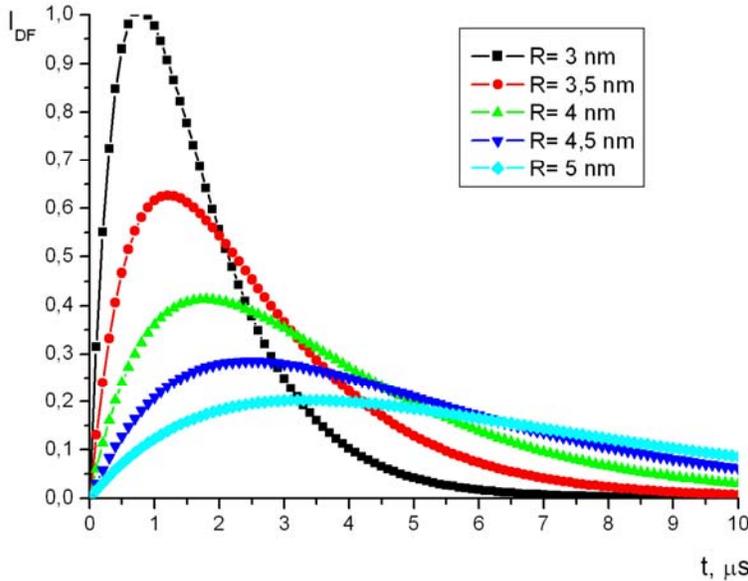
Кинетика радиального распределения молекул синглетного кислорода в содержащей макроцепь нанопоре с глобулярной конформацией вида (6) представлена на рис. 1. При построении графика использовались следующие значения постоянных параметров  $\tau_T = 7,6 \cdot 10^{-4}$  с,  $\tau_{\Delta} = 4 \cdot 10^{-5}$  с,  $n_{ox} = 1 \text{ нм}^{-3}$ ,  $R = 3 \text{ нм}$ ,  $D_m^{\Sigma} = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ .



**Рис.1.** Пространственно-временное распределение концентрации Д-возбужденных молекул кислорода в сферической нанопоре с коллапсированной полимерной цепью без притяжения звеньев к стенкам полости.

На начальном этапе образование синглетных возбуждений молекулярного кислорода происходит в центре полости, где плотность звеньев цепи наиболее высока, а с нею велика и плотность триплетных возбуждений молекул люминофора. Однако уже спустя 20 мкс радиальное распределение  $n_{\Delta}(r,t)$  становится практически однородным. Далее наблюдается монохронное уменьшение плотности дельта-возбуждений однородное по объему поры.

На рис. 2. показаны временные зависимости сигналов кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции красителя в нанопорах различного радиуса  $R$ . Из рисунка видны сильные изменения характера кинетических кривых при изменении размера нанополости. В порах большего радиуса имеет место «затягивание» сигнала, что связано с менее интенсивным развитием кросс-аннигиляции.



**Рис. 2.** Временные зависимости интенсивности кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции красителя в нанопорах различного радиуса  $R$ .

2. Рассмотрим случай, когда звенья полимерной цепи испытывают сильное притяжение к стенкам нанопоры, формируя максимум распределения плотности полимера (а вместе с ним – и плотности  $\Gamma$ -центров) вблизи границ полости. В этом случае распределение концентрации молекул фотохрома (красителя) будет определяться следующим выражением [4]

$$n(r) = \begin{cases} A^2 \frac{\text{sh}^2(qr)}{r^2}, & 0 < r < r_0 \\ A^2 \frac{\text{sh}^2(qr_0)}{\text{sh}^2(q(R-r_0))} \frac{\text{sh}^2(q(R-r))}{r^2}, & r_0 < r < R \end{cases} \quad (9)$$

где  $q$  – решение уравнения, содержащего параметры потенциала стенок и температуру

$$q \left[ \text{cth}(qr_0) + \text{cth}(q(R-r_0)) \right] = \frac{6\alpha}{a^2 kT} \quad (10)$$

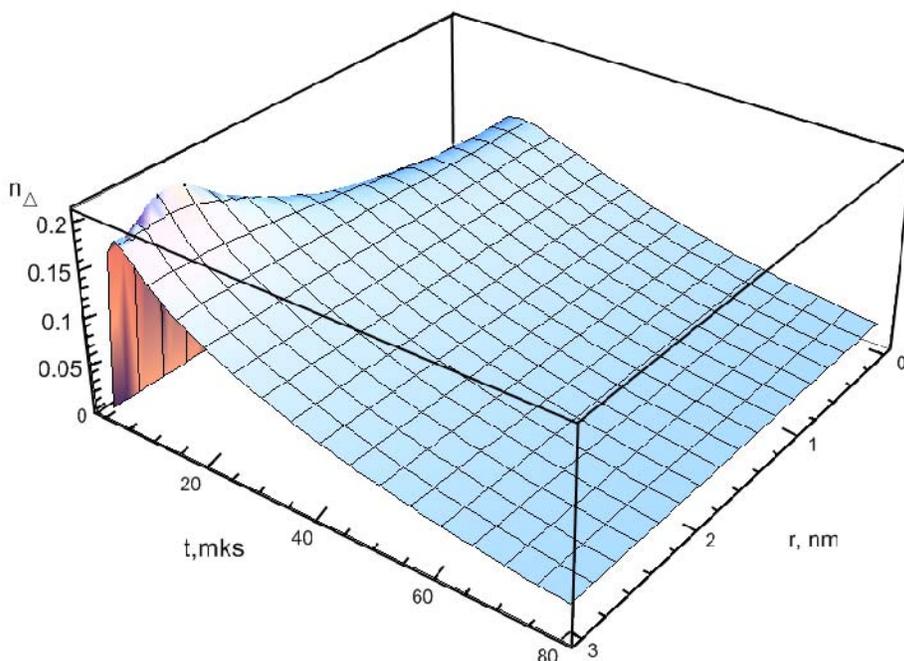
Используя (7) для радиально-временного распределения  $n_{\Delta}(r, t)$  получаем

$$n_{\Delta}(r, t) = \frac{4\pi r_0 D_m^{\Sigma} n_{ox} A^2}{4/3\pi R^3} \left[ \frac{\exp(-\alpha t) - \exp(-t/\tau_{\Delta})}{\tau_{\Delta}^{-1} - \alpha} C_0 + \right. \\ \left. + \frac{R}{3\pi} \sum_{k=1}^{\infty} C_k \frac{1 + \lambda_k^2 R^2}{\lambda_k^2 R^2} \frac{(\exp(-\alpha t) - \exp(-(\lambda_k^2 D_{\Delta} + 1/\tau_{\Delta})t)) \sin(\lambda_k r)}{\lambda_k^2 D_{\Delta} + \tau_{\Delta}^{-1} - \alpha} \frac{\sin(\lambda_k r)}{r} \right] \quad (11)$$

где

$$C_0 = \frac{\pi}{q} \left\{ \text{sh}(2qr_0) + \frac{\text{sh}^2(qr_0)}{\text{sh}^2(q(R-r_0))} [\text{sh}(2qr_0) - \text{sh}(2qR)] \right\} + 2\pi \left[ \frac{\text{sh}^2(qr_0)}{\text{sh}^2(q(R-r_0))} (r_0 - R) - r_0 \right], \\ C_n = 8\pi^2 R \left[ \int_0^{r_0} \text{sh}^2(q\rho) \frac{\sin(\lambda_n \rho)}{\rho} d\rho + \frac{\text{sh}^2(qr_0)}{\text{sh}^2(q(R-r_0))} \int_{r_0}^R \text{sh}^2(q(R-\rho)) \frac{\sin(\lambda_n \rho)}{\rho} d\rho \right]$$

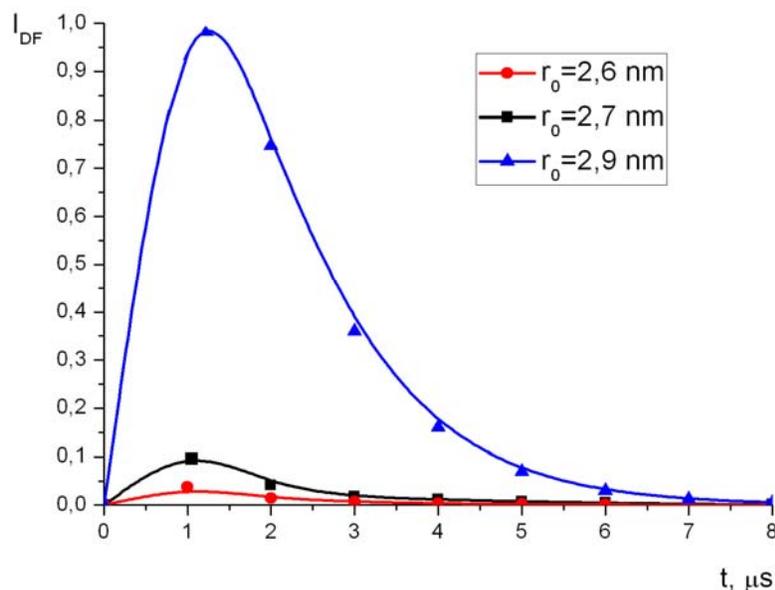
Кинетика радиального распределения молекул синглетного кислорода в нанопоре с конформацией макроцепи вида (11) представлена на рис. 3. При построении графика использовались те же значения постоянных параметров, что и для рис. 1:  $\tau_T = 7,6 \cdot 10^{-4}$  с,  $\tau_{\Delta} = 4 \cdot 10^{-5}$  с,  $n_{ox} = 1$  нм<sup>-3</sup>,  $R = 3$  нм,  $D_m^{\Sigma} = 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с.



**Рис. 3.** Пространственно-временное распределение концентрации синглет- возбужденных молекул кислорода в сферической нанопоре с адсорбированными стенками полости звеньями полимерной цепи.

На рис. 3., в отличие от рис. 1., видно, что генерация синглетных возбуждений молекулярного кислорода на начальном этапе процесса происходит в пристеночных областях. Спустя 20 мкс радиальное распределение возбужденных молекул кислорода выравнивается и в дальнейшем их дезактивация осуществляется по единому временному закону.

На рис. 4. представлены временные зависимости сигналов кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции красителя в нанопорах с различным значением параметра потенциала  $r_0$ , определяющего близость расположения цепи к поверхности нанопоры, рассчитанные на основе выражения (4) и пространственно-временных распределений (5) и (11). Наблюдается сильная зависимость амплитуды сигнала от радиуса  $r_0$ , а также изменение характерного времени выхода интенсивности свечения на максимум.



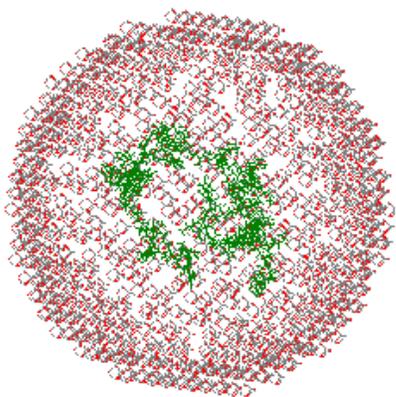
**Рис. 4.** Временные зависимости интенсивности кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции красителя в нанопорах с различным значением параметра потенциала  $r_0$ .

#### Молекулярно-динамическое моделирование радиального профиля плотности

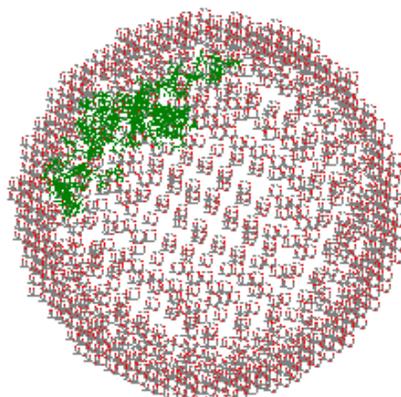
В целях проверки обоснованности использования результатов теоретической модели адсорбции участков макроцепи [4] было осуществлено молекулярно-динамическое моделирование формирования радиального профиля плотности звеньев 70-членного фрагмента лизоцима в сферической нанопоре оксида алюминия. Использовалось программное средство HyperChem 8.0, в котором предусмотрено проведение квантовохимических и МД-расчетов.

МД-эксперимент проводился по следующей схеме:

- 1 формировалась модельная макромолекула белка, состоящая из 70 первых аминокислотных звеньев лизоцима, свернутая в клубок;
- 2 производилось построение сферической оболочки (поры) из оксида алюминия с внутренним радиусом около 45.5 ангстрем;
- 3 макромолекула лизоцима размещалась внутри сферической поры, в центральной ее части (рис. 5);



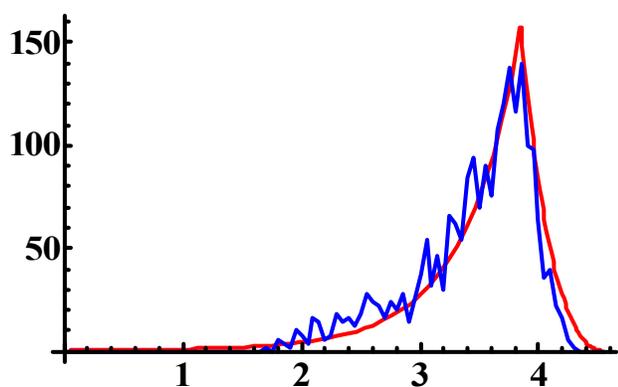
**Рис. 5.** Начальная конфигурация 70-звенного фрагмента макромолекулы лизоцима в сферической поре из оксида алюминия



**Рис. 6.** Конформация фрагмента макромолекулы лизоцима через 250 пс от начала изменения исходной конфигурации. Температура  $T=800$  К.

- 1 задавалось силовое поле  $m\text{m}^+$ , электростатические взаимодействия задавались в виде диполей;
- 2 МД-расчеты конформаций макромолекулы осуществлялись последовательно с шагом 0.001 пс.

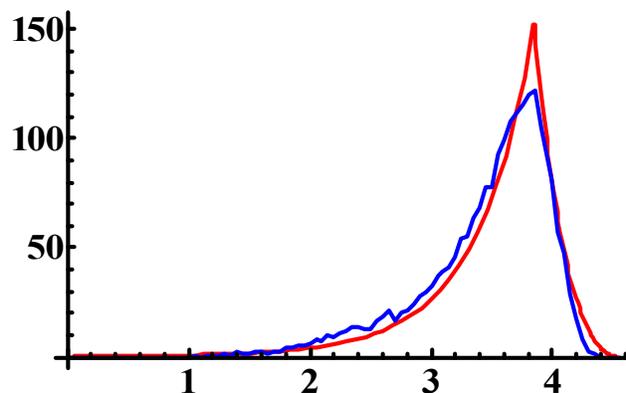
Вычисления производились на компьютере P4 3.2ГГц 2Гб ОЗУ со скоростью около 0.75 пикосекунды в час при температуре 800 К в течение временного интервала около 300 пикосекунд. Обработка результатов МД-моделирования заключалась в вычислении линейной концентрации атомов макромолекулы по радиусу от центра поры. На рис. 7 и 8 представлены графики концентрационных распределений атомов макроцепи в зависимости от расстояния до центра поры. Анализ данных конформационных перестроек для лизоцима проводился либо в определенный момент времени ( $t=250$  пс, рис. 7) либо за промежуток времени ( $t=200-300$  пс, рис. 8), путем усреднения по различным конформациям, сформированным на данном временном интервале. Из рис. 8 отчетливо видно, что имеет место адсорбция части звеньев макроцепи на внутренней поверхности поры. Из рис. 7. и 8 также следует, что модельная аналитическая зависимость (9) хорошо аппроксимирует кривые МД-моделирования. Для изучения свойств конформационного состояния (6) будут использованы, в дальнейшем иные сочетания материала сорбента и полимерной цепи.



**Рис. 7.** Радиальное распределение концентрации атомов 70-звенного фрагмента лизоцима в сферической поре оксида алюминия для случая.

Кривая с шумами - МД-моделирование. Аппроксимация гладкой кривой на основе (9).

Параметры МДМ:  $r_0 = 3.85 \text{ нм}$ ,  $R=4.55 \text{ нм}$ ,  $q=1.32$ ,  $t=250 \text{ пс}$ ,  $\alpha = 0.009 \text{ эВ} \cdot \text{нм}^2$ ,  $T=800\text{К}$ ,  $a=0.5 \text{ нм}$



**Рис. 8.** Радиальное распределение концентрации атомов 70-звенного фрагмента лизоцима в сферической поре оксида алюминия в результате усреднения различных конформаций белковой цепи в интервале времени  $t = 200\text{-}300 \text{ пс}$ . Кривая с шумами - МД-моделирование. Аппроксимация гладкой кривой на основе (9).  
Параметры МДМ – те же что и для рис. 5.

Данные исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 08-02-99035-р\_офи) и Министерством образования и науки России (задание Рособразования № 1.3.06).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Гуньков В.В. Влияние индуцированной фононами десорбции молекул кислорода с поверхности твердого тела на кинетику люминесценции адсорбатов // Оптика и спектр. 2005. –Т. 99. -№5. С. 804-809. 2006. -Т. 100. -№1. С. 82-87.
2. Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерева Т.М. Модель переноса энергии электронного возбуждения с участием молекулярного кислорода на поверхности твердого сорбента // Хим. физика. 2006. –Т. 25. - №8. –С. 95-102.
3. Кучеренко М.Г., Человечков В.В., Жолудь А.А., Степанов В.Н. Кинетика бимолекулярных фотореакций в разбавленных полимерных растворах // Вестник ОГУ. 2006. -№1. -С. 53-60.
4. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Размещение звеньев полимерной цепи в поле гладкой твердой поверхности и в нанополостях пористого сорбента // Вестник ОГУ. 2008.-№9. -С. 177-184.

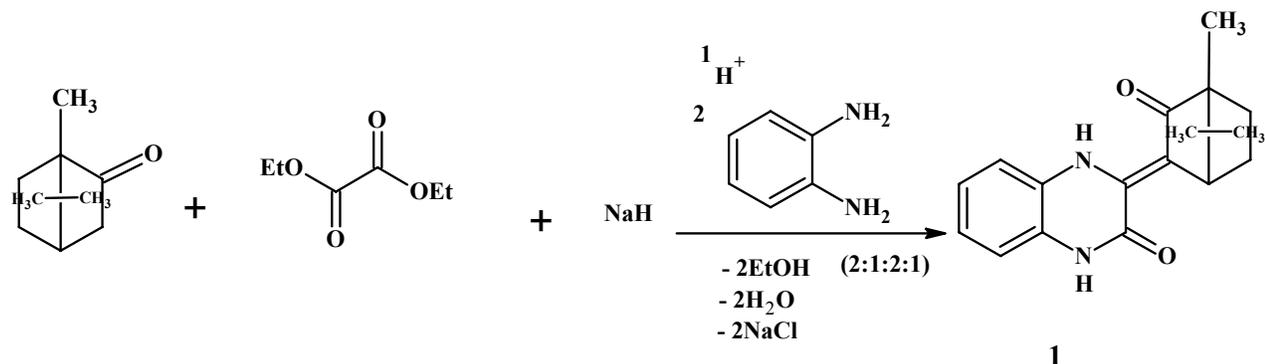
# ТАНДЕМНАЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ КАМФОРЫ С ДИЭТИЛОКСАЛАТОМ И *ОРТО*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ – НОВЫЙ ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНА

Карманова О.Г., Виноградов А.Н., Муковоз П.П., Козьминых В.О.  
Оренбургский государственный университет

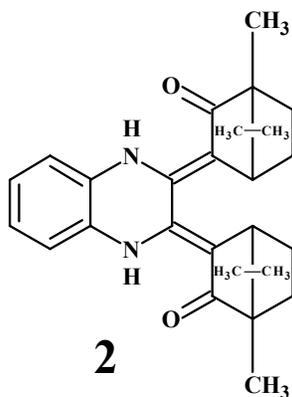
Метилкетоны легко вступают в сложноэфирную конденсацию Клайзена с диалкилоксалатами, образуя соответствующие ацилпируваты[1]. Примеров участия циклоалифатических соединений в оксалильной конденсации известно лишь ограниченное количество.

Наиболее актуальным для исследования являются поликомпонентные оксалильные конденсации, которые позволяют вовлечь в реакции дополнительную нуклеофильную компоненту. Ранее такие реакции не изучались. Для проведения трехкомпонентной конденсации диэтилоксалата с метиленактивным реагентом нами выбраны камфора и соответственно *орто*-фенилендиамин как удобный для фиксации исходного 1,2-дикарбонильного звена бифункциональный амин.

Реакция проводилась в два этапа: в первую стадию к смеси камфоры с диэтилоксалатом в толуоле добавили избыток гидрида натрия и после кипячения смеси (контроль по расходу гидрида натрия) и последующего подкисления соляной кислотой добавили *орто*-фенилендиамин.



В результате нами неожиданно выделен (3*Z*)-3-(4,7,7-триметил-3-оксобисцикло[2.2.1]гепт-2-илиден)-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-он. В ходе реакции ожидалось образование (3*Z*, 3'*Z*)-3,3'-(1,4-дигидрохиноксалин-2,3-диилиден)1,1',7,7',7,7'-гексаметилбисбицикло[2.2.1]гептан-2-он (2).



О возможности получения соединения (2) свидетельствуют литературные данные по синтезу бис-илиденхиноксалинов, подобных соединению (2) [2].

Полученное нами соединение (1) представляет собой кристаллическое вещество оранжевого цвета, нерастворимое в воде, трудно растворимое в обычных органических растворителях и растворимое при нагревании в этаноле, уксусной кислоте, диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА).

Особенности строения синтезированного соединения установлены спектральными методами анализа, в частности ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопией.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$ , снятом в ДМСО- $d_6$  присутствуют сигналы следующих протонсодержащих групп: три синглета протонов трех метильных групп при значениях химического сдвига 0,79 м.д., 0,93 м.д. и 0,94 м.д. циклоалифатического звена, два мультиплета протонов двух метиленовых групп при значениях химического сдвига 1,32 м.д. и 1,70 м.д. и мультиплет метинового протона при значении химического сдвига 2,08 м.д. циклоалифатического звена. Мультиплет четырех ароматических протонов при значении химического сдвига 7,02 м.д., а также два синглета NH протонов при значении химического сдвига 11,47 м.д. и 11,68 м.д.

Поликарбонильные системы – продукты конденсации Клайзена являются перспективными лигандами для построения разнообразных моно-, полиядерных и подидентатных координационных соединений. Такие комплексы могут найти применение как молекулярные магнетики и объекты для молекулярной нанотехнологии.

Работа выполнена в рамках проекта №1.3.09 «Синтез и исследование свойств высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков» Федерального агентства по образованию РФ на 2009 – 2010 гг.

## Литература:

1. Козьминых В.О., Козьминых Е.Н. Синтез, строение и биологическая активность ацилпировиноградных кислот и их 2-иминопроизводных (обзор) // Хим.-фарм. журнал. 2004. Т. 38 № 2. С. 10-20.
2. Козьминых В.О., Игидов Н.М., Козьминых Е.Н., Березина Е.С. 1,3,4,6-Тетракарбонильные системы и родственные структуры со сближенными б- и Я-диоксофрагментами: синтез, строение, реакции с нуклеофилами и биологическая активность // Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений. Азотистые гетероциклы и алкалоиды. Москва: изда-во «Иридиум – пресс», 2001. Т. 1. С. 345-349.

# СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ (2Z)-2-ГИДРОКСИ-4-ФЕНИЛ-1-ЭТОКСИ-2-БУТЕН-1,4-ДИОНА И (2Z,4Z)-3,4-ДИГИДРОКСИ-1,6-ДИФЕНИЛГЕКСА-2,4-ДИЕН-1,6-ДИОНА

Кириллова Е.А., Голоцван А.В., Козьминых В.О  
Оренбургский государственный университет

Исследование металлопроизводных р-π-электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочлененными α- и β-диоксофрагментами в настоящее время в синтетической органической, структурной и координационной химии является актуальным. Изучаются полиядерные координационные комплексы переходных металлов с 1,2,4-три- и, особенно, 1,3,4,6-тетракарбонильными лигандами. Возможно эти структуры, являются либо высокоспиновыми, либо низкоспиновыми органическими молекулярными магнетиками. Несмотря на значительное количество публикаций в данной области, химия таких систем малоизучена. Особое внимание предстоит уделить разработке новых способов получения поли- и гетероядерных *металлохелатов*, многокомпонентных и tandemных синтезов с их участием, изучению молекулярной структуры, физических и химических свойств, механизмов превращений этих координационных соединений, а также возможностей прикладного использования.

В данном сообщении мы приводим данные о синтезе и строении *бис*(1-оксо-4-фенил-1-этоксидионата) меди(II) (1) и *металла*-коронанда (2), а также составляющих их соответственно трикарбонильного (3) и тетракарбонильного лиганда (4). Свойства енолятов (5,6) также как и *металла*комплексов, за редким исключением, почти не изучены.

(2Z)-1,4-диоксо-4-фенил-1-этоксидионат натрия (5) получен нами в результате конденсации Клайзена эквимольных количеств ацетофенона, диэтилоксалата и натрия в среде бензола. При соотношении исходных реагентов 2:1:2 синтезирован аналогичным образом динатрий-(2Z,4Z)-1,6-диоксо-1,6-дифенил-2,4-гексадиен-3,4-диолят (6). Несмотря на то, что некоторые еноляты ранее, до наших исследований, нередко выделяли, характеристики и отдельные спектральные данные известны только для узкого круга представителей, поэтому вопрос о структуре таких соединений остается открытым.

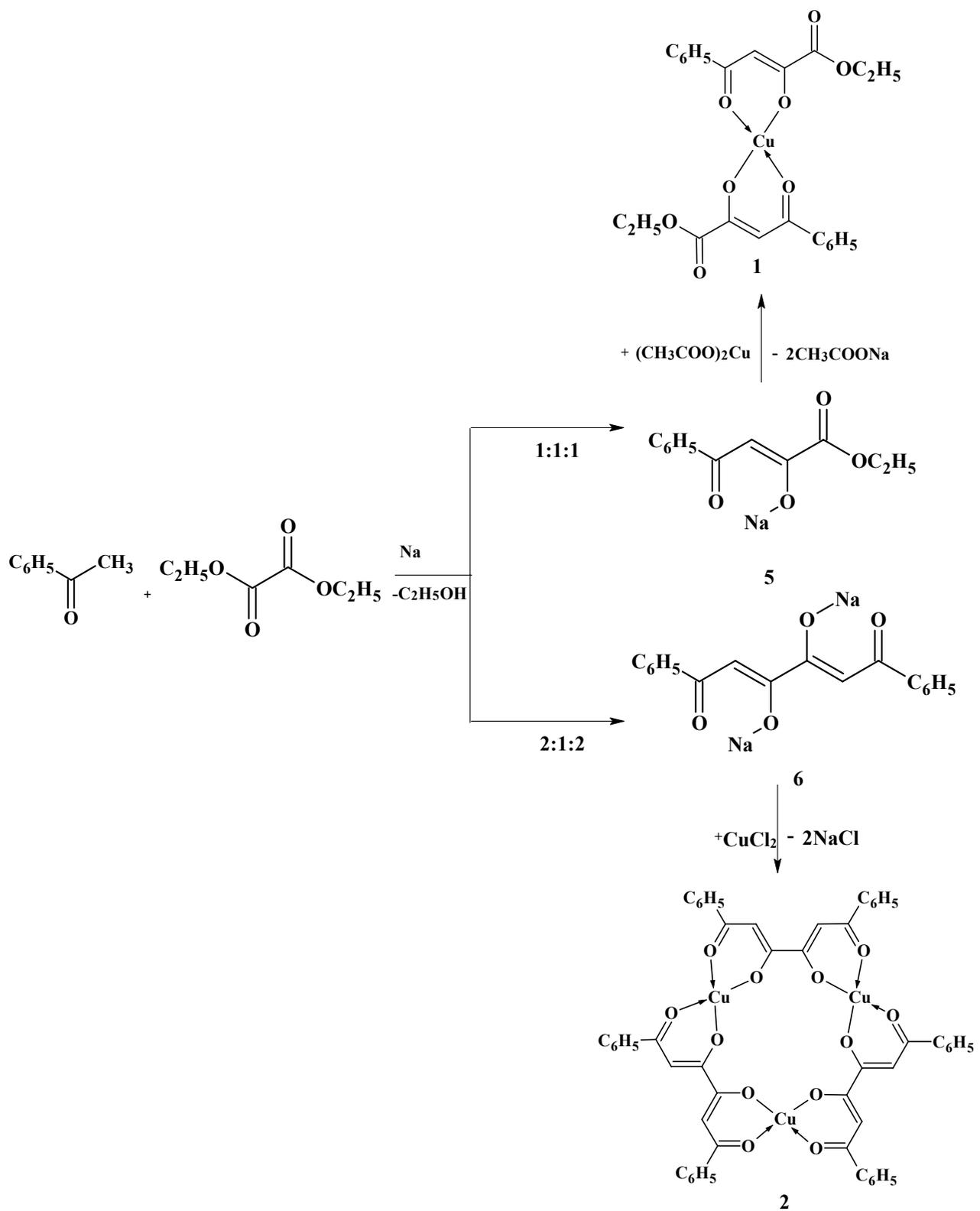
Реакцией металлообмена в водных растворах с ацетатом меди (II) натриевого енолята (5) получен моноядерный *металло*(II)-*бис*-хелатный комплекс (1) на основе енольной формы этилбензоилпирувата. Комплексообразованием динатриевого енолята (6) с хлоридом меди (II) неожиданно для нас выделено соединение (2), которому мы придаем структуру *металла*-коронанда. Особенности строения полученных соединений установлены с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и ИК спектроскопии.

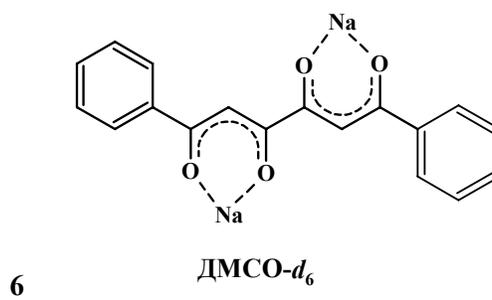
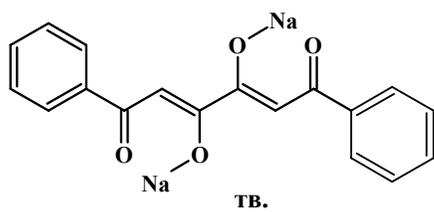
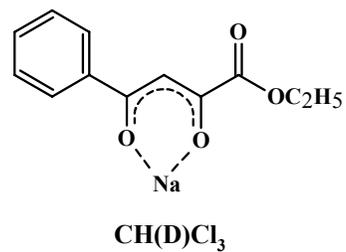
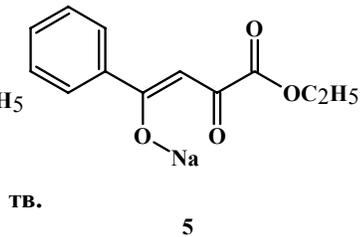
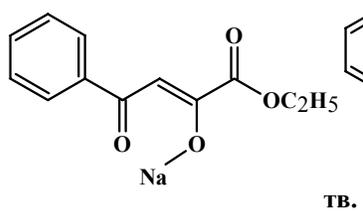
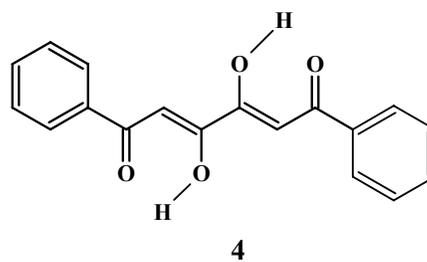
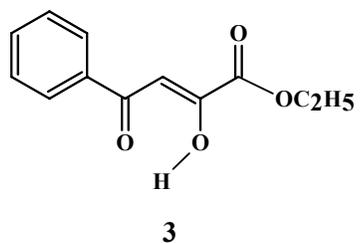
Судя по спектральным данным натриевый енолят (5) в твёрдой фазе существует, в основном, в виде смеси 4-ONa- и 2-ONa-форм с явным преобладанием последней. Об этом свидетельствует наличие нескольких раздельных, но близких по поглощению, или накладывающихся, но отчётливо разделённых, полос валентных колебаний сложноэфирной карбонильной группы в области  $1707-1746\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре соединения. В растворе хлороформа отдельные разрешённые полосы сливаются и немного смещаются в ИК спектрах в несколько более низкочастотную область  $1711-1717\text{ см}^{-1}$ . Это объясняется, в основном, образованием *p-π*-делокализованных структур с перераспределённой электронной плотностью внутри *металл*-хелатного кольца и на примыкающих карбонильных группах.

В растворах строение енолята (6) интерпретируется тоже достаточно убедительно. По-видимому, в растворе соединение (6) находится в единственной делокализованной форме.

В ИК-спектре соединения (1) наблюдается сдвиг полосы сложноэфирной карбонильной группы в область более высоких частот по сравнению с ИК-спектром натриевого енолята (5). В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре этого соединения (1), снятом в растворе дейтерохлороформа сигнал протона СН группы сдвинут в область более слабого поля, что является признаком чрезвычайно высокого магнитного экранирования данного протона и подтверждением парамагнитных свойств молекулы. Такое неожиданное поведение соединений обусловлено выраженным воздействием медного ядра хелатных комплексов на электромагнитное поле. Мультиплетность сигналов протонсодержащих групп в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений (1) и (2) определить невозможно вследствие их значительного расширения, а интегральная интенсивность пиков взаимно не согласуется. К сожалению, в общем случае надёжно установить структуру соединений (1) и (2) в твердом состоянии в настоящее время затруднительно, так как кристаллы этих соединений не получены и провести рентгеноструктурные исследования пока не представляется возможным. Обсуждать особенности их химического поведения вследствие недостатка сведений мы пока не будем. Тем не менее, возможность проявления магнитных свойств и биологической активности полученных нами соединений свидетельствует о практической значимости и перспективности исследований в данной области химии.

Работа выполнена в рамках проекта № 1.3.09 "Синтез и исследование свойств высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков" Федерального агентства по образованию РФ на 2009-2010 годы.





# КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ МАЛЫХ ИОНОВ В ДНК-ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАХ

Кислов Д.А., Кучеренко М.Г.

Оренбургский государственный университет

В растворах полиэлектролитов (заряженных полимерных цепей) исследования кинетики диффузионно-контролируемой передачи энергии электронного возбуждения между ионами далеки от завершения. Вблизи однородно заряженного линейного полимера (полииона) симметрия электрического поля скорее аксиальная, чем центральная. Это обстоятельство хорошо известно и принимается во внимание, например, при разработке полиэлектролитной модели ДНК [1]. При адсорбции одного из компонентов донорно-акцепторной системы на полимерной цепи молекулы второго компонента в ходе диффузионного перемещения в зону реакции испытывают на себе действие поля макроиона. Очевидно, что это отражается на кинетике передачи энергии в донор-акцепторной подсистеме, которая, в силу данного обстоятельства, может рассматриваться в качестве бимолекулярного зонда (2М-зонда), отражающего конформационное состояние макроионов электролита. Важно отметить, что состояния самого 2М-зонда легко идентифицируются по специфическим изменениям характеристик люминесценции одного из компонентов [2], или даже того и другого вместе. Таким образом, при исследовании свойств растворов ДНК, или им подобных полиэлектролитов, методами оптической спектрофотометрии и флуориметрии важно иметь в распоряжении адекватную модель процессов передачи энергии электронного возбуждения в растворах макромолекулярных ионов. В данной работе производится построение такой модели на основе уравнения Смолуховского для потенциального аксиальносимметричного поля отдельного полианиона ДНК.

*Потенциал электростатического поля полиэлектролита в окрестности прямолинейного участка макроцепи*

Потенциал  $\varphi$  электростатического поля, создаваемого отдельной заряженной полимерной цепью с достаточно большой персистентной длиной и малыми ионами соли в растворе электролита определяется аксиально-симметричным уравнением Пуассона-Больцмана [1]

$$u''(r) + r^{-1}u'(r) = \kappa^2 \text{sh } u(r) \quad (1)$$

Здесь  $u(r) = e\varphi(r)/k_B T$  - безразмерная потенциальная энергия заряда  $e$  в

рассматриваемом поле,  $k_B T$  - тепловая энергия иона. Постоянная  $\kappa = r_D^{-1}$  имеет размерность обратной длины, а  $r_D = (8\pi n_0 e^2 / \varepsilon k_B T)^{1/2}$  - дебаевский радиус в растворителе с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  и концентрацией  $n_0$  ионов соли с зарядами одного знака. Количество последних в растворе предполагается настолько большим, что концентрацией собственных противоионов полимерной цепи пренебрегают. Если отождествить поперечный радиус  $R$  цепи (двунитевой спирали – у молекулы ДНК) с радиусом цилиндра, то напряженность поля на его поверхности представляет собой граничное условие для уравнения (1)

$$u'(R) = \frac{2\eta}{R}, \quad (2)$$

где  $\eta$  - заряд цилиндра в расчете на единицу его длины. На больших расстояниях от цилиндрической поверхности полииона обычно полагают потенциал  $\varphi(\infty)$  равным нулю [1]. Однако, для длинного цилиндра в пространстве без малых ионов потенциал  $\varphi(r \rightarrow \infty)$  логарифмически растет. В постановке (1)-(2) заряд полииона остается в целом нескомпенсированным, поэтому ограниченность величины  $\varphi(\infty)$  представляется спорной. В развиваемых ниже представлениях равенство нулю потенциала  $\varphi(\infty)$  не будет использовано. Достаточным условием является спад на больших расстояниях от полииона *напряженности* поля.

В противоположном случае, разбавленном по соли растворе, в присутствии лишь собственных нейтрализующих противоионов уравнение (1) принимает вид

$$u''(r) + r^{-1}u'(r) = -(\kappa_c^2/2) \exp[-u(r)]. \quad (3)$$

Постоянная  $\kappa_c = (8\pi n_{contr} e^2 / \varepsilon k_B T)^{-1/2}$  в (3) содержит, теперь, не концентрацию ионов соли, как в (1), а концентрацию  $n_{contr}$  противоионов.

Нелинейное уравнение Больцмана-Пуассона (3), имеет аналитическое решение [3] логарифмического типа

$$u(r) = 2 \ln \left( \kappa_c^2 r^2 - \frac{1}{16} \right). \quad (4)$$

Тогда на больших расстояниях от оси цилиндра, таких что  $r \gg \kappa_c^{-1} / 4$ , получаем  $u(r) \approx 4 \ln(\kappa_c r) - 1/(8\kappa_c^2 r^2)$ , или без малого второго слагаемого – логарифмический потенциал:

$$u(r) = 4 \ln(\kappa_c r). \quad (5)$$

Этот результат легко понять, поскольку с быстрым ростом потенциала  $u(r)$  по модулю правая часть уравнения (3) быстро затухает. Уравнение Пуассона превращается в уравнение Лапласа, логарифмический вид решения которого вытекает из структуры двумерного лапласиана. Другой отличительной особенностью потенциала (5) является независимость величины его амплитуды от радиуса  $R$  цилиндра.

Значительное упрощение ситуации имеет место в случае, когда в любой точке  $r$  раствора выполняется условие  $|u(r)| \ll 1$ . При этом уравнение (1) линеаризуется

$$u''(r) + r^{-1}u'(r) = \kappa^2 u(r) \quad (6)$$

и его решение может быть представлено в виде

$$u(r) = -2q[\kappa a K_1(\kappa a)]^{-1} K_0(\kappa r). \quad (7)$$

Функции  $K_m(\kappa r)$  в (7) представляют собой модифицированные функции Бесселя. В области малых расстояний  $\kappa r \ll 1$  главная часть потенциала (7) представляется логарифмическим членом

$$u(r \ll \kappa^{-1}) = 2q[\kappa a K_1(\kappa a)]^{-1} \ln(\kappa r / 2). \quad (8)$$

Таким образом, логарифмический вид потенциала  $u(r)$  электростатического поля распределенной аксиально-симметричной системы зарядов представляется достаточно типичным для целого ряда случаев ((5), (8) и поле заряженного цилиндра в среде без противоионов и ионов соли). Это обстоятельство является существенным для построения кинетической модели ионных реакций, как в стационарном ее варианте, так и учитывающем временные изменения межмолекулярного распределения.

#### *Стационарная кинетика реакций молекулярных ионов на заряженной цилиндрической поверхности*

Уравнение Смолуховского для времязависящей функции  $f(r, t)$  плотности радиального распределения мобильных ионов в электростатическом поле  $U(r) = u(r)k_B T$  с осевой симметрией записывается в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} f(r, t) = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \left( \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right) f(r, t) \right) \right]. \quad (9)$$

Постоянная  $D$  в (9) представляет собой коэффициент диффузии таких ионов-реагентов в растворе. Собственно реакция (энерготеренос), с адсорбированными ионам противоположного знака, учитывая короткий радиус ее действия, происходит на граничной цилиндрической поверхности. Рассмотрим, вначале, стационарный случай, когда убыль возбужденных ионов в зоне реакции восполняется диффузионным потоком их из удаленных областей

$$\frac{d}{dr} \left[ r \left( \frac{df}{dr} + \frac{1}{k_B T} \left( \frac{dU}{dr} \right) f(r) \right) \right] = 0 \quad (10)$$

Граничные условия для функции  $f(r)$  записываются в виде  $f(\infty) = 1, f(R) = 0$ .

Используя соотношение ( $\beta^{-1} = k_B T$ ) [4]:  $\nabla f + f\beta\nabla U = e^{-\beta U} \nabla (f e^{\beta U})$  можно представить решение уравнения (10) в виде

$$f(r) = J e^{-\beta U(r)} \int_r^\infty \frac{e^{\beta U(r')}}{r'} dr' + C e^{-\beta U(r)} \quad (11)$$

Постоянные интегрирования  $J$  и  $C$  в (11) находим из граничных условий  $f(\infty) = 1, f(R) = 0$ . Тогда решение (11) принимает вид

$$f(r) = \exp \left[ -\frac{U(r)}{k_B T} \right] \left[ 1 - \frac{S(r)}{S(R)} \right], \quad (12)$$

где функция  $S(r)$  (не имеющая физической размерности)

$$S(r) = \int_r^\infty \frac{e^{\beta U(r')}}{r'} dr' \quad (13)$$

Эффективную константу  $K_{eff}$  скорости реакции определяем через величину диффузионного потока на цилиндрическую поверхность шириной  $b$

$$K_{eff} = 2\pi R b D \left( \frac{df}{dr} + \frac{1}{k_B T} \left( \frac{dU}{dr} \right) f(r) \right)_{r=R} \quad (14)$$

Вычисляя производные в последнем выражении, получаем простую формулу для эффективной константы скорости бимолекулярной реакции на заряженной цилиндрической поверхности радиуса  $R$

$$K_{eff} = 2\pi bDS^{-1}(R) \quad (15)$$

Таким образом, рассматриваемая кинетическая задача имеет замкнутую постановку в стационарном варианте, если, конечно, интеграл (13) существует. Основная сложность заключалась в вычислении потенциала осесимметричного поля, однако, в двух рассмотренных случаях известно аналитическое решение для такого потенциала в виде логарифмической функции.

Для затухающих на больших расстояниях потенциалов  $U(r)$  интеграл  $S(r)$  расходится логарифмически. Для потенциалов возрастающих с расстоянием по степенному закону интеграл  $S(r)$  расходится на верхнем пределе экспоненциально. Казалось бы, это обстоятельство лишает смысла изложенный выше подход. Однако существует класс логарифмических потенциалов, вид которых был обоснован выше для системы «полианион-противоионы». Для несколько экзотической ситуации, когда в растворе присутствуют не противоионы, а малые ионы с тем же знаком заряда, что и заряд полииона, формализм расчета эффективной стационарной константы скорости реакции приобретает вполне определенный смысл. Запишем такой потенциал в виде

$$U(r) = -U_0 \ln(r/a), \quad U_0 > 0 \quad (16)$$

Т.е. отрицательная константа при лог-функции означает, что малый ион-реагент испытывает отталкивание от заряженного цилиндра-полианиона (а значит сам является анионом).

Тогда интеграл (13) сходится на верхнем пределе

$$S(r) = \int_r^{\infty} \frac{e^{-\beta U_0 \ln(r'/a)}}{r'} dr' = \frac{1}{\beta U_0} \left( \frac{r}{a} \right)^{-\beta U_0} \quad (17)$$

Для эффективной константы скорости бимолекулярной реакции на заряженной цилиндрической поверхности получаем

$$K_{eff} = 2\pi bDS^{-1}(a) = 2\pi bD(U_0 / k_B T) \quad (18)$$

Для системы «полианион-противоионы» интеграл (17) расходится на верхнем пределе, что формально означает обращение в нуль эффективной константы скорости (15). В другой интерпретации: для системы заряженный цилиндр с точечными зарядами противоположного знака в объеме не существует стационарного режима кинетики.

Таким образом, логарифмический вид потенциала электростатического поля

распределенной аксиально-симметричной системы зарядов приводит к разумному результату, хотя бы и в одном, специфическом случае. Формирование же электростатического поля аксиально симметричной системы как поля с логарифмическим потенциалом представляется достаточно типичным вариантом. Это дает основания для использования потенциала этого типа и в дальнейших модельных построениях, проведенных в следующем разделе, и акцентированных на анализе *нестационарной* кинетической задачи.

*Нестационарная кинетика реакций молекулярных ионов на цилиндрической поверхности заряженной цепи полимера*

Уравнение Смолуховского для радиального распределения концентрации  $n_B(r,t)$  подвижных молекул (солевых ионов) в электростатическом поле  $U(r)$  с осевой симметрией

$$\frac{\partial}{\partial t} n_B(r,t) = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \left( \frac{\partial n_B}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right) n_B(r,t) \right) \right] \quad (19)$$

Начальное и граничные условия для плотности  $n_B(r,t)$  запишем в виде

$$\begin{aligned} n_B(r,0) &= n_0 \exp[-U(r)/kT] \\ 2\pi RLD \left[ \frac{\partial n_B}{\partial r} + \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right) n_B(r,t) \right]_{r=R} &= k_r n_B(R,t) \\ n_B(\infty,t) &= n_0 \exp[-U(r_\infty)/kT] \end{aligned} \quad (20)$$

Постоянная  $k_r$  в (20) – истинная константа скорости реакции. Введем функцию

$$n(r,t) = n_B(r,t) \exp[U(r)/k_B T] \quad (21)$$

Уравнение для  $n(r,t)$  получаем из (19)

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r,t) = D \left[ \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right) \right) \frac{\partial n}{\partial r} \right], \quad (22)$$

а краевые условия (20) трансформируются следующим образом

$$n(r,0) = n_0, \quad n(\infty,t) = n_0, \quad \left[ \frac{\partial n}{\partial r} - \frac{k_r}{2\pi RLD} n(r,t) \right]_{r=R} = 0 \quad (20^*)$$

Заметим, что для всех потенциалов степенного типа  $U \sim r^{-\alpha}$ ,  $\alpha > 0$  убывание

радиальной производной

$$\frac{\partial U}{\partial r} \sim r^{-(1+\alpha)}$$

происходит быстрее чем  $1/r$ . Поэтому при больших  $r$  вторым слагаемым в круглых скобках правой части (22) можно пренебречь по сравнению с  $1/r$ . Задача сводится тогда к уравнению диффузии в полярных координатах, и при соответствующем выборе граничных условий для скорости  $K(t)$  бимолекулярного реагирования можно получить следующий результат

$$K(t) = \frac{K_0}{\ln(Dt/R^2)} \exp[-U(R)/kT] \quad (23)$$

Другими словами, скорость  $K(t)$  остается времязависящей функцией на всех кинетических стадиях, включая и асимптотическую. Учет поля сводится к несущественному  $\exp$ -множителю в (23), который может быть включен в константу  $K_0$ . Этот результат обусловлен пренебрежением полевым членом в (22) на больших  $r$ , хотя расчет потока частиц (23) на цилиндрическую поверхность производится на радиусе  $R$ . По этой причине необходимо сохранить информацию о характеристиках потенциала в уравнении (22). Тогда решение для функции  $n(r,t)$  может быть получено либо численным методом, либо аналитически для потенциалов специального вида.

Рассмотрим потенциал логарифмического типа, обоснование использования которого было произведено в предыдущем разделе

$$U(r) = U_0 \ln(r/a), \quad U_0 > 0 \quad (24)$$

Тогда из уравнения (22) получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r,t) = D \left[ \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \left( \frac{1-2\tilde{\beta}}{r} \right) \frac{\partial n}{\partial r} \right], \quad \tilde{\beta} = \frac{U_0}{2kT} \quad (25)$$

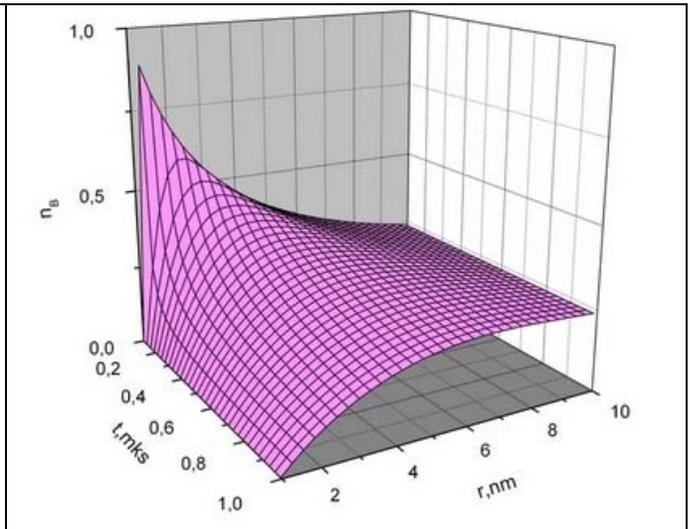
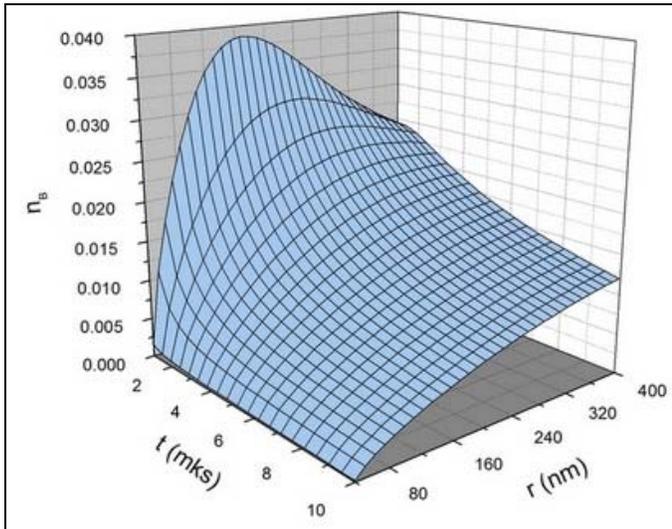
Для уравнения (25) известно [5] решение первой краевой задачи при  $0 < \tilde{\beta} < 1$ , которое может быть использовано для анализа поставленной задачи (19)-(20).

Тогда для функции  $n(r,t)$  можем записать

$$n(r,t) = \frac{r^\beta}{2Dt} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{r^2 + \rho^2}{4Dt}\right] I_\beta\left(\frac{\rho r}{2Dt}\right) f(\rho) \rho^{1-\beta} d\rho + \quad (26)$$

$$+ \frac{r^{2\beta}}{2^{2\beta} \Gamma(\beta)} \int_0^t \exp\left[-\frac{r^2}{4D(t-\tau)}\right] \frac{g(\tau)}{[D(t-\tau)]^{1+\beta}} d\tau$$

Функции  $f(r)$ ,  $g(t)$  определяют, соответственно, начальное распределение  $n(r,0) = f(r)$  и временное поведение  $n(r,t)$  на оси цилиндра  $n(0,t) = g(t)$ .



**Рис. 1.** Графики эволюции радиального распределения плотности молекулярных ионов в окрестности прямолинейного участка заряженной полимерной цепи для функций  $n_B(r,t)$ . Аналитическое решение (26). Начальное условие  $n_B(r,0) = n_0 \cdot \exp[-U(r)/kT]$ . Параметры:  $\beta = 0.7$ ,  $D = 10^{-8} (m^2/s)$ ,  $a = 2(nm)$ .

**Рис. 2.** Графики эволюции радиального распределения плотности молекулярных ионов в окрестности прямолинейного участка заряженной полимерной цепи для функций  $n_B(r,t)$ . Численное решение уравнения (25). Начальное условие  $n_B(r,0) = n_0 \cdot \exp[-U(r)/kT]$ . Параметры:  $\beta = 0.8$ ,  $D = 10^{-8} (m^2/s)$ ,  $a = 2(nm)$ .

В частном, но наиболее важном случае постоянных  $n(r,0) = f(r) = n_0$  и  $n(0,t) = g(t) = n_{axis} = \text{const}$  получаем

$$n(r,t) = \frac{n_0 - n_{axis}}{\Gamma(\tilde{\beta})} \gamma\left(\tilde{\beta}, \frac{r^2}{4Dt}\right) + n_{axis}, \quad (27)$$

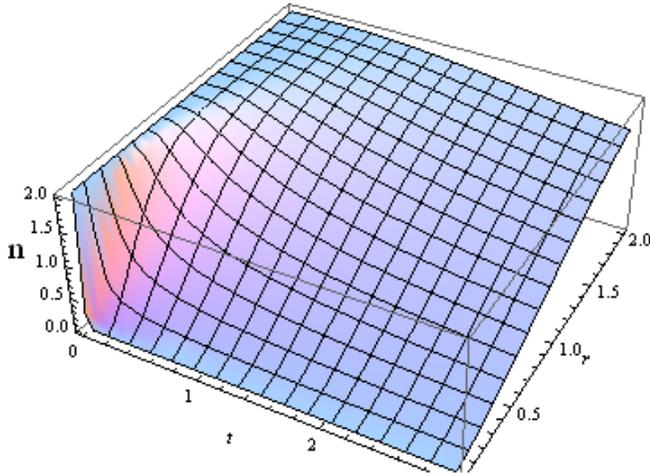
где  $\gamma(\tilde{\beta}, z)$  - неполная гамма-функция

$$\gamma(\tilde{\beta}, z) = \int_0^z \xi^{\tilde{\beta}-1} \exp(-\xi) d\xi$$

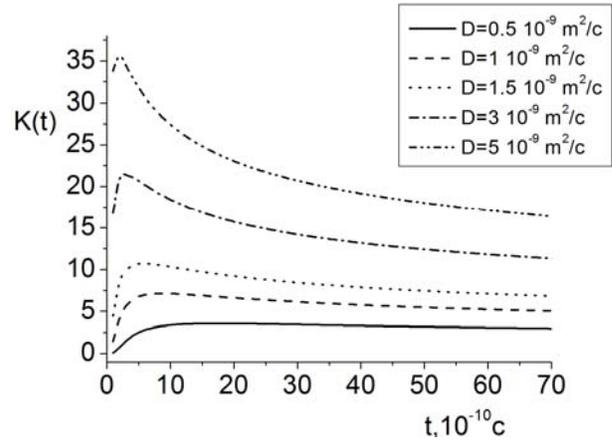
Удельная скорость реакции  $K(t)$  при постановке нулевого граничного условия отождествляется с диффузионным потоком на цилиндрическую поверхность

радиуса  $R = a$

$$K(t) = 2\pi aLD \left[ \frac{\partial n_B}{\partial r} + \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right) n_B(r,t) \right]_{r=a} = 2\pi aLD \exp \left[ -\frac{U(a)}{kT} \right] \left( \frac{\partial n}{\partial r} \right)_a \quad (28)$$



**Рис. 3.** График плотности ионов, полученный на основе решения (27). Параметр  $\tilde{\beta} = 0.7$



**Рис. 4.** Зависимости удельной скорости реакции  $K(t)$  (29) для различных констант  $D$ .

Вычисляя радиальную производную в точке  $R = a$  на основе (26) получаем

$$K(t) = \frac{4\pi LD}{\Gamma(\beta)} \exp \left[ -\frac{U(a)}{kT} \right] \left[ \frac{a^2}{4Dt} \right]^\beta \exp \left( -\frac{a^2}{4Dt} \right) \quad (29)$$

Выражение (28) получено в условиях равенства нулю плотности  $n(0,t) = n_{axis} = 0$  на оси цилиндра. Физически это можно трактовать как реакцию с молекулами, интеркалированными в ДНК-цепь, а не расположенными на ее поверхности.

Скорость (28) как функция времени  $t$  увеличивается от нуля до максимального своего значения  $K(t_m)$ , а затем уменьшается до нуля по закону  $K(t) \sim t^{-\beta}$ . Таким образом, при  $U_0 > 0$  реакция нестационарна при любых временах  $t$ . В то же время, как показано ранее, при  $U_0 < 0$  имеет место стационарный режим. Продолжительность этапа выхода на максимум скорости (28) определяется выражением  $t_m = a^2 / (4D\beta)$ .

Отметим, что наряду с постановкой граничного условия первого рода в краевой задаче для кинетики в цилиндрической области имеет смысл условие

равенства нулю радиальной производной на оси. Если реакция между молекулами происходит внутри цилиндра с зависящей от радиуса скоростью  $W(r)$ , вместо уравнения (21) можем записать

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r,t) = D \left[ \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right) \right) \frac{\partial n}{\partial r} \right] - W(r)n(r,t) \quad (30)$$

А в качестве граничного и начального условия

$$r^{1-2\beta} \left( \frac{\partial n}{\partial r} \right)_a = 0 \quad \text{и} \quad n(r,0) = f(r) = n_0$$

В простой модели реагирования можно положить

$$W(r) = \begin{cases} W_0, & 0 \leq r < a \\ 0, & r > a \end{cases}$$

Тогда решение краевой задачи с граничным условием второго рода и «неоднородностью»  $-W(r)n(r,t)$  может быть записано в виде [6]

$$\begin{aligned} n(r,t) = & \frac{r^\beta}{2Dt} \int_0^\infty \exp \left[ -\frac{r^2 + \rho^2}{4Dt} \right] I_{-\beta} \left( \frac{\rho r}{2Dt} \right) f(\rho) \rho^{1-\beta} d\rho \\ & + \frac{r^\beta}{2} \int_0^t \frac{1}{[D(t-\tau)]} \int_0^\infty \exp \left[ -\frac{r^2 + \rho^2}{4D(t-\tau)} \right] I_{-\beta} \left( \frac{\rho r}{2Dt} \right) [-W(\rho)n(\rho,\tau)] \rho^\beta d\rho d\tau \end{aligned} \quad (31)$$

Конечно (30) представляет собой не решение в строгом смысле, а интегральное уравнение для функции  $n(r,t)$ , однако приближенное решение на его основе нетрудно получить в результате использования итерационной процедуры. Так, внутри цилиндра предполагается однородное радиальное распределение подвижных ионов.

В рассматриваемой модели предполагается интеркаляция малого иона во внутреннюю область макроцепи, где и осуществляется реакция тушения возбуждения со скоростью  $W(r)$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий М.Д., Аншелевич В.В., Лукашин А.В. Полиэлектролитная модель ДНК // УФН. – 1987. – Т. 151, вып. 4. – С. 595-618.
2. Кучеренко М.Г., Человечков В.В., Жолудь А.А., Степанов В.Н. Кинетика бимолекулярных фотореакций в разбавленных полимерных растворах // Вестник ОГУ. 2006. -№1. -С. 53-60.
3. Полянин А.Д., Зайцев В.Ф. Справочник по нелинейным уравнениям математической физики: Точные решения. М.: Физматлит. 2002. – 432 с.
4. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия. 1986. – 287 с.
5. Полянин А.Д., Вязьмин А.В., Журов А.И., Казенин Д.А. Справочник по точным решениям уравнений тепло- и массопереноса. М.: Факториал. 1998. – 368 с.
6. Sutton W.G.L. On the equation of diffusion in a turbulent medium. Proc. Royal Soc. A. 1943. -V. 182. - № 988. -P. 48-75.

# ИДЕНТИФИКАЦИЯ СИГНАЛОВ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ОЦЕНКЕ ВРЕМЕНИ ЗАРОЖДЕНИЯ УСТАЛОСТИ ТРЕЩИНЫ

**Клевцов Г.В., Фесенюк М.В., Клевцова Н.А., Кашапов М.Р.**  
**Оренбургский государственный университет**

В последние годы наблюдается повышение требований к конструкционным материалам, их физическим свойствам, надежности и прочности. Надежность конструкций во многом определяется способностью материала сопротивляться усталостному разрушению. Представляет интерес определение количества циклов до зарождения усталостной трещины, так как, при прочих равных условиях, оно определяет общее время до разрушения [1]. Для этого используют метод акустической эмиссии (АЭ), так как его чувствительность к растущим дефектам значительно превосходит чувствительность других методов.

Целью настоящей работы является повышение точности определения момент зарождения трещины в образцах, испытываемых на усталость за счет идентификации сигналов акустической эмиссии.

При зарождении и процессе распространения усталостной трещины проявляются две группы процессов, сопровождающихся акустической эмиссией:

1. Пластическая деформация;
2. Подрастание трещин в результате микроразрывов в сплошном материале.

Процессы пластической деформации в зонах концентрации напряжений сопровождаются низкоамплитудной непрерывной акустической эмиссией, а процессы распространения трещины – дискретной высокоамплитудной АЭ [2].

Таким образом, при развитии усталостной трещины на фоне низкоамплитудной выявляется АЭ с амплитудами более чем на порядок выше (рис. 1)

Задача усложнялась тем, что наряду с полезными сигналами регистрировались помехи электромагнитного происхождения. Для их распознавания была проведена серия экспериментов, в результате которой мы получили представление о формах сигналов создаваемых электромагнитными помехами и акустической эмиссии.

Как видно из рисунка 2 (а - г) практически невозможно определить: какого рода всплески мы наблюдаем от зарождения трещины или от электромагнитных помех. Но при большом увеличении (рис. 2 д, е) видно, что единичные импульсы, продолжительностью 1-3 мс, существенно различаются по форме. Сигналы АЭ от зарождения трещины имеют крутой фронт и сравнительно медленное затухание, в то время как форма импульса от электромагнитных помех могут представлять собой единичные всплески либо их чередование, в зависимости от источника. В любом случае с большой достоверностью можно выделить АЭ импульсы из последовательности сигналов.

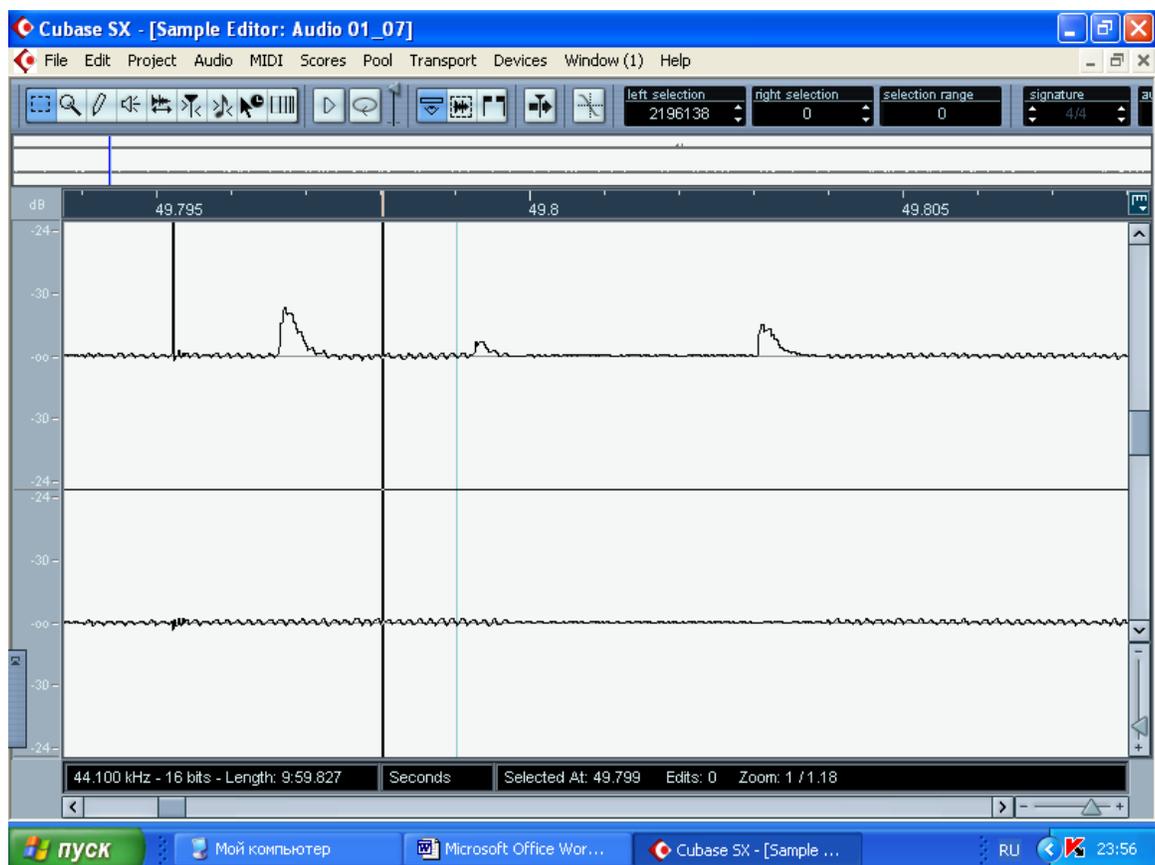
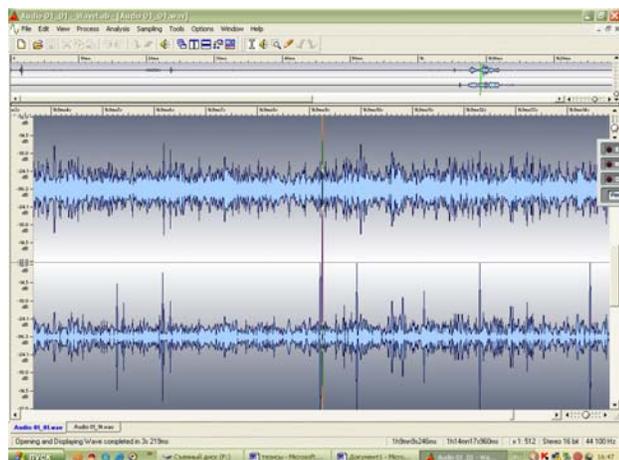


Рисунок 1 – Форма импульса акустической эмиссии, вызванного разрушением материала



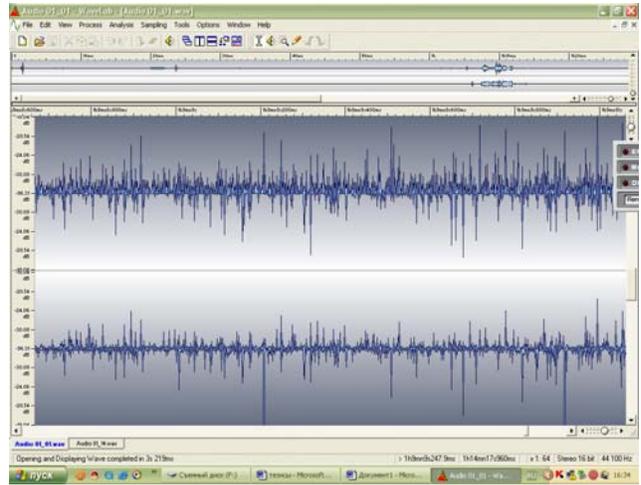
а)



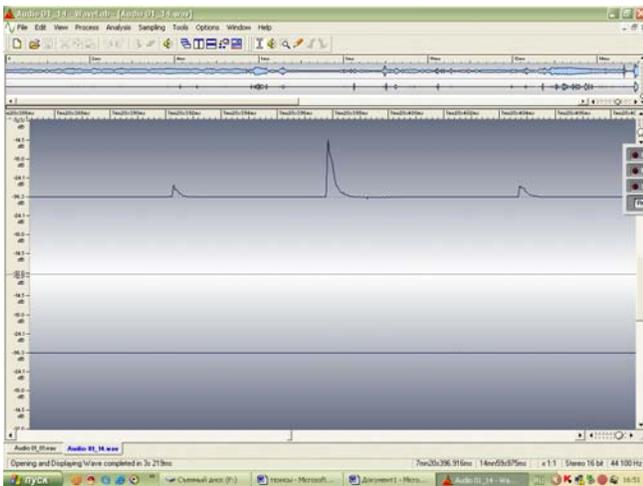
б)



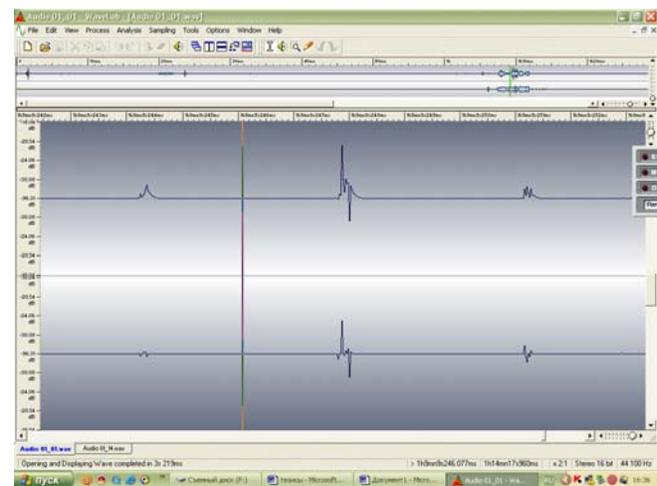
в)



г)



д)



е)

Рисунок 2 - Характерные формы сигналов

а, в, д- электромагнитные помехи, б, г, е- импульсы акустической эмиссии

Таким образом, условно можно считать, что моментом зарождения трещины является регистрация первого дискретного сигнала АЭ с амплитудой, превышающей фон примерно в 5 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-08-99122р\_офи).

### Список использованных источников

1. Клевцов Г.В., Клевцова Н.А., Ботвина Л.Р., Клевцов Р.Г., Фролова О.А. Механизмы разрушения металлических материалов и пластические зоны под

поверхностью изломов.-Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2008.- 159 с.

2. Дробот Ю.Б., Лазарев А.М. Неразрушающий контроль усталостных трещин акустико-эмиссионным методом.- М.: Изд-во «Стандарты», 1987.- 237 с.

# ПОЛИКОМПОНЕНТНЫЕ КОНДЕНСАЦИИ ОКСАЛИЛЬНОГО ТИПА В СИНТЕЗЕ ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫХ КИСЛОРОД- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Козьминых В.О., Муковоз М.П., Кириллова Е.А., Карманова О.Г., Мозгунова  
Е.М., Виноградов А.Н., Литвинова Е.С., Соловьёва Е.А., Козьминых Е.Н.,  
Ноздрин И.Н.

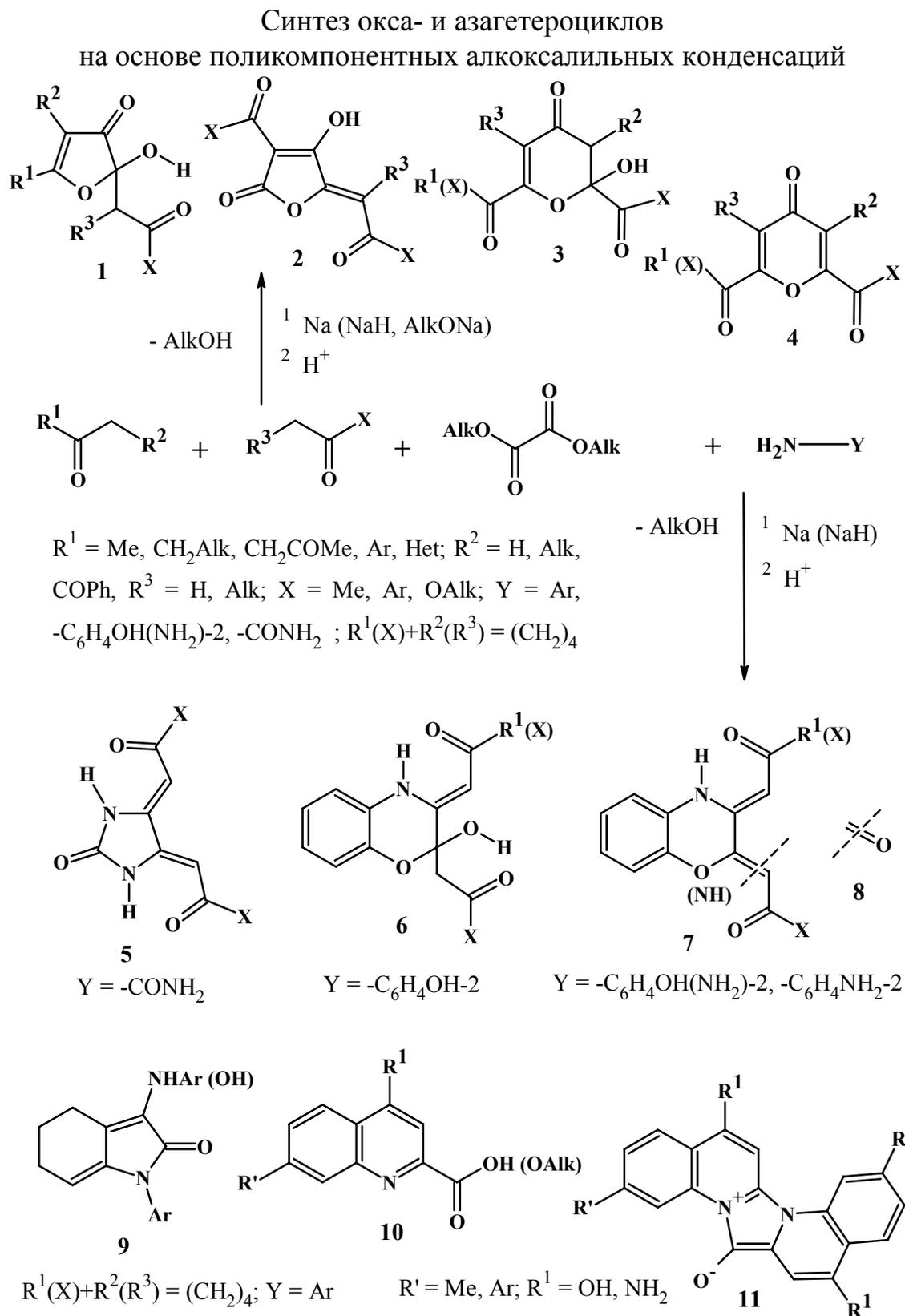
Оренбургский государственный университет

Реакции оксоенолов и енаминокарбонильных соединений с оксалилхлоридом успешно используются для препаративного получения различных кислород- и азотсодержащих гетероциклических систем [1 – 4]. Одним из ограничений для осуществления гетероциклизаций на основе оксалилхлорида является невозможность проведения многокомпонентных синтезов и тандемных превращений с участием *ВН*-нуклеофилов, что заметно сужает область практического применения таких реакций.

Нами разработан простой альтернативный подход к синтезу разнообразных пяти- и шестичленных окса- и аза-гетероциклов с использованием доступного и более удобного реагента для проведения оксалильных конденсаций – диалкилоксалатов. Вполне допустимым оказалось вовлечение метиленкарбонильных соединений в мультикомпонентные реакции и тандемные процессы с диалкилоксалатами и основаниями в условиях катализируемой конденсации Клайзена, а также с аминопроизводными (ариламинами, амидами, бифункциональными аминами). В результате удалось выделить различные карбонильные системы, в том числе гетероциклические, синтез которых невозможен или затруднителен при использовании оксалилхлорида. Так, разработаны методы получения различных перспективных для дальнейших исследований оксопроизводных фурана **1**, **2** и 4-пиранонов **3**, **4** трёхкомпонентной конденсацией различных метиленкарбонильных систем с диалкилоксалатами (см., например, работы [5 – 7]). Найдены оптимальные условия стабилизации, установлено реальное и обсуждается возможное разнообразие представителей кольчатых *O,O*-ацеталей **1** и **3**.

В результате тетракомпонентных постадийных и тандемных оксалильных конденсаций с аминами и амидами выделены, охарактеризованы и структурно обоснованы илиденпроизводные имидазолов **5**, 1,4-бензоксазинов и хиноксалинов **6**, **7** и **8**, а также 1,4,5,6-тетрагидро-2*H*-индол-2-онов **9** и хинолинов **10**, **11** [8 – 11].

В настоящее время продолжается интенсивное изучение металлокомплексов с поликарбонильными лигандами, полученными в результате таких оксалильных конденсаций и близких превращений.



Синтезированные полиоксо-системы и новые координационные структуры на их основе могут найти применение как перспективные биологически активные вещества, молекулярные магнетики и полифункциональные наноматериалы с заданными полезными свойствами. Работа проводится в рамках проекта № 1.3.09

"Синтез и исследование свойств высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков" Федерального агентства по образованию РФ на 2009-2010 годы [12 – 15].

### Список литературы

1. Kollenz G., Kappe C.O., Nabey H.A. Reactions with cyclic oxalyl compounds. 33. On the reaction of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione ("dipivaloylmethane") with oxalyl chloride // *Heterocycles*. 1991. Vol. 32. № 4. P. 669-673.
2. Андрейчиков Ю.С., Гейн В.Л., Залесов В.В., Козлов А.П., Колленц Г., Масливец А.Н., Пименова Е.В., Шуров С.Н. Химия пятичленных 2,3-диоксогетероциклов. Под ред. проф. Ю.С. Андрейчикова. Пермь: изд-во Пермского гос. ун-та, 1994. 211 с.
3. Козьминых Е.Н., Трапезникова Н.Н., Чупилова Е.А., Игидов Н.М., Козьминых В.О. Химия 2-метилена-2,3-дигидро-3-фуранонов. XVIII. Взаимодействие оксалилхлорида с ацетофеноном и дибензоилметаном // *Журнал органической химии*. 2001. Т. 37. Вып. 1. С. 126-128.
4. Машевская И.В., Масливец А.Н. Синтез и химические превращения 2,3-дигидропиррол-2,3-дионов, аннелированных по стороне [a] азагетероциклами (обзор) // *Химия гетероциклических соединений*. 2006. Вып. 1 (463). С. 3-25.
5. Козьминых Е.Н., Гончаров В.И., Оборин Д.Б., Козьминых В.О. Простой метод синтеза эфиров 2-гидрокси-3-оксо-2,3-дигидрофуран-2-илуксусной кислоты // *Химия гетероциклических соединений*. 2007. Вып. 5 (479). С. 782-784.
6. Козьминых В.О., Аксёнов А.В., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н., Муковоз П.П., Кириллова Е.А., Щербаков Ю.В., Литвинова Е.С. Топология, некоторые принципы организации и молекулярное конструирование функционализированных гетеро-1,3-диеновых систем // X Молодёжная конф. по органической химии. Тез. докл. Уфа, ИОХ УНЦ РАН, 26-30 ноября 2007 г. Уфа: изд-во "Реактив", 2007. С. 23-24.
7. Кириллова Е.А., Козьминых В.О. Тандемная трёхкомпонентная реакция ацетофенона, ацетона и диэтилоксалата в синтезе 1,3,4,6-тетраоксопроизводных гексана – перспективных полифункциональных наноматериалов // *Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии. Материалы Всероссийской с международным участием конф., посвящённой 130-летию Томского гос. университета*. Томск, 19-22 сентября 2008 г. Томск: изд-во Томского гос. ун-та, 2008. Т. 1. С. 244-247.
8. Козьминых В.О., Гончаров В.И., Аксёнов А.В., Козьминых Е.Н., Фирганг С.И. Простой метод получения 3-(2,3-дигидрокси-4-метил-5-оксо-1,3-

циклопентадиенил)-2(1*H*)-хиноксалинона // Химия гетероциклических соединений. 2006. Вып. 2 (464). С. 312-313.

9. Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н. Простой метод получения 3-[оксо(цикло)алкил(иден)]производных хиноксалин-2(1*H*)-она // Журнал органической химии. 2006. Т. 42. Вып. 11. С. 1727-1730.

10. Козьминых В.О., Кириллова Е.А., Гончаров В.И., Голоцван А.В. Трёхкомпонентная тандемная гетероциклизация ацетофенона с диэтилоксалатом и *m*-аминофенолом – новый метод получения 7-гидрокси-4-фенилхинолин-2-карбоновой кислоты // Вестник Оренбургского гос. университета. Оренбург, 2008. Вып. 85. С. 101-107.

11. Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кириллова Е.А. 1,3,4,6-Тетракарбонильные системы. Сообщение 9. Диэтилкетипинат: синтез, особенности строения и взаимодействие с 1,2-диаминобензолом // Вестник Оренбургского гос. университета. Оренбург, 2009. Вып. 5 (в печати).

12. Муковоз П.П., Козьминых В.О., Кобзев Г.И., Моргунов Р.Б., Бердинский В.Л. Полиядерные металлопроизводные тетракарбонильных систем как потенциальные молекулярные магнетики // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем. Тез. докл. III-й Региональной конф. молодых учёных. Иваново, 18-21 ноября 2008 г. Иваново, 2008. С. 49.

13. Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кириллова Е.А., Свиридов А.П., Кобзев Г.И., Моргунов Р.Б., Бердинский В.Л. Полиядерные металлопроизводные тетракарбонильных систем как потенциальные молекулярные магнетики // Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики. Тез. докл. IV-й Международной конф. Екатеринбург, Ин-т органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 14-19 октября 2008 г. Екатеринбург: ИОС УрО РАН, 2008. С. 36.

14. Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кириллова Е.А., Щербаков Ю.В., Виноградов А.Н., Соловьёва Е.А., Мозгунова Е.М., Литвинова Е.С., Свиридов А.П., Нарбеков И.В., Гамбург Т.В., Федосеев С.А., Козьминых Е.Н. Металлопроизводные *p*- $\pi$ -электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочленёнными  $\alpha$ - и  $\beta$ -диоксофрагментами. Сообщение 2. Синтез и строение натриевых енолятов оксопроизводных 1,3-дикарбонильных соединений // Вестник Оренбургского гос. университета. Оренбург, 2009. Вып. 1 (95). С. 128-140. – [http://vestnik.osu.ru/2009\\_1/28.pdf](http://vestnik.osu.ru/2009_1/28.pdf)

15. Козьминых В.О., Кириллова Е.А., Виноградов А.Н., Муковоз П.П., Щербаков Ю.В., Мозгунова Е.М., Голоцван А.В., Козьминых Е.Н. Металлопроизводные *p*- $\pi$ -электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочленёнными  $\alpha$ - и  $\beta$ -диоксофрагментами. Сообщение 3. Синтез и строение металло(II)хелатов 4-оксозамещённых эфиров 2-гидрокси-2-алкеновых кислот // Вестник Оренбургского гос. университета. Оренбург, 2009. Вып. 4. С. 98-112 (пагинация приведена по корректуре).

**Работа выполнена в рамках проекта № 1.3.09 "Синтез и исследование свойств высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков" Федерального агентства по образованию РФ на 2009-2010 гг.**

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАШИННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

**Костромин Б.Ф.**  
**ОГТИ, г. Орск**

Развитие современной физики твердого тела характеризуется все возрастающим вниманием исследователей к изучению различных атомных процессов, протекающих в кристалле. К числу таких процессов следует отнести и диффузию, являющуюся основой многих технологических процессов и вместе с тем играющую важную роль в эволюции ряда физических свойств кристаллов, непосредственно связанных с их структурой и концентрационной неоднородностью.

Повышение требования к материалам, предъявляемые новой техникой, делают необходимым детальное знакомство с микропроцессами, протекающими в этих веществах при внешних условиях. Эти сведения позволяют максимально использовать возможности материалов и принять действенные меры против нежелательных изменений в изделиях под действием высоких или низких температур, давления, облучения и т.п.

Диффузия представляет собой атомный процесс, при котором каждый атом совершает более или менее случайные блуждания. Атомно-кинетический подход требует детального рассмотрения движения отдельных атомов и точечных дефектов. Для изучения процессов диффузии является необходимым определение некоторых частот возможных скачков и вероятностей их реализации.

Теоретическое изучение элементарного диффузного акта (скачка атома из одного равновесного положения в другое) имеет исключительное значение не только для описания явления само- и гетеродиффузии, но и открывает возможность получения полного набора характеристик для описания явлений, возникающих, когда концентрация дефектов существенно превышает равновесную. Построить микроскопическую картину этих явлений невозможно без знания таких величин, как энергии связи точечных дефектов друг с другом и с атомами примеси, частоты диффузионных скачков (1). Эти величины могут быть получены в микроскопической модели элементарного диффузионного акта.

К сожалению, изучение процессов, протекающих в веществе на атомном уровне, затруднено в эксперименте даже при использовании современного арсенала экспериментальной техники.

Как известно, в лучших электронных микроскопах достигается разрешение порядка нескольких ангстрем, область применения автономного микроскопа ограничена тугоплавкими металлами и сплавами, а теоретическое рассмотрение задачи аналитическими методами связано с трудностями описания взаимодействия многих частиц. В этих условиях альтернативным подходом является моделирование процессов в кристаллической решетке, с помощью

современных вычислительных машин. Машинные эксперименты открывают путь к прогнозированию физических явлений, протекающих в присутствии сложного набора внешних факторов на основе лучших из имеющихся теоретических и экспериментальных данных. В материаловедении моделирование на ЭВМ часто может заменить некоторые типы предварительных лабораторных испытаний и экспериментов. Это очень важно, поскольку некоторые из этих испытаний обходятся крайне дорого.

Точечные дефекты существенно влияют на все основные физические свойства реальных кристаллов. По причине их малых размеров, единственным средством их прямого наблюдения является ионный проектор. Однако, смещения атомов из их равновесных положений вокруг дефекта внутри кристалла определить не удастся, поскольку дефект становится доступным наблюдению только когда ион оказывается на поверхности кристалла, где решетка в сильном электрическом поле на острие проектора заметно деформирована. Поэтому практически единственным возможным средством изучения точечных дефектов являются теоретические методы. Широкое распространение в расчетах энергетических и геометрических характеристик точечных дефектов приобрели методы машинного моделирования.

Теоретический расчет с использованием методов машинного моделирования иногда называют вычислительным или машинным экспериментом. При этом, в отличие от физического эксперимента, он позволяет детально проследить за влиянием всех входных факторов на результат. Однако при его практической реализации возникают большие трудности, связанные с ограниченными возможностями вычислительной техники. Существует несколько конкретных видов машинного эксперимента. Одним из самых распространенных является динамический метод или метод молекулярной динамики, который интенсивно развивается с 1960 года. Созданная Виньярдом с сотрудниками [2] модель позволила рассмотреть самые разнообразные задачи, связанные с возникновением и развитием радиационных нарушений в кристаллах. Для определения устойчивых равновесных кристаллических структур, а также энергетических характеристик дефектов оказалось полезным из построенной динамической системы периодически откачивать кинетическую энергию, сводя расчетную задачу к минимизации потенциальной энергии системы. Такой метод называется квазидинамическим и его можно считать разновидностью вариационного метода.

Модели, в основе которых лежат динамический или вариационный методы, строятся следующим образом. Выбирается кристаллит, содержащий от сотен до десятков тысяч атомов. Из-за конечных размеров кристаллита появляется проблема граничных условий, а именно, должны быть обусловлены взаимодействия граничных атомов остальным кристаллом. Следует отметить, что применение любого типа граничных условий эквивалентно введению дополнительных сил (которые не обуславливаются потенциалом взаимодействия атомов), действующих на граничные атомы. Поведение атомов кристаллита

описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений движения Ньютона, для которой решается обычная задача Коши. Начальные условия определяются той физической проблемой, которая исследуется. Сформулированная таким образом задача является задачей многих тел не может быть решена аналитически, поэтому для ее решения необходимо использовать один из численных методов.

При построении дискретной модели решетки основным вопросом является выбор потенциала взаимодействия между атомами кристалла. Несмотря на то, что физическая природа взаимодействия атомов друг с другом известна (это электромагнитные взаимодействия) его конкретная величина в реальном кристалле вычисляется весьма непросто. Поэтому потенциал выбирается по возможности правдоподобным, но в то же время простым по виду.

Разложение энергии кристалла в ряд по теории возмущений, когда взаимодействие между ионами и электронами проводимости предполагается слабым, приводит к понятию псевдопотенциала. Привлекательность псевдопотенциального подхода в том, что позволяет выяснить физическую природу взаимодействия. Однако очень сложно оценить надежность расчетов в рамках этой теории, поскольку всегда имеется произвол в выборе параметров псевдопотенциала и в численных приближениях, которые делаются во время расчета.

Большие трудности в теоретическом обосновании вида межатомного взаимодействия привели к широкому использованию в машинном моделировании эмпирических и полуэмпирических парных потенциалов, содержащих несколько свободных параметров, которые подгоняются под те или иные физические свойства исследуемого вещества. Наиболее часто используются потенциалы Ленарда-Джонса и Морзе. Параметры потенциалов взаимодействия одинаковых атомов определяются из экспериментальных данных по энергии сублимации, сжимаемости, упругим постоянным и другим макроскопическим характеристикам вещества. Используются для конструирования потенциалов и микроскопические величины, например энергии образования и миграции вакансии.

В настоящее время очень важной является проблема описания взаимодействия атомов разного сорта. Она имеет определяющее значение при моделировании примесей и микроскопических процессов в сплавах. Построение потенциала взаимодействия атомов разного сорта представляет из себя очень сложную задачу по причине того, что существует очень мало экспериментов, результаты которых можно использовать для ее решения /3/.

## ЛИТЕРАТУРА

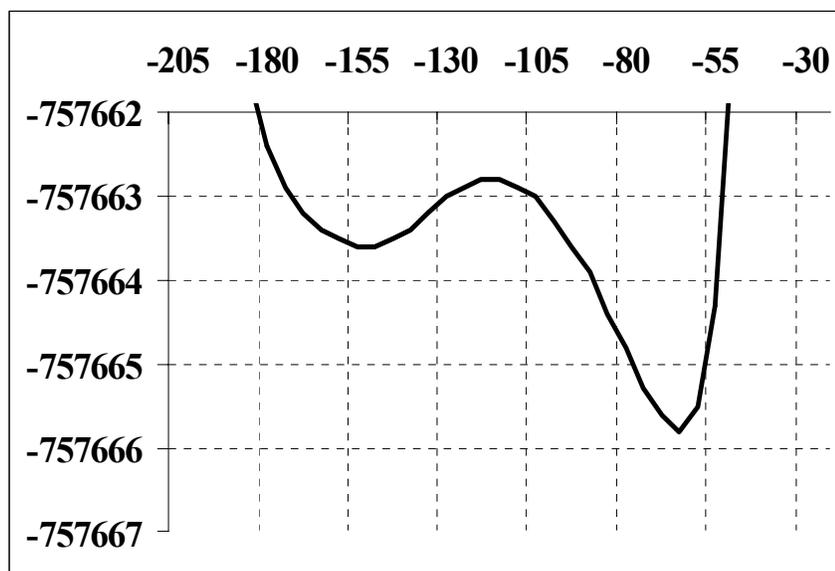
1. Johnson R. F., Lam N. Q. Solute segregation in metals under irradiation. – Phys. Rev. B, 1976, v.13, p.4364-4375.
2. Gibson J. B., Goland A. N., Milgram M. M., Vineyard G. H. Dynamics of radiation damage. Phys. Rev., 1960, v.120, p.1229-1253/
3. Костромин Б. Ф., Плишкин Ю. М., Подчиненнов Н. Е., Трахтенберг Н. Ш. Установление связи параметров диффузии с микроскопическими характеристиками точечных дефектов методом машинного моделирования. – ФММ, 1982, т.53, с.109-115.

# СПИН-СЕЛЕКТИВНАЯ АННИГИЛЯЦИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В РАСТВОРАХ ПРИ НАЛИЧИИ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Кучеренко М.Г., Кручинин Н.Ю., Дюсембаев Р.Н.  
Оренбургский государственный университет

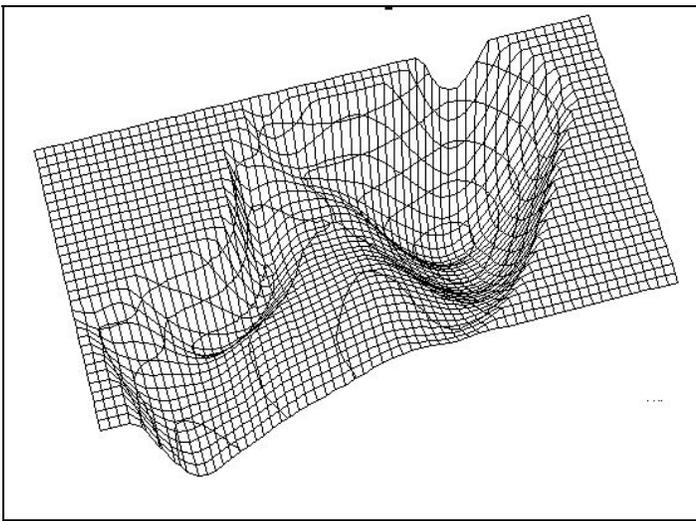
В структурированных системах, к которым, безусловно, относятся растворы полимеров, возникают специфические особенности формирования кинетических режимов бимолекулярных реакций. В первую очередь это связано с микрогетерогенностью системы, а также с конформационной динамикой макроцепей, на которых могут сорбироваться некоторые из реагентов. В результате конформационных изменений, происходящих с макромолекулой, изменяется расстояние между адсорбированными на ней молекулами-реагентами. Это находит отражение в кинетике дистанционной передачи энергии электронного возбуждения между малыми молекулами, а также спин-селективной аннигиляции возбуждений триплетного типа [1].

Типичный профиль конформационного потенциала представлен на примере двузвенного фрагмента цепи поливинилкарбазола на рис. 1. Он имеет вид двуконечной кривой с локальными минимумами различной глубины (20-40 кДж/моль)



**Рис. 1.** Зависимость потенциальной энергии полимерного фрагмента от конформационной координаты (торсионный угол молекулярной группы)

Конформационный переход цепи из мелкой ямы практически необратим при низких температурах. В случае локализованных на цепи центрах электронного возбуждения он может интерпретироваться как уход партнера по Т-Т-аннигиляции из реакционной зоны. Участие в аннигиляции принимают лишь Т-центры из левой (мелкой) ямы. При этом межмолекулярный обменный интеграл предполагается малым настолько, что спиновая динамика Т-Т-пары не будет замороженной, и в таких условиях возможен магнитный эффект модуляции скорости Т-Т-аннигиляции. На рис. 2 представлена поверхность конформационного потенциала в случае двух угловых переменных двузвенного фрагмента поливинилкарбазола, демонстрирующая, как и рис. 1, наличие двух локальных минимумов различной глубины.



**Рис. 2.** Потенциальный рельеф фрагмента цепи поливинилкарбазола в двумерном конфигурационном пространстве торсионных углов для боковых отростков

В простой модели конформационным колебаниям фрагментов макроцепи можно сопоставить потенциал  $V(z)$  параболического типа (рис. 3). В соответствии с рис. 1 необходимо принять предположение о наличии ниспадающей ветви этого потенциала в некоторой характерной точке  $z=b$ . Детальная форма потенциала в области глубокой ямы несущественна. Истечение вероятности через излом потенциала  $V(z)$  из параболической ямы порождает тот самый распадный канал, который необходим для формирования магнитного эффекта: он неселективен по спину и является конкурентным для канала аннигиляции через парное синглетное состояние.

Решение уравнения Фоккера-Планка для параболического потенциала

$V(z) = \kappa z^2 / 2$  имеет вид

$$g(z, \xi; t) = \frac{1}{\sqrt{\pi\theta(t)}} \exp \left[ -\frac{[z - \xi \exp(-t / \tau_T)]^2}{\theta(t)} \right], \quad (1)$$

где

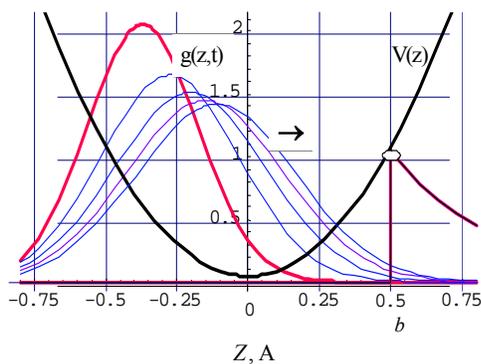
$$\theta(t) = 2D\tau_T[1 - \exp(-2t / \tau_T)]; \quad \tau_T = k_B T / (\kappa D).$$

Поток вероятности из ямы в точке  $z=b$

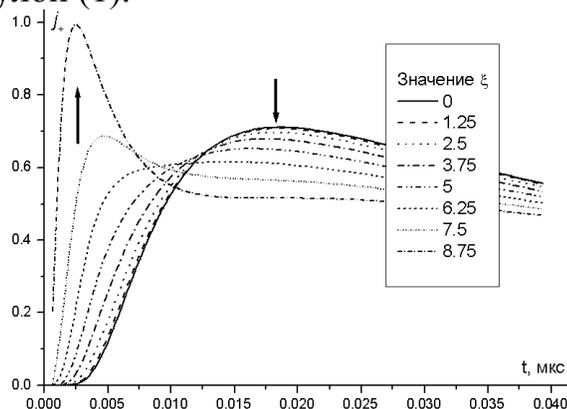
(2)

$$j(b, \xi; t) = D \left[ \frac{2[b - \xi \exp(-t / \tau_T)]}{\theta(t)} + \frac{\beta}{k_B T} \right] g(b, \xi; t)$$

где функция  $g(z, \xi; t)$  определена формулой (1).



**Рис. 3.** Релаксация распределенной плотности в параболическом потенциале



**Рис. 4.** Кинетика диффузионного исхода частицы из потенциальной ямы, образованной ветвью параболы и твердой стенкой.

При  $t \rightarrow \infty$  получаем *ненулевое* стационарное значение плотности потока

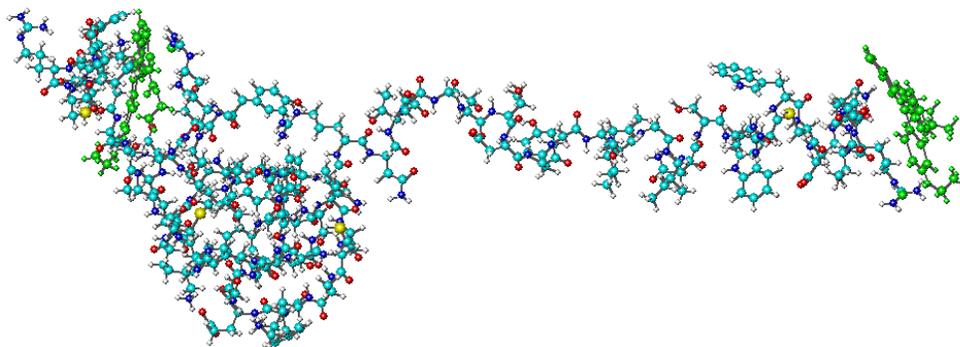
$$j_{stat}(b) = D \left[ \frac{b}{D\tau_T} + \frac{\beta}{k_B T} \right] g_{eq}(b) = D \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi k_B T}} \left( \frac{\kappa b + \beta}{k_B T} \right) \exp\left( -\frac{\kappa b^2}{2k_B T} \right) \quad (3)$$

Вероятность  $W(t)$  отсутствия выхода из ямы к моменту времени  $t \rightarrow \infty$ , то есть вероятность отсутствия невозвратного конформационного перехода цепи записывается в виде

$$W(t) = \exp \left[ -\int_0^t j(b, \xi; t') dt' \right] \quad (4)$$

На рис. 4 представлены временные зависимости диффузионного потока «утечки» вероятности для потенциала в виде половины параболы с твердой стенкой и нисходящей ветвью в области исхода. Кривые построены для различных значений начальной координаты  $\xi$ . Решение уравнения Фоккера-Планка для

полупараболического потенциала получено в аналитическом виде на основе (1).



**Рис. 5.** Квазиравновесная конформация фрагмента лизоцима с адсорбированными молекулами родаминового красителя спустя 227 пс от упорядоченной стартовой конформации. Температура 400 К.

### **Молекулярная динамика фрагмента макроцепи лизоцима и двух молекул органических красителей**

Молекулярно-динамическое моделирование конформационных переходов 70-звенного фрагмента лизоцима (рис. 5) показало, что вышеизложенные модельные представления кинетики подтверждаются имитационным экспериментом.

Для исследования динамики ксантеновых красителей (эритрозин и родамина 6G), включая процесс их адсорбции на макромолекуле белка был проведен вычислительный эксперимент (МД-моделирование). В качестве модельного белка использовался фрагмент из 70 аминокислотных звеньев лизоцима.

Модельный МД-эксперимент проводился следующим образом:

- 1 производился сбор первых 70 аминокислотных звеньев лизоцима, вытянутых в прямую линию;
- 2 макромолекула лизоцима задавалась в целом электрически нейтральной: в ряде случаев с рассчитанными методом Хюккеля парциальными зарядами атомов, в других вариантах – с нейтральными атомами;

- 3 рядом с фрагментом лизоцима располагались две молекулы ксантеновых красителей (эритрозин или родамина 6G) в разных сочетаниях: ЭЭ, ЭР или РР;
- 4 красители располагались на расстоянии примерно 10 нм друг от друга и на расстоянии примерно 1 нм от белкового фрагмента;
- 5 задавалось силовое поле mm+ или amber 99;
- 6 производилась геометрическая оптимизация построенной структуры;
- 7 производились последовательные МД-расчеты конформаций макромолекулы с шагом 0.001 пс при постоянной температуре (400 К);
- 8 для поддержания постоянной температуры использовался термостат Берендсена с характерным временем релаксации 0.1 пс .

МД-моделирование для каждой системы проводилось по три раза от одинаковой начальной конфигурации в течение 300 пс при температуре 400 К. Вычисления производились на компьютере Р4 3.2ГГц 2Гб ОЗУ со скоростью вычисления около 5-10 пикосекунд в час для различных силовых полей.

Обработка результатов МД моделирования заключалась в построении графика зависимости среднего расстояния  $\bar{r}(t)$  между красителями от времени, по итогам 3-5 экспериментов, расчете среднеквадратичного отклонения от среднего расстояния между красителями, аппроксимации полученного графика функцией

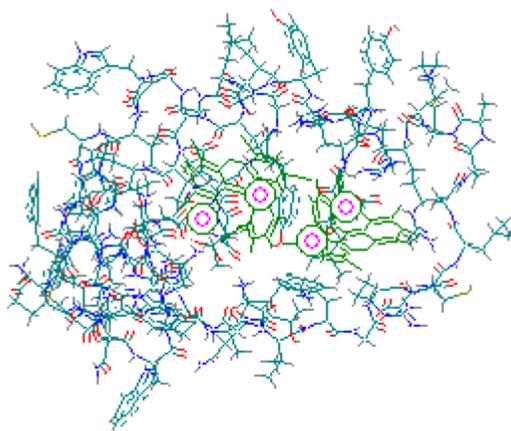
$$\bar{r}(t) = r_0 + A \exp(-t / \tau), \quad (5)$$

где  $\bar{r}(t)$  - расстояние между красителями в данный момент времени  $t$ .

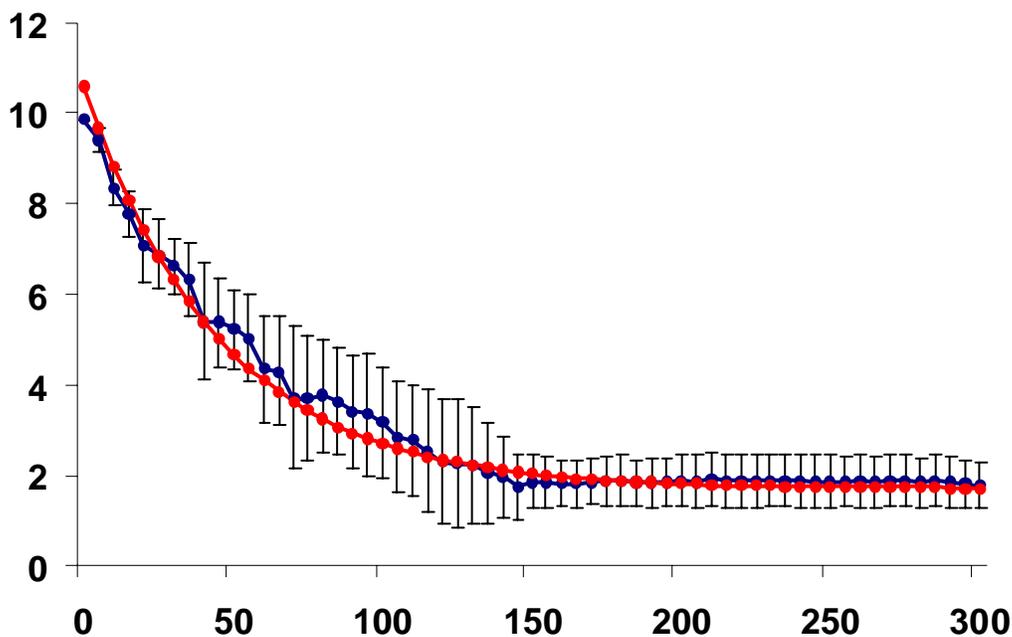
Среднее квадратичное отклонение находилось по формуле:

$$\sigma = \sqrt{D[r]}, \quad \text{где дисперсия} \quad D[r] = \frac{\sum (r_i - \bar{r})^2}{n}.$$

На рис. 6 представлен фрагмент молекулы лизоцима спустя 300 пс после исходной конфигурации. Расчет парциальных зарядов атомов производился методом Хюккеля. В стартовой позиции две молекулы эритрозина располагались вблизи макромолекулы на расстоянии около 10 нм друг от друга. Использовалось силовое поле amber 99, (3 эксперимента). На рис. 7 и 8 показаны расчетные и аппроксимирующие релаксационные кривые среднего расстояния между молекулами красителя, изменяющегося в ходе конформационной перестройки макроцепи



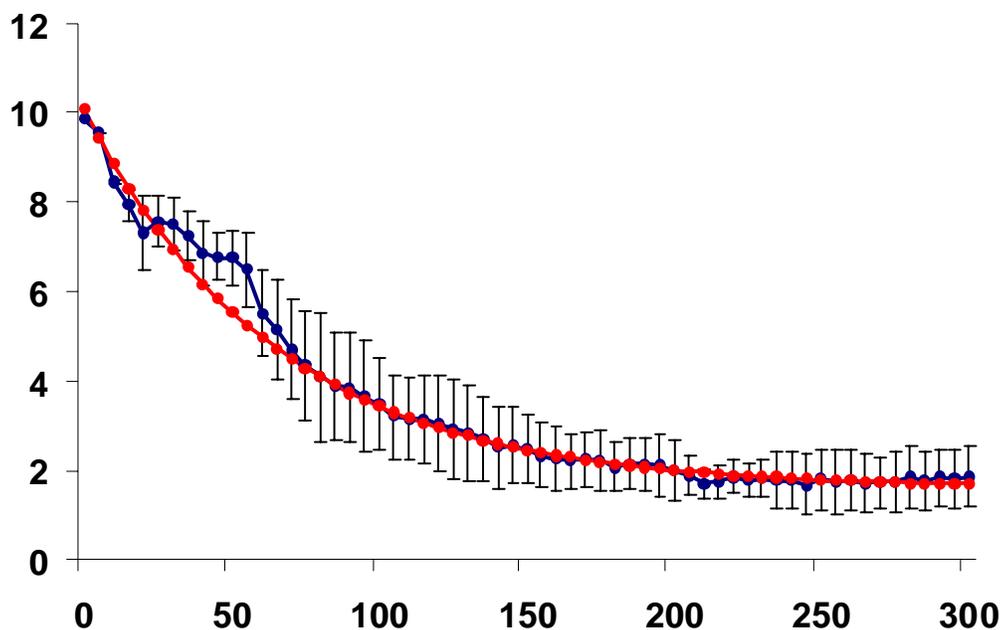
**Рис. 6.** Конформация фрагмента макромолекулы лизоцима с парциальными зарядами через 300 пс от начала изменения исходной конфигурации с двумя молекулами красителя ЭЭ (эритрозин). Температура 400 К. Силовое поле amber 99.



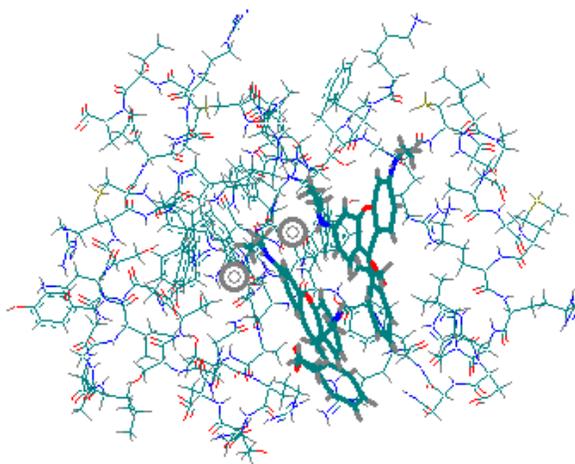
**Рис. 7.** Зависимость среднего расстояния  $r$  между двумя молекулами красителя ЭЭ (эритрозин) от времени моделирования с выделенной погрешностью (68% доверительный интервал среднеквадратичного отклонения). Параметры аппроксимирующей кривой  $r = 1.4 + 8.89 \exp(-0.022t)$  подбирались на участке траектории от 0 до 220 пс.

В другом случае МД-моделирования создавался фрагмент молекулы лизоцима с электрически нейтральными атомами, а две молекулы красителя РР (родамин 6G) в стартовой позиции располагались вблизи макромолекулы белка на

расстоянии около 10 нм друг от друга. Для случая силового поля amber 99 проведено 5 экспериментов, для силового поля mm+ – 3 эксперимента. На рис. 9 представлена итоговая конформация белкового фрагмента с адсорбированными макроцепью молекулами родамина 6G.



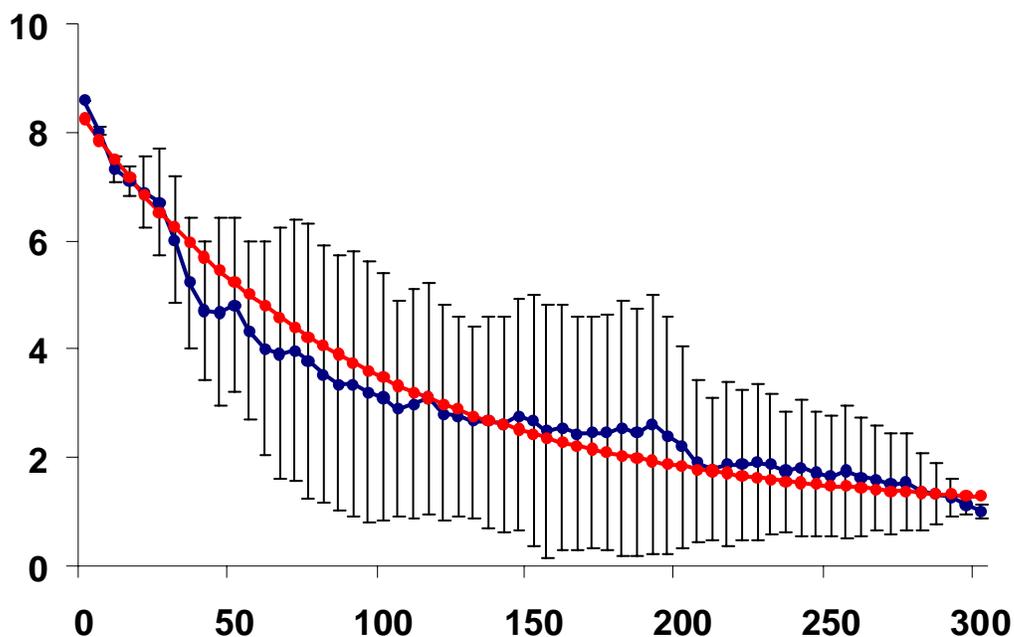
**Рис. 8.** Зависимость среднего расстояния  $r$  между двумя молекулами красителя ЭЭ (эритрозин) от времени моделирования с выделенной погрешностью (68% доверительный интервал среднеквадратичного отклонения). Подбор параметров аппроксимирующей кривой  $r = 1.6 + 8.5 \exp(-0.015 t)$  произведен по полному временному интервалу.



**Рис. 9.** Конформация фрагмента макромолекулы лизоцима через 300 пс от начала изменения линейной исходной конфигурации с двумя молекулами красителя PP (родамин 6G). Температура 400 К.

Силовое поле mm+.

На рис. 10. показаны расчетная и аппроксимирующая кинетические кривые среднего расстояния между молекулами родамина 6G, адсорбированными белковым фрагментом. Амплитуда флуктуаций составляет 2-3 нм против 1-2 нм в случае молекул эритрозина.



**Рис. 10.** Зависимость среднего расстояния между двумя молекулами красителя (родамина 6G) от времени в ходе релаксации. Вертикальными отрезками обозначена среднеквадратичная погрешность для  $r$  (68% доверительный интервал). Подбор параметров аппроксимирующей кривой  $r = 1 + 7.2 \exp(-0.011 t)$  произведен по всей траектории.

Для магниточувствительной скорости аннигиляции Т-центров на макроцепи, испытывающей конформационные переходы можем записать

$$K_{ann}(B) = K_D \left[ \frac{1}{9} \alpha + \left( 1 - \frac{1}{9} \alpha \right) \alpha \int_0^{\infty} \langle 00 | \rho_{T,Q}(t | B) | 00 \rangle \chi(t) W(t) dt \right], \quad (5)$$

где  $\alpha$  - вероятность аннигиляции в единичном «контакте», при условии реализации синглетного спинового состояния Т-Т-пары.

$$\chi(t) = \int_V U(z) g(z, t | z', t') dz, \quad (6)$$

$$p_s = \alpha \int_0^{\infty} \langle 00 | \rho(t) | 00 \rangle \chi(t) W(t) dt \quad (7)$$

В (5) принято, что начальное состояние спиновой матрицы плотности  $\rho_{T,Q}(0)$  Т-Т-пары не имеет синглетной компоненты, а состоит лишь из триплетной (Т) и квинтиплетной (Q) частей. Функция  $g(z, \xi; t)$  переходной плотности вероятности для параболического потенциала  $V(z)$  в (6) по-прежнему определена формулой (1), а величина  $U(z)$  представляет собой дистанционно зависящую скорость обменно-резонансного акта ТТА.

В модели регулярной спиновой динамики, справедливой для случая отсутствия стохастических вращений триплетных молекул, можно построить теорию возмущения второго порядка по внутритриплетному спин-спиновому взаимодействию  $H_{SS}$ . Уравнение для спиновой матрицы плотности  $\sigma(t)$  Т-Т-пары в представлении взаимодействия по невозмущенному гамильтониану  $H_0$  запишем в виде

$$\dot{\sigma}(t) = -\frac{i}{\hbar} [H_{SS}^I, \sigma(t)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t [H_{SS}^I(t) [H_{SS}^I(\tau), \sigma(\tau)]] d\tau \quad (8)$$

Скорость изменения населенности синглетного состояния Т-Т-пары в этом случае принимает вид

$$\begin{aligned} \dot{p}_s(t) &= \langle 00 | \dot{\rho}(t) | 00 \rangle = \\ &= \frac{2}{\hbar^2} \int_0^t \sum_{J \neq 0} \frac{1}{(2J+1)} \sum_M |\langle 00 | H_{SS} | JM \rangle|^2 \cos \left\{ \frac{(E_{JM} - E_{00})}{\hbar} (t - \tau) \right\} \end{aligned} \quad (9)$$

Интегрируя (9) получаем временную зависимость населенности синглетного состояния  $\langle 00 | \rho(t) | 00 \rangle$ , которая осциллирует во времени

$$\langle 00 | \rho(t) | 00 \rangle = \frac{2}{5} \frac{1}{\hbar^2} \sum_{M=-2}^2 |\langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle|^2 \left[ \frac{1 - \cos(\omega_J - M(\mu_B H / \hbar))t}{(\omega_J - M(\mu_B H / \hbar))^2} \right] \quad (10)$$

При некотором значении напряженности магнитного поля имеет место резонанс (минимум знаменателя в (10)), подробно исследованный для Т-экситонов в

молекулярных кристаллах.

Данные исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 08-02-99035-р\_офи) и Министерством образования и науки России (задание Рособразования № 1.3.06).

1. *Kucherenko M.G.* Features of electronic excitations spin-selective annihilation in DNA-solutions and protein structures // Abstracts of Third Russian-Japanese Seminar «Molecular and Biophysical Magnetoscience» SMBM-2008. Hiroshima. 2008.

# ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ ДИАГНОСТИКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ

Легута С.Н., Маряхина В.С.  
Оренбургский государственный университет

Флуоресцентная диагностика - относительно новый метод получения информации о возникновении злокачественных новообразований, отличающийся малой инвазивностью, безболезненностью и высокой селективностью по отношению к патологии. Вследствие высокой чувствительности, производительности и возможности получения экспресс информации о состоянии изучаемых систем этот метод нашел применение не только в диагностике онкологических заболеваний, но и при гастрите, язве желудка, заболеваниях суставов и других патологиях.

Целью настоящего исследования является определение спектрально-люминесцентных и спектрально-кинетических особенностей свечения молекулярных зондов в патогенных клетках молочной железы *in vitro*.

В ходе выполнения работы были решены следующие задачи:

1 разработан способ диссоциации клеток молочной железы мышей линии BYRB и обеспечения их жизнеспособности на время, необходимое для спектральных и кинетических измерений (2-3 часа);

2 разработана методика измерения спектров флуоресценции органических красителей (люминесцентных зондов) в клетках опухолевой и нормальной ткани молочной железы;

3 установлены закономерности спектральных характеристик люминесцентных зондов в опухолевых клетках и клетках нормальной ткани молочной железы мышей линии BYRB.

Объектом исследования являлись самки мышей линии BYRB со спонтанными злокачественными опухолями молочной железы. Для проведения оптических исследований была разработана методика диссоциации клеток, предусматривающая ферментативное расщепление исследуемой ткани. Исследована кинетика ферментативной диссоциации клеток, по результатам которой определено эффективное время диссоциации клеток опухолевой и нормальной ткани молочной железы при прочих равных условиях. Показано, что опухолевая ткань диссоциирует с большей эффективностью, по сравнению с нормальной. Наблюдалось различное поведение выбранных нами флуоресцентных зондов в клетках опухолевой и нормальной ткани молочной железы на различных стадиях опухолеобразования. Обнаружено, что с увеличением стадии опухолеобразования происходит сдвиг максимума флуоресценции зондов в длинноволновую область.

Таким образом, экспериментально выявлены отличия в спектральных характеристиках люминесцентных зондов в опухолевой и нормальной тканях молочной железы и показана перспектива их использования для флуоресцентной диагностики.

# ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МАГНИТНОЙ ЗАПИСИ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ

Манаков Н.А.

Оренбургский государственный университет

Толстобров Ю.В., Заиграев А.С.

Бийский педагогический государственный университет, г. Бийск

Разработка накопителей на базе жестких дисков началась в 1952 году в корпорации IBM. Первый жесткий диск ёмкостью 5 Мбайт и с плотностью записи данных – 2 Кбит на квадратный дюйм появился в 1955 году. К настоящему времени плотность записи информации удалось повысить до  $\sim 100$  Гбит/дюйм<sup>2</sup>. Запись информации осуществлялась на поликристаллический магнитный слой, локальные участки которого намагничивались в плоскости слоя (технология планарной записи). На протяжении 50-ти лет технология записи не изменялась. Но в последнее время удалось существенно повысить плотность магнитной записи за счет перехода от планарной записи к перпендикулярной, использующей домены, ориентированные нормально к плоскости дорожки записи (<http://www.ferra.ru/online/storage/s26119/>).

Дальнейшее увеличение плотности магнитной записи связывают с использованием в качестве битов информации магнитных наноточек, заключенных в парамагнитную матрицу. Но возможности уменьшения размера наноточек имеют принципиальное ограничение связанное с переходом к суперпарамагнитному поведению при малых размерах (<http://karman.com.ua/>, <http://www.obozrevatel.com/>). Обойти это ограничение можно при использовании в качестве битов информации границ между доменами, а также элементов доменных границ (например, блоховских и неелевских участков доменных границ с перевязками).

Идеи использования в качестве битов информации доменных границ или их элементов высказывались уже давно многими авторами (см. например, Сиаккоу М. Физические основы записи информации: Пер. с нем./Под ред. В. Г. Королькова — М.: Связь, 1980. 192 с.). Но строгие теоретические оценки принципиальных возможностей повышения плотности записи с помощью таких технологий пока отсутствуют.

В настоящей работе на основе численного микромагнитного моделирования показано, что используя в качестве битов информации блоховские границы между доменами монокристаллической нанопластины, можно повысить плотность записи информации до  $\sim 1$  Тбит/дюйм<sup>2</sup> и более.

Отрезок дорожки магнитной записи моделируется пластинкой одноосного магнетика с размерами по координатным осям  $x$ ,  $y$  и  $z$ , равными 80, 20 и 10 nm соответственно. Ориентация координатных осей показана на рис.1, а начало координат расположено в центре левой грани пластинки. Поле намагниченности

$\mathbf{M} = \mathbf{M}(x, y, z)$  предполагается трехмерным и рассчитывается путем нахождения стационарных решений уравнения Ландау-Лифшица, которое можно записать в следующем безразмерном виде:

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial \tau} = -\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{eff} - \alpha \mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{eff}) \quad (1)$$

где  $\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_s$  – единичный вектор;  $M_s = |\mathbf{M}|$ ;  $\tau = |\gamma| \mu_0 M_s t$ ;  $\mu_0$  – магнитная постоянная;  $t$  – время;  $\gamma$  – гиромагнитное отношение;

$\mathbf{H}_{eff} = -\nabla U + \frac{\mathbf{H}_{ext}}{M_s} + \frac{2A}{\mu_0 M_s^2 L^2} \Delta \mathbf{m} + \frac{2}{\mu_0 M_s^2} \mathbf{w}(\mathbf{m} \cdot \mathbf{w})(K_1 + 2K_2(1 - (\mathbf{m} \cdot \mathbf{w})^2))$  – вектор эффективного поля;  $A$  – константа обмена;  $L$  – характерный линейный размер (одна из сторон пластинки);  $K_1, K_2$  – константы внутриобъемной анизотропии;  $\mathbf{w}$  – единичный вектор направления оси легкого намагничивания;  $U$  – потенциал собственного поля, выраженный в единицах  $LM_s$ , для вычисления которого использовался метод работы [1], примененный к конечной расчетной области;  $\mathbf{H}_{ext}$  – напряженность внешнего поля. Дифференцирование в операторах  $\nabla$  и  $\Delta$  проводится по координатам, выраженным в единицах  $L$ ;  $\alpha$  – параметр, определяющий вклад диссипативного члена. Приводимые ниже результаты расчетов получены при  $\alpha = 0.15$ . На всех гранях пластинки для уравнения (1) задается граничное условие отсутствия поверхностной энергии  $\partial \mathbf{m} / \partial (-\mathbf{n}) = \mathbf{0}$ , где  $\mathbf{n}$  – внешняя нормаль к поверхности пластинки,  $\partial \mathbf{m} / \partial (-\mathbf{n})$  – производная вектора  $\mathbf{m}$  по направлению вектора  $-\mathbf{n}$ .

При численном решении уравнения (1) использовалась обычная явная конечно-разностная схема с постоянным пространственным шагом трехмерной сетки. Расчеты проводились для пластинки с магнитными параметрами  $Nd_2Fe_{14}B$ :  $A = 1.7 \times 10^{-11} \text{ J/m}$ ,  $M_s = 1.275 \times 10^6 \text{ A/m}$ ,  $K_1 = 4.5 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ,  $K_2 = 6.6 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ . Предполагалось, что ось легкого намагничивания ориентирована по координатной оси  $y$ . В ходе выполнения расчетов использовалось проецирование решений с одной сетки на другую, наиболее мелкая из которых содержала  $161 \times 41 \times 21$  точек.

Из начального размагниченного состояния со случайной ориентацией векторов  $\mathbf{m}$  получается полосовая доменная структура, показанная на рис. 1.

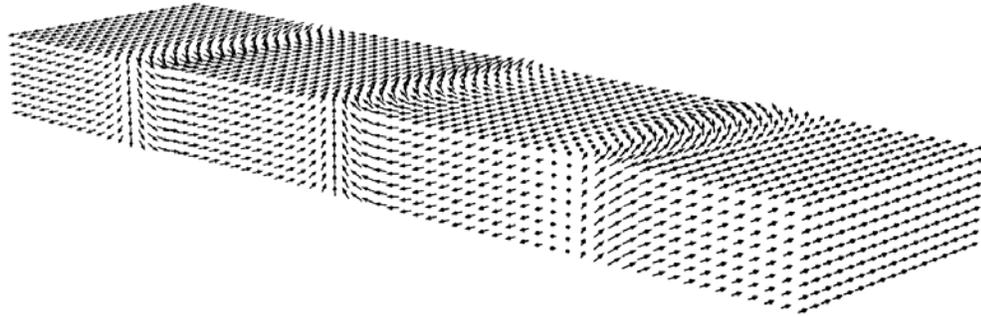


Рис. 1. Полосовая доменная структура в пластинке  $80 \times 20 \times 10$  nm.

Для проверки влияния длины пластинки на вид доменной структуры аналогичная задача решалась для пластинки  $200 \times 20 \times 10$  nm в квазидвумерной постановке методом работы [2]. В последнем случае три случайных выборки начального поля дали 9, 10 и 12 полосовых доменов. На рис. 2 представлена доменная структура такой пластинки с 10-ью доменами.

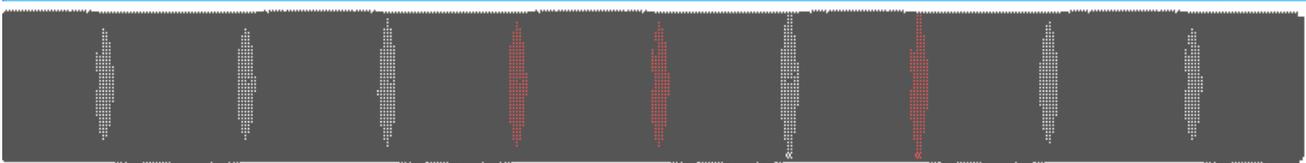


Рис. 2. Пластинка  $Nd_2Fe_{14}B$  длиной 200 нм с 10 доменами (границы с  $m^z > 0$  красные,  $m^z < 0$  – белые).

Таким образом, в обеих пластинках доменная структура оказалась одинаковой с размером доменов около  $20 \times 20$  nm. Домены разделены границами, близкими по структуре к блоховским, в центре которых намагниченность ориентирована вдоль оси  $z$  в положительном или отрицательном направлениях. В случае, показанном на рис. 1, левая граница ориентирована в направлении  $-z$ , а остальные - в направлении  $z$ . Аналогичные полосовые доменные структуры получаются если в качестве начального выбрать состояние, в котором поле  $\mathbf{m}$  ориентировано нормально к плоскости пластинок с небольшим случайным отклонением от нормали, без которого система оказывается в состоянии лабильного равновесия. В последнем случае, при установлении устойчивого равновесия, границы доменов ориентируются преимущественно по начальной ориентации поля  $\mathbf{m}$ .

Для доменной структуры, представленной на рис.1, на рис. 3 показана зависимость от координаты  $x$  компоненты собственного поля  $H^y$  на средней линии задней грани пластинки ( $y=10$  nm,  $z=0$  nm) и компоненты  $H^z$  на средней линии верхней грани пластинки ( $y=0$  nm,  $z=5$  nm). По графику видно, что граница между вторым и третьим доменами смещена от центра пластинки влево. В

результате ширина второго (слева) домена оказывается на 2 nm меньше третьего. Аналогичное небольшое различие в ширине внутренних доменов наблюдается и в длинной пластинке. Это различие объясняется разной ориентацией границ. Противоположно ориентированные границы притягиваются, а одинаково ориентированные отталкиваются, что приводит к вариации ширины доменов. Если в доменной структуре, показанной на рис.1, все границы ориентировать одинаково, то второй и третий домены получаются одинаковой ширины. Домены на концах полоски всегда меньше внутренних.

Максимальное значение величины  $H^z$  достигается над центрами границ и составляет на поверхности пластинки  $4.9 \times 10^5$  А/м. Если на отрезке пластинки длиной 25 nm между  $x = 37.5$  nm и  $x = 52.5$  nm, содержащем центральную границу, включить внешнее поле напряженностью  $2.6 \times 10^5$  А/м, направленное нормально к плоскости пластинки и противоположно намагниченности границы, то граница перемагнитится по полю. При этом остальная часть доменной структуры остается стабильной. Таким образом,  $H^z$  компонента намагниченности доменной границы может выполнять функцию информационного бита. Можно предложить два метода определения места расположения бита (доменной границы) в дорожке записи: 1) по изменению знака компоненты  $H^y$ ; 2) по величине нормальной компоненты  $H^z$ , которая над доменными границами существенно отличается от 0, а между границами (над доменами) близка к 0 (рис. 3).

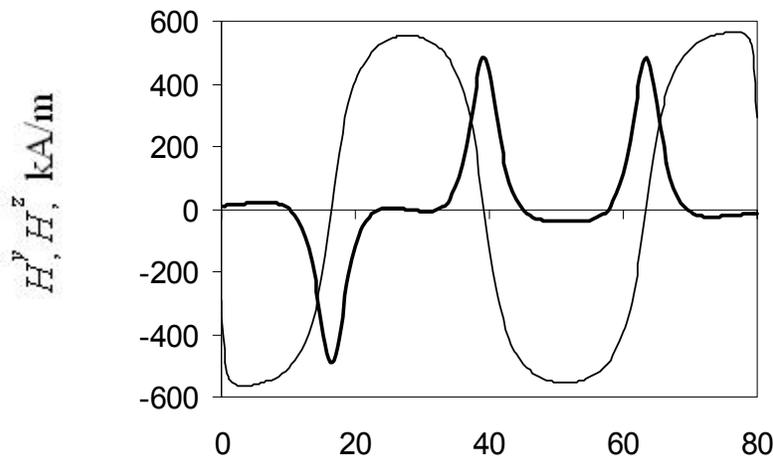


Рис. 3. Зависимость компонент собственного поля  $H^y$  и  $H^z$  от координаты  $x$ .

Поле, необходимое для перемагничивания границы, уменьшается с уменьшением констант анизотропии  $K_1$  и  $K_2$ , которые уменьшаются с ростом температуры. Таким образом, поле перемагничивания границы можно уменьшить локальным нагревом участка пластинки, содержащего перемагничиваемую границу. Если на отрезке пластинки длиной 25 nm, содержащем центральную

границу, константы анизотропии уменьшить в 2 раза (что соответствует нагреванию отрезка на 160 К), то для перемагничивания границы достаточно включить на этом отрезке поле напряженностью  $2.0 \times 10^5$  А/м.

Полученное решение можно распространить на системы с другими параметрами. Например, если параметры  $M_s$  и  $H_{ext}$  увеличить в 2 раза,  $L$  уменьшить в 2 раза,  $K_1$  и  $K_2$  увеличить в 4 раза, а  $A$  оставить без изменения, то уравнение (1) и полученное выше решение не изменятся (в безразмерных единицах). В этом случае размер домена уменьшится до  $10 \times 10$  нм. Такую же площадь будет занимать бит информации, что соответствует плотности записи равной нескольким Тбит/дюйм<sup>2</sup>.

### Список использованной литературы:

1. Толстобров Ю.В., Манаков Н.А. Микромагнитное моделирование распределения намагниченности в полубесконечных монокристаллах // ФММ. 2006. Т. 102. № 6. С. 597-601.
2. Толстобров Ю.В. Микромагнитное моделирование распределения намагниченности в тонкой пластинке // ФММ. 2008. Т.106. № 1. С. 3-6.

# ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АНТИОКСИДАНТНОГО СТАТУСА ЖИВЫХ СИСТЕМ

Маханова Р.С.

Оренбургский государственный университет

Изучение свободнорадикального цепного окисления ненасыщенных жирных кислот в клетке само по себе является важной научной проблемой, которая находится в точке пересечения целого ряда смежных дисциплин.

Прежде всего, проблема перекисного окисления липидов в биологических мембранах находится, как и вообще биология мембран, на рубеже между биохимией и биофизикой. Биохимические методы выделения субклеточных частиц, энзимологического контроля, анализа продуктов перекисного окисления, находят важное дополнение в биофизических методах изучения свободнорадикальных процессов, среди которых наиболее плодотворным оказалось измерение хемилюминесценции, сопровождающей эти процессы. Биохимическая концепция метаболизма, регулируемого рядом факторов, включая энзимы, дополняется биофизическими категориями реакций свободных радикалов в бимолекулярной структуре биологических мембран.

Изучение перекисного окисления липидов сблизило и две другие науки: химическую кинетику и медицину. Как и в случае других органических соединений, перекисное окисление липидов подчинено кинетическим закономерностям, характерным для цепных реакций, которые изучены на объектах, далеких от биологии, на примере жидкофазного окисления циклогексана или кумола. Но с другой стороны, появление перекисей в тканях является одним из важных факторов действия повреждающих агентов, например, радиации, ядов или авитаминоза. При переходе исследований на уровень растворов и суспензий липидов, биологических мембран или органелл – кинетика и патология становятся причиной и следствием одних и тех же молекулярных событий.

Процесс перекисного окисления служит предметом интереса молекулярных биологов и врачей. Повреждение мембран клеток и клеточных органелл – это один из универсальных патологических процессов. Среди причин нарушения мембран не на последнем месте стоит перекисное окисление мембранных фосфолипидов. И в нормальной жизнедеятельности клеток мл бутанола, тщательно перемешивают и центрифугируют 10 мин при 3000 об/мин. Измеряют оптическую плотность верхней фазы при длине волны 535 нм ( $E_{оп}$ ) против бутанола. Расчет содержания продуктов, реагирующих с ТБК, проводят с учетом коэффициента молярной экстинкции процессам перекисного окисления принадлежит важная роль.

Остановимся на некоторых методах изучения перекисного окисления липидов.

## Метод определения перекисей липидов (малонового диальдегида) в тесте с тиобарбитурой кислотой.

Повышенную интенсивность процессов перекисного окисления липидов в настоящее время рассматривают как одно из нарушений метаболизма, нуждающихся в коррекции активация перекисного окисления липидов сопровождается ряд заболеваний либо возникает при воздействии внешних факторов. В связи с этим необходим надежный легко воспроизводимый тест для определения продуктов перекисного окисления липидов в сыворотке крови. Наиболее простым и адекватным способом оценки повышенного уровня является тест с тиобарбитуровой кислотой. Данный метод имеет много модификаций, многие из которых не позволяют выявить все продукты реагирующие с ТБК, или приводят к большой ошибке при определении вследствие развития неспецифической окраски.

Известно, что ТБК может реагировать с липидами, аминокислотами, углеводами, однако основным продуктом реагирующим с ТБК, является МДА, образующийся при переокислении полиненасыщенных жирных кислот, имеющих 2-3 диеновые связи. Две молекулы ТБК реагируют с одной молекулой МДА. Исходно в биологическом материале содержание МДА крайне не значительно, и 98 % его образуется в процессе ТБК – теста при разрушении гидроперекисей липидов. В зависимости от условий реакции (способа обработки биологического материала, времени кипячения пробы, величины РН, наличия ионов металлов) оценка содержания продуктов реагирующих с ТБК может значительно варьировать. Так, существенно влияет на ход реакции величина РН раствора. Оптимальным является РН смеси 2,0-3,0.

Для анализа берут 0,3 мл свежей сыворотки или плазмы крови без гемоглобина. Нельзя брать плазму крови с гемоглобином, так как происходит связывание ионов железа, что занижает результат. Пробы можно замораживать и хранить при  $-20^{\circ}\text{C}$ , но при этом содержание МДА незначительно возрастает.

К сыворотке приливают 3 мл 1 % раствора ортофосфорной кислоты (важно проверить РН раствора, плотность раствора соответствует 1,004 г/мл); 1 мл 0.6 % ТБК (хранить в темной банке, растворять при небольшом нагревании) и 0,1 мл раствора сернокислого железа (28 мг  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  в 10 мл дистиллированной воды), что соответствует 10 мкмоль в пробе. Пробирки ставят в кипящую водяную баню на 1 ч. Затем пробирки охлаждают в холодной воде, добавляют 4 МДА, равного  $1,56 \cdot 10^5$  моль\*см<sup>-1</sup>:

$$A = \frac{E_{0n} * 10^6 * 4_{\text{мл}}}{1.56 * 10^5 * 0.3_{\text{мл}}} = E_{0n} * 85.47$$

где, А – содержание МДА ( в мкмоль/л или нмоль/мл), 4 мл – объем бутанольной фазы, 0,3 мл – объем сыворотки.

Вычитание из величины оптической плотности при длине волны 535 нм значения экстинкции при длине волны 580 нм, исходя из анализа спектров поглощения комплекса МДА – ТБК, в данном случае необязательно, так как оптические комплексы окрашенного комплекса при длине волны 580 нм малы, постоянны для разных сывороток и составляют 0,010-0,015 Е.

**Методом микрокалориметрии** на модельной реакции окисления кумола определены количество и антиоксидантная активность семнадцати экстрактов растительного сырья, полученных по технологии сверхкритической экстракции углекислотой. Экологически чистые, с высокой концентрацией биологически активных веществ они получают все большее распространение как компоненты в косметических средствах и пищевых добавках. Существует проблема замены синтетических пищевых антиоксидантов (широко используются трибутилфенолы) натуральными. Установлено, что роль антиоксидантов в природных объектах играют токоферолы, каротиноиды, фосфолипиды и т. д.

Из семнадцати изученных экстрактов для десяти экспериментально определено количественное содержание сильных антиоксидантов, константы скорости ингибирования имеют такие же высокие значения, как для синтетических антиоксидантов, применяемых в пищевой промышленности. Максимальную концентрацию антиоксидантов содержат экстракты шалфея, розмарина, калины, моркови, боярышника. Например, экстракт калины содержит в четыре раза больше антиоксидантов, чем масло зародышей пшеницы, известное как масло с максимальным содержанием токоферола. В экстрактах полыни, облепихи, зеленого чая, тысячелистника содержатся азулены, катехины, каротиноиды, флавоны.

В ходе нашего научного исследования мы остановимся на проблеме изучения антиоксидантного статуса организма. По возможности, применим следующие способы: оценка антиокислительной активности плазмы крови с применением желточных липопротеидов, метод определения перекисей липидов (малонового диальдегида) в тесте с тиобарбитурой кислотой, определение активности каталазы эритроцитов в гемолизате крови, определение активности супероксиддисмутазы крови, метод определения активности глутатионпероксидазы в эритроцитах, определение активности церулоплазмина.

## Литература

1. Владимиров Ю.А., Арчаков А.И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. 1972г.
2. Бурлакова Е.Б. Биоантиоксиданты. Рос. хим. ж, 2007, т. 51. №1, с. 3-12.
3. Арутюнян А.В., Антиоксидантная активность сыворотки крови беременных и небеременных женщин: сравнение разных методов определения. 1997г.

# СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НЕОБЫЧНОГО ПРОИЗВОДНОГО 2-ГИДРОКСИ-3-ИЛИДЕН-2*H*-1,4-БЕНЗОКСАЗИНА – ПРОДУКТА ТРЁХКОМПОНЕНТНОЙ ТАНДЕМНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

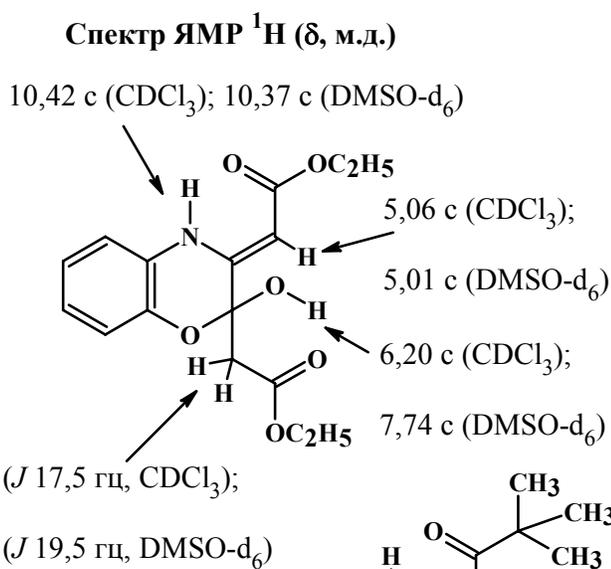
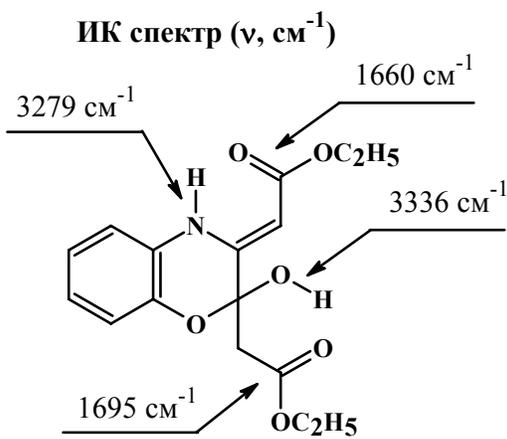
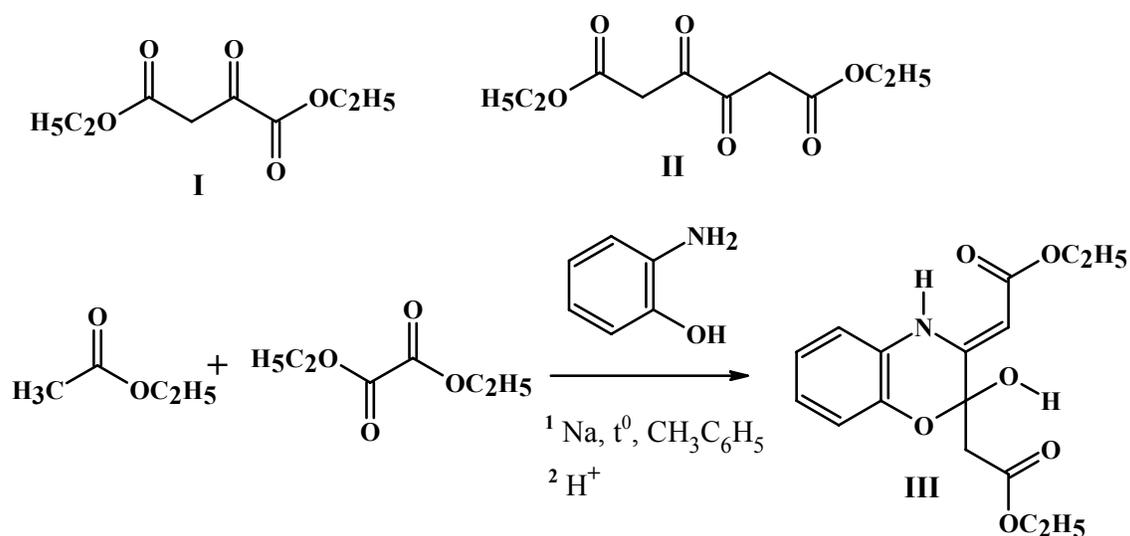
Козьминых В.О., Муковоз П.П.  
Оренбургский государственный университет

Известно, что сложноэфирная конденсация Клайзена этилацетата с диэтилоксалатом в присутствии оснований приводит в зависимости от соотношения реагентов с высоким выходом к диэтиловому эфиру 2-оксоэтанной кислоты (щавелевоуксусному эфиру) (I) или эфиру 3,4-диоксогексан-1,6-диовой (кетипиновой) кислоты (II) [1 – 4]. Кетипинат (II) как полидентатный лиганд составляет основу координационных структур моно- и гетероядерных макрометаллациклов [5 – 7]. В настоящее время нами проводятся исследования трёхядерных металлокомплексов на основе 1,3,4,6-тетракарбонильных систем, и в частности соединения (II), как перспективных наноматериалов с магнитными свойствами в рамках проекта № 1.3.09 "Синтез и исследование свойств высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков" Федерального агентства по образованию РФ на 2009-2010 годы.

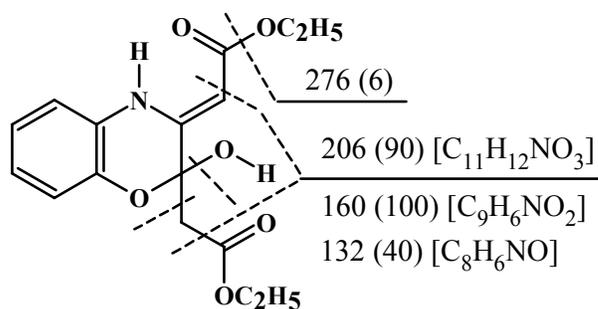
Оксалильные конденсации более чем с двумя реакционными компонентами ранее не изучались. Наиболее актуальным для исследований является подбор условий для выполнения новых реакций поликомпонентных систем как с электрофильными алкоксалильным и *СН*-кислотным реагентами (например, диэтилоксалатом и этилацетатом), так и нуклеофильной составляющей (например, моно- и бифункциональными аминами).

Нами впервые изучена двухстадийная трёхкомпонентная тандемная реакция этилацетата с диэтилоксалатом и *о*-аминофенолом, в результате которой неожиданно выделен устойчивый кольчатый *О*-полуацеталь – диэтиловый эфир (2'*Z*)-2,2'-(2-гидрокси-2*H*-1,4-бензоксазин-2-ил-3-илиден)диуксусной кислоты (III). Начальная стадия конденсации протекает с первыми двумя компонентами в присутствии натрия при нагревании в толуоле, конечная осуществляется при добавлении *о*-аминофенола и подкислении реакционной массы 15% соляной или уксусной кислотой. Исследованы особенности строения соединения (III) с помощью ИК, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и масс-спектрометрии (см. схему). По-видимому, единственным близким по строению аналогом полученного полуацетала (III) является (1*Z*)-1-[2-гидрокси-2-(3,3-диметил-2-оксобутил)-2*H*-1,4-бензоксазин-3(4*H*)-илиден]-3,3-диметил-2-бутанон (IV) [8, 9]. Установлено, что в ходе тандемной реакции промежуточно образуется нециклический интермедиат (II), который подвергается последующей гетероциклизации при действии *о*-аминофенола с формированием производного 2-гидрокси-3-илиден-2*H*-1,4-бензоксазина (III).

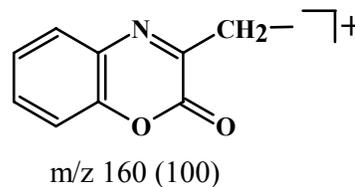
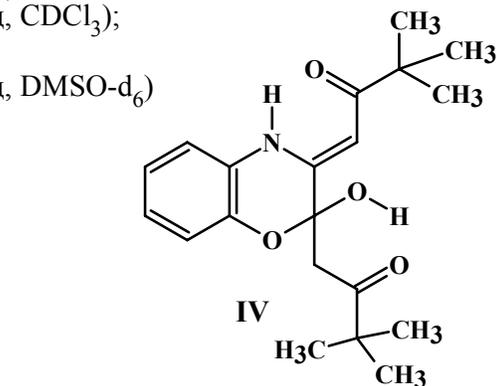
Синтез и особенности строения диэтилового эфира (2'Z)-2,2'-(2-гидрокси-2H-1,4-бензоксазин-2-ил-3-илиден)диуксусной кислоты



**Масс-спектр, ЭУ,  $m/z$  ( $I$ , %)**



$M$  321 (34)



В ИК спектре соединения (III), записанном в пасте кристаллов образца в масле, имеются полосы валентных колебаний полуацетального гидроксила и группы N(4)H гетероцикла с максимумами поглощения  $3336\text{ см}^{-1}$  и  $3279\text{ см}^{-1}$ , а также сравнительно низкочастотные полосы валентных колебаний сложноэфирных карбонильных групп при  $1695\text{ см}^{-1}$  и  $1660\text{ см}^{-1}$ . Положение последних свидетельствует о наличии внутримолекулярной водородной связи (ВВС) в звене C(2)–O–H ... O=C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)–, а также о сопряжении сложноэфирного карбонила с двойной связью и ВВС в N(4)H-хелатном кольце енаминного фрагмента молекулы.

Присутствие характерного для спиновой AB-системы двухдублетного сигнала протонов группы CH<sub>2</sub> этоксикарбонилметильного звена при 2,90 (2,87) м.д. и 3,00 (3,07) м.д. со специфической константой спин-спинового взаимодействия J 17,5 (19,5) Гц в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединения (III), снятых в дейтерохлороформе и диметилсульфоксиде-*d*<sub>6</sub>, подтверждает строение кольчатого полуацетала и не противоречит ранее полученным данным о структуре аналога (IV) [8]. Значительный сдвиг сигнала протона полуацетального гидроксила на 1,5 м.д. в более высокочастотную область при смене растворителя от CDCl<sub>3</sub> к DMSO-*d*<sub>6</sub> при почти полном отсутствии изменений в положении других протонов свидетельствует только об ассоциации гидроксильной группы (ВВС) при сольватации в диметилсульфоксиде. Как в твёрдом состоянии, так и в растворах соединение (III) существует в виде (2'Z)-енаминного таутомера, другие формы (и изомеры) нами не обнаружены.

В масс-спектре соединения (III) имеется довольно интенсивный (34%) пик молекулярного иона, что является неожиданным, поскольку полуацеталь должен быть сравнительно мало устойчив под действием электронного удара (ЭУ) [8]. Характер масс-фрагментации бензоксазина (III) хорошо согласуется с его строением: преобладают пики осколочных ионов, образующихся при отщеплении сложноэфирных и связанных с ними заместителей и фрагментов, а максимальным по интенсивности является сигнал с массовым числом *m/z* 160 (C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>) (см. схему).

Согласно компьютерному прогнозу спектра биологической активности [10], полученный гидроксibenзоксазин (III) может обладать гипотензивной активностью и быть потенциальным антагонистом биогенного оксида азота с расчётной вероятностью наличия эффекта Pa 0,4 – 0,5.

### Список литературы

1. Хаузер Ч.Р., Хадсон Б.Е. Конденсация сложных эфиров и смежные реакции // Органические реакции. Сб. 1. Перевод с англ. Под ред. Р. Адамса. Москва: Гос. изд-во иностранной лит., 1948. С. 345-398.
2. Stachel H.-D. über γ-Alkylidentetronsäuren. 2. Mitt. // Arch. Pharm. und Ber. Dtsch. pharm. Ges. 1965. Bd 298. N 7. S. 447-453.

3. Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н., Муковоз П.П. Конденсация эфиров метиленактивных карбоновых кислот с диалкилоксалатами (обзор) // Вестник Оренбургского гос. ун-та. Оренбург, 2007. Вып. 9 (73). С. 134-149. – [http://vestnik.osu.ru/2007\\_9/23.pdf](http://vestnik.osu.ru/2007_9/23.pdf)

4. Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кириллова Е.А. 1,3,4,6-Тетракарбонильные системы. Сообщение 9. Диэтилкетипинат: синтез, особенности строения и взаимодействие с 1,2-диаминобензолом // Вестник Оренбургского гос. ун-та. Оренбург, 2009. Вып. 5 (в печати).

5. Saalfrank R. W., Maid H., Scheurer A. Supramolekulare Koordinationschemie – Synergie von Zufallsentdeckung und rationalem Design // Angewandte Chemie. 2008. Bd 120. S. 2-35.

6. Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кирилова Е.А., Свиридов А.П., Кобзев Г.И., Моргунов Р.Б., Бердинский В.Л. Полиядерные металлопроизводные тетракарбонильных систем как потенциальные молекулярные магнетики // Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики. Тез. докл. IV-й Международной конф. Екатеринбург, Ин-т органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 14-19 октября 2008 г. Екатеринбург: ИОС УрО РАН, 2008. С. 36.

7. Козьминых В.О., Кириллова Е.А., Виноградов А.Н., Муковоз П.П., Щербаков Ю.В., Мозгунова Е.М., Голоцван А.В., Козьминых Е.Н. Металлопроизводные  $p$ - $\pi$ -электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочленёнными  $\alpha$ - и  $\beta$ -диоксофрагментами. Сообщение 3. Синтез и строение металло(II)хелатов 4-оксозамещённых эфиров 2-гидрокси-2-алкеновых кислот // Вестник Оренбургского гос. ун-та. Оренбург, 2009. Вып. 4. С. 98-112 (пагинация приведена по корректуре).

8. Козьминых В.О., Игидов Н.М., Козьминых Е.Н. Взаимодействие 5,6-дигидрокси-2,2,9,9-тетраметилдека-4,6-диен-3,8-диона с  $o$ -аминофенолом и  $o$ -аминотиофенолом // Химия гетероциклических соединений. 2003. Вып. 4 (430). С. 627-629.

9. Paš J., Anderluh P. Š., Dolenc M. S., Kikelj D. Recent advances in the synthesis of 2*H*-1,4-benzoxazin-3-(4*H*)-ones and 3,4-dihydro-2*H*-1,4-benzoxazines // Tetrahedron. 2005. Vol. 61. N 31. P. 7325-7348.

10. Садым А.В., Лагунин А.А., Филимонов Д.А., Поройков В.В. Интернет-система прогноза спектра биологической активности химических соединений // Химико-фармацевтический журнал. 2002. Т. 36. Вып. 10. С. 21-26.

**Работа выполнена в рамках проекта № 1.3.09 "Синтез и исследование свойств высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков" Федерального агентства по образованию РФ на 2009-2010 гг.**

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЛКИЛКЕТИПИНАТОВ С ГИДРАЗИДОМ АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Муковоз П.П., Козьминых В.О.  
Оренбургский государственный университет

Известно, что взаимодействие ацилпировиноградных кислот с гидразидами ароматических карбоновых кислот приводит к образованию производных пиридазино[2,3-*b*]хиназолинов. Так реакция пивалоилпировиноградной кислоты с гидразидом антраниловой кислоты (ГАК) в обычных условиях приводит к образованию 3,4-дигидропиридазино[2,3-*b*]хиназолин-2,10-дионов **1** (схема). Среди них найдены вещества с высоким противосудорожным, седативным и другими видами действия.

В отличие от ацилпировиноградных кислот химия их ближайших функционализированных аналогов – диэфиров (2*Z*,4*Z*)-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диовой кислоты **2** изучена недостаточно. Реакции диалкилкетипинатов с нуклеофильными реагентами практически не изучены. В реакциях соединений **2** с моноклеофилами продукты выделить либо не удалось из-за осмоления, либо реакции не идут. Из числа бинуклеофилов – производных ароматических аминов удается провести реакции соединений **2** с *орто*-фенилендиамином, *орто*-аминофенолом. Провести реакцию с гидразином нам пока не удалось, однако выделяемые продукты были обнаружены в реакциях соединений **2** с ацилпроизводными гидразинов – гидразидами ароматических карбоновых кислот. С целью исследования нуклеофильных превращений диалкилкетипинатов нами было изучено взаимодействие диэтилового **2а** и дибутилового **2б** эфиров кетипиновой кислоты с гидразидом антраниловой кислоты. В результате реакции, проводившейся в мягких условиях (кратковременное кипячение соединения **2** с ГАК в среде этилацетата) были выделены диэтиловый и дибутиловый эфиры 3,4-бис(2-аминобензоилгидразино)гексан-1,6-диовой кислоты (соединения **3**). Исходные этиловый и бутиловый эфиры **2** получены конденсацией Кляйзена алкилацетатов с диалкилоксалатами в присутствии натрия или гидрида натрия в среде толуола или ксилола (оксалилацетилирование) с последующим действием соляной кислоты на промежуточно образующийся динатрий-диенолят.

Структура соединений **3а** и **3б** подтверждена данными ИК-, и ЯМР <sup>1</sup>H спектров.

Сравнительное положение и форма полос ИК-спектров соединений **3а** и **3б** существенно не отличаются (таблица 1), что свидетельствует об их структурной близости. В ИК-спектре соединения **3а** снятом в растворе хлороформа, присутствует полоса 3361 см<sup>-1</sup> соответствующая ассимметричным валентным колебаниям первичной аминогруппы NH<sub>2</sub>. Полоса 3284 см<sup>-1</sup>

соответствует симметричным валентным колебаниям первичной аминогруппы. Положение полос  $3361\text{ см}^{-1}$  и  $3284\text{ см}^{-1}$  хорошо согласуются с расчетными значениями  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$  согласно общеизвестному соотношению:  $\nu_{\text{s}}=345,53+0,875\nu_{\text{as}}$ . Сильное смещение в низкочастотную область свидетельствует о наличии водородной связи. При изменении концентрации положение полос практически не меняется, что говорит о наличии внутримолекулярной водородной связи (ВМС). Полоса  $1733\text{ см}^{-1}$  соответствует валентному колебанию сложноэфирного карбонила. Широкая полоса  $1668\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям гидразидного карбонила (полоса амид I). Уширение полосы  $1668\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о существовании у соединения **3** устойчивой NH-хелатной ВМС. Широкая интенсивная полоса  $1239\text{ см}^{-1}$  (эфирная полоса) и полоса средней интенсивности  $1028\text{ см}^{-1}$  соответствует ассиметричным и симметричным скелетным колебаниям сложноэфирного С-О-С звена, однако наличие данных полос не опровергает возможность образование гетероцикла с отщеплением спиртового фрагмента (структура **5**).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3**, снятые в растворе дейтерохлороформа, характеризуются отчётливым рисунком всех сигналов с хорошо сопоставимой интегральной интенсивностью, а также классическими значениями констант спин-спинового взаимодействия взаимно расщепляемых ароматических протонов и протонов алкоксигрупп сложноэфирных фрагментов (значения сигналов соединения **3b** приведены в таблице 2). Кроме последних стандартных сигналов, имеются характеристические синглеты, соответствующие четырем протонам двух метиленовых групп  $\text{C}^{2(5)}\text{H}_2$  при 4,08 м.д., четырем протонам двух первичных аминогрупп при 5,77 м.д. (для **3b** уширенный), двум протонам двух вторичных аминогрупп при 10,94 м.д. Наличие в ИК-спектрах полос первичных аминогрупп  $\text{NH}_2$ , а также несоответствие в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  интегральных интенсивностей сигналов метиленовых протонов гетероциклическим структурам **5** позволяет при структурном анализе отказаться от них. Отсутствие в ИК-спектрах двух полос вторичных аминогрупп  $\text{NH}$ , а также отсутствие в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сигналов метиновых групп позволяет отказаться от возможной таутомерной структуры **4**. Присутствие в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  одного не разделенного синглета двух метиленовых групп  $\text{C}^{2(4)}\text{H}_2$  однозначно свидетельствует о симметричности молекулы **3**. По видимому, реакция осуществляется по следующей схеме: аминогруппа гидразидного звена антранилоилгидразида атакует наиболее электрофильные центры С(3) и С(4) соответствующих диалкилкетипинатов с образованием бис-гидразонов **3**. Первичная аминогруппа гидразида остается не задействованной в реакции, что вероятно связано с мягкими условиями проведения реакции. Это косвенным образом подтверждает их не циклическую структуру, в противоположность возможным кольчатым производным пиридазино[2,3-*b*]хиназолинов. В настоящее время мы не можем дать удовлетворительного объяснения отсутствия в структуре **3** энгидразиновых звеньев. Возможно причиной является отсутствие стабилизирующего влияния

полярного растворителя. Таким образом представленные нами экспериментальные результаты по синтезу и изучению строения производных диалкилкетипинатов **2** подтверждают перспективность химических исследований широкого круга производных и аналогов кетипиновой кислоты.

**Работа выполнена в рамках проекта № 1.3.09 "Синтез и исследование свойств высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков" Федерального агентства по образованию РФ на 2009-2010 гг.**

**ТАБЛИЦА 1**

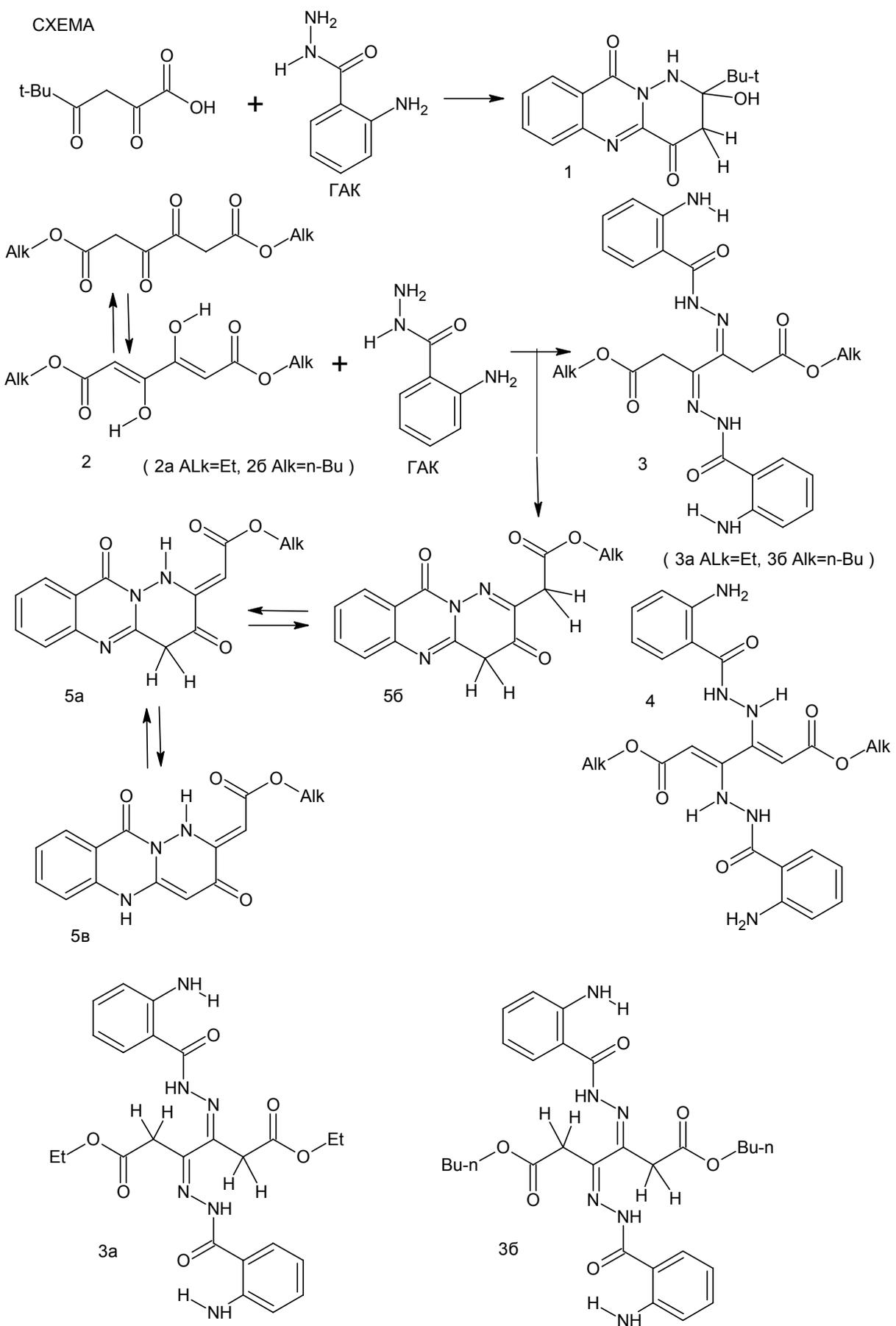
Характеристические полосы в ИК-спектрах соединений **3**.

| Группа                     | <b>3a</b> , н см <sup>-1</sup> | <b>3б</b> , н см <sup>-1</sup> | Интенсивность |
|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|
| $\nu_{as}$ NH <sub>2</sub> | 3361                           | 3368                           | слабая        |
| $\nu_s$ NH <sub>2</sub>    | 3284                           | 3287                           | средняя       |
| $\nu$ C=O сл.эф            | 1714                           | 1715                           | сильная       |
| $\nu$ C=O амид             | 1668                           | 1670                           | сильная       |
| $\nu_{as}$ C-O-C           | 1239                           | 1250                           | сильная       |
| $\nu_s$ C-O-C              | 1028                           | 1027                           | сильная       |

**ТАБЛИЦА 2**

Характеристические сигналы в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **3**.

| Соединение | Группы д, м.д., CDCl <sub>3</sub> |       |                 |
|------------|-----------------------------------|-------|-----------------|
|            | C <sup>2(5)</sup> H <sub>2</sub>  | NH    | NH <sub>2</sub> |
| <b>3a</b>  | 4,08                              | 10,93 | 5,78            |
| <b>3б</b>  | 4,07                              | 10,90 | 5,75            |



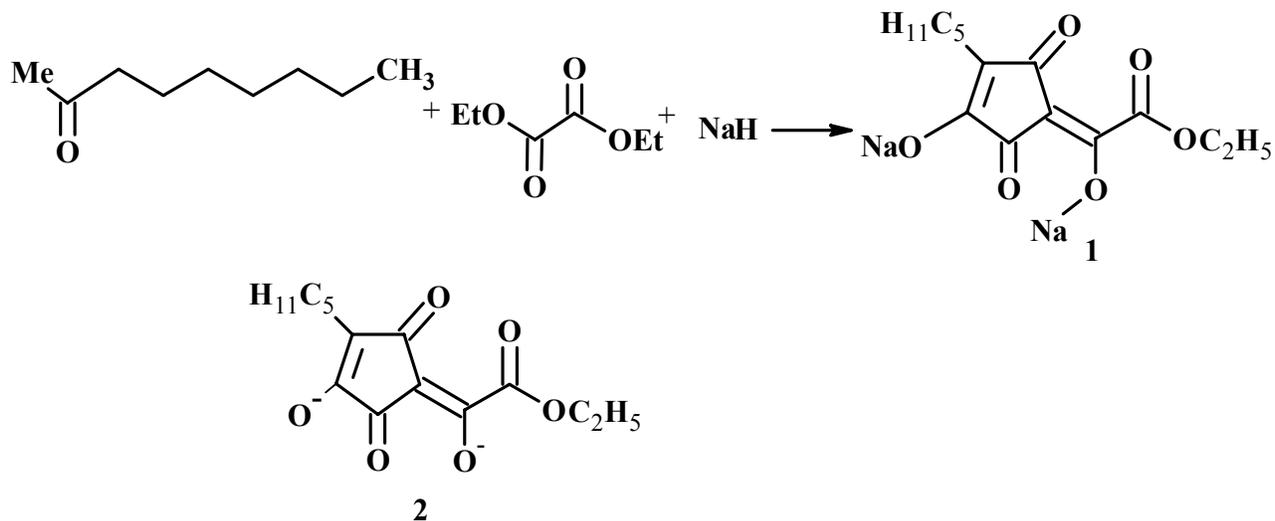
# СИНТЕЗ ЛИГАНДА НА ОСНОВЕ ЭФИРА ЦИКЛОПЕНТЕНИЛИДЕН УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ОСОБЕННОСТИ ЕГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ИОНАМИ НАТРИЯ(I), ЦИНКА(II), КАЛЬЦИЯ(II), МЕДИ(II)

**Рафикова Э.Ф., Горбунова А.В., Муковоз П.П., Козьминых В.О.  
Оренбургский государственный университет**

1,3-Дикетонаты металлов широко используются в координационной химии и имеют практическое применение в аналитических технологиях. Имеется небольшое количество данных о функционализированных 1,3-дикетонатах. В свою очередь, о кольчатых производных на основе таких дикетонатов информация отсутствует.

С целью синтеза оксофункциональных дикетонатов с циклопентановым звеном нами было изучено взаимодействие 2-октанона (метилгексилкетона) с диэтилоксалатом в присутствии гидрида натрия при кипячении смеси в среде толуола в течении 1 часа (Схема 1).

Схема 1



В результате был выделен динатрий (4Z)-4-(2-этоксиден-1-оксо-2-оксоэтилиден-2-этоксиден)-3,5-диоксо-2-н-пентил-1-циклопентен-1-олят (1), который представляет собой динатриевое производное с лигандом L(2).

В ИК спектре полученного соединения (1) (рис.1), снятом в пасте вазелинового масла, присутствуют интенсивные характеристические полосы валентных колебаний сложноэфирного карбонила  $1709\text{ см}^{-1}$ , карбонила оксоциклопентанового звена при  $1676\text{ см}^{-1}$ , а также имеется широкая раздвоенная полоса шестичленового Na-хелатного кольца с центром  $1626\text{ см}^{-1}$ . Снижение

частоты данных валентных колебаний свидетельствуют о сопряжении со связью  $C^4-C^2$ , а также вероятно обусловлено сопряжением с шестичленным O-Na-хелатом.

Полоса при  $1455\text{ см}^{-1}$  может соответствовать деформационным ассиметричным колебаниям метильных групп, в той же области могут наблюдаться деформационные симметричные колебания метиленовых групп алифатического и сложноэфирного звеньев (ножничные колебания). Пик  $1380\text{ см}^{-1}$  соответствует симметричным деформационным колебаниям метильных групп.

Широкая полоса при  $1258\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным ассиметричным колебаниям C-O-C связи сложноэфирного фрагмента. Полосы при  $1320\text{ см}^{-1}$  и  $1300\text{ см}^{-1}$  определяют деформационные колебания метиленовых групп алифатического пентильного фрагмента (веерные и крутильные).

В ИК-спектре также присутствует полоса при  $1012\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным симметричным колебаниям C-O-C эфирной связи. Полоса при  $776\text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным маятниковым колебаниям метиленовых групп этильного сложноэфирного фрагмента, а более низкочастотная полоса при  $710\text{ см}^{-1}$  соответствует маятниковым деформационным колебаниям метиленовых групп пентильного алифатического фрагмента.

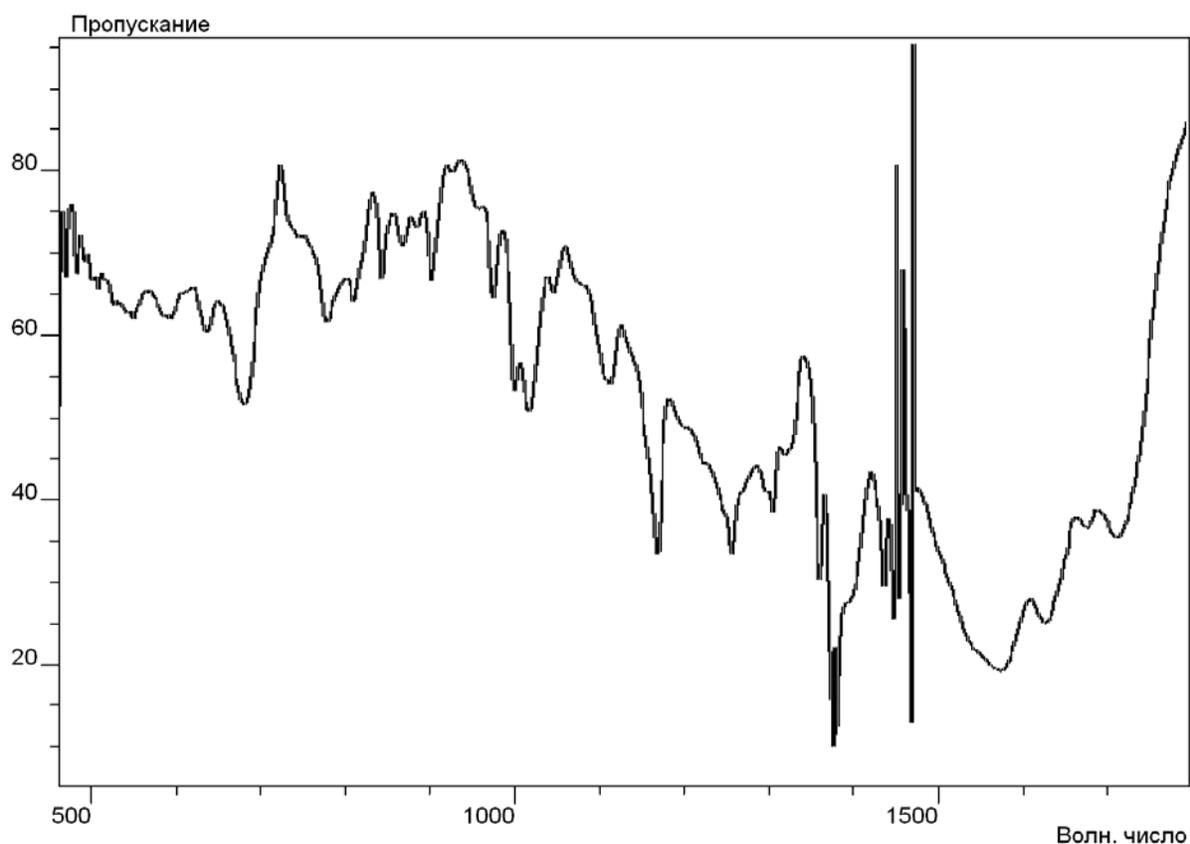
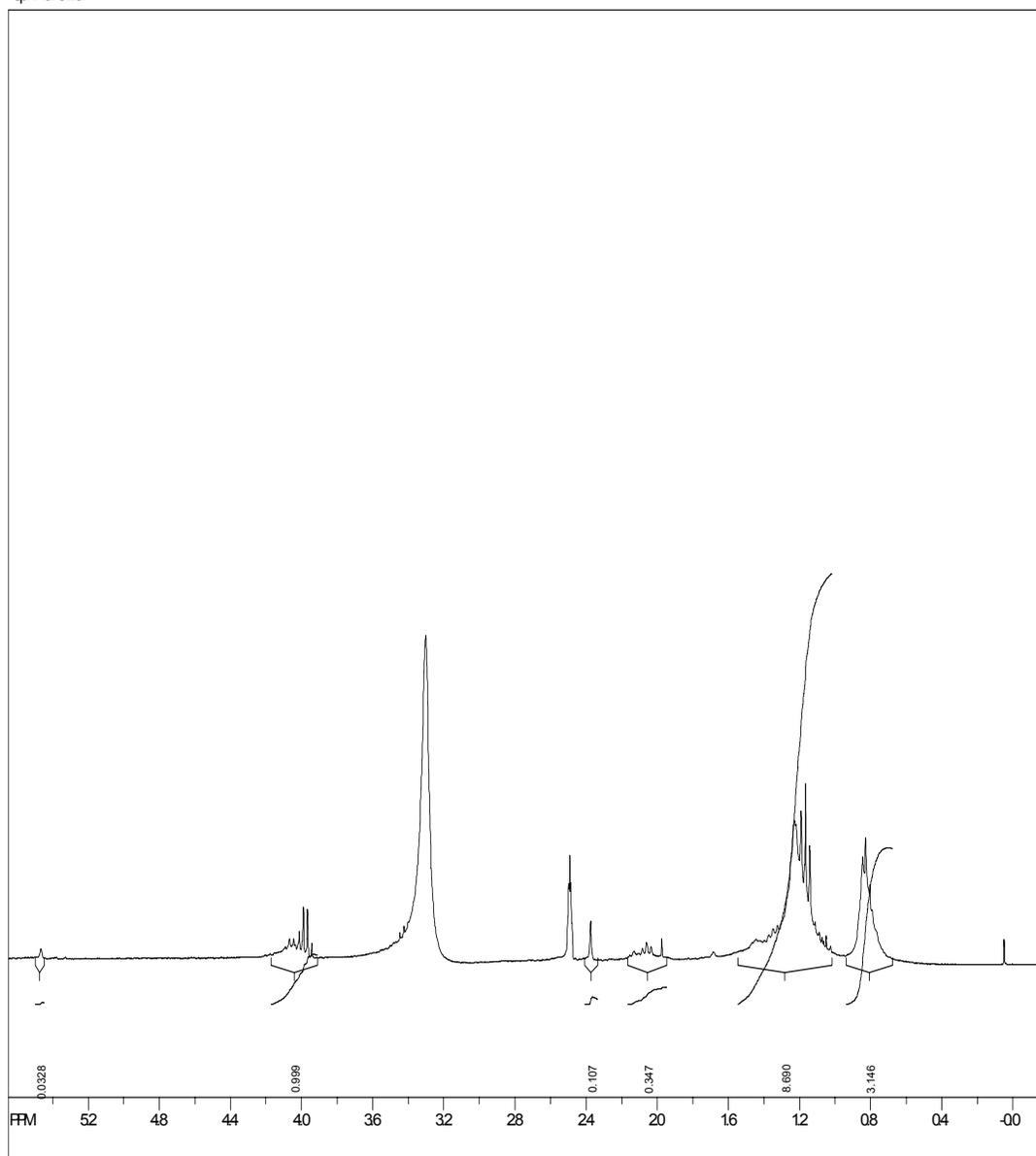


Рис.1 ИК-спектр динатрий (4Z)-4-(2-этокси-1-оксо-2-оксоэтилиден-2-этокси)-3,5-диоксо-2-н-пентил-1-циклопентен-1-олята в пасте вазелинового масла

Снижение частоты колебаний карбонильной группы C<sup>3</sup>-O также свидетельствует о том, что он находится в кольце с делокализованными π-связями.

В спектре ЯМР <sup>1</sup>H енолята (рис. 2), снятого в ДМСО-d<sub>6</sub> при 40°C, присутствует группа неразрешенных сигналов с центрами 0,83; 1,20; 3,97; 4,05 м.д., соответствующие протонсодержащим группам амильного фрагмента в положении 4-циклопентанового кольца.

SprWats25

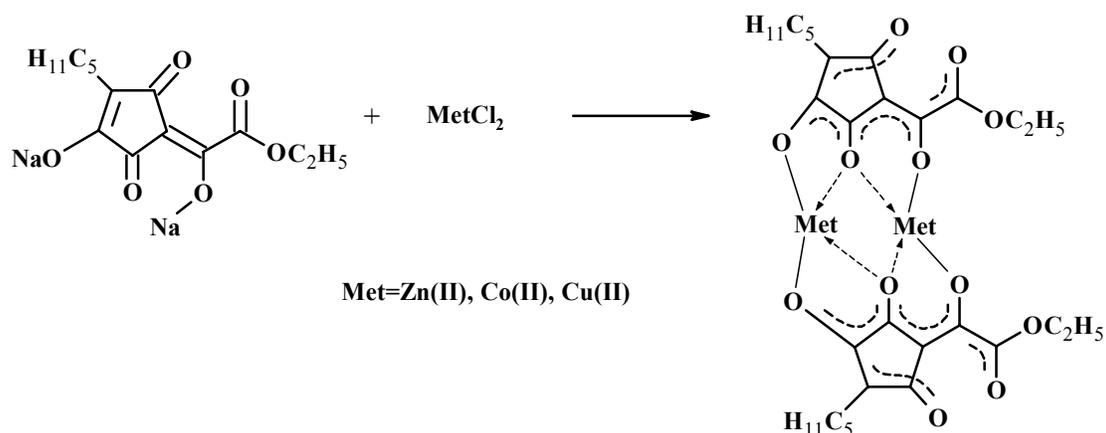


file: H22K4idiki bak#1 exp: 1 spr  
transmiter freq: 300.626314 MHz  
f1: recd: min: 2782 points  
width: 60801 Hz = 200.6267 ppm = 0.275331 Hz  
number of scans: 24

freq: f0 ppm: 300.626314 MHz  
process: size: 32768 complex points  
18 000 (8 000)

Рис.2 Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО)-d<sub>6</sub> динатрий (4Z)-4-(2-этокси-1-оксо-2-оксоэтилен-2-этокси)-3,5-диоксо-2-н-пентил-1-циклопентен-1-олята

Схема 2



В результате реакций комплексообразования исходного енолята с катионами различных металлов в водной среде были получены комплексы диэтил бис-[(2*Z*)-гидрокси-2,5-диоксо-4-пентил-3-циклопентен-1-илиден)-этанат] дицинка(II), дикальция(II) и димеди(II) (Схема 2).

Некоторые характеристики *металл(II)*-хелатных комплексов представлены в таблице.

Таблица 1 – Характеристика *металл(II)*-хелатных комплексов

| Соединение | Met(II) | Т. пл. (разл.), °С | Выход, % | Брутто-формула (мол. масса)   |
|------------|---------|--------------------|----------|---|
|            |         |                    |          |   |
| 2          | Zn      | 210-220 eC         | 62,6     | C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>12</sub><br>(689,6 г/моль) |
| 3          | Ca      | 227-230 eC         | 56,4     | C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>12</sub><br>(639,6 г/моль) |
| 4          | Cu      | 240-250 eC         | 65,5     | C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>12</sub><br>(687,6 г/моль) |

В ИК спектре цинкового комплекса (2) (рис.3), снятом в таблетке КВг имеются следующие полосы характеристических групп и фрагментов связей: пик  $2956\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным С-Н колебаниям ассиметричных  $\text{CH}_3$ -групп этильного звена.

Характерный пик  $1678\text{ см}^{-1}$  соответствует сопряженной карбонильной группе сложноэфирного звена. Уширенный сигнал кратных связей  $1562\text{ см}^{-1}$  пентенилиденового цикла, сопряженный с хелатным звеном, имеет плечо при  $1631\text{ см}^{-1}$ , которое формально можно отнести к карбонилу хелата, а пик  $1562\text{ см}^{-1}$  и  $1519\text{ см}^{-1}$  к двойным связям в кольце соответственно.

Полосы при  $962\text{ см}^{-1}$ ,  $930\text{ см}^{-1}$ ,  $903\text{ см}^{-1}$ ,  $886\text{ см}^{-1}$ ,  $860\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям скелета, а полосы ниже  $500\text{ см}^{-1}$  к деформационным колебаниям С-С связей.

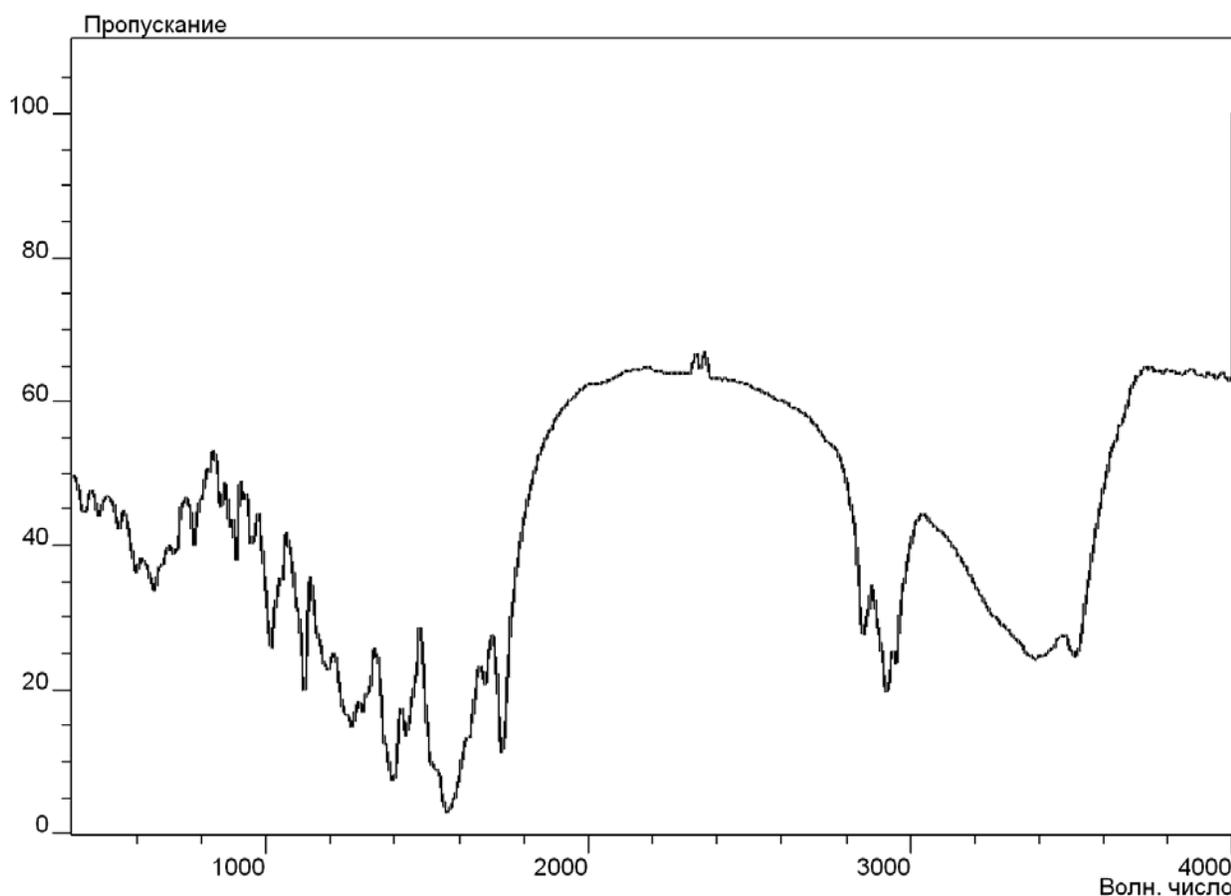


Рис.3 ИК-спектр диэтил бис-[(2Z)-гидрокси-2,5-диоксо-4-пентил-3-циклопентен-1-илиден)-этанойл] дицинка(II), снятого в таблетке КВг

В области выше  $3000\text{ см}^{-1}$  наблюдается два характерных пика, отвечающих ассоциированной и неассоциированной гидроксогруппе. Уширенный пик при  $3386\text{ см}^{-1}$  соответствует гидроксо-группе, связанной водородными связями, а узкий более высокочастотный пик при  $3513\text{ см}^{-1}$  – свободной неассоциированной гидроксо-группе.

ИК спектры комплексов диэтил бис-[(2Z)-гидрокси-2,5-диоксо-4-пентил-3-циклопентен-1-илиден)-этанат] дикальция(II) и димеди(II) по основным характеристическим полосам похожи друг на друга и отличаются незначительно.

Это свидетельствует об однотипном строении всех комплексов. Необходимо отметить, что такие выводы делаются на основании твердых образцов. Растворы данных соединений пока не изучены.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОДОВ-ПУАНСОНОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ПОРОШКОМ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО СПЕКАНИЯ

Рябинина О.Н.

Оренбургский государственный университет

Электроразрядное спекание (ЭРС) является новым прогрессивным способом получения изделий из металлических порошков. Очень важная особенность электроразрядной технологии — возможность обрабатывать за короткое время и без специальных газовых сред или вакуума порошки таких металлов, которые с большим трудом поддаются обработке обычными методами порошковой металлургии (например, Al или содержащие его порошковые композиции). Важную задачу для практики ЭРС представляет разработка и подбор материалов пресс-форм. При этом необходимо учитывать, что материал оснастки подвергается одновременному воздействию электрического тока, высоких температур, агрессивности среды. Кроме того, материалы электродов-пуансонов и матриц должны быть совместимы как со спекаемыми объектами, так и между собой, т. е. крайне нежелательно физико-химическое взаимодействие между ними.

Для изготовления электродов-пуансонов перспективны графиты и теплостойкие стали.

Поскольку литературные сведения по вопросу совместимости конструкционных и инструментальных материалов с металлами в процессе их электроразрядной обработки ограничены, в данной работе поставлена задача исследовать твердофазное взаимодействие жаропрочного графита и стали с объектами из порошков в ходе их ЭРС. Представляло интерес выяснить влияние природы материала порошка и параметров ЭРС на характер взаимодействия графита МПГ-6 и стали ЗХ2В8Ф со спекаемыми объектами.

Электроразрядную обработку порошков алюминия, меди, бронзы, титана, железа, смесей медь+никель, вольфрам+молибден проводили на установке, сконструированной и изготовленной в ИПМ АН Украины. Для исследования взаимодействия в контактных зонах использовались металлографический (микроскоп МИМ-8М) и рентгенофазовый (УРС-50И) анализы. Качественный микрорентгеноспектральный анализ выполнен на установке IXA-5 с применением кристалла-анализатора из LiF (ускоряющее напряжение 25кВ, диаметр зонда 2мкм). Проводились также микродюрметрические исследования и послойный спектральный анализ. Образцы для опытов изготавливали путем запрессовывания таблеток графита или стали в обрабатываемый методом ЭРС порошок металла, после чего готовился поперечный шлиф для исследований граничной контактной зоны. Параллельно исследовались электроды-пуансоны, имевшие форму цилиндров диаметром 15—20, высотой 25 мм. Матрицы готовили из

электротехнического асбестоцемента (ГОСТ 4248—68).

### Графитовые электроды-пуансоны

В процессе ЭРС алюминиевого порошка марки ПА-4 с использованием оснастки из графита МПГ-6 при эффективной плотности тока  $300 \text{ А/см}^2$  образуется пара, в которой наблюдается четкая граница между алюминием и графитом. Однако при увеличении эффективной плотности тока до  $400 \text{ А/см}^2$  имеет место пропитка алюминием как графитовых таблеток в модельных образцах, так и графитовых электродов-пуансонов на глубину 2—3 мм за цикл спекания в течение 100 сек. (рис. 1). Пропитка электродов-пуансонов алюминием приводит к увеличению схватывания их со спекаемым объектом. Подобное явление наблюдается и при спекании порошка бронзы. Схватывание при этом настолько велико, что адгезионная связь значительно превышает когезионную прочность графита МПГ-6, и при попытке отделить спеченный образец разрыв происходит чаще по графиту.



Рис. 1. Микроструктура графитовых электродов-пуансонов после пропитки алюминием в процессе ЭРС алюминиевого порошка.

При ЭРС порошков железа, меди, смеси  $\text{Cu}+\text{Ni}$  существенного взаимодействия с графитом МПГ-6 не выявлено, однако использовать графитовые электроды-пуансоны можно лишь для 8—10 спеканий, после чего вследствие выгорания графита и за счет трения их износ превышает 0,5% диаметра. При спекании титанового порошка (плотность тока  $500 \text{ А/см}^2$ , длительность 90 сек.) имеет место взаимодействие его с графитом. Оно заключается в образовании слоя карбида титана, толщина которого достигает 50—100 мкм, а микротвердость равна  $2100 \text{ кгс/мм}^2$ . На контактной границе в связи с тем, что реакция образования карбида титана является экзотермической, наблюдается даже оплавление металла. В процессе электроразрядной обработки смеси порошков  $49,5\text{W}+49,5\text{Mo}+1\text{Ni}$  (здесь и далее вес.%) также образуется карбидный слой.

Для предотвращения или уменьшения выгорания и формоизменения электродов-пуансонов, уменьшения их взаимодействия со спекаемыми объектами представлялось целесообразным использовать некоторые тугоплавкие соединения в виде покрытий на графите. Для создания покрытий были выбраны соединения  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{TiC}$  и композиция  $\text{TiN}+\text{Si}_3\text{N}_4$  как материалы, слабо взаимодействующие с медью, алюминием, железом. Покрытия из тугоплавких соединений наносили по технологии, разработанной в ИПМ АН Украины. Не все перечисленные покрытия оказались работоспособными. Покрытия из карбида титана или карбида хрома на графите при использовании электродов-пуансонов для спекания порошков Fe, Cu, смеси Cu+Ni отслаиваются либо растрескиваются после первых циклов ЭРС.

Послойный микроспектральный анализ зон взаимодействия в системе графит — карбидный слой — железо показал, что железо в процессе ЭРС довольно интенсивно проникает в карбидохромовое покрытие и далее в графит (рис. 2). Хром из покрытия переносится как в железо, так и в графит, причем проникновение в графит протекает интенсивнее, чем в железо. Как видно из рис. 2, глубина проникновения хрома в железо составляет 35 мкм. Рентгенофазовый анализ показал, что карбидохромовое покрытие на графите имеет двухфазную структуру: внешний (тонкий) слой состоит из карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_3$ , а внутренний, более толстый — из  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Эти данные согласуются с результатами микроспектрального анализа. Концентрация углерода убывает в покрытии с удалением от графита.

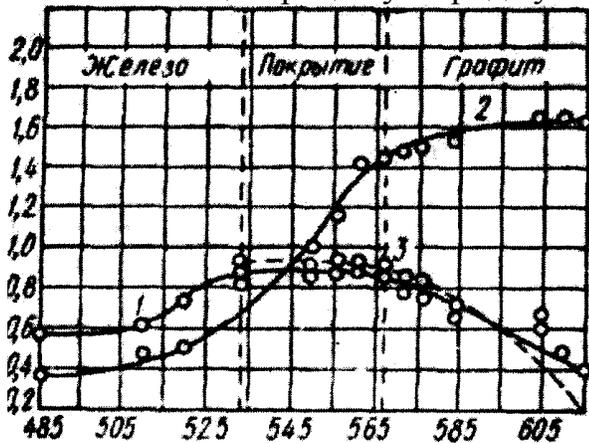


Рис. 2. Распределение элементов в системе графит — карбидный слой — железо после ЭРС по данным послойного микроспектрального анализа:

Наиболее высокую стойкость при спекании железного порошка ПЖ1М2 показало комплексное покрытие, состоящее из нитрида титана и нитрида кремния ( $\text{TiN}+\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Это покрытие характеризуется высокой прочностью сцепления с основой и в процессе эксплуатации окисляется значительно меньше, чем карбидохромовое или карбидтитановое покрытие. Отслоение и растрескивание комплексного покрытия при спекании железного порошка (эффективная плотность тока  $460 \text{ А/см}^2$ , длительность 90 сек.) не наблюдались. Более высокую стойкость

этого покрытия на графите при ЭРС можно объяснить, видимо, тем, что неметаллические тугоплавкие соединения ( $\text{BN}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) по ряду физико-механических свойств (в том числе и по к. т. р.) более близки к углеродным материалам, что способствует их совместимости. Поэтому покрытия с включением этих соединений, нанесенные на углеродные материалы, успешнее выдерживают резкие изменения температур, чем покрытия из металлоподобных соединений. Кроме того, неметаллическим тугоплавким соединениям свойствен ковалентный характер межатомной связи, и атомы углерода, если и проникают в их кристаллическую решетку, не могут внедряться в междоузлия, а вынуждены замещать, например, атомы кремния, что также обеспечивает их высокую стойкость в контакте с углеродом.

### Стальные электроды-пуансоны

На процесс взаимодействия стальных электродов-пуансонов с порошком существенно влияет также природа спекаемого объекта и режим его электроразрядной обработки.

При спекании алюминиевого порошка часто наблюдается локальное прохождение электрического тока и внедрение алюминия в контактную поверхность электрода-пуансона, что увеличивает его схватывание со спекаемым порошком. Вероятно, это связано с тем, что частицы алюминиевого порошка покрыты достаточно прочной пленкой окисла  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , затрудняющей возникновение электрических микроразрядов по всему объему прессовки при значительном удалении частиц друг от друга; в местах же, где имеются флуктуации плотности, наиболее вероятно возникновение локального пробоя. Увеличение давления нивелирует разброс расстояний между соседними частицами, способствует разрушению окисных пленок и тем самым повышает возможность более равномерного возникновения электрических микроразрядов между частицами по всему объему порошка. Последнее сопровождается уменьшением взаимодействия электродов-пуансонов со спекаемым алюминиевым порошком.

При спекании смеси порошков 50%  $\text{Cu}$ +50%  $\text{Ni}$  с использованием электродов-пуансонов из стали 3Х2В8Ф наблюдалось припекание спекаемого объекта к электродам-пуансонам.

Проведенный на установке IXA-5 микрорентгеноспектральный анализ диффузионной пары сталь 3Х2В8Ф — ( $\text{Cu}+\text{Ni}$ ) показал, что имеет место диффузия железа в медно-никелевый сплав и никеля — в сталь (рис. 3).

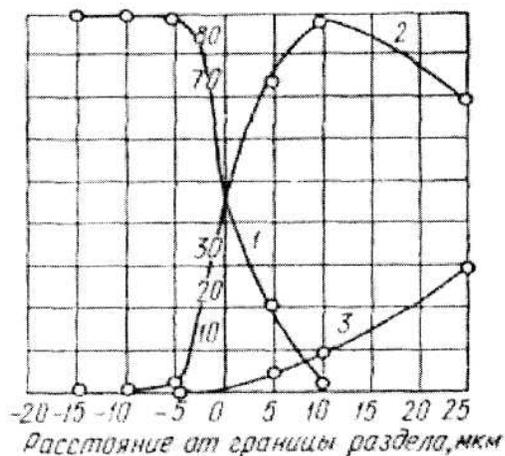


Рис. 3. Распределение элементов в системе сталь 3Х2В8Ф — (Cu+Ni) после ЭРС по данным микрорентгеноспектрального анализа (по оси ординат отложены относительные концентрации): 1 – железо, 2— никель, 3 — медь.

Это способствует схватыванию спекаемого объекта с электродами-пуансонами. Для уменьшения взаимодействия стальных электродов-пуансонов со спекаемыми объектами и повышения их эксплуатационной стойкости использовалось комплексное покрытие из карбидов титана и хрома, полученное способом диффузионного насыщения по технологии, разработанной в ОКБ ИПМ АН Украины. При испытании электродов-пуансонов с комплексным покрытием в процессе электроразрядной обработки смеси Cu+Ni схватывания между электродами-пуансонами и спекаемой смесью не наблюдалось. Металлографическим исследованием взаимодействия в системе (сталь+комплексное покрытие) — (Cu+Ni) не обнаружено, выявляется четкая граница раздела (рис. 4).

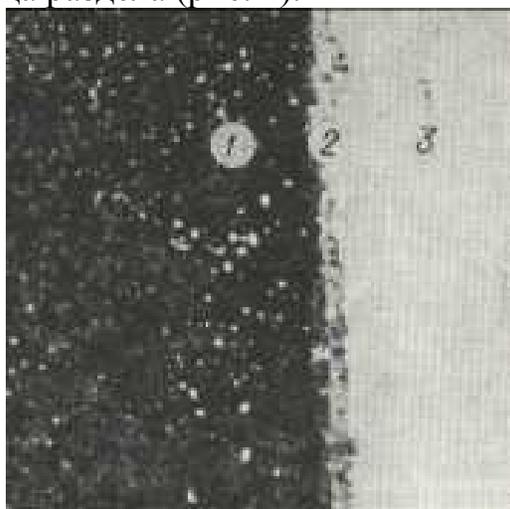


Рис. 4. Микроструктура контактной зоны в системе сталь 3Х2В8Ф - комплексное покрытие - (Cu + Ni): 1 - сталь 3Х2В8Ф, 2 - комплексное покрытие, 3 - медно-никелевый сплав.

Для спекания порошков тугоплавких металлов использовать стальные электроды-пуансоны нецелесообразно, так как температуры спекания зачастую превышают рабочие температуры сталей, что приводит к значительному формоизменению электродов-пуансонов.

### **Выводы**

1. Установлено, что при ЭРС легкоплавких металлов или сплавов возможна пропитка графитовых электродов-пуансонов металлом или сплавом, что приводит к существенному адгезионному взаимодействию между электродами-пуансонами и спекаемыми объектами.

2. При ЭРС порошков карбидообразующих металлов на стыке между графитовым электродом-пуансоном и порошком часто образуются карбиды спекаемого металла и происходит схватывание образца с электродом-пуансоном.

3. Установлено, что как материал электродов-пуансонов для ЭРС сравнительно легкоплавких металлов (Al, Cu, Cu+Ni, бронза) целесообразно использовать сталь 3Х2В8Ф, а для уменьшения взаимодействия ее со спекаемыми объектами можно рекомендовать создание на электродах-пуансонах комплексных покрытий из карбидов титана и хрома.

# СТОЙКОСТЬ СТАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ-ПУАНСОНОВ ПРИ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО СПЕКАНИЯ

Рябинина О. Н.

Оренбургский государственный университет

Электроды-пуансоны для электроразрядного спекания (ЭРС) в процессе эксплуатации подвергаются действию электрического тока, высоких температур, давлений, агрессивных сред. Поэтому материал электродов-пуансонов должен обладать высокой прочностью, электропроводностью, пластичностью, химической, термо-, жаро-, окалино- и эрозионной стойкостью. Хотя в настоящее время не представляется возможным, сочетать все эти свойства в одном материале, определенные надежды можно возлагать на специальные стали, используемые для горячей штамповки (например, сталь 3Х2В8Ф), а также на некоторые тугоплавкие соединения. Однако применение стали 3Х2В8Ф в качестве материала электродов-пуансонов приводило во многих случаях к ее интенсивному поверхностному взаимодействию со спекаемым порошком. С другой стороны, применение бескислородных тугоплавких соединений для изготовления электродов-пуансонов показывает, что схватывание со спекаемым порошком зачастую невелико, а электроды-пуансоны испытывают хрупкое разрушение.

Поэтому представляет интерес применить для вязкой основы электродов-пуансонов штамповые стали (например, упоминавшуюся уже типа 3Х2В8Ф), а для уменьшения схватывания стали со спекаемым порошком в процессе его электроразрядной обработки создать на рабочих поверхностях электродов-пуансонов покрытия из тугоплавких соединений. В данной работе для этой цели исследовались электроды-пуансоны из стали 3Х2В8Ф с карбидохромовыми и карбидтитановым покрытиями, для получения которых применяли методы электроискровой, детонационный и диффузионного насыщения. Электроды-пуансоны из стали 3Х2В8Ф изготавливали в виде цилиндров диаметром 20 и высотой 25 мм.

Стойкость электродов-пуансонов оценивали такими основными критериями, как отсутствие схватывания их со спекаемыми объектами, сохранение формы рабочей поверхности и исключение отслоения покрытия в процессе ЭРС. Следует учитывать, что при спекании различных материалов энергетические и механические параметры процесса различны. Эти режимы предусматривали использование тока с эффективной плотностью от 300 до 800 А/см<sup>2</sup> и давлений от 20 кгс/см<sup>2</sup> до 3 т/см<sup>2</sup>; длительность обработки составляла от 30 до 90 сек. Электроразрядному спеканию подвергали следующие порошки: алюминиевый марки ПА-4, медный (ГОСТ 4960—49) со средней величиной частиц 10—45 мкм, титановый с размерами зерен 40—150 мкм.

Для исследования состояния материалов покрытий применялись

рентгенофазовый и металлографический анализы с использованием установки УРС-50И и микроскопа МИМ-8М.

Порошки в контакте с описанными электродами-пуансонами обрабатывались на установке электроразрядного спекания, созданной в ИПМ АН Украины. Оказалось, что происходит схватывание спекаемых порошков алюминия и меди с поверхностью электрода-пуансона, упрочненной электроискровым легированием карбидом титана. Это связано с тем, что упрочненный слой имеет большую шероховатость и невысокую сплошность (50—60%). Испытание электродов-пуансонов с карбидохромовыми покрытиями, созданными детонационным методом, свидетельствует об их невысокой работоспособности. Например, после 3 циклов спекания медного порошка наблюдается отслаивание детонационного покрытия, что объясняется слабой адгезией слоя к подложке.

Покрyтия из тугоплавких соединений, созданные методом диффузионного насыщения, отличаются большей чистотой упрочненного слоя и сплошностью, близкой к 100%. Поэтому они оказались более практичными, чем покрытия, полученные электроискровым легированием. Эти покрытия обнаружили большую прочность сцепления с основой по сравнению с покрытиями, полученными детонационным напылением. При спекании любого из исследованных порошков отслаивание покрытий от основы не наблюдалось. Интересно сопоставить силу адгезии спеченного алюминия к электродам-пуансонам из стали без покрытия и с покрытием. Оказалось, что в случае стали с покрытием из карбида титана усилие отрыва от алюминиевого образца составляет  $4,4 \text{ кгс/см}^2$ , а в случае стали без покрытия эта величина достигает  $83 \text{ кгс/см}^2$ .

При спекании титанового порошка с использованием электродов-пуансонов с покрытием из карбида титана наблюдается настолько сильное припекание порошкового образца к электроду-пуансону, что образуется неразъемное соединение в первом цикле спекания (при эффективной плотности тока  $550 \text{ А/см}^2$ ). В случае алюминиевого и медного порошков происходит значительно меньше адгезионное взаимодействие, что позволяет многократно осуществлять ЭРС одной парой электродов-пуансонов.

С таким влиянием природы обрабатываемого порошка на припекание к электроду-пуансону необходимо считаться. Известно, что титан является наиболее активным среди исследованных нами металлов. Его активность и служит причиной интенсивного схватывания в процессе ЭРС на любых режимах обработки. Металлографическим исследованием установлено, что покрытие из карбида титана на стали после ЭРС титанового порошка имеет толщину 5—6 мкм, причем оно не сплошное (рис. 1), что, возможно, связано с частичным растворением его в процессе ЭРС.



Рис. 1. Покрытие из карбида титана на электроде-пуансоне из стали 3Х2В8Ф после его использования в электроразрядном спекании титанового порошка.

При использовании стальных электродов-пуансонов с карбидотитановым и карбидохромовым покрытиями в процессе ЭРС алюминиевого порошка в условиях подпрессовки с давлениями от 10 до 2000 кгс/см<sup>2</sup> наблюдается локальное прохождение электрического тока, что приводит к образованию каверн на контактной поверхности электродов-пуансонов, внедрению спекаемого порошка и ухудшению чистоты поверхности электродов-пуансонов.

В связи с этим увеличивается адгезия обрабатываемого порошка к электродам-пуансонам. Медь является наименее активным среди исследованных в данной работе металлов, и ЭРС без существенного адгезионного взаимодействия имеет место практически на любых режимах обработки порошка.

Судя по данным металлографического анализа, упрочненные слои имеют весьма малую толщину (порядка нескольких микрометров), что не обеспечивает в некоторых случаях высокой работоспособности таких электродов-пуансонов. Поэтому для определения оптимальных режимов и условий работы электродов-пуансонов с диффузионными покрытиями крайне полезно знать изменения, происходящие в поверхностных слоях после ЭРС. С помощью рентгеновского и металлографического анализов удастся уловить интересные особенности взаимодействия электродов-пуансонов с порошком.

Рентгенофазовый анализ позволяет сделать вывод о том, что в процессе ЭРС алюминиевого порошка происходят фазовые изменения в покрытии из карбида хрома: если в исходном состоянии (до начала ЭРС) покрытие включает карбиды Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (рис. 2, а), то после 7—8 циклов ЭРС алюминиевого порошка интерференции Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> существенно ослабляются, а остальных двух карбидов усиливаются. Кроме того, появляется интерференция (111) алюминия (рис. 2, б).

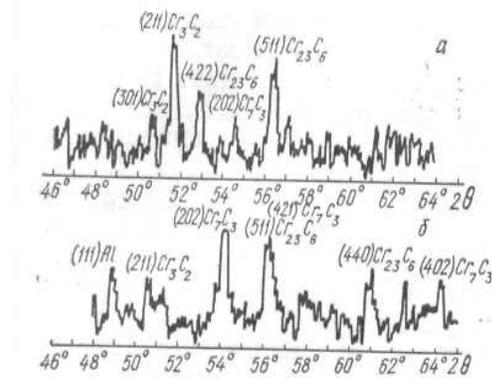


Рис. 2. Рентгенограммы от покрытия из карбида хрома на стали 3Х2В8Ф (железное излучение):  
 а - исходная; б - после использования электродов-пуансонов для электро-разрядного спекания алюминиевого порошка.

Рентгенофазовый анализ поверхностных слоев электродов-пуансонов из стали 3Х2В8Ф после цементации и титанирования показала, что покрытие в исходном состоянии состоит как из карбида титана  $TiC$ , так и карбидов хрома  $Cr_3C_2$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$ . На рентгенограмме выявляются также линии карбида  $Fe_3W_3C$ , являющегося структурной составляющей стали (это связано, по-видимому, с малой толщиной покрытия) (рис. 3, а).

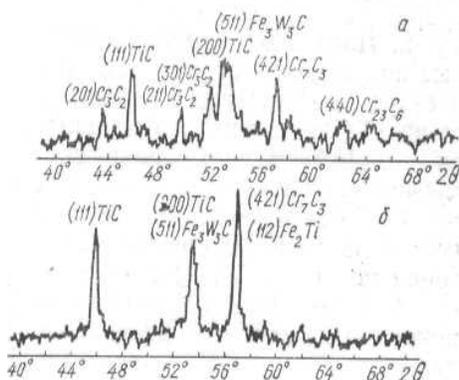


Рис. 3. Рентгенограммы от покрытия из карбида титана на стали 3Х2В8Ф (железное излучение):  
 а - исходная; б - после использования электродов-пуансонов для электро-разрядного спекания медного порошка.

После 10 циклов ЭРС медного порошка взаимодействия с медью не обнаружено. Наблюдается существенное ослабление интерференции карбида хрома  $Cr_3C_2$  и усиление интерференции карбида титана и карбида хрома  $Cr_7C_3$ . Кроме того, можно предположить наличие интерференции (112) интер-металлида  $Fe_2Ti$ ,

образование которого возможно за счет растворения карбидов в аустените и титанирования электродов-пуансонов (рис. 3, б). При ЭРС медного порошка карбидохромовые покрытия окисляются с образованием окислов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_3$ . На рентгенограмме, снятой с поверхности электрода-пуансона, кроме того, наблюдается еще интерференция (111) меди.

### Выводы

1. Установлено, что контактная поверхность электрода-пуансона с чистотой порядка V4—V5 и сплошностью слоя покрытий 60% существенно прихватывается к металлическому порошку в процессе его электроразрядного спекания.

2. Показано, что карбидтитановые и карбидохромовые диффузионные покрытия на стали 3Х2В8Ф обеспечивают меньшее взаимодействие электродов-пуансонов с порошками меди, алюминия и титана в процессе их ЭРС по сравнению с электроискровыми и детонационными покрытиями. Диффузионные покрытия обнаруживают также наибольшую прочность сцепления со стальной основой.

3. На процесс взаимодействия значительно влияет природа порошкового металла. Наибольшее взаимодействие с электродами-пуансонами среди порошков Ti, Al и Si обнаруживает титан, наименьшее — медь.

4. В контакте с медным порошком наиболее стойким оказывается покрытие из карбида титана. Поскольку в процессе ЭРС алюминия при давлении подпрессовки менее  $2 \text{ т/см}^2$  наблюдается локальное прохождение электрического тока, приводящее к схватыванию электродов-пуансонов со спеченным образцом, в контакте с алюминиевым порошком стальные электроды-пуансоны с покрытиями из карбида хрома и карбида титана желательно использовать при давлении подпрессовки не менее  $2 \text{ т/см}^2$ . В контакте с титановым порошком покрытие из TiC непригодно.

# СИНЕРГИЗМ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ И ОБЪЁМА НА ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ МЕТАЛЛА ВОДОРОДОМ

Савченков Э.А.

Оренбургский государственный университет

Важная роль поверхности в обеспечении эксплуатационных свойств материалов общеизвестна. Материаловеды и конструкторы новой техники в шестидесятые годы прошлого века столкнулись с проблемой надёжности изделий, изготовленных из стали высокой прочности: на поверхности металла возникали субмикротрещины, конструкционная прочность резко снижалась. При экспериментальном описании взаимосвязи поверхностных и объёмных свойств наблюдаются характерные зависимости твёрдости металла от потенциала поверхности, каталитических, адсорбционных и реакционных свойств поверхности от соответствующих энергетических параметров материала [1,2]. Графически эти зависимости имеют вид кривых куполообразной формы и получили название «вулканических». Физико-химическая теория поверхности предсказывает такой вид кривой «прочность — адсорбционная способность» [3].

Водородная хрупкость (ВХ) металлов относится к разряду явлений, зависящих от объёмной и поверхностной (граничной) компонент когезионных свойств поликристаллов. Водород, проникая в металл через поверхность, диффундирует в виде протона или атома, взаимодействуя с кристаллической решеткой, электронной подсистемой и структурными несовершенствами, зондирует материал на атомном уровне. Откликом стали на водородное воздействие является безразмерный параметр водородной повреждаемости [4,5]:

$$\omega = RT / E_{\text{мкс}}, \quad (1)$$

где  $RT$ - характерная тепловая энергия,  $E_{\text{мкс}}$  – энергия хрупкого разрушения наводороженной стали (энергия микроскола). Энергия микроскола - параметр водородостойкости стали [4].

Ниже по результатам экспериментальной оценки параметра  $\omega$  различных сталей анализируется роль поверхности и объёма в явлении ВХ. В таблице представлена сводка ранее опубликованных экспериментальных результатов [4].

Расчёт энергии микроскола проводился по формуле (1). Экспериментальные данные таблицы свидетельствуют о парадоксальном влиянии сопротивления отрыву  $S$  исходного материала, называемой хрупкой прочностью, на энергию микроскола наводороженной стали. Перемещаясь по таблице вверх от номера 4, сталь 20, до номера 1, можно видеть, что хрупкая прочность увеличивается более чем вдвое. Однако водородостойкость снижается

Таблица – Характеристики водородостойкости стали

| № | Марка стали, термообработка   | Условия наводороживания                 | Сопротивление отрыву S, МПа | Параметр повреждаемости $\omega$ | Параметр водородостойкости-энергия микроскопа $E_{\text{мкс}}$ , кДж/моль | $\beta$ | $\xi$ , % |
|---|-------------------------------|---|-----------------------------|----------------------------------|---|---------|-----------|
| 1 | 30ХМА, закалка, низкий отпуск | H <sub>2</sub> S -HCl электролит pH 0,6 | 2200                        | 0,30                             | 8   | 6,4     | 4,7       |
| 2 | HT80, закалка в воде          | Газовое при 900°C, 1атм                 | 2100                        | 0,14                             | 17  | 6,1     | 2,3       |
| 3 | 18ХГМФ, отпуск 740°C          | То же, pH 0,6-4,3                       | 1500                        | 0,18                             | 14  | 4,4     | 4,1       |
| 4 | Сталь 20, нормализация        | H <sub>2</sub> S электролит, pH 0,6-4,3 | 960                         | 0,05                             | 49  | 2,8     | 1,8       |
| 5 | Низкоуглеродистая сталь       | То же, pH 1-6                           | 600                         | 0.025                            | 98  | 1,7     | 1,4       |
| 6 | X46, контролируемая прокатка  | То же, pH 0,6-3,5                       | 1150                        | 0.028                            | 87  | 3,3     | 0,9       |
| 7 | Сталь 20, ВЗТО                | То же                                   | 1050                        | 0,015                            | 163   | 3,1     | 0,5       |
| 8 | 30ХМА, улучшение              | То же, pH 0,6                           | 1630                        | 0,026                            | 94  | 4,7     | 0,6       |

более пяти раз до значения энергии микроскола, равной 8 кДж/моль у закалённой и отпущенной при 400<sup>0</sup>С стали 30ХМА. Известно, что энергия физической адсорбции водорода на железе равняется 12-20 кДж/моль[4]. В таких же пределах оценивается водородостойкость высокопрочных сталей под номерами 1-3 таблицы. Совпадение не случайное. Объяснение этому находим в работах [6,7] по влиянию внутренней адсорбции примесей на прочность связи поликристаллов. Закалка с низким отпуском или структурно-химическая неоднородность резко понижают водородостойкость стали, усиливая эффекты ослабления водородом границ. Металлографическими наблюдениями подтверждается зарождение водородных трещин по границам не деформированных зёрен.

Однако переместимся по таблице в направлении от номера 5 далее вниз. При этом хрупкая прочность S также повышается вдвое, но наблюдаются высокие показатели водородостойкости. Водородостойкость стали 20 после субструктурного упрочнения повышается почти в два раза. Термическая обработка улучшением на сорбит приводит к тому, что высокопрочная сталь 30ХМА и пластичная низкоуглеродистая сталь имеют одинаковые показатели водородостойкости. При этом энергии активации разрушения E<sub>мкс</sub> наводороженной стали совпадают с известными для железа величинами энергий активации самодиффузии и образования вакансий [5]. В данной ситуации водородостойкость стали определяется объёмными свойствами прочности и пластичности материала. Металлографический анализ показывает, что перед разрушением происходит значительная микродеформация зёрен наводороженной стали.

Таким образом, между хрупкой прочностью S и параметром повреждаемости щ ( водородостойкости E<sub>мкс</sub> ) стали существует зависимость, характерная для описания взаимосвязи свойств поверхности и объёма материала, а тип упрочнения предопределяет склонность стали к ВХ.

Параметр повреждаемости ω имеет вероятностный смысл как нормированный по концентрации водорода уровень возможной повреждаемости (декогезии) [4,5]:

$$\omega = \Delta S / S \Delta \Gamma(C) \quad (2)$$

К тому же структурный параметр водородоповреждаемости щ учитывает объёмный и поверхностный компоненты когезионных свойств стали. Введём коэффициент β сжимаемости, который определит эффективную молярную энергию связи поликристаллитов (свойства объёма):

$$\beta = S \bar{V} / RT, \quad (3)$$

где  $\bar{V}_{Fe}$  – объём моля железа, равный 7,1\*10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup>/моль.

Коэффициент активных центров поверхности обозначим  $\xi$  и параметр  $\omega$  представим произведением:

$$\omega = \beta \xi \quad (4)$$

В таблице даны значения коэффициентов объёмных и поверхностных компонент когезионных свойств исследуемых материалов. Значения  $\xi$  были рассчитаны по формуле (4). Как видно из таблицы, вид зависимости  $\beta - \xi$  повторяет парадоксальную «вулканического» типа связь реакционных свойств поверхности и энергетических объёмных свойств материалов. Значения  $\xi$  изменяются в пределах от 0 до 5%, что по порядку величины совпадает с известным пределом Вейца для электронного заряда (плотности активных центров [8]) на поверхности полупроводников [2]. Ещё Трояно [9] обратил внимание на связь каталитической активности поверхности и склонности сплавов к ВХ. Возможно, водород в металле является индикатором, позволяющим величиной  $\xi$  определить плотность активных центров поверхности. Известно, что активные центры поверхности контролируют коррозионные свойства сплавов [8].

Приходим к заключению, что соотношение (4) свидетельствует о существовании синергизма влияния свойств поверхности (границ) и объёма поликристаллов, предопределяющей физико-химическую повреждаемость металла.

### Список литературы:

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику/ М.: Высш. шк., 1975.- 416 с.
2. Моррисон С. Химическая физика поверхности твёрдого тела/ М.: Мир, 1980.- 488с.
3. Волькенштейн Ф.Ф. Физикохимия поверхности полупроводников/ М.: Наука, 1973.- 399 с.
4. Савченков Э.А. Отклик конструкционной стали на водородное воздействие // Изв. РАН. Металлы, 1992.- № 4.- с. 202-208.
5. Савченков Э.А. О водородной повреждаемости конструкционной стали // Изв. АН СССР. Металлы, 1989.- № 6.- с. 141-145.
6. Архаров В.И. Об одном из новых направлений развития материаловедения // Физ.-хим. механика материалов, 1976.- т. 12.- №3.- с. 17.
7. Мак-Магон К., Брайнт К., Бенерджи С. Влияние водорода и примесей на хрупкое разрушение стали / В кн.: Механика. Новое в зарубежной науке. М.: Мир, 1979.- №17.- с. 109.
8. Пласкеев А. В., Каспарова О. В., Колотыркин Я. М. Роль активных центров поверхности в процессе растворения железа и его сплавов в серной

кислоте//Защита металов, 1984.- Т. -20. -№ 1.- С. 62.

9.Troiano A.R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals//Trans. Amer. Soc. Metals, 1960. - v. 52.- p. 54.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ГАЗООБМЕНА ПРИ АВТОМАТИЗАЦИИ ПИРОЛИЗА ИЗНОШЕННЫХ ШИН

Жежера Н.И., Тямкин С.А.

Оренбургский государственный университет

Предлагается при автоматизации пиролиза крошки изношенных шин в реакторе подводить в нижнюю его часть рециркулируемые газы при непрерывно изменяющемся давлении, которое содержит статическую и динамическую составляющие. Теоретически доказывается, что наличие переменной составляющей в давлении рециркулируемых газов, подводимых в нижнюю часть реактора, обеспечивает изменение порового давления в каждой точке массы крошки изношенных шин и способствует газовому обмену между поровыми объемами и основными потоками рециркулируемых газов в горизонтальных плоскостях. В результате изменения порового давления и расходов газов между поровыми объемами и основными газовыми потоками происходит более интенсивное и равномерное горение крошки изношенных шин при автоматизации пиролиза в реакторе.

Известный способ термической переработки изношенных шин в среде рециркулируемых газов путем пиролиза в реакторе при температуре 200 - 500 °С [1] характеризуется тем, что продукты пиролиза из реактора поступают в аппарат разделения, из которого газообразные углеводороды от  $\text{CH}_4$  до  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  подаются повторно как рециркулируемые газы в нижнюю часть реактора 1 (рисунок 1), заполненного крошкой изношенных шин. Газообразные углеводороды используются в реакторе в качестве топлива для получения продуктов горения изношенных шин.

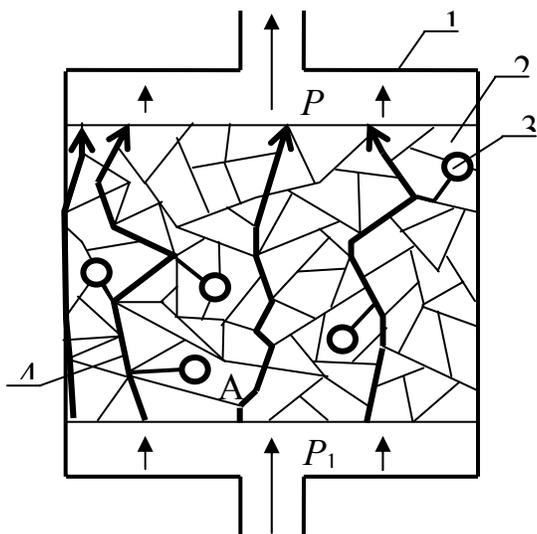
Одним из новых признаков в предложенном способе термической переработки изношенных шин в среде рециркулируемых газов при автоматизации пиролиза в реакторе [2] является подвод в нижнюю часть реактора рециркулируемых газов под переменным давлением, а не под постоянным давлением как обычно.

Рециркулируемые газы (газообразные углеводороды) подаются в нижнюю часть реактора 1 (рисунок 1) специальной системой автоматического управления под переменным давлением  $P_1$ , Па, которое определяется по выражению

$$P_1 = P_0 + P_x \cdot \sin \omega t, \quad (1)$$

где  $P_0$  - статическая составляющая давления рециркулируемых газов, Па;  $P_x \cdot \sin \omega t$  - переменная составляющая давления рециркулируемых газов, Па;  $P_x$ ,  $\omega$  - амплитуда и частота переменной составляющей давления рециркулируемых газов, Па,  $\text{c}^{-1}$ ;  $t$  - время, с.

Из верхней части реактора 1 рециркулируемые газы при постоянном давлении  $P_2$  отводятся с использованием регулятора давления.



1 – реактор, 2 - крошка изношенных шин, 3 – полость, заполненная рециркулируемыми газами, в крошке изношенных шин, 4 - потоки рециркулируемых газов внутри реактора в крошке изношенных шин

Рисунок 1 - Схема расположения крошки изношенных шин, полостей, заполненных рециркулируемыми газами, и потоков рециркулируемых газов в реакторе

Полость А (рисунок 1) в крошке изношенных шин в реакторе, заполненную рециркулируемыми газами и соединенную с помощью микроканала с потоком рециркулируемых газов 4 внутри реактора, представим в виде пневматической схемы, приведенной на рисунке 2. Пневматическая схема состоит из емкости 1 (например, полость А объемом  $V_k$  и давлением  $P_k$ ) и пневматического сопротивления 2 проводимостью  $\alpha_1$  (равной обратной величине от пневматического сопротивления микроканала), соединяющего емкость 1 с основным потоком 3 рециркулируемых газов.

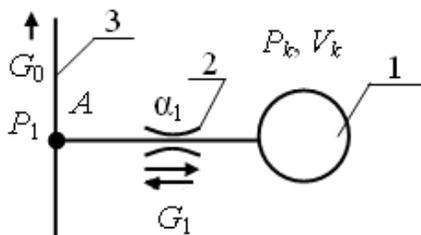


Рисунок 2 - Пневматическая схема взаимосвязи между потоком рециркулируемых газов и газовым объемом полости в крошке изношенных шин в реакторе

Расход рециркулируемых газов  $G_1$  через пневматическое сопротивление 2 (рисунок 2) проводимостью  $\alpha_1$  с учётом (1)

$$G_1 = (P_0 + P_x \sin \omega t - P_k) \cdot \alpha_1$$

или после преобразования по Лапласу

$$G_1(s) = \alpha_1 \cdot P_x(s) \cdot \frac{\omega}{s^2 + \omega^2} - P_k(s) \cdot \alpha_1, \quad (2)$$

где  $s$  – оператор Лапласа.

Для пневматической емкости 1 (рисунок 2) уравнение Клапейрона – Менделеева имеет вид [3]

$$P_k V_k = m_k R T,$$

где  $m_k$  – масса рециркулируемых газов в емкости 1, кг;  $R$  – газовая постоянная рециркулируемых газов,  $\text{м}^2 \text{с}^{-2} \text{К}^{-1}$ ;  $T$  – абсолютная температура газов, К.

Дифференцируя по времени выше приведенное уравнение по переменным величинам  $P_k$  и  $m_k$  применительно к пневматической схеме (рисунок 2), получим

$$\frac{dm_k}{dt} = \frac{V_k}{RT} \cdot \frac{dP_k}{dt}. \quad (3)$$

Изменение массы рециркулируемых газов по времени в емкости 1 равно расходу газов через пневматическое сопротивление 2 проводимостью  $\alpha_1$ , то есть

$$\frac{dm_k}{dt} = G_1.$$

С учетом этого выражения (3) принимает вид

$$G_1 = \frac{V_k}{RT} \cdot \frac{dP_k}{dt}$$

или после преобразования по Лапласу

$$G_1(s) = \frac{V_k}{RT} \cdot s \cdot P_k(s). \quad (4)$$

После определения из этого соотношения  $P_k(s)$ , подстановки его в (2) и обратного преобразования по Лапласу определяем, что

$$G_1(t) = \alpha_1 \cdot P_x(t) \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot \frac{V_k}{(V_k + \alpha_1 RT)}. \quad (5)$$

Из этого выражения следует, что расход газов через пневматическое сопротивление (микроканал), расположенный между потоком рециркулируемых газов и газовым объемом (емкостью 1), прямо пропорционален амплитуде исходных колебаний давления  $P_x(t)$  в точке А умноженной на  $\sin \omega t$  и проводимость  $\alpha_1$  пневматического сопротивления. Расход газа через пневматическое сопротивление будет иметь положительное значение (а не равное нулю) при наличии колебаний давления в точке А. Если амплитуда или частота колебаний давления  $P_x(t)$  равна нулю, тогда и расход газов равен нулю.

Определим давление рециркулируемых газов в емкости 1 (рисунок 2). Приравнявая расходы  $G_1(s)$  из выражений (2) и (4), получим

$$\alpha_1 \cdot P_x(s) \cdot \frac{\omega}{s^2 + \omega^2} - P_k(s) \cdot \alpha_1 = \frac{V_k}{RT} \cdot s \cdot P_k(s) \quad \text{или}$$

$$P_k(s) \cdot \alpha_1 \cdot \left[ \frac{V_k}{\alpha_1 \cdot RT} \cdot s + 1 \right] = \alpha_1 \cdot P_x(s) \cdot \frac{\omega}{s^2 + \omega^2}$$

Если принять, что  $T_1 = V_k / (\alpha_1 \cdot RT)$ , где  $T_1$  – постоянная времени для емкости 1, тогда

$$P_k(s) = \frac{\omega}{(T_1 \cdot s + 1)} \cdot \frac{1}{(s^2 + \omega^2)} \cdot P_x(s)$$

Это выражение можно представить в виде

$$P_k(s) = \frac{1}{T_1} \frac{\omega}{\left( \omega^2 + \frac{1}{T_1^2} \right)} \cdot \left[ \frac{1}{\left( s + \frac{1}{T_1} \right)} - \frac{s}{(s^2 + \omega^2)} + \frac{1}{\omega \cdot T_1} \frac{\omega}{(s^2 + \omega^2)} \right] \cdot P_x(s)$$

После перехода от изображения функции к оригиналу получим изменение давления в емкости 1 при подводе к ней переменного давления через пневматическое сопротивление

$$P_k(t) = \frac{\omega \cdot T_1}{(T_1^2 \cdot \omega^2 + 1)} \cdot \left[ e^{-\frac{1}{T_1}t} - \cos \omega t + \frac{1}{\omega \cdot T_1} \sin \omega t \right] \cdot P_x(t), \quad (6)$$

где  $T_1 = V_k / (\beta_1 \cdot RT)$ .

Из выражения (6) следует, что при отсутствии переменной составляющей давления  $P_x(t)$  перед пневматическим сопротивлением схемы, приведенной на рисунке 2, то есть, когда  $P_x(t) = 0$  или  $\omega = 0$ , переменная составляющая давление в емкости 1 будет равной нулю. В этом случае в емкости 1 будет давление, равное статическому давлению перед пневматическим сопротивлением 2 пневматической схемы.

Таким образом, подвод переменной составляющей в давление рециркулируемых газов, подаваемых в нижнюю часть реактора с крошкой изношенных шин при автоматизации пиролиза, обеспечивает более интенсивное изменение порового давления в каждой точке крошки изношенных шин в реакторе, способствует газовому обмену между поровыми объемами и основными газовыми потоками в горизонтальных плоскостях в результате чего происходит более интенсивное и равномерное горение крошки изношенных шин при пиролизе в реакторе.

### Список использованных источников

1. Патент на изобретение № 2248881 РФ. Способ термической переработки изношенных шин и резинотехнических изделий. Авторы изобретения В.Ф. Антоненко, Ю.П. Заика, В.Н. Аникеева. Приоритет от 18.06.2003 г. Опубл. 27. 03. 2005. Бюл. №9.
2. Патент на изобретение № 2339510 РФ. Способ термической переработки изношенных шин и резинотехнических изделий. Авторы изобретения Н.И. Жежера, С.А. Тямкин. Приоритет от 10.04.2007 г. Опубл. 27.11. 2008. Бюл. №33.
3. Емцев Б.Т. Техническая гидромеханика. М. : Машиностроение, 1987.

# МОДУЛЯЦИЯ ДИФРАКЦИОННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТРИПЛЕТНОЙ ГОЛОГРАММЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Федоров Д.С., Русинов А.П., Кучеренко М.Г.

Оренбургский государственный университет

В данной работе проведено изучение механизмов голографической записи простых решеток в пленках поливинилового спирта (ПВС) и желатина окрашенных органическими красителями эозином G, эозином H и эритрозинном. Полимерные пленки получались методом полива на стеклянную подложку 2%-го раствора поливинилового спирта с красителем. Решетка записывалась импульсами второй гармоники лазера на ИАГ  $Nd^{3+}$  (рис.1). Его луч делился плоскопараллельной стеклянной пластинкой на два пучка приблизительно равной интенсивности, которые затем сводились с помощью зеркал в одну точку в плоскости образца. Угол схождения пучков варьировался в диапазоне  $4^{\circ}$ - $8^{\circ}$ , а период записываемой структуры, соответственно, – 4-6 мкм. Записанная решетка восстанавливалась лучом гелий-неонового лазера, с длиной волны 632.8 нм, и в качестве наблюдаемой величины нами регистрировался дифракционный сигнал первого ( $m = \pm 1$ ) порядка.

Рис. 1. Схема установки для записи решеток: ПП – стеклянная пластина, З – зеркало, Л – линза, ФЭУ – фотоэлектронный умножитель, МХ – монохроматор, He-Ne – гелий-неоновый лазер, LQ 529B и LQ 125 – импульсный неодимовый лазер, LDD-10 – неодимовый лазер с диодной накачкой, GDS-840C – осциллограф, Г5-15 – генератор импульсов

Проведенные эксперименты показали, что можно выделить три режима записи решеток:

1) деструкция полимерной пленки (выжигание, абляция полимера) в результате чего инициируется амплитудно-фазовая решетка со сравнительно небольшой дифракционной эффективностью (ДЭ) (менее 1%) имеет место при интенсивностях лучей накачки выше  $10^8$  Вт/см<sup>2</sup> и концентрациях красителя в полимере выше  $10^{-2}$  моль/л;

2) при интенсивностях накачки от  $10^7$  до  $10^8$  Вт/см<sup>2</sup> и концентрациях красителя  $4-8 \cdot 10^{-3}$  моль/л записывается, в основном, термопластическая решетка, рельеф которой образуется из-за неоднородного разогрева пленки световым полем, приводя к образованию, главным образом, фазовой решетки с достаточно высокой ДЭ (около 5-10%);

3) При интенсивностях накачки менее  $10^7$  Вт/см<sup>2</sup> и при концентрациях красителя  $2-5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, помимо стационарной, записывается триплетная

решетка, при считывании на длине волны 632.8 нм являющаяся амплитудной [1].

Триплетный характер решетки в последнем случае подтверждается полной обратимостью процесса, квазиэкспоненциальным характером затухания сигнала и близостью времени распада решетки ко времени жизни красителя (рис. 2).

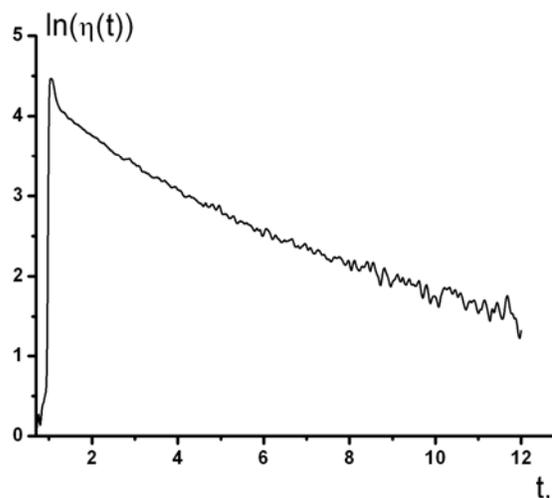


Рис. 2. Сигнал дифракции 1-го порядка на пленке ПВС с эозином G. Время распада решетки 3,3 мс.

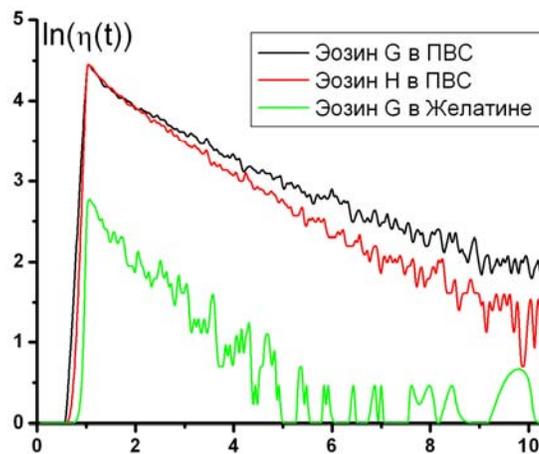


Рис. 3. Сигнал дифракции 1-го порядка на различных пленках. Времена распада решеток: эозин G в ПВС – 3,2 мс, эозин H в ПВС – 2,9 мс, Эозин G в желатине – 2,4 мс.

Для модуляции записанной триплетной решетки образец облучался либо импульсным неодимовым лазером LQ 125, либо неодимовым лазером с диодной накачкой LDD-10 (рис. 1). Повторное воздействие на систему, находящуюся в активированном состоянии дополнительным лазерным импульсом той же частоты приводило к существенным изменениям временных зависимостей дифракционного сигнала. Наблюдались качественно различные отклики системы на первичное и дополнительное лазерное воздействие, в зависимости от того, каким было общее число активирующих импульсов. Важной характеристикой процесса оказалось суммарное время экспозиции. При длительном результирующем облучении образца отчетливо наблюдалась запись стационарной решетки.

Нестационарный сигнал дифракции, обусловленный записью динамической решетки, существенно определялся наличием или отсутствием стационарной периодической структуры. До ее формирования первичный лазерный импульс индуцировал появление триплетной решетки с квазиэкспоненциальным законом распада (рис. 2-3). Дополнительный импульс излучения приводил к резкому уменьшению сигнала дифракции (рис. 4), что на наш взгляд, могло быть

обусловлено двумя обстоятельствами:

1. Быстрым уменьшением населенности  $T_1$ -состояний молекул красителя в результате квазиобратимого  $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощения во время действия «2»-импульса.
2. Уменьшением дифракционной эффективности Т-решетки за счет результирующего падения глубины модуляции числа активированных центров (по координате экспозиционного слоя) при общем повышении населенности Т-состояний.

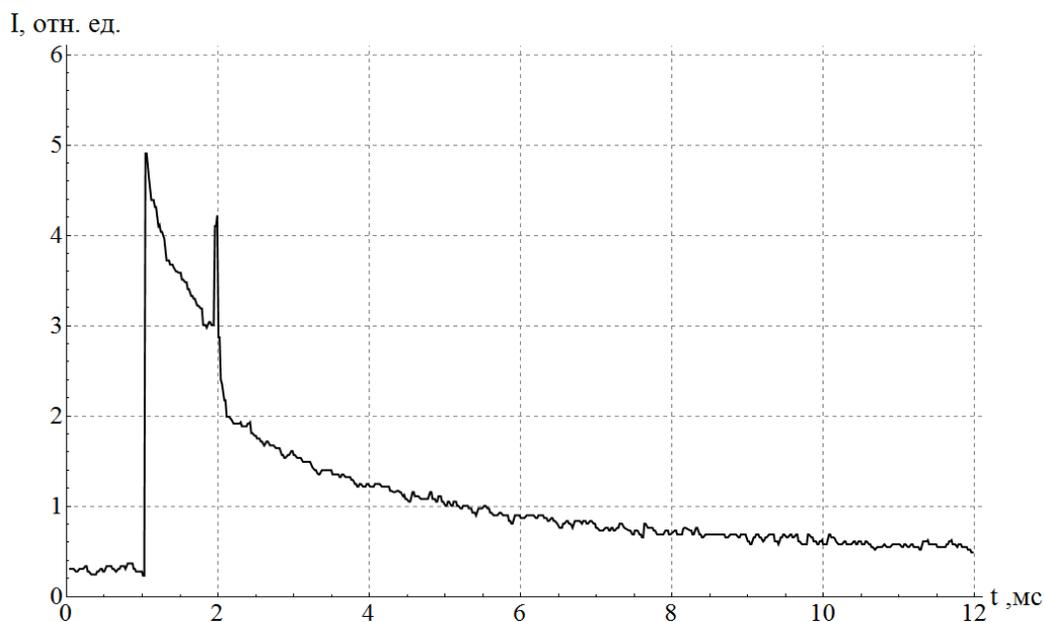


Рис. 4. Сигнал дифракции 1-го порядка на пленке ПВС с эозином G при дополнительном лазерном воздействии при  $t = 2$  мс.

Первый механизм наблюдаемых «провалов» в оптических сигналах молекулярных систем обсуждался в работах [2-3], где регистрировались импульсы лазероиндуцированной люминесценции окрашенных полимерных пленок. Отметим, что голографическая методика регистрации «провалов», индуцированных лазерным «2»-импульсом, оказалась значительно более чувствительной, чем люминесцентная. Это связано с преимуществами измерения световых сигналов, удовлетворяющих условию высокой спектральной селективности (запись и активация при длине волны  $\lambda = 532$  нм, «считывание» решетки при  $\lambda = 632,8$  нм). В люминесцентных измерениях широкополосных сигналов осуществить необходимую спектральную фильтрацию оказалось сложно. По этой причине попытки наблюдения характерных «провалов»

населенности Т-состояний по сигналам замедленной флуоресценции или фосфоресценции не дали положительных результатов. В то же время «провалы» дифракционных сигналов регистрировались отчетливо (рис. 4-5). Однако в качестве причины возникновения «провалов» на кривых дифракционных сигналов нельзя отвергать и второй механизм, связанный с падением глубины модуляции пропускания или показателя преломления пленки. Действительно, дополнительная активация системы «2»-импульсом производилась однородно по всему полю освещенности. При этом «темновые» участки решетки, содержащие большее число центров поглощения в основной полосе, получали большую добавку к населенности Т-уровней. В результате разница Т-населенностей в освещенных и темновых участках нивелировалась, а глубина модуляции Т-населенности понижалась. Какому из двух обсуждаемых механизмов следует отдать предпочтение и при каких условиях – покажут дополнительные исследования. На сегодняшний день мы можем констатировать лишь их достаточную приемлемость.

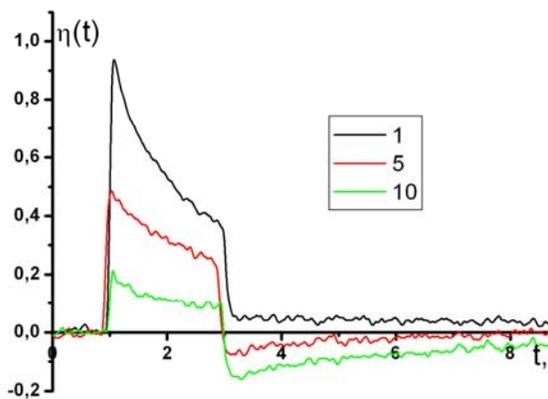


Рис. 5. Сигнал дифракции 1-го порядка на пленке эозина G в ПВС при двухимпульсном воздействии в зависимости от номера импульса

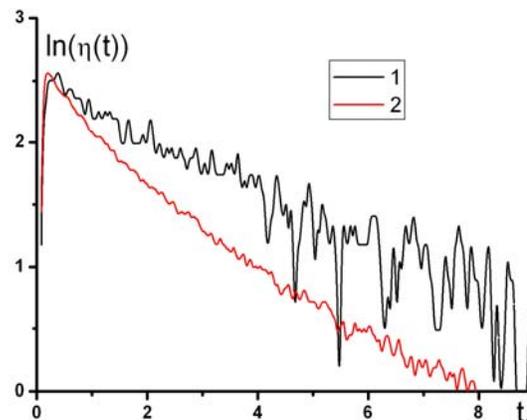


Рис. 6. Динамика восстановления стационарной решетки – 1 и динамика затухания триплетной решетки – 2. Характерные времена 4,7 мс и 3,15 мс, соответственно

По мере формирования статичной периодической структуры (после 10-20 импульсов с энергией  $\approx 10$  мДж) (рис. 5) в дифракционном сигнале от нестационарной решетки начинали возникать качественные изменения, связанные с зеркально-симметричной трансформацией импульса сигнала дифракции: вначале от дополнительного лазерного возбуждения (рис. 5, 7а), а затем и от первичного (рис. 7б). Наблюдаемая инверсия дифракционного сигнала может быть связана с временным уменьшением глубины модуляции некоторой оптической характеристики решетки – с последующим ее восстановлением с характерным

временем 4-5 миллисекунд (рис. 5-6). Статическая решетка может возникать как за счет фотохимических превращений фотохромного компонента в пленке, так и за счет формирования пространственного рельефа на ее поверхности. В любом из этих случаев можно говорить о пространственно-периодическом распределении Т-центров после активации образца очередным «1»-импульсом (рис. 7а).

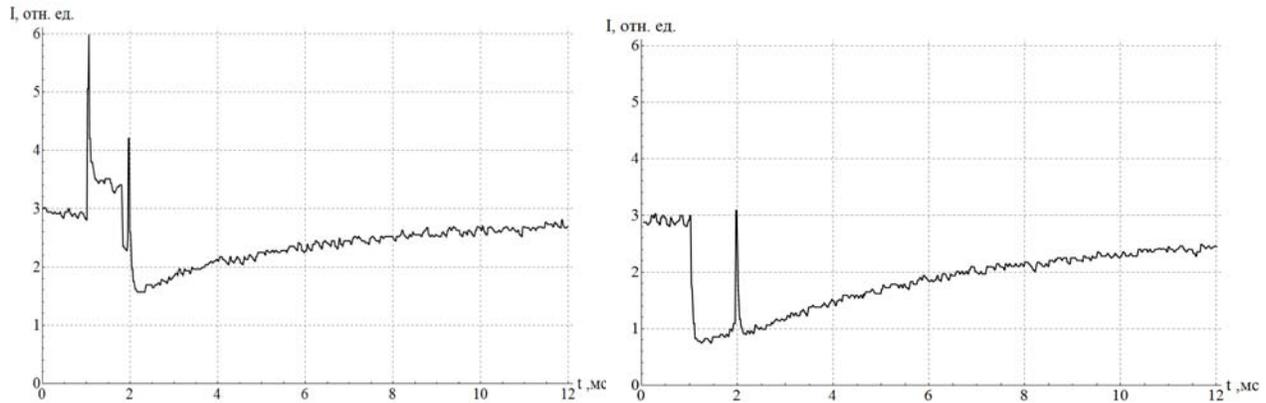


Рис. 7. Сигнал дифракции 1-го порядка на пленке ПВС с эозином G при дополнительном лазерном воздействии а) 12-й импульс, б) 20-й импульс

Действие «2»-импульса нивелирует разницу характеристик решетки в темновой и освещенной частях на временах порядка времени жизни Т-состояния молекул фотохрома.

По окончании формирования статической решетки инверсный нестационарный сигнал дифракции возникает уже при активации системы первичным лазерным импульсом (рис. 7б). Дополнительное воздействие на нее «2»-импульсом практически не изменяет формы кривой восстановления дифракционного сигнала.

Рассмотрены также особенности поведения сигналов отклика исследуемых решеток в отраженных лучах. Можно отметить, что величина сигнала ДЭ стационарной решетки в отраженном и проходящем свете имеет одинаковый порядок величины, что свидетельствует о рельефном характере стационарной решетки, а ДЭ триплетной решетки в отраженном свете значительно, на 1-2 порядка, меньше чем в проходящем, как и следовало ожидать для амплитудной решетки. При этом воздействие второго импульса проявляет себя только в уменьшении сигналов ДЭ триплетной решетки и в необратимом уменьшении ДЭ стационарной решетки.

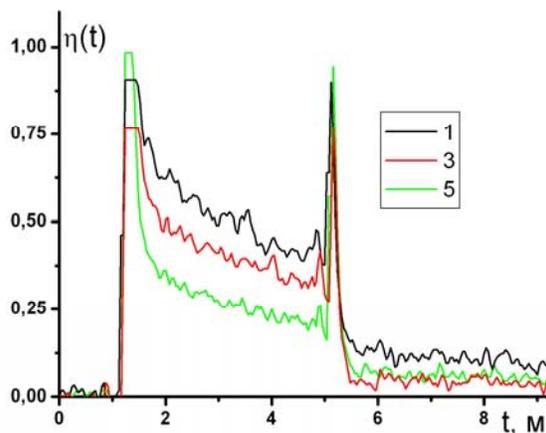


Рис. 8. Сигнал дифракции 1-го порядка от триплетной голограммы в пленке ПВХ, окрашенной эозином G, в отраженном свете в зависимости от номера импульса

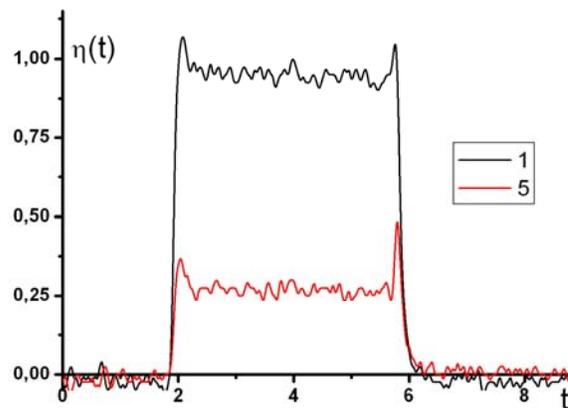


Рис. 9. Сигнал дифракции 1-го порядка от стационарной голограммы в пленке ПВХ, окрашенной эозином G, в отраженном свете в зависимости от номера импульса

Таким образом, эффект обратимого подавления ДЭ стационарной решетки дополнительным импульсом обнаруживается только в проходящих лучах, из чего можно предположить, что он связан с процессами, происходящими в объеме полимера, в отличие, например, от необратимого уменьшения ДЭ стационарной решетки, которое может быть связано с изменением рельефа поверхности пленки.

## ЛИТРЕАТУРА

5. Кучеренко М.Г., Русинов А.П. Запись и распад нестационарных решеток в системе насыщаемых трехуровневых центров // Оптика и спектр. 2004. –Т.97. - №6. –С. 1026-1033.
6. Кучеренко М.Г., Летута С.Н., Степанов В.Н. Генерация и аннигиляция триплетных экситонов в полимерных цепях при ступенчатом лазерном возбуждении сенсibilизаторов // Вестник ОГУ. 2006. -№5. –С. 10-16.
7. Кучеренко М.Г., Летута С.Н., Степанов В.Н., Русинов А.П. Спектроскопическое детектирование фотодеструкции полимерных цепей. Матер. V Междунар. научной конфер. «Прочность и разрушение материалов и конструкций». Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ. 2008. Т.1. С. 25-32.

# ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НА ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ КРАСИТЕЛЕЙ

Чмерева Т.М.

Оренбургский государственный университет

В последние годы благодаря успехам в развитии нанотехнологий внимание исследователей привлечено к рассмотрению влияния нанообъектов на атомы и молекулы. В частности, их присутствие изменяет скорости запрещенных переходов [1], влияет на спонтанное излучение атомов [2], приводит к увеличению сечения комбинационного рассеяния на 14 порядков [3]. Наблюдаемые эффекты объясняются взаимодействием атомов и молекул с полем плазмонов. В работе [4] авторами рассмотрен безызлучательный перенос энергии между молекулами красителей, адсорбированными плоской поверхностью, посредством поверхностных плазмонов. Обнаружен доминирующий (превышающий на 2-3 порядка скорость переноса в системе без проводящих тел) вклад плазмонного механизма в общую скорость энергопередачи при близком расположении молекул от поверхности металла.

В данной работе рассмотрена передача энергии между молекулами красителей, находящимися вблизи металлической наночастицы. Дезактивация возбужденной молекулы донора приводит к рождению локализованного плазмона [5], который, затем, поглощается молекулой акцептора. Для реализации такого механизма необходимо, чтобы энергия плазмона была близка к энергиям  $E_{d,a}$  возбуждения молекул донора и акцептора, которые предполагаются равными. На время  $\tau \sim \hbar/\Delta$  возбужденное состояние донора может породить плазмоны ( $\Delta = E_d - E_p$  – разница между уровнем донора и энергией плазмона). Передача энергии произойдет, если за это время плазмон успеет поглотиться акцептором. Возникающие в такой ситуации плазмоны можно считать виртуальными, из-за отсутствия равенства энергии возбуждения молекулы и энергии плазмона. Очевидно, что эффективность плазмонного механизма будет высокой лишь в случае достаточно малой величины  $\Delta$  отстройки от резонанса. Аналогичная ситуация обсуждалась в работе [6] при рассмотрении экситонного механизма передачи энергии между адсорбатами.

## 1 Плазмоны в металлическом шаре

Рассмотрим металлический шар радиуса  $R$ . Если на его поверхности есть возмущение зарядовой плотности – локализованные плазмоны, то электростатический потенциал должен удовлетворять уравнению Лапласа во всем пространстве за исключением поверхности шара. Решения уравнения Лапласа

ИМЕЮТ ВИД

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{lm} b_{lm} \begin{cases} \left(\frac{r}{R}\right)^l Y_{lm}(\theta, \varphi), & r \leq R \\ \left(\frac{R}{r}\right)^{l+1} Y_{lm}(\theta, \varphi), & r > R. \end{cases} \quad (1)$$

Непрерывность нормальной компоненты вектора  $\mathbf{D}$  на границе приводит к равенству

$$\varepsilon(\omega) \frac{\partial \varphi}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R-0} = \frac{\partial \varphi}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R+0},$$

откуда следует

$$\varepsilon_l(\omega) = \frac{-l-1}{l}, \quad (2)$$

и если воспользоваться выражением  $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$ , то для частоты плазменных колебаний в сфере получим

$$\omega_l^2 = \frac{l}{2l+1} \omega_p^2, \quad (3)$$

где  $\omega_p = \sqrt{4\pi N e^2 / m_e}$  – объемная плазменная частота ( $m_e$  – масса электрона,  $N$  – концентрация свободных электронов). В дальнейшем будем рассматривать наиболее важное дипольное колебание электронов, при котором  $l=1$  и  $\varepsilon_1 = -2$ .

Вектор электрического смещения связан с вектором поляризации выражением

$$\mathbf{D}_{1m} = \mathbf{E}_{1m} + 4\pi \mathbf{P}_{1m}.$$

Поскольку  $\mathbf{D}_{1m} = \varepsilon_1 \mathbf{E}_{1m}$ , вектор поляризации равен

$$\mathbf{P} = \frac{1}{4\pi} \sum_m (\varepsilon_1 - 1) \mathbf{E}_{1m} = -\frac{3}{4\pi} \sum_m \mathbf{E}_{1m}. \quad (4)$$

С другой стороны, вектор поляризации можно выразить через смещение электронов среды  $\mathbf{u}$  относительно положения равновесия

$$\mathbf{P} = eN\mathbf{u}. \quad (5)$$

Подставим (5) и (2) в (4), учтем, что  $\mathbf{E}_{1m} = -\nabla \varphi_{1m}$ , и найдем  $\mathbf{u}$

$$\mathbf{u} = \frac{3}{4\pi N e} \sum_m \nabla \varphi_{1m}, \quad (6)$$

$$\nabla \varphi_{1m} = \begin{cases} b_{1m} \frac{1}{R} \sqrt{3} \mathbf{X}_{1m}^0(\theta, \varphi), & r \leq R, \\ b_{1m} \frac{R^2}{r^3} \sqrt{6} \mathbf{X}_{1m}^2(\theta, \varphi), & r > R, \end{cases}$$

где

здесь  $\mathbf{X}_{1m}^{l\pm 1}(\theta, \varphi)$  – шаровые векторы [7].

Рассмотрим функцию

$$\psi_{1m} = c_{1m} \frac{1}{R} \mathbf{X}_{1m}^0(\theta, \varphi), \quad r \leq R$$

Определим коэффициенты  $c_{1m}$  из условия нормировки

$$\int |\psi_{1m}|^2 dV = 1 = |c_{1m}|^2 \int_0^R \frac{1}{R^2} r^2 dr \int \mathbf{X}_{1m}^0(\theta, \varphi) \mathbf{X}_{1m}^{0*}(\theta, \varphi) d\Omega = \frac{R}{3} |c_{1m}|^2,$$

отсюда  $c_{1m} = \sqrt{\frac{3}{R}}$ .

Разложим смещение  $\mathbf{u}$  в области сферы по функциям  $\psi_{1m}$

$$\mathbf{u} = \frac{1}{\sqrt{R}} \sum_m A_{1m}(t) \frac{1}{R} \sqrt{3} \mathbf{X}_{1m}^0(\theta, \varphi) \quad (7)$$

Из условия действительности  $\mathbf{u}$  следует

$$\frac{1}{\sqrt{R}} \sum_m A_{1m}(t) \frac{1}{R} \sqrt{3} \mathbf{X}_{1m}^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{R}} \sum_m A_m^*(t) \frac{1}{R} \sqrt{3} \mathbf{X}_{1m}^{0*}(\theta, \varphi) \quad (8)$$

Так как

$$\left( \mathbf{X}_{lm}^{l-1} \right)^* = (-1)^{l+l-1+m+1} \mathbf{X}_{l,-m}^{l-1}(\theta, \varphi) = (-1)^m \mathbf{X}_{l,-m}^{l-1}(\theta, \varphi),$$

в правой сумме (8) сделаем замену  $m \rightarrow -m$ , тогда получим, что

$$A_{1m}(t) = (-1)^m A_{1,-m}^*(t)$$

Подставим (7) и выражение для градиента потенциала в (6) и выразим коэффициенты  $b_{1m}$  через обобщенные координаты  $A_{1m}$

$$b_{1m} = \frac{4\pi Ne}{3\sqrt{R}} A_{1m}$$

И теперь выражение для потенциала принимает вид

$$\varphi = \frac{4\pi Ne}{3\sqrt{R}} \sum_m \begin{cases} \left(\frac{r}{R}\right) A_{1m} Y_{1m}(\theta, \varphi), & r \leq R \\ \left(\frac{R}{r}\right)^2 A_{1m} Y_{1m}(\theta, \varphi), & r > R. \end{cases}$$

Запишем гамильтониан системы  $H = T + U$ , где кинетическая энергия  $T = \frac{m_e N}{2} \int_{V_{c\phi}} \dot{\mathbf{u}}^2 dV$ , а потенциальная  $U = \frac{1}{2} \int \rho \varphi dV$ . Вычислим кинетическую энергию

$$T = \frac{m_e N}{2R} \int \sum_m \dot{A}_{1m} \frac{1}{R} \sqrt{3} \mathbf{X}_{1m}^0(\theta, \varphi) \sum_{m'} \dot{A}_{1m'} \frac{1}{R} \sqrt{3} \mathbf{X}_{1m'}^0(\theta, \varphi) dV,$$

так как  $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mathbf{X}_{lm}^{l\pm 1}(\theta, \varphi) \mathbf{X}_{l'm'}^{l'\pm 1}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = (-1)^m \delta_{ll'} \delta_{m, -m'}$ , то

$$T = \frac{3m_e N}{2R} \sum_m (-1)^m \dot{A}_{1m} \dot{A}_{1, -m} \int_0^R \frac{r^2}{R^2} dr = \frac{m_e N}{2} \sum_m (-1)^m \dot{A}_{1m} \dot{A}_{1, -m}$$

Плотность заряда определим как

$$\rho(\mathbf{r}) = \sigma(\theta, \varphi) \delta(r - R),$$

поверхностную плотность  $\sigma(\theta, \varphi)$  найдем из условия

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right|_{r \rightarrow R-0} - \left. \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right|_{r \rightarrow R+0} = 4\pi\sigma,$$

откуда

$$\sigma(\theta, \varphi) = \frac{Ne}{R\sqrt{R}} \sum_m A_{1m} Y_{1m}(\theta, \varphi)$$

Теперь для потенциальной энергии получаем

$$U = \frac{4N^2 e^2 \pi}{2R^2} \int \sum_m A_{1m} Y_{1m}(\theta, \varphi) \delta(r - R) \sum_{m'} \frac{1}{3} \left(\frac{r}{R}\right) A_{1m'} Y_{1m'}(\theta, \varphi) dV.$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'}(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = (-1)^m \delta_{ll'} \delta_{m, -m'}$$

Так как  $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi$  и интегрирование с

$\delta$ -функцией дает  $R^2$ , то потенциальная энергия приобретает вид

$$U = 2N^2 e^2 \pi \sum_{lm} \frac{1}{3} (-1)^m A_{1m} A_{1,-m} = \frac{m_e N}{2} \sum_m \omega_1^2 (-1)^m A_{1m} A_{1,-m}$$

Введем обобщенный импульс согласно правилу

$$P_{1m} = \frac{\partial(T-U)}{\partial \dot{A}_{1m}} = m_e N (-1)^m \dot{A}_{1,-m}$$

тогда гамильтониан приобретает вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_m \left[ \frac{1}{m_e N} (-1)^m P_{1m} P_{1,-m} + (-1)^m m_e N \omega_1^2 A_{1m} A_{1,-m} \right]$$

От обобщенных координат и импульсов перейдем к операторам

$$A_{1m} \rightarrow \mathfrak{A}_{1m} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_e \omega_1 N}} (a_{1m} + (-1)^m a_{1,-m}^+)$$

Если зависимость  $A_{1m}(t) = A_{1m}(0) \exp(-i\omega_1 t)$ , тогда

$$P_{1m} \rightarrow \mathfrak{P}_{1m} = i \sqrt{\frac{\hbar m_e \omega_1 N}{2}} (a_{1m}^+ - (-1)^m a_{1,-m})$$

где  $a_{1m}^+$  и  $a_{1m}$  – операторы рождения и уничтожения плазмона с моментом  $l=1$  и проекцией  $m$ . Операторы  $\mathfrak{A}_{1m}$  и  $\mathfrak{P}_{1m}$  удовлетворяют коммутационному соотношению  $[\mathfrak{A}_{1m}, \mathfrak{P}_{1m}] = i\hbar$ .

Окончательно, гамильтониан системы приводится к виду

$$H = \sum_m \hbar \omega_1 \left( a_{1m}^+ a_{1m} + \frac{1}{2} \right)$$

Теперь потенциал плазмонного поля, выраженный через операторы рождения и уничтожения плазмона записывается следующим образом:

$$\varphi = \frac{4\pi e\sqrt{\hbar N}}{3\sqrt{2m_e R}} \sum_m \frac{1}{\sqrt{\omega_1}} \times \begin{cases} \left(\frac{r}{R}\right) (a_{1m} Y_{1m}(\theta, \varphi) + a_{1m}^+ Y_{1m}^*(\theta, \varphi)), & r \leq R \\ \left(\frac{R}{r}\right)^2 (a_{1m} Y_{1m}(\theta, \varphi) + a_{1m}^+ Y_{1m}^*(\theta, \varphi)), & r > R. \end{cases} \quad (8)$$

## 2 Расчет вероятности переноса энергии

Вероятность переноса энергии с донора на акцептор определяется золотым правилом Ферми

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{\Delta_{\min}}^{\Delta_{\max}} \frac{|V_{da}|^2}{\delta E_d^{em} \delta E_a^{abs}} d\Delta,$$

где

$$V_{da} = \sum_m \frac{\langle n_{1m} | \psi_{a1} | \hat{\epsilon}_{a-s} | \psi_{a0} | n_{1m} + 1 \rangle \langle n_{1m} + 1 | \psi_{d0} | \hat{\epsilon}_{d-s} | \psi_{d1} | n_{1m} \rangle}{E_d - \hbar\omega_1} \quad (9)$$

составной матричный элемент. Здесь  $\hat{\epsilon}_{a-s}$  и  $\hat{\epsilon}_{d-s}$  – операторы энергии взаимодействия акцептора и донора с плазмонами соответственно;  $\psi_{a0}$ ,  $\psi_{d0}$  – волновые функции невозбужденных состояний молекул акцептора и донора,  $\psi_{a1}$ ,  $\psi_{d1}$  – то же для возбужденных состояний;  $|n_{1m}\rangle$ ,  $|n_{1m} + 1\rangle$  – волновые функции состояний с  $n$  и  $n + 1$  плазмонами с моментом  $l = 1$  и проекцией  $m$ .  $\delta E_d^{em}$ ,  $\delta E_a^{abs}$  – энергетические ширины полос испускания донора и поглощения акцептора,  $\Delta_{\min}$ ,  $\Delta_{\max}$  – наименьшее и наибольшее энергетические отклонения нижней границы энергии поверхностного плазмона от границ перекрытия полосы испускания донора с полосой поглощения акцептора (рис. 1).

Рассмотрим теперь энергию взаимодействия донора с моментом  $\mathbf{p}_d$ , находящегося на расстоянии  $r_1$  от центра шара с полем плазмонов (рис. 2).

$$V_{d-s} = (\mathbf{p}_d \cdot \nabla \varphi) = \frac{4\pi e\sqrt{\hbar N}}{\sqrt{3m_e R}} \sum_m \frac{1}{\sqrt{\omega_1}} \frac{R^2}{r_1^3} \left( \mathbf{p}_d \cdot \mathbf{X}_{1m}^* \right) a_{1m}^+$$

здесь оставлен оператор рождения плазмонов, т.к. донор, переходя в основное состояние, рождает плазмон.

В выражении для энергии взаимодействия акцептора с полем плазмонов

оставляется оператор уничтожения плазмона

$$V_{a-s} = (\mathbf{p}_a \cdot \nabla \varphi) = \frac{4\pi e \sqrt{\hbar N}}{\sqrt{3m_e R}} \sum_m \frac{1}{\sqrt{\omega_1}} \frac{R^2}{r_2^3} (\mathbf{p}_a \cdot \mathbf{X}_{1m}^2) a_{1m}$$

Матричные элементы, входящие в (9), имеют вид

$$\begin{aligned} \langle n_{1m} + 1 | \psi_{d0} | \mathcal{E}_{d-s} | \psi_{d1} | n_{1m} \rangle &= \frac{4\pi e \sqrt{\hbar N}}{\sqrt{3m_e R}} \frac{\sqrt{(n_{1m} + 1)}}{\sqrt{\omega_1}} \frac{R^2}{r_1^3} \left( (\mathbf{p}_d)_{01} \cdot \mathbf{X}_{1m}^{2*}(\theta_1, \varphi_1) \right) \\ \langle n_{1m} | \psi_{a1} | \mathcal{E}_{a-s} | \psi_{a0} | n_{1m} + 1 \rangle &= \frac{4\pi e \sqrt{\hbar N}}{\sqrt{3m_e R}} \frac{\sqrt{(n_{1m} + 1)}}{\sqrt{\omega_1}} \frac{R^2}{r_2^3} \left( (\mathbf{p}_a)_{01} \cdot \mathbf{X}_{1m}^2(\theta_2, \varphi_2) \right) \end{aligned}$$

Рассмотрим случай, когда дипольные моменты молекул направлены вдоль радиус – векторов, проведенных из центра сферы. Тогда скалярные произведения, входящие в матричные элементы, имеют наиболее простой вид [7]

$$\begin{aligned} \left( (\mathbf{p}_d)_{01} \cdot \mathbf{X}_{1m}^{2*}(\theta_1, \varphi_1) \right) &= -|\mathbf{p}_d|_{01} \sqrt{\frac{1}{3}} Y_{1m}^*(\theta_1, \varphi_1) \\ \left( (\mathbf{p}_a)_{10} \cdot \mathbf{X}_{1m}^2(\theta_2, \varphi_2) \right) &= -|\mathbf{p}_a|_{10} \sqrt{\frac{1}{3}} Y_{1m}(\theta_2, \varphi_2) \end{aligned}$$

Поскольку при нормальных условиях  $n_{1m} \approx 0$ , для составного матричного элемента получаем

$$V_{da} = \frac{32\pi^2 e^2 \hbar N |\mathbf{p}_d|_{01} |\mathbf{p}_a|_{10}}{9m_e R} \sum_m \frac{1}{\omega_1 (E_d - \hbar \omega_1)} \frac{R^4}{r_1^3 r_2^3} Y_{1m}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{1m}(\theta_2, \varphi_2).$$

Согласно теореме сложения

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \vartheta)$$

где  $\vartheta$  – угол между ортами  $\mathbf{n}_1$  и  $\mathbf{n}_2$ .

Окончательно составной матричный элемент имеет вид

$$V_{da} = \frac{2\hbar |\mathbf{p}_d|_{01} |\mathbf{p}_a|_{10} \omega_1}{(E_d - \hbar \omega_1)} \frac{R^3}{r_1^3 r_2^3} P_1(\cos \vartheta) \quad (10)$$

и для вероятности переноса энергии получим

$$w = \frac{8\pi\hbar |\mathbf{p}_d|_{01}^2 |\mathbf{p}_a|_{10}^2}{\delta E_d^{em} \delta E_a^{abs}} \left( \frac{\omega_1 R^3}{r_1^3 r_2^3} P_1(\cos \vartheta) \right)^2 \left( \frac{1}{\Delta_{\min}} - \frac{1}{\Delta_{\max}} \right) \quad (11)$$

Из формулы (11) видно, что если молекулы адсорбированы поверхностью наночастицы ( $r_1 = r_2 = R$ ), вероятность переноса энергии пропорциональна  $R^{-6}$ . Проведем оценку вероятности переноса энергии для модельной системы, рассмотренной в работе [4]: молекулы эозина в качестве донора  $E_d \approx 2.36$  эВ и эритрозина в качестве акцептора  $E_a \approx 2.30$  эВ находятся вблизи натриевой наночастицы  $\hbar\omega_1 = 2,9$  эВ радиуса  $R = 5$  нм. Ширины полос испускания донора и поглощения акцептора можно оценить как  $\delta E_d^{em} \approx \delta E_a^{abs} \approx 0.12$  эВ. В таком случае  $\Delta_{\min} = 0.54$  эВ,  $\Delta_{\max} = 0.60$  эВ. Величины матричных элементов дипольных моментов перехода донора и акцептора примем равными  $|\mathbf{p}|_{01}^2 \sim 10^{-35}$  (СГСЭ · см)<sup>2</sup>. Будем считать, что угол между дипольными моментами молекул красителей равен  $\pi$ . Результаты расчетов вероятности переноса для разных расстояний от центра шара приведены в таблице 1. Там же для сравнения приведены вероятности,

найденные по формуле Ферстера  $w = U_0 \left( \frac{R_F}{r} \right)^6$ , где  $R_F = 5$  нм – ферстеровский радиус переноса,  $U_0 \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$  – число переносов в единицу времени.

Таблица 1 Результаты расчетов вероятности переноса энергии

| Расстояние от центра шара | Вероятность переноса по формуле (11), $\text{с}^{-1}$ | Вероятность переноса по формуле Ферстера, $\text{с}^{-1}$ |
|---------------------------|---|---|
| $r_1 = r_2 = 1,0R$        | $3,8 \cdot 10^{11}$                                   | $1,5 \cdot 10^7$  |
| $r_1 = r_2 = 1,2R$        | $4,4 \cdot 10^{10}$                                   | $5,2 \cdot 10^6$  |
| $r_1 = r_2 = 1,4R$        | $6,8 \cdot 10^9$                                      | $2,1 \cdot 10^6$  |
| $r_1 = r_2 = 1,6R$        | $1,4 \cdot 10^9$                                      | $9,3 \cdot 10^5$  |
| $r_1 = r_2 = 1,8R$        | $3,3 \cdot 10^8$                                      | $4,6 \cdot 10^5$  |
| $r_1 = r_2 = 2,0R$        | $9,2 \cdot 10^7$                                      | $2,4 \cdot 10^5$  |

Из таблицы видно, что присутствие наночастицы увеличивает вероятность переноса энергии по сравнению с диполь-дипольным механизмом на 3-4 порядка. Такое увеличение, по-видимому, можно объяснить тем, что перенос энергии через

плазмоны аналогичен переносу вследствие диполь-дипольного взаимодействия между изображениями дипольных моментов молекул, расстояние между которыми всегда меньше расстояния между самими молекулами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-02-99035- р2008\_офи) и Министерства образования и науки России (задание Рособразования № 1.3.06).

### Список литературы

1. Klimov V.V., Ducloy M. Phys. Rev. A, 6204, P. 3818 (2000)
2. Климов В.В., Дюклуа М., Летохов В.С. Квантовая электроника, т. 31, 7, С. 569 (2001)
3. Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Itzkan I., Dazari R.R., Feld M.S. Phys.Rev.Lett. v.76, P. 2444 (1996)
4. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г. Передача энергии между адсорбатами посредством поверхностных плазмонов. Письма в ЖТФ (направлена в печать)
5. Климов В.В. УФН т.178, 8, С.877 (2008)
6. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Физика твердого тела, т. 50, 3, С. 512 (2008)
7. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л.:Наука, 1975, 439с.

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЗОНАХ МЕТАЛЛ–ВОДОРОДНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Шашкова Л.В., Савченков Э.А., Шашкова В.К.  
Оренбургский государственный университет

До недавнего времени проблема структурной и механической неустойчивости металл - водородных систем рассматривалась с позиций законов равновесной термодинамики. Структура и свойства сталей изучались после насыщения водородом и фиксировались остаточные эффекты, нестационарные процессы диффузии не рассматривались. К тому же использовались образцы различной формы и размеров, которые, как правило, выдерживались в коррозионно-активных средах с применением режима катодного насыщения образцов водородом высокой фугитивности (порядка  $10^{12}$  атм.) в течение длительного времени. Данный режим испытания образцов заведомо гарантировал генерацию дислокаций и водородный наклеп металла. Однако в последние годы осознается фундаментальная важность и необходимость учета синергизма систем металл-водород, поскольку данные системы являются открытыми, что приводит к диссипации энергии и порождает нелинейное поведение таких систем. На стадии нестационарной диффузии (при нарастании потока) водорода нелинейные синергетические эффекты проявляются особенно ярко, например, [1-4].

Примененная в [3] оригинальная методика по изучению кинетики изменения тонкой структуры железа и его сплавов в процессе наводороживания позволила определить, что перенос водорода в ОЦК-решетке – процесс анизотропный и локальный. Впервые был использован метод рентгеновской дифракции *in situ* в процессе наводороживания мембран. Ячейку с электролитом и стальной мембраной крепили на гониометре рентгеновского дифрактометра ДРОН - УМ-1. При этом одна сторона мембраны (входная) соприкасалась с электролитом, а на выходной стороне мембраны методом рентгеновской дифракции определяли положение и уширение дифракционных линий, по которым рассчитывали характеристики тонкой структуры. В процессе съемок электрохимическая ячейка вращалась. Следует отметить, что ранее тонкая структура феррита изучалась после насыщения водородом, а не в процессе наводороживания, т. е. фиксировались остаточные эффекты. Было установлено [3], что в процессе наводороживания мембран происходят стохастические релаксационные колебания характеристик тонкой структуры: смещения дифракционных максимумов относительной интенсивности и физического уширения линий. По характеристикам тонкой структуры были рассчитаны концентрационные микронапряжения, которые также нарастали и релаксировали в процессе наводороживания. Максимальные релаксационные колебания концентрационных микронапряжений наблюдались преимущественно по линиям дифракции (110) на начальной стадии

наводороживания, т.е. при нестационарной диффузии, причем величина локальных микронапряжений превышала сопротивление сдвигу дислокаций. Было показано [3], что в зависимости от исходной структуры сплава водород инициирует диффузионно-вязкую или сдвиговую микропластичность.

В дальнейшем расчетным путем было определено [4], что микронапряжения релаксируют с образованием областей когерентного рассеяния (ОКР) или блоков. Проводилась обработка экспериментальных результатов рентгеноструктурного анализа. Измеряя ширину интерференционных линий, полученных от плоскостей (110) и (220) определяли их отношение  $\beta$ . Одновременно для этих линий вычисляли отношения  $K$  и  $\beta$ , которые в нашем случае равны соответственно 3 и 6.

Известно [5-6], что при условии  $K < 3$ , уширение обусловлено измельчением областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжениями. Если экспериментально определенное  $K \leq 3$ , то это дает основание сделать вывод, что расширение интерференционных линий обусловлено измельчением ОКР, а если  $K \geq 6$ , то их расширение вызвано микронапряжениями.

Если уширение  $\beta$  вызвано только микронапряжениями ( $K \geq 6$ ), величина искажения параметра решетки в направлении перпендикулярном плоскости отражения (hkl) определялась по формуле наиболее точно при больших  $hkl_{220}$ ,  $hkl_{211}$  [6]:

$$\beta = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\lambda}{2d} \left( \frac{1}{\cos^2 \theta} - 1 \right) \quad (1)$$

Если уширение  $\beta$  вызвано только измельчением ОКР, то размер ОКР (блоков) в направлении нормальном к hkl вычислялся по формуле [6]:

$$D_{hkl} = \frac{\lambda}{2\beta \cos^2 \theta} \quad (2),$$

где  $\lambda = 1,932 \text{ \AA}$  для  $K_{\alpha}$  - излучения железа;  $\cos i_{110} = 0,8792$  [7].

Расчеты показали, что размеры ОКР изменяются в пределах 0,4 ч 0,8 ч 3,0 мкм у стали 20 и улучшенной стали 30ХМА. В качестве примера приведем расчет размера ОКР по экспериментальным данным рентгеноструктурного анализа. Возьмем сталь 20 (закалка в воду + отпуск  $120^{\circ}$ ). Время наводороживания – 2 часа.  $K = 3$ , это дает основание сделать вывод, что расширение интерференционных линий обусловлено измельчением ОКР (образованием блоков). Как отмечалось выше, для  $K_{\alpha}$  - излучения железа  $\lambda = 1,932 \text{ \AA} = 1,932 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $\cos i_{110} = 0,8792$ . Для данного режима  $\beta_{110} = 0,25 \cdot 10^{-3}$  рад. Тогда по формуле (2) определяем размер ОКР:

$$D_{hkl} = 8,26 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 8260 \text{ \AA}.$$

Однако не все структуры ведут себя подобным образом. Было показано, что в случае высокопрочной стали 30ХМА размер ОКР равен 0,004 мкм, что подтверждает стесненность пластической релаксации в структуре бейнита.

Изменения интенсивности и рост искажений кристаллической решетки свидетельствуют о том, что диссипативные процессы в структуре бейнита происходят с образованием микротрещин. Таким образом, исходная структура стали влияет на характер релаксации, который зависит от адаптационной способности структуры разгрузить концентраторы концентрационных микронапряжений подключением следующих структурных уровней деформации.

В продолжение исследований изучали влияние диффузионного движения электрохимического водорода через мембраны на структурные превращения стали, находящейся в различном исходном состоянии. Электронно-микроскопический анализ исходной структуры стали 20 и структуры после наводороживания проводился методом угольных реплик на микроскопах АКА-100 и УИМ-200 фирмы Тесла. Образцы наводороживали в сероводородсодержащей воде, подкисленной соляной кислотой до РН 0,6 без наложения внешней катодной поляризации при комнатной температуре. При этом период нестационарной диффузии равнялся 2,5 - 3 часа, а концентрация водорода в стали 20 возрасла до  $8 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  металла. Образцы травил в четырехпроцентном спиртовом растворе азотной кислоты.

Полученные данные свидетельствуют о том, что повторяемость процессов увеличения и разрядки микронапряжений в локальных зонах металл-водородного взаимодействия приводит к образованию диссипативных низкоэнергетических субструктур. Происходит перестройка дефектной структуры в ОКР, миграция границ, образование деформационного рельефа, субструктуры и пористости. Высокий уровень локальных микронапряжений стимулирует диффузионно-вязкую или сдвиговую микропластичность, в результате которой может происходить частичная релаксация напряжений или образование микротрещин. В качестве примера на фото1 и 2 представлены результаты электронно-микроскопического анализа исходных и наводороженных образцов стали 20. На фото1 показана миграция границ зерен после диффузии водорода. Фото 2 демонстрируют разбиение зерен перлита на области когерентного рассеяния ОКР (блоки), т. е. фрагментацию и образование субзеренной структуры перлита. Обращает на себя внимание тот факт, что субзерна перлита разориентированы. Размер ОКР (блоков) на снимках одного порядка с расчетными значениями, произведенными по формуле (2). Таким образом, результаты электронно-микроскопического анализа подтверждают расчеты, произведенные на основании данных, полученных рентгеноструктурным методом.

Эффект образования диссипативных низкоэнергетических субструктур следует рассматривать как кинетический фазовый переход с точки зрения самоорганизации диссипативных структур в точках бифуркационной неустойчивости насыщенных водородом зон. В отличие от термодинамических фазовых переходов, для которых характерно постоянство соответствующего состава сплава и реализация фазового перехода происходит только за счет изменения температуры, кинетические фазовые переходы могут происходить при

постоянной температуре и изменении концентрации одного или нескольких компонентов сплава. Необходимым условием реализации этого пути фазовой трансформации является высокий коэффициент диффузии второго компонента при температурах существования тех или иных фаз. Элементами, обладающими уникально высоким коэффициентом диффузии в ряде металлов, являются водород и дейтерий. Экспериментально установлено [8], что нестационарный водород в  $\delta$ -железе гиперподвижен. При комнатной температуре его коэффициент диффузии на 12-13 порядков выше, чем других примесей внедрения, и в  $10^{20} - 10^{30}$  раз превышает коэффициент самодиффузии атомов железа. Именно поэтому на стадии нестационарной диффузии особенно ярко проявляются синергетические эффекты, наблюдаемые в неравновесной системе металл-водород. В качестве такого примера можно привести эффект сверхупругости, наблюдаемый при нестационарной диффузии и вдавливании индентора [2]. В работе проводилась автоматическая запись диаграмм вдавливания в координатах нагрузка  $P$  — глубина вдавливания  $h$  (метод кинетической микротвердости [9]). Из кинетических диаграмм вдавливания было видно, что наводороживание практически не влияет на величину остаточной деформации при вдавливании. Разупрочнение происходит за счет увеличения упругой податливости системы металл — водород. Так, кратность увеличения абсолютного значения упругой деформации вдавливания на кремнистом железе после 1 ч диффузии водорода составила 8, а на стали 30ХМА — 2,5. Полученные данные свидетельствуют о наблюдаемом явлении как эффекте псевдоупругости (сверхупругости или сверхэластичности) неравновесной системы железо (сталь) — водород. Структурное состояние сплавов влияет на эффект водородной сверхупругости. Эффект наиболее выражен у кремнистого железа. Модуль упругости  $E$  кремнистого железа снизился в 20 раз, стали 30ХМА — в 4 раза. После 5 ч диффузии водорода (стационарный поток) эффект исчезает. Диаграммы вдавливания исходного металла и металла с водородом после 5 ч диффузии идентичны, но на диаграммах с водородом наблюдается незначительное упрочнение (особенно заметное у стали 30ХМА). Представленные результаты свидетельствуют о том, что в условиях нестационарной диффузии водорода и механическом нагружении разупрочнение железа и стали может иметь обратимую природу со значительным дефектом модуля. Известно [10], что сверхупругая деформация может иметь двойниковую природу, но при этом тип кристаллической решетки и модуль упругости не изменяются. Аномальное снижение упругих постоянных решетки является признаком фазового превращения. Сверхупругое мартенситное превращение представляет собой одновременно фазовый переход и деформационный сдвиговой процесс [10]. Структурные особенности кремнистого трансформаторного железа и аномалия водородной сверхупругости этого материала позволяют предположить, что решающим здесь является возмущение водородом электронной подсистемы. Разупрочнение происходит за счет упругой податливости системы металл – водород. Водородоупругость проявляется как кинетический фазовый переход  $Me - H$  системы по типу мартенситного

превращения.

**Выводы:**

1. Образование низкоэнергетических субструктур и микротрещин при нестационарной диффузии позволяют трактовать их как кинетические фазовые переходы с точки зрения самоорганизации диссипативных структур в точках бифуркационной неустойчивости насыщенных водородом зон. Кинетические фазовые переходы связаны с диссипацией энергии и производством энтропии. Поэтому они возможны лишь в открытых системах, которыми являются локальные зоны неоднородной структуры металла, когда поток неэнтропии из окружения компенсирует производство энтропии внутри системы.
2. Повторяемость процессов увеличения и разрядки микронапряжений в локальных зонах металл-водородного взаимодействия приводит к перестройке дефектной структуры в ОКР, миграции границ, образованию деформационного рельефа, субструктуры и пористости. Система металл-водород в состоянии неравновесности самоорганизуется с образованием диссипативной оптимальной структуры (в случае стали 20 – фрагментированной), необходимой для дальнейшего функционирования системы как целой. Произведен расчет размера ОКР по экспериментальным данным рентгеноструктурного анализа. Результаты электронно-микроскопического анализа подтверждают расчеты, произведенные на основании данных, полученных рентгеноструктурным методом.
3. Исходная структура стали влияет на кинетику превращений при нестационарной диффузии водорода. Как отмечалось выше, в случае высокопрочной стали диссипативные процессы в структуре бейнита происходят с образованием микротрещин. Таким образом, все зависит от адаптационной способности структуры разгрузить концентраторы напряжений подключением следующих структурных уровней деформации.
4. Необходимым условием для наблюдения и фиксирования явления водородной сверхупругости (аномального уменьшения модуля упругости ОЦК - сплавов железа) является сочетание нестационарной диффузии и механического нагружения, поскольку с установлением стационарной диффузии водорода эффект сверхупругости исчезал. Водородоупругость проявляется как кинетический фазовый переход Me – H системы по типу мартенситного превращения.

## Список использованной литературы

1. Савченков Э.А., Шашкова В.К., Воронова В.М., Козюлин А.В. // Изв. АН СССР. Металлы, 1988. № 6. С.49.
2. Савченков Э.А., Шашкова Л.В. // Изв. РАН РФ. Металлы, 1995. № 2. С. 118.
3. Савченков Э.А., Шашкова Л.В., Шашкова В.К. // Изв. РАН РФ. Металлы, 1997. № 4. С. 75.
4. Савченков Э.А., Шашкова Л.В., Шашкова В.К. // ВЕСТНИК ОГУ, 2005. № 10. С. 178.
5. Косолапов Г.Ф. Рентгенография. М.: Высшая школа. 1962. 332С.
6. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Metallургия. 1970. 367С.
7. Миркин М.И. Справочник по рентгенографическому анализу поликристаллов. М.: Физ. - мат. изд-во, 1961. – 863С.
8. Диффузионно-кооперативные явления в системах металл-изотопы водорода / Сборник информационных материалов Первого Международного семинара "Металл-водород - 92". – Донецк, 1992. – ч. 1. – 124 С. – ч 2. – 50 С.
9. Булычев С. И., Алехин В. П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. М.: Машиностроение. 1990. 224 С.
10. Хачин В. А. Память формы. М.: Знание. 1984. 64 С.

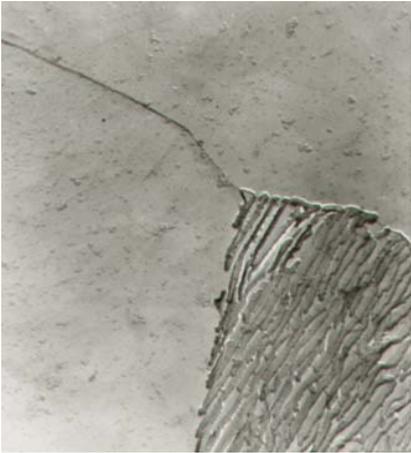


Фото 1. Микроструктура отожженной стали 20 (Ч5000): а) исходное состояние; б), в) после 7-ми часов наводороживания.

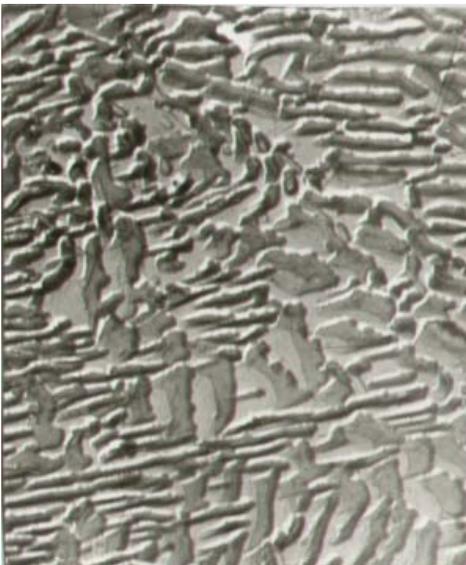
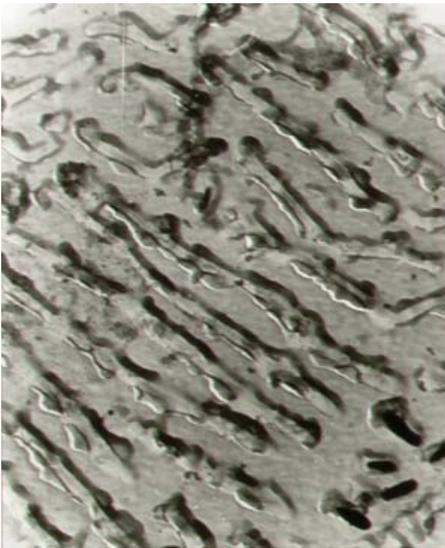
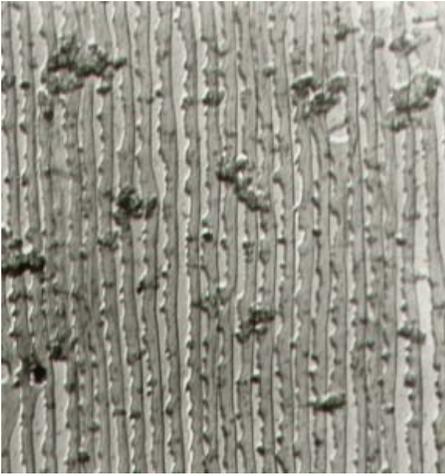


Фото 2. Микроструктура перлита стали 20: а) исходное состояние (Ч5000); б) (Ч7200), в) (Ч18000) после наводороживания.

# ХИМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЗЕНОНА В ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ПАРАХ

Якунин И.Н.

Оренбургский государственный университет

Химический эффект Зенона (ХЭЗ) – это влияние процесса рекомбинации радикальных пар (РП) на их химическую и физическую кинетику [1]. Особенности квантовой эволюции, вносимые ХЭЗ, сказываются на выходе процесса рекомбинации нетривиальным образом.

Объект исследования – ансамбль РП, способных к рекомбинации исключительно в синглетном состоянии. В качестве начального условия выбрано триплетное состояние. Для «включения» ХЭЗ необходимо присутствие взаимодействия, способствующего триплет-синглетной конверсии, такого как постоянное магнитное поле. Оно включено в гамильтониан наряду с обменным взаимодействием:

$$\hat{H} = \omega_1 S_{z1} + \omega_2 S_{z2} + J \left( \frac{1}{4} + \vec{S}_1 \vec{S}_2 \right). \quad (1)$$

Здесь  $J$  – обменный интеграл,  $S_{zi}$  ( $i = 1, 2$ ) – операторы проекции электронных спинов радикалов на ось  $z$ ,  $\omega_i = g_i \beta H$ ,  $g_{1,2}$  –  $g$ -факторы радикалов,  $\beta$  – магнетон Бора,  $H$  – напряженность внешнего магнитного поля.

Для оператора обменного взаимодействия все триплетные и синглетное состояния являются собственными, поэтому его возможная «конкуренция» с обменным взаимодействием усиливает интерес к этой проблеме.

Триплет-синглетная конверсия РП включает осциллирующий и кинетический режимы эволюции:

$$\rho_{ss}(t) = \frac{\Delta \omega^2}{12D} \left( \exp(-\Gamma_1 t) \sin^2(\Omega t / 2) + \frac{1}{4} \exp(-\Gamma_2 t) (1 - \exp(-\gamma t))^2 \right)$$

Скорость затухания квантовых биений  $\Gamma_1$  прямо пропорциональна константе скорости рекомбинации  $w$ . Она превосходит скорость затухания кинетического режима  $\Gamma_2$ , которая немонотонно зависит от константы  $w$ . Кинетический режим проявляется на больших временах и также является проявлением когерентной эволюции системы.

Процесс спин-селективной рекомбинации уменьшает частоту квантовых биений от максимально возможного значения  $\Omega_{\max} = \sqrt{\Delta \omega^2 + J^2}$  до минимального  $\Omega_{\min} = J$ , отличного от нуля. Эти особенности делают зависимость выхода процесса рекомбинации от константы скорости этого процесса  $w$  немонотонной, убывающей при  $w \rightarrow \infty$  по закону  $Y(w) \sim w^{-1}$ .