

НЕСТАЦІОНАРНА КІНЕТИКА МОДИФІКАЦІЇ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОННИМИ ЗБУДЖЕННЯМИ

**Національний технічний університет «ХПІ», м. Харків
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ**

Досліджено кінетику електронно-стимульованих процесів дефектоутворення в атомарних кристалах інертних елементів і дисоціації біополімерів ДНК. Запропоновано нестационарну кінетичну модель і визначено кінетичні параметри процесів в межах цієї моделі.

Одним з напрямів сучасної хімії є дослідження динаміки атом-молекулярних хімічних реакцій, в яких утворенню продуктів реакції передує зв'язування реагентів в довгоіснуючий (порівняно з періодом внутрішньомолекулярних коливань) проміжний комплекс. Коливальна динаміка вільного комплексу керує розподілом енергії реакції по його внутрішнім модам і визначає ймовірність його розпаду по різним каналам та енергію продуктів реакції. Найвни в літературі кінетичні дані, а також сучасні квантово-хімічні розрахунки реакцій такого типу в газовій фазі свідчать про існування різних реакційних інтермедіатів [1]. Проте, для більшості досліджуваних реакцій експериментальні дані про такі частки відсутні. Реєструвати ці інтермедіати в газовій фазі досить складно. Оскільки в силу високих енергій реагентів при реакціях в звичайних умовах комплекси кінцевих продуктів є надто короткоіснуючими, то одержати інформацію про реакційну динаміку елементарних реакцій в газовій фазі можна методом молекулярних пучків або більш технічно складним поєднанням надзвукового охолодження газових пучків та спектроскопії високого часового розподілу. При дослідженні молекулярної динаміки багатоатомних систем методами зондувальної спектроскопії, а також її комп'ютерного моделювання, необхідно в якості вихідних даних знати основні спектроскопічні характеристики системи, зокрема, коливальні спектри, що дають характерні частоти та напрями руху атомів відносно координати реакції [2]. Другий підхід в дослідженні короткоіснуючих в газовій фазі проміжних часток полягає в швидкому заморожуванні інтермедіатів у надлишку інертних газів при криогенних температурах, тобто метод матричної ізоляції. Спектроскопічні дані про більшість відомих вільних радикалів були одержані таким способом,

і ці дані вважаються загально визнаними, регулярно узагальнюються та систематизуються. Суттєве обмеження цього методу полягає в тому, що частки, що досліджуються, взаємодіють із кристалічним оточенням, що неминуче веде до зміни їх спектроскопічних характеристик, а матриця інертних елементів, в свою чергу, активно бере участь в процесах переносу енергії між реакційними центрами [3]. В той же час, як відомо, автолокалізація електронних збуджень стимулює утворення точкових дефектів в матриці інертних елементів Хе, Кг, Аг, Не [4,5]. Проблема аналітичного контролю модифікації складу та мікроскопічної структури матриці безпосередньо пов'язана із урахуванням динаміки радіаційних дефектів в умовах локального розігріву дефектоутворюючих центрів в кристалічних матрицях. Як правило, традиційні методи структурного аналізу не дають адекватної картини, оскільки процеси зародження та відпаду дефектів визначаються часом, що характерний для часу життя електронних збуджень в кристалі, який навіть у випадку автолокалізації, як правило, не перевищує 10^{-3} с [3,4].

У попередній роботі застосування кінетичного аналізу процесу дефектоутворення в стаціонарних умовах дозволило виявити агрегацію дефектів і формування дефектної фази в опромієних кристалах інертних елементів Хе, Кг, Аг, Не [6]. Але стаціонарна кінетика може дати лише попередню інформацію про механізми перебігу структурних перетворень у зразках, оскільки вона відображує лише ті стадії, що лімітують перебіг процесу, і практично не дає інформації про швидкі, нелімітуючі стадії процесу структурної перебудови кристалів.

Розглянемо процес утворення точкового дефекту Френкеля (вакансія та міжвузольний атом) за тією ж схемою, що і в попередній роботі [6],

тобто як комбінацію трьох різних процесів:



Процес (1) відображає локалізацію мобільного електронного збудження, E, з константою швидкості k_1 на центрі захоплення, T, і формування збудженого метастабільного локального центру, який можна розглядати як метастабільний короткоіснуючий дефект ґратки. У випадку ідеальної ґратки автолокалізація мобільного збудження може відбуватися поблизу будь-якого атома ґратки. Радіаційний розпад короткоіснуючого MTE-центру або повертає ґратку у вихідний стан з константою швидкості k_{-1} (процес (2)), або формує постійний дефект D (пару Френкеля) у процесі (3) з константою швидкості k_2 . Саме радіаційний розпад MTE-центрів формує характеристичну смугу люмінесценції, так звану дефектну компоненту, яку зазвичай позначають індексом «1» ([6] рис. 1).

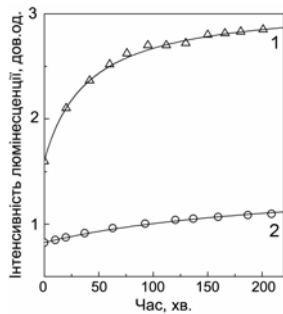


Рис. 1. Дозові криві розгоряння характеристичних смуг екситонної люмінесценції кристалів (1) Хе та (2) Не при $T=5$ К

Нестационарні умови перебігу процесу дефектоутворення існують на початку опромінення, коли матеріальні та енергетичні потоки не досягають стаціонарних значень. У цьому випадку кінетика процесу описується наступними кінетичними рівняннями:

$$\frac{dn_{MTE}}{dt} = k_1 n_E n_T - (k_{-1} + k_2) n_{MTE}, \quad (4)$$

$$\frac{dn_D}{dt} = k_2 n_{MTE}, \quad (5)$$

де n_E , n_T , n_{MTE} , n_D – концентрації мобільних електронних збуджень, центрів захоплення, мобільних локалізованих збуджень та радіаційних дефектів, відповідно. Оскільки радіаційно-індуковані електронні збудження можуть бути або вільними, або локалізованими, то $N_0 = n_E + n_{MTE}$ або $n_E = N_0 - n_{MTE}$, де N_0 – початкова концентрація електронних збуджень, і в умовах дослідження процесу на самому початку опромінення, коли концентрація центрів захоплення майже не відрізняється від початкової, $n_T \approx n_T^0$, рівняння (4) може бути переписано у вигляді

вані електронні збудження можуть бути або вільними, або локалізованими, то $N_0 = n_E + n_{MTE}$ або $n_E = N_0 - n_{MTE}$, де N_0 – початкова концентрація електронних збуджень, і в умовах дослідження процесу на самому початку опромінення, коли концентрація центрів захоплення майже не відрізняється від початкової, $n_T \approx n_T^0$, рівняння (4) може бути переписано у вигляді

$$\frac{dn_{MTE}}{dt} + (k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2) n_{MTE} = k_1 N_0 n_T^0. \quad (6)$$

Рішення цього неоднорідного диференціального рівняння має вигляд

$$n_{MTE} = C \exp[-(k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2) \cdot t]. \quad (7)$$

Передекспоненційний множник C визначимо, підставляючи рішення (7) до рівняння (6):

$$n_{MTE} = \frac{k_1 N_0 n_T^0}{k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2} + C \exp[-(k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2) \cdot t]. \quad (8)$$

З урахуванням початкових умов $n_{MTE}^0 = 0$ при $t = 0$ константа C визначається як

$$C = -\frac{k_1 N_0 n_T^0}{k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2}. \quad (9)$$

Таким чином, отримуємо рівняння (8) у вигляді

$$n_{MTE} = \frac{k_1 N_0 n_T^0}{k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2} - \frac{k_1 N_0 n_T^0}{k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2} \times \exp[-(k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2) \cdot t] \quad (10)$$

Якщо ввести константу, $A = (k_{-1} + k_2)/k_1$, яка характеризує відношення швидкостей процесів розпаду та утворення локалізованих електронних збуджень, то рівняння (10) буде мати вигляд

$$n_{MTE} = \frac{N_0 n_T^0}{A + n_T^0} \left(1 - \exp[-k_1 (n_T^0 + A) \cdot t] \right). \quad (11)$$

Таким чином, концентрація n_{MTE} , а з нею і пропорційна їй інтенсивність характеристичної люмінесценції, збільшується з часом та наближується до максимальної величини

$$n_{MTE}^{max} = \frac{N_0 n_T^0}{A + n_T^0}, \quad (12)$$

а саме рівняння (11) можна записати у вигляді

$$n_{MTE} = n_{MTE}^{max} \left(1 - \exp[-k_1 (n_T^0 + A) \cdot t] \right). \quad (13)$$

Ход кінетичної кривої накопичення радіаційних дефектів буде визначатися співвідношенням констант n_T^0 та A . Так у випадку $n_T^0 \gg A$, тобто у випадку великої початкової концентрації центрів захоплення та інтенсивних процесів локалізації електронних збуджень на цих центрах, кінетика утворення метастабільних локальних центрів (13) описується співвідношенням

$$n_{MTE} = N_0 \left(1 - \exp[-k_1 n_T^0 t] \right). \quad (14)$$

У протилежному випадку $n_T^0 \ll A$, коли центрів захоплення мало і ефективність локалізації електронних збуджень на них низька, кінетика утворення метастабільних локальних (13) центрів має вигляд

$$n_{MTE} = \frac{N_0 n_T^0}{A} \left(1 - \exp[-k_1 A t] \right). \quad (15)$$

Розглянемо практичне застосування запропонованої нестационарної кінетичної моделі у якості методу аналізу дозових кривих розгоряння смуг характеристичної люмінесценції, отриманих від атомарних ван-дер-ваальсових кристалів інертних елементів. Саме для цих модельних систем найбільш підходить формула (14), оскільки, з одного боку, кристалічні властивості зразків та технології вирощування даних кристалів характеризуються досить великими значеннями n_T^0 , а з іншого боку, ці системи відрізняються інтенсивними процесами автолокалізації екситонів і дірок, що знижує значення константи A [4].

На рис. 1 представлені дозові криві дефектних смуг екситонної люмінесценції. Точками зображені експериментальні дані з роботи [7], а безперервні лінії зображують апроксимацію цих даних за допомогою формули (14) при співвідношеннях $n_T^0(\text{Xe}) = n_T^0(\text{Ne})$ та $N_0(\text{Xe}) = 3N_0(\text{Ne})$. В роботі [7] використано метод низькотемпературної ВУФ-люмінесценції із селективним фотозбудженням синхротронним випромінюванням. Експериментальні вимірювання спектрів люмінесценції проводилися на станції SUPERLUMI лабораторії HASYLAB, DESY у Гамбурзі (Німеччина) на оригінальному спектральному криогенно-вакуумному комплексі. Зразки збуджувалися монохроматичними фотонами з енергіями $h\nu_{\text{Xe}} = 9,15$ еВ та $h\nu_{\text{Ne}} = 20$ еВ, які менше ширини забороненої зони $E_g^{\text{Xe}} = 9,298$ еВ та $E_g^{\text{Ne}} = 21,58$ еВ, відповідно. Зразки Ne та Xe вирощувалися в ідентичних умовах, і тому вони мають рівні початкові концентрації центрів автолокалізації екситонів. Застосування моделі дозволяє визначити відносну ефективність утворення екситонів в ґратках двох зразків, порівнюючи отримані з ком-

п'ютерного моделювання значення початкових концентрацій N_0 екситонів у зразках. Оскільки $N_0(\text{Xe}) = 3N_0(\text{Ne})$, то утворення екситонів у кристалічному Хе відбувається втричі ефективніше, ніж у Ne.

Результати іншого експерименту проаналізовано за допомогою запропонованої моделі на рис. 2, де порівняні дозові криві з роботи [8] двох смуг люмінесценції з одного зразка кристалічного Ag при збудженні електронним струменем з енергією 1000 еВ. Експериментальні дані зображені точками, а лініями – їх апроксимація за допомогою формули (12). Крива 1 на рис. 2 відповідає смузі дефектної люмінесценції автолокалізованих екситонів (як і у випадку твердого Хе (рис. 1, крива 1)), а крива 2 є дозовою кривою смуги люмінесценції автолокалізованих дірок [7]. Оскільки обидві дозові криві зареєстровано з одного й того ж зразка, то ефективність утворення електронних збуджень в обох випадках однакова, $N_0(1) = N_0(2)$. Друге співвідношення у даному випадку, $n_T^0(1) = 2n_T^0(2)$, є наслідком перевищення ефективності автолокалізації екситонів над ефективністю автолокалізації дірок у кристалах інертних елементів [4].

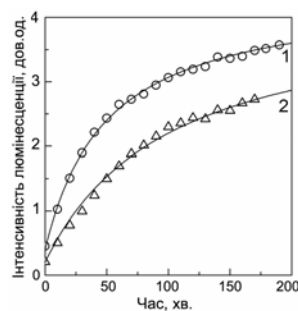


Рис. 2. Дозові криві характеристичних смуг люмінесценції (1) автолокалізованих екситонів та (2) автолокалізованих дірок кристалів Ag при $T=5$ К

Запропоновану кінетичну модель можна використати також і для моделювання кінетики дисоціації біополімерів ДНК, що стимульована захопленням низькоенергетичних електронів. Експериментальні дослідження дисоціації ДНК під дією пучка низькоенергетичних електронів показали, що як одноступовий розрив (ОЛР – розрив одноступового полінуклеотидного ланцюга), так і двоступовий розрив (ДЛР – розрив двоступової ДНК) достатньо ефективно стимулюється електронами з енергіями $E_e < 5$ еВ [9]. При таких енергіях електрони тимчасово захоплюються простими молекулами на незайняті молекулярні орбіталі, формуючи так звані шейп-резонанси, які можуть призводити до дисоціації молекули, якщо відповідний молекулярний терм є відштовхувальним. Ефект захоплення електрону, що супроводжується дисоціацією молекули, називають дисоціативним приєднанням електрону. Для

шейп-резонансів характерне зростання перетину захвату електрону та часу життя метастабільних аніонів, що утворились, із зменшенням енергії електронів [10]. Порівняно недавно в експериментах по опроміненню ДНК електронами з енергіями $E_e < 4$ еВ було показано [11], що ОЛР молекули ДНК стимулюється навіть електронами з енергіями, що наближаються до нуля, при цьому вихід ОЛР демонструє вузький пик при $E_e < 0,8$ еВ та більш широку смугу при $E_e \approx 2$ еВ (рис. 3).

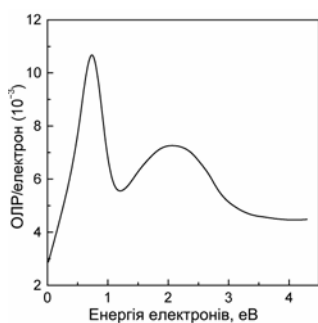


Рис. 3. Залежність виходу одноланцюгових розривів ДНК від енергії електронів

Такий ефект може бути стимульований захватом електронів на вільні p^* молекулярні орбіталі азотистих основ ДНК [12] з наступною релаксацією електрона на антизв'язуючий терм та дисоціацією молекули ДНК. Кінетичну криву реакції електронно-стимульованої дисоціації ДНК (рис. 4) можна інтерполювати в рамках запропонованої моделі, до того ж, враховуючи специфіку зразків та процесу утворення шейп-резонансів, кінетика процесу в даному випадку більш адекватно описується формулою (15), оскільки значення n_T^0 відносно низькі, а константа А, навпаки, більше одиниці, оскільки конверсія шейп-резонансу в акт дисоціації є достатньо малоефективним процесом. На рис. 4 експериментальні точки апроксимували суцільною кривою, що розраховано по формулі (15) при значеннях параметрів $N_0 n_T^0 A^{-1} = 8 \cdot 10^{-2}$, $k_1 A = 0,12$ с⁻¹. Видно, що при даних значеннях параметрів запропонована модель адекватно описує експериментальну кінетичну криву.

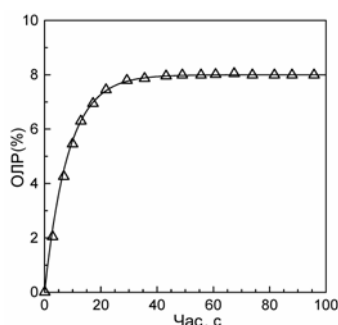


Рис. 4. Кінетична крива одноланцюгових розривів ДНК при $E_e = 0,6$ еВ

Таким чином, запропонована кінетична модель дефектоутворення внаслідок локалізації електронних. На відміну від попередньої, в цій моделі не використовується припущення про стаціонарність процесів, що розглядаються. Перевірку адекватності розробленого кінетичного методу здійснено на ван-дер-ваальсових атомарних кристалах інертних елементів та препаратах ДНК, що дозволило однозначно інтерпретувати отримані кінетичні параметри. Новий метод дозволяє проводити якісний та кількісний аналіз та сертифікацію зразків, що є необхідною умовою для порівняння даних експериментів при дослідженні стабільних та нестабільних хімічних часток в умовах їх ізоляції в низькотемпературних матрицях благородних газів, моделюванні матричних ефектів, а також може бути використаний при розробці дистанційного безперервного аналітичного методу контролю стану зразків під опроміненням при дослідженні фотодисоціації малих молекул в твердих матрицях благородних газів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Benderskii V.A., Goldanskii V.I. Tunneling of heavy particles in the low temperature chemistry // Int. Rev. Phys. Chem. – 1992. – Vol.11. – P.1-70.
2. Miyazaki T., Kumagai J., Kumada J. Controlling factors of tunneling reactions in solid hydrogen at very low temperatures // Rad. Phys. Chem. – 2000. – Vol.60. – P.381-387.
3. Мисочко Е.Я., Акимов А.В., Гольдишлегер И.У. Современные приложения метода матричной изоляции для изучения радикальных частиц, генерированных в атомомолекулярных химических реакциях // Успехи химии. – 2003. – Т.72. – № 3. – С.262-286.
4. Огурцов А.Н. Модификация кристаллов электронами возбуждениями. Монография. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2009. – 368 с.
5. Itoh N., Stoneham A.M. Materials Modification by Electronic Excitation. – Cambridge University Press, 2001. – 520 p.
6. Ogurtsov A.N., Masalitina N.Yu. Luminescent analysis of defect accumulation kinetics in radiation technology of crystal structure modification by irradiation // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 1. – С.144-146.
7. Ogurtsov A.N., Masalitina N.Yu., Bliznjuk O.N. Kinetic study of inelastic radiation-induced processes in rare-gas cryocrystals // Low Temperature Physics. – 2007. – Vol.33. – № 6/7. – P.689-693.
8. Огурцов А.Н., Ближнюк О.Н. Радиационные нанотехнологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями. 3. Рекомбинационные механизмы // Интегрировані технології та енергозбереження. – 2006. – № 3. – С.47-56.
9. Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy (3 to 20 eV) Electrons / Boudanffa B., Clotier P., Hunting D. et al. // Science. – 2000. – Vol.287. – P.1658-1660.
10. Resonance and Threshold Phenomena in Low-Energy

Electron Collisions with Molecules and Clusters / Н. Хотоп, М.-В. Риф, М. Аллан, І.І. Фабрикант / In: В. Бедерсон, Н. Вальтер (eds.) *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*. – 2003. – Vol.49. – P.85-216.

11. *DNA Strand Breaks Induced by 0-4 eV Electrons: The Role of Shape Resonances* / Martin F., Burrow P.D., Cai Z. et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol.93. – № 6. – P.68-101.

12. *Jorgensen W.L., Salem L. The Organic Chemist's Book of Orbitals*. – New York: Academic Press, 1973. – 205 p.

Надійшла до редакції 28.12.2012