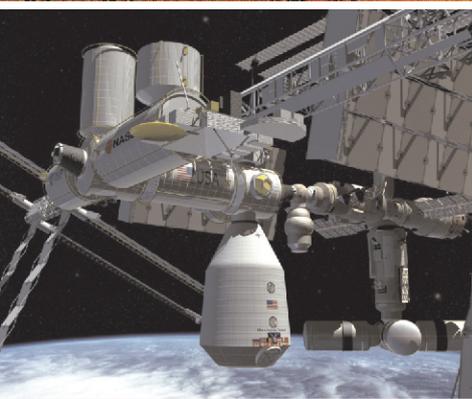




Алматы энергетика
және байланыс институтының
ХАБАРШЫСЫ



ВЕСТНИК
Алматинского института
энергетики и связи

1

2010

**Тематический выпуск
по материалам
микросимпозиума
«КазНано – 2009»**





**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ -
«ВЕСТНИК АЛМАТИНСКОГО ИНСТИТУТА
ЭНЕРГЕТИКИ И СВЯЗИ»**

Издаётся с июня 2008 года

УЧРЕДИТЕЛЬ

Алматинский институт энергетики и связи (АИЭС)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **Соколов С.Е.**

Акопьянц Г.С., Андреев Г.И., Бахтаев Ш.А., Бекмагамбетова К.Х., Болотов А.В.,
Букейханова Р.К., Данилина Г.П., Дворников В.А., Джагфаров Н.Р., Дюсебаев М.К.,
Жакупов А.А., Искаков А.К., Козин И.Д., Коньшин С.В., Куралбаев З.К., Мажитова Л.Х.,
Мукажанов В.Н. (зам. главного редактора), Нагайцев В.И., Сагитов П.И., Садыкова А.К.,
Серииков Э.А., Сулейменов И.Э., Стояк В.В., Суржиков А.П., Темирбаев Д.Ж.,
Трофимов А.С., Утегулов Н.И., Фурсов В.Г., Хакимжанов Т.Е.

С содержанием журнала можно ознакомиться на веб-сайте АИЭС www.aipet.kz

Подписаться на журнал можно в почтовых отделениях связи по объединённому каталогу
Департамента почтовой связи.

Подписной индекс – **74108**

В редакции можно подписаться на журнал и приобрести отдельные номера.

Адрес редакции: 050013, г.Алматы, Некоммерческое АО «Алматинский институт
энергетики и связи», ул. Байтурсынова 126, офис А326,
тел.: 8(727) 2784536, 2925048. Факс: 8(727) 2925057 и E-mail: aipet@aipet.kz (с пометкой
для редакции журнала).

Ответственный секретарь Садикова Г.С.
Технический редактор Сластихина Л.Т.

Сдано в набор 18.02.2010г. Подписано в печать 19.03.2010г. Формат А4.

Бумага офсетная № 80 г/м². Печать офсетная. Печ.л. 13,5.

Цена свободная. Тираж 350 экз. Зарегистрирован Комитетом информации и архивов
Министерство культуры и информации РК, регистрационный № 9040-Ж.

Макет выполнен и отпечатан в типографии «ИП Волкова»
Райымбека 212/1, оф.319.

«Вестник АИЭС», 2010г.



В Е С Т Н И К

**АЛМАТИНСКОГО ИНСТИТУТА
ЭНЕРГЕТИКИ И СВЯЗИ**

№ 1 (8)

2010

**Тематический выпуск
по материалам микросимпозиума
«КазНано – 2009»**

Научно-технический журнал

Выходит 4 раза в год

Алматы

Уважаемые коллеги!

В период с 14 по 15 октября в Алматинском институте энергетики и связи проводился микросимпозиум «КазНано-2009», в организации которого также принимали участие Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа при Казахском национальном университете им. аль-Фараби и корейское научно-техническое общество «Кахак».

Основной целью микросимпозиума являлось обсуждение дальнейших путей развития молекулярного программирования и нанoeлектроники, а также разработка предложений по формированию соответствующих междисциплинарных исследовательских программ.

Устные и стендовые доклады, представленные на микросимпозиуме, охватывали следующие тематики:

- ❖ Физика и химия интерполимерных комплексов и реакций как инструмент молекулярного программирования.
- ❖ Молекулярное программирование и проблемы создания нанороботов.
- ❖ Перспективы создания и теория функционирования нанороботов медицинского назначения.
- ❖ Нанoeлектроника и материалы для нее.
- ❖ Проблемы развития спинтроники в РК.
- ❖ Нейронные сети и проблемы распознавания образов, в том числе на молекулярном уровне.
- ❖ Проблемы вирусологии, в том числе распространение особо опасных инфекций Средней Азии.
- ❖ Математическое и программное обеспечение нанoeлектроники и молекулярного программирования.
- ❖ Геополитические и социально-экономические аспекты развития нанотехнологии и нейронных сетей.
- ❖ Проблемы реорганизации науки и роль науки в преодолении мировых кризисных явлений: управление наукой как инструмент макроэкономического регулирования.

В работе микросимпозиума приняли непосредственное участие ведущие специалисты из Казахстана и ближнего зарубежья, в частности, академик НАН РК Е.Е.Ергожин и член-корреспондент Российской АН А.Б.Зезин.

Микросимпозиум прошел под председательством известных казахстанских специалистов в области нанотехнологии: профессора И.Э.Сулейменова (АИЭС) и профессора Г.А.Муна (КазНУ им. аль-Фараби).

В данном тематическом выпуске «Вестника АИЭС» публикуются некоторые из докладов, представленных на микросимпозиуме.

Редакционная коллегия

Решение микросимпозиума «КазНано – 2009»

Участники микросимпозиума «КазНано – 2009»:

- констатируют необходимость форсированного развития нанотехнологии в РК;
- выражают согласие в том, что нанотехнология для РК обладает не только научно-техническим, но и социально-политическим значением;
- констатируют, что нанотехнология в настоящее время во всем мире находится в стадии становления, в связи с чем не представляется возможным сформулировать общее естественнонаучное определение этого термина;
- заявляют, что, невзирая на расхождения во мнениях, существует возможность определить термин «нанотехнология» с макроэкономической точки зрения.

В соответствии с этим, нанотехнологию можно рассматривать как средство создания принципиально новых рынков сбыта, появляющихся в результате экспансии человечества на более низкие структурные этажи организации материи.

Участники микросимпозиума «КазНано – 2009» констатируют, что в данной области позиции стран, обладающих различным уровнем научно-технологического развития, частично нивелируются за счет возможности создания и внедрения принципиально новых технологий.

На этой основе в ходе дискуссий был сделан вывод, что нанотехнология является одним из наиболее перспективных инструментов осуществления политики новой индустриализации в РК.

Участники микросимпозиума «КазНано – 2009» солидарны во мнении, что в настоящее время для Казахстана представляет значительный интерес формирование комплексных целевых программ, которые обеспечивали бы одновременное развитие научной, образовательной и прикладной составляющей.

Участники микросимпозиума «КазНано – 2009» приветствуют появление прорывных нанотехнологических направлений, обеспечивающих проникновение казахстанской продукции на мировой рынок, и заявляют, что именно на таких направлениях должны быть сконцентрированы основные усилия.

Участники микросимпозиума «КазНано – 2009» рассматривают в качестве своего гражданского долга всемерную поддержку развития нанотехнологии и соответствующих образовательных проектов в РК, полагая, что в данной области ключевым вопросом является подготовка молодых кадров, в том числе кадров высшей квалификации.

*Сопредседатели «КазНано – 2009»,
Проф. И.Э.Сулейменов
Проф. Г.А. Мун*

Алматы, 15 декабря 2009 г.

№ 1 (8)
2010

ВЕСТНИК АЛМАТИНСКОГО
ИНСТИТУТА ЭНЕРГЕТИКИ И СВЯЗИ

СОДЕРЖАНИЕ

- Ергожин Е. Е., Мун Г. А., Сулейменов И. Э.**
Казахстанская инициатива в области наноэлектроники7
- Ергожин Е. Е., Сулейменова К. И., Мун Г. А., Григорьев П. Е., Сулейменов И. Э.**
Глобальный кризис с точки зрения теории информации и связи12
- Поляков А. И., Битенбаев М. И.**
Исследование процессов телепортации квантовых состояний вдоль линейной цепочки из спиновых нанокластеров в конденсированных средах19
- Aseyev V. O., Tatykhanova G. S., Ibraeva Zh. E., Tenhu H., Kudaibergenov S. E.**
Layer-by-Layer Deposition of Poly(ethyleneimine) and Poly(acrylic acid) onto Silica Nanoparticles in Water Using a One-Pot Method27
- Тыныштыкбаев К. Б., Рябикин Ю. А., Токмолдин С. Ж., Айтмуқан Т., Рақыметов Б. А., Верменичев Р. Б.**
Особенности морфологии пористого кремния, полученного при длительном анодном травлении в электролите с внутренним источником тока36
- Джумадилов Т. К., Проскура К. А., Исабеков Д. Т., Зайтова Л. И., Игликов И. В., Ивлев Р. С., Ким П. В., Сулейменов И. Э.**
Использование магнитных полей для записи информации в квазибиологические системы41
- Каипова А. А., Ибраева Ж. Е., Татыханова Г. С., Асаубеков М. А., Құдайбергенов С. Е.**
Полимермен тұрақтандырылған күміс және алтын нанобөлшектерін полиграфия саласында қолдану46
- Семенякин Н. В., Бобровников Д. И., Проскура К. А., Казахбаева Г., Копишев Э. Е.**
Тензорная схема дисплейного экрана на основе фазовых переходов в растворах гидрофильных полимеров51

№ 1 (8)
2010

ВЕСТНИК АЛМАТИНСКОГО
ИНСТИТУТА ЭНЕРГЕТИКИ И СВЯЗИ

**Тыныштыкбаев К. Б., Рябикин Ю. А., Токмолдин С. Ж.,
Айтмуқан Т., Рақыметов Б. А., Ермолаев В. Н.**
Особенности получения скрытых слоев
пористого кремния.....54

Жунусбекова Н. М., Джумадилов Т. К., Сулейменов И. Э.
Перспективы использования самоорганизующихся
систем на основе макрогетероциклов в нанотехнологии
и наноэлектронике60

Мангазбаева Р. А.
Запись информации в наномасштабные системы
при помощи нанороботов простейшего типа68

Адилбекова А. О.
Получение наноразмерных поликомплексов
на границе раздела жидких фаз73

Zhunusbekova N. M.
Porphyrin-polymer complexes: synthesis and
characterization79

Полегенько И. Г.
Модель нейронной сети для классификации данных.....83

**Барамысова Г. Т., Сарсенбаев К. Н., Джембаев Б. Ж.,
Исабаев С. О., Колосова Н. Г., Кожамжарова Л. С.**
Конструирование наночастиц на основе
столонов цистанхе сомнительной.....87

Иващенко А. Т.
Некоторые свойства генов вируса
иммунодефицита человека и генов человека91

ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКА И ЭЛЕКТРОТЕХНОЛОГИЯ

Бекмагамбетова К. Х.
Электрическая прочность пазовой изоляции
электрических машин из полиимида (ПИ_{АВ}).....96

**№ 1 (8)
2010**

**ВЕСТНИК АЛМАТИНСКОГО
ИНСТИТУТА ЭНЕРГЕТИКИ И СВЯЗИ**

ХРОНИКА

Республиканская студенческая олимпиада
INFORM-2010 по программированию103

НАШИ ЮБИЛЯРЫ

Бахтаев Шабден Абуович104
Рутгайзер Олег Зиновьевич106
Жумагулов Куанышбай Калтаевич107
Ибраева Лида Куандыковна108

КАЗАХСТАНСКАЯ ИНИЦИАТИВА В ОБЛАСТИ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Ергожин Едил Ергожаевич - академик НАН РК, директор Института химических наук им. А.Б.Бектурова, г.Алматы

Мун Григорий Алексеевич - заведующий кафедрой химической физики и химии ВМС химического факультета КазНУ им. аль-Фараби, г.Алматы

Сулейменов Ибрагим Эсенович - профессор Алматинского института энергетики и связи, г.Алматы

Сформулированы основные предпосылки формирования казахстанской инициативы в области нанoeлектроники и раскрыты ее положения. Показано, что для РК важно определить собственное место в складывающейся системе международного разделения труда в данной области.

С макроэкономической точки зрения, как это отмечалось, в том числе и в СМИ [1], нанотехнология представляет собой инструмент, обеспечивающий доступ к принципиально новому источнику сверхприбылей. Без такого источника современная кредитно-финансовая система, сложившаяся в период научно-технических революций, будет оставаться крайне неустойчивой [2]. От нанотехнологии сейчас ждут некоего прорыва, обеспечивающего примерно такой же бурный рост технических возможностей, который имел место на рубеже 19го и 20го веков.

Одним из основных разделов нанотехнологии, в которых просматривается возможность именно прорыва (а не отдельных технических усовершенствований), является нанoeлектроника. Это вытекает из потребностей в дальнейшей миниатюризации электронных компонент, составляющих основу вычислительной техники, которая требует качественно новых подходов к проектированию и изготовлению элементов, выполняющих логические операции [3]. Дальнейшее уменьшение размеров таких элементов делает неадекватным использование понятия «электрический ток» (и соответствующих

принципов электронной логики); они будут вынуждены функционировать за счет перемещения отдельных электростатических зарядов. Как альтернативу можно отметить логические элементы на основе спинтроники, квантовые компьютеры и т.д. [4], но в любом случае традиционная «логика токов» уже не в состоянии обеспечить дальнейшую миниатюризацию элементов вычислительной техники.

В настоящее время нанoeлектроника представляет собой некий банк идей, которые только в незначительной степени используются в промышленном производстве. Это обстоятельство предоставляет Казахстану возможность занять собственное место в международном разделении труда в данной области, так как пока страны, обладающие различным уровнем технического развития, по отношению к нанoeлектронике находятся в примерно одинаковом положении. Однако удержание собственного места на рынке высоких технологий станет возможным только при условии, что цепочка «фундаментальные исследования – прикладные исследования – внедрение – массовое производство» будет полностью сосредоточена в пределах РК. Следовательно, определяя приоритеты в об-

ласти развития нанотехнологии, в первую очередь, следует исходить из возможности удержания соответствующих позиций в системе международного разделения труда, постепенно складывающейся в данной области. Какими интересными ни были бы отдельные исследования, не укладываемые в решение сформулированной выше задачи, их поддержка вряд ли может быть оправданной.

Казахстанская инициатива в области наноэлектроники исходит именно из этого критерия. Ее конечной задачей является завоевание и удержание собственного места на рынке информационной и вычислительной техники следующего поколения. По существу, речь идет о создании предпосылок для организации единого научно-производственного комплекса, конечной задачей которого является серийный выпуск компьютеров на квазибиологической основе.

Научной основой казахстанской инициативы в области наноэлектроники является физическая химия гидрофильных полимеров. В данной области отечественные физико-химические научные школы традиционно занимают положение, ни в чем не уступающее исследовательским группам из наиболее развитых стран. Реализовать прорыв можно только на соответствующей базе. Именно по этой причине для казахстанской нанотехнологии имеет смысл сконцентрироваться на разработке и последующем внедрении информационной и вычислительной техники на квазибиологической основе.

Этот же вывод можно сделать и на основе методов логики инноваций. А именно: статус приоритетных могут иметь только такие фундаментальные исследования, которые способны сформировать инновационный кластер – систему взаимосвязанных производственных и внедренческих схем, обеспечивающую

сведение финансовых рисков к минимуму.

Решение любой масштабной задачи, как скажем, создание нанокomпьютера на квазибиологической основе, требует, что очевидно, значительных финансовых затрат. В условиях, когда существует конкуренция между исследовательскими группами, предлагающими различные варианты действий в области нанотехнологии (а фактически варианты пути развития данной отрасли в РК), выбор одного из них связан со значительными финансовыми рисками. Сложившуюся практику, когда средства более или менее равномерно распределяются по различным направлениям, а исследовательские программы формируются эклектично, также нельзя признать оправданной. Такая практика приводит к распылению ресурсов и отсутствию конечного результата.

Рано или поздно, но выбор делать придется, если, конечно, исходить из предположения, что Казахстан заинтересован в переходе от сырьевой экономики к наукоемкой. Объективные критерии, способные заметно снизить коррупционную нагрузку, могут быть сформулированы на основе логики инноваций, сущность которых можно продемонстрировать на примере казахстанской инициативы в области наноэлектроники.

Финансовые риски заметно уменьшаются, когда на пути к решению масштабной конечной задачи попутно создается ряд новых технических решений, имеющих самостоятельное коммерческое значение и формирующих цепочку «от простого к сложному». Их внедрение не только снижает финансовые затраты на достижение конечной цели, но и служит серьезным аргументом в пользу целесообразности выбранного пути.

Для казахстанской инициативы в области нанотехнологий начальными этапами явилось создание ряда простейших

информационных систем на основе гидрофильных полимеров. К ним, в частности, относится, принтер на основе термочувствительных гидрогелей, а также дисплейный экран нового типа, использующий фазовые переходы в растворах стимул-чувствительных полимеров.

Принцип работы принтера нового типа основывается на выделении красящего раствора из объема гидрогеля под воздействием точечного нагрева. Его преимуществом является низкая стоимость печати (могут использовать практически любые водорастворимые чернила), а также простота конструкции, позволяющая реализовывать портативные печатающие устройства.

Преимуществом дисплейных экранов нового типа также является предельная простота конструкции, позволяющая уже в ближайшие полгода поставить вопрос о массовом производстве отечественных систем воспроизведения изображений большого размера. Еще одним преимуществом таких систем является возможность для наружной эксплуатации как в дневное, так и в ночное время.

Принцип работы дисплейных экранов на основе фазовых переходов в стимул-чувствительных полимеров основывается на их способности резко менять оптическую плотность под воздействием управляющего сигнала. Спектр таких сигналов достаточно широк, в частности, фазовый требуемый фазовый переход может иметь место под воздействием температуры, УФ излучения, электрического тока, магнитного поля и т.д.

В настоящее время реализована простейшая схема экрана, основанная на использовании растворов термочувствительных полимеров. Под воздействием температуры в отдельной точке экрана происходит локальный фазовый переход. Увеличение оптической плотности приводит к существенному возрастанию

способности среды рассеивать свет. Поэтому при боковом освещении экрана данный участок визуально воспринимается как освещенный, а те участки, где фазовый переход не имел места – как темные. Пример системы воспроизведения изображения показан на рис. 1.

Для упрощения конструкции в настоящее время предложена тензорная схема управления изображением. При этом сборка собственно экрана сводится к изготовлению управляющей матрицы (системы взаимно перпендикулярных нагревательных элементов), размещаемой в объеме, заполненном раствором термочувствительного полимера. В простейшем случае такая матрица изготавливается из электрически изолированных нихромовых проволок.

Работа такой системы обеспечивается пороговым характером реакции термочувствительного полимера на вариации температуры. Подбираются условия, когда тепла, сообщаемого раствору отдельной проволокой, недостаточно для фазового перехода. Такой переход имеет место, только если нагреваются два элемента. Соответственно фазовый переход имеет место только в точке пересечения двух перпендикулярных нагревателей, что позволяет реализовать аналог строчной развертки. При этом обеспечивается полная электрическая развязка строк и столбцов, что исключает необходимость использования таких регулирующих элементов, как тонкопленочные транзисторы и т.д.

Требования к точности изготовления отдельных деталей в такой системе являются весьма низкими, что и делает оправданной постановку вопроса об организации их производства в РК в ближайшее время.

Упомянуть о первых шагах реализации казахстанской инициативы в области нанoeлектроники необходимо, чтобы

подчеркнуть хорошо известный из истории факт. Любое действительно фундаментальное достижение не может не иметь практической реализации, причем, чем выше его уровень, тем проще конструкция использующих его устройств и тем больший экономический выигрыш они сулят.

Реализация наиболее простых систем должна показать, что достижения казахстанских научных школ, ориентированных на исследования в области гидрофильных полимеров, являются надежной основой и для последующих шагов в области наноэлектроники.

В настоящее время уже разработана теория простейших нанороботов, основанных на выполнении ограниченного числа логических операций. Такие нанороботы представляют собой аналог транспортной РНК, позволяющий записывать информацию в наноструктуры. (Запись информации достигается за счет формирования заданного расположения атомов на поверхности.) Их основой является комплекс, сформированный стимул-чувствительным полимером и ионами металла, который разрушается за счет внешнего воздействия (электрический сигнал, вариации температуры и т.д.).

Наноробот осуществляет транспорт иона металла к поверхности, на которой образуется тройной комплекс поверхность – ион – полимер. Поскольку узлы поверхности неразличимы, комплекс может формироваться в любой ее точке и, соответственно, ион сохраняет способность перемещаться в плоскости поверхности, оставаясь в составе тройного комплекса рассматриваемого типа. В настоящее время получен широкий ассортимент стимул-чувствительных полимеров, в том числе, тройных. В их состав, в частности, могут быть введены электрически или магнитоактивные группы.

Это позволяет регулировать перемещение комплекса в плоскости поверхности с высокой точностью посредством внешнего поля, организуя некий аналог телевизионной развертки.

При подаче управляющего сигнала, разрушающего комплекс, ион оказывается зафиксированным во вполне определенной точке поверхности, что и позволяет осуществлять запись информации на уровне наноструктур.

Таким образом, даже простейшие нанороботы позволяют решать достаточно важную задачу, которая является существенным шагом на пути создания нанокomпьютера на квазибиологической основе. В [3] была предложена схема осуществления двоичных вычислений, основанная на перемещении единичных ионов в плоскости. Запись двоичных чисел в такой схеме осуществляет посредством размещения ионов (зарядов) в определенных ячейках. Именно эту задачу способны решить нанороботы рассмотренного выше простейшего типа.

Однако создание заданного распределения зарядов в пределах отдельной плоскости может решать и другие, более простые задачи (что полностью соответствует изложенным выше принципам логистики инноваций). В частности, простейшие нанороботы могут вступать как инструмент для создания более сложных. Максимально точная адресная доставка лекарственных препаратов обеспечивается с помощью молекулярного распознавания образов. Такое распознавание обеспечивается, например, за счет формирования специфического комплекса между синтетической и биологической макромолекулами. Как показывают результаты теоретических исследований [5], специфичность такого рода реакции может быть весьма высокой, что позволяет, в том числе, ставить вопрос о распознавании заданных нуклеотидных после-

довательностей, обеспечивая точность атаки вплоть до генетического уровня.

Для обеспечения молекулярного распознавания образов, очевидно, требуется разработка методов синтеза сополимеров, представляющих собой строго определенную последовательность мономерных звеньев (их вполне можно назвать псевдонуклеотидными, с учетом характера решаемых задач). В принципе, их синтез может быть проведен с помощью известных методов матричной полимеризации. Однако для этого необходимо иметь матрицу наноразмерных масштабов, которая как раз и может быть реализована при помощи записи информации описанным выше способом.

Нанороботы, обеспечивающие распознавание образов, могут быть сделаны многофункциональными [5,6]. Одной из их функций является сборка заданных надмолекулярных структур, что также достигается за счет использования тройных комплексов описанного выше типа.

Встраивается следующая логическая цепочка: простейшие нанороботы обеспечивают запись информации в упорядоченные или неупорядоченные поверхностных структуры, которые служат матрицами для синтеза более сложных нанороботов, и так – вплоть до нанокomпьютера и нанороботов медицинского и сельскохозяйственного назначения. (Нанороботы последнего типа предназначены для уничтожения вредителей сельского хозяйства с помощью идентификации мишени на генетическом уровне).

Таким образом, существуют необходимые предпосылки для разработки систем, занимающих промежуточное положение между нанoeлектроникой в традиционном понимании этого термина и квазибиологическими система-

ми. Специфика развития казахстанских физико-химических школ такова, что именно в этой области они пока сохраняют лидирующее положение. На этой основе РК может занять собственное положение в международной системе разделения труда в области нанотехнологий. Для этого, конечно, требуется формирование научно-исследовательских программ, направленных на решение конкретных задач и, в первую очередь, отказ от практики формирования программ, распыляющих силы и средства по большому количеству направлений сразу.

Список литературы

1. Аманжол. И. Нанотехнология в Казахстане: PR-акция или спасательный круг для экономики? Деловая неделя, 13.11.09
2. Ергожин Е.Е., Сулейменова К.И., Мун Г.А. Григорьев П.Е., Сулейменов И.Э. Глобальный кризис с точки зрения теории информации и связи // Вестник АИЭС. 2010. №1.
3. Ергожин Е.Е., Зезин А.Б., Сулейменов И.Э., Мун Г.А. Гидрофильные полимеры в нанотехнологии и нанoeлектронике. Библиотека нанотехнологии. Выпуск 1. Алматы-Москва: Изд-во LEM, 2008, 216 с.
4. Щука А.А. Нанoeлектроника. М. Физматгиз. 2007. 464 с.
5. Сулейменов И.Э. Теория молекулярного распознавания образов // Вестник АИЭС. 2010. №1.
6. Suleimenov I.E., Mun G.A., Mangazbayeva R.A., Irmukhametova G.S., Kopishev E.E. Principles of nanorobots action on base of complexes with controlled solubility // Int.J. Bio. Chem. 2009, #1.

ГЛОБАЛЬНЫЙ КРИЗИС С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ ИНФОРМАЦИИ И СВЯЗИ

Ергожин Едил Ергожаевич - академик НАН РК, директор Института химических наук им. А.Б.Бектурова, г.Алматы

Сулейменова Камиля Ибрагимовна - ассистент факультета экономики и права, Государственный Университет г. Ниццы

Мун Григорий Алексеевич - заведующий кафедрой химической физики и химии ВМС химического факультета КазНУ им. аль-Фараби, г.Алматы

Григорьев Павел Евгеньевич - доцент Таврического гуманитарно-экологического института, г.Симферополь

Сулейменов Ибрагим Эсенович - профессор Алматинского института энергетики и связи, г.Алматы

На основе представлений теории информации и теории связи показано, что современный глобальный кризис носит многофакторный характер. Установлено, что одной из его компонент является кризис потери управляемости, выражающийся в том, что процессы самоорганизации, протекающие в среднем управленческом звене, приводят к эффекту «перехвата управления».

*«...поручик Кижже,
персона, фигуры не имеющая»*

О глобальном кризисе много говорят и пишут с момента его возникновения, однако, его глубинные причины остаются нераскрытыми, хотя все чаще звучат утверждения, что кризис приобрел системный характер (доказательство этого обстоятельства является одной из основных задач настоящей работы). Это очень серьезный диагноз – он означает, что поражена сама основа цивилизации, а не какая-то ее отдельная составляющая. В пользу этого суждения говорит, в том числе, многогранный, комплексный характер кризисных явлений. Наряду с проблемами собственно финансово-экономического характера, обострился и еще целый ряд других. В частности, казахстанская пресса, газета «Деловая неделя», недавно писала о кризисе коротких инноваций, нанешем ощутимый удар по мировой науке.

Есть, как минимум еще одна компонента, также носящая глобальный характер, и которая тоже, к сожалению, весьма мало анализируется и в научной периодике, и в СМИ. Ее можно охарактеризовать как «кризис потери управляемости».

Кризис потери управляемости

Научное направление, известное как «системный подход», приобрело столь большое значение по вполне понятной причине. Все, с чем человек имеет дело сегодня, представляет собой сложные экономические, социальные или производственные системы. В трудах многочисленных исследователей, включая И.Пригожина, было неоднократно доказано, что сложная система представляет собой нечто, качественно отличное от «простой». Усложняясь, любая система переходит в другое качество даже тогда,

когда она остается собранной из одних и тех же элементов. Классическим примером здесь является головной мозг, для описания которого используется специальное понятие – нейронная сеть. Каждый нейрон выполняет только ограниченное число элементарных операций, которые, по существу, сводятся к переходу выхода нейрона из одного состояния в другое.

Простая нейронная сеть способна реализовывать только несложные операции, такие, как распознавание образа. Ситуация кардинально меняется, когда число нейронов растет и приближается к величине, характерной для мозга высших млекопитающих. Тогда совокупность большего числа элементов, выполняющих сравнительно простые функции, приобретает способность мыслить. Что такое мышление – с точки зрения физики понятно далеко не до конца, ясно только что здесь имеет место классический переход из количества в качество. Отдельный нейрон, выполняя только элементарные функции, мыслить не способен в принципе, а построенная из них сеть такой способностью обладает.

Современное общество также представляет собой, пусть и отдаленный, но аналог нейронной сети [1]. В нем существует огромное количество подсистем, выполняющих разнообразные функции и сложным образом связанных друг с другом. Структура таких связей постепенно усложнялась на протяжении нескольких последних сотен лет, а в последние десятилетия рост сложности структуры стал особенно бурным.

Отталкиваясь от этого, можно в двух словах сказать, что такое кризис потери управляемости: те принципы, которые годились для управления обществом, существовавшим еще в 60-е годы прошлого века, оказались принципиально нероботоспособными сегодня.

Шум на линии

Попробуем пояснить сделанный вывод максимально простым образом. Структура подавляющего большинства сообществ, существовавших до сих пор, была и осталась иерархичной. Существовал и существует некто, стоящий во главе того сообщества, в которое объединялись люди, чтобы противостоять силам природы, будь то племя, рабовладельческая республика, феодальная монархия или современное демократическое государство. Однако ни один, самый авторитарный монарх не в силах проследить за всем и каждым в государстве лично. Приходится назначать министров, разделяя между ними полномочия. Однако те тоже – обычные люди и не в силах самостоятельно следить за каждой мелочью. В министерствах возникают департаменты, в тех – отделы, подотделы и т.д. и т.п. В войсках возникает деление на армии, дивизии, полки и так далее – вплоть до взвода или отделения. Система дробится на подсистемы, каждая из которых управляется с более высокого эшелона, в свою очередь, дробясь на более мелкие элементы управления.

Иерархический принцип управления обществом исправно работал на протяжении столетий. Изменялся характер выбора высшего руководства (демократия, королевская власть и т.д.), но это – не более чем вопрос метода. Можно прибегнуть к помощи авгура, гадая по внутренностям животных, можно провести демократическое голосование. Сам принцип иерархичности при этом остается неизменным.

Двадцатый век поставил под сомнение очень многое – классическую механику, геометрию Евклида, религию, этические и литературные каноны. Иерархический принцип управления на этом фоне казался незыблемым. Но, по-видимому, черед дошел и до него.

Дефекты, присущие рассматриваемому принципу, начали обнаруживаться сравнительно недавно. Они связаны, главным образом, с явлением которое хорошо известно любому связисту – шумами на линии. Именно по этой причине вопрос о природе кризиса потери управляемости по существу лежит в области **теории информации и ее передачи**. Попытаемся разобраться. Понятие «управление», несколько упрощая, можно раскрыть как «принятие решения о выполнении определенных действий как отклик на изменение обстановки». Узел управления воздушного или морского судна корректирует курс, ориентируясь на показания датчиков скорости ветра и местоположения, министр отдает приказ о выделении дополнительных средств для проблемного или аварийного участка и т.д., и т.п.

Обратите внимание: узел управления сам не делает **ничего** – только принимает решение, причем на основе той информации, которая поступает от соподчиненных подсистем. Более того, принятое решение – это, в сущности, все та же информация, передаваемая этим подсистемам. Следовательно, «управление» неотделимо от передачи данных, что и определило историческую близость теории управления и теории связи.

Все это давно известно, остается сделать последний вывод – управление будет потеряно, если вероятность появления ошибки при приеме (сбор информации) или передачи данных (передача распоряжения) превысит определенный критический уровень.

Вероятность ошибки тем выше, чем выше длина любой линии, по которой передается информация – в природе не существует ничего идеального. По отношению к управлению обществом роль длины линии играет число присутствующих иерархических уровней, упрощенно

говоря, протяженность бюрократической цепочки. Следовательно, существует критический уровень сложности иерархической системы, перейдя который она не сможет функционировать **в принципе**. Упрощенно говоря, она развалится под собственной тяжестью как десятиэтажный дом, фундамент которого закладывали под проект к двухэтажному.

Это будет иметь место, во-первых, из-за неверных решений, принимаемых на основе искаженной информации, а, во-вторых, из-за неадекватной (искаженной) реакции на поступающие приказы. Цивилизация, развиваясь и усложняясь, рано или поздно должна была подойти к этому критическому уровню – на планете естественным образом возникло нечто качественно иное, к чему уже не применимы классические схемы управления. (Идеология, как можно заметить, тут вообще ни при чем – это просто работают законы теории передачи информации.) Разумеется, приведенные выше соображения, как и всякая модель, максимально упрощены. Реальная картина намного сложнее.

Природа современной бюрократии

Прежде всего, бюрократическая система – все-таки не канал передачи информации. (Точнее, модель такого канала адекватно описывает только некоторые ее свойства.) Любой управленческий аппарат состоит из живых людей, обладающих собственными интересами. Соответственно, единожды возникнув, бюрократическая система рано или поздно приобретет что-то вроде инстинкта самосохранения. Она переродится и будет, главным образом, работать не на решение той задачи, ради которой данный сегмент управленческого аппарата создавался, а на самовоспроизводство. Бюрократы будут думать преимущественно о себе и о своей «экологической нише», поэтому

задачи, изначально поставленные перед организацией, станут для них вторичными.

Такая коллизия давно известна, о ней писал С. Паркинсон и даже И. Ильф с Е. Петровым. К сожалению, это полбеда: на современном этапе бюрократические системы тоже претерпели качественные трансформации, главным образом, вследствие самого обычного перехода из количества в качество. Бюрократия разрослась, образовала свои внутренние связи, которые можно условно классифицировать как «горизонтальные» (в противоположность «вертикальным»), по которым идет информация, обеспечивающая собственно процессы управления). Высокая степень разветвленности таких связей, в соответствии с представлениями современной ноосферологии [1] позволяет утверждать, что современная бюрократия превратилась тем самым в некое подобие псевдобиологической структуры, пронизывающей все общество.

Эта ситуация принципиально отличается от той, что была еще полвека назад. Если раньше отдельный сегмент управленческой схемы можно было реорганизовать (скажем, в случае упомянутого выше «перерождения»), используя для этого ресурсы прочих, то теперь это сделать намного более сложно. Горизонтальные связи, как это следует из общих представлений теории нейронных сетей в ее применении к описанию процессов в обществе [1], обеспечивают устойчивость не только отдельной бюрократической структуре (отдельной «конторе»), но всей их совокупности. Упрощенно говоря, на защиту любого бюрократа, а точнее занимаемого им места, тут же кинутся все остальные – их к этому будут толкать «инстинкт самосохранения» системы в целом, в полном соответствии с общефизическим принципом Ле Шателье.

На языке современной физики явления такого рода интерпретируются как процессы самоорганизации [2]. В рассматриваемом случае применение методов теории самоорганизации приводит к печальному выводу: имеет место так называемый «эффект перехвата управления» [2]. Реально решения принимает не руководящее звено, а то плохо изученное образование, которое расположилось между ним и исполнителями. Оно еще недостаточно организовано, чтобы обрести собственный разум, но вполне сформировано для того, чтобы проявлять простейшие («инстинктивные») реакции, как некая гигантская псевдоамеба.

Доказательство существования эффекта «перехвата управления» также можно дать в двух словах. Существование горизонтальных связей позволяет чиновникам поставлять наверх **согласованную** информацию, которая вынудит руководство принимать выгодные им решения. (В бюрократической среде для этого даже возникли специальные термины «погасить волну» и «скорректировать решение».) А тот факт, что указанные связи формируют определенную среду, в которой протекает самоорганизация, позволит им это сделать, не сговариваясь, многократно усиливая в свою пользу эффект «шума на линии». Более того, в подавляющем большинстве случаев это произойдет помимо воли отдельного чиновника – тот будет просто действовать так, как привык (в чем, собственно самоорганизация и проявляется). В результате управляет не лидер, а нечто полуразумное и аморфное, чему пока еще не придумали названия. Лидер не может контролировать все и всех просто из-за больших объемов информации, а то, что он в силах переработать, попадает на стол в профильтрованной должным образом форме.

Приходится признать, что на этой планете реально уже не осталось Власти в системном понимании этого слова. Такой власти нет ни у Белого Дома, ни у московского Кремля, ни даже у Елисейских Полей. Системообразующей власти в современных условиях нет никакой вообще, потому что ее существующая структура создавалась для совершенно другого мира, который пару десятков лет назад ушел в прошлое. Есть только более или менее могущественные кланы, которые, то объединяются, то вступают в конкуренцию на просторах обновившейся Ойкумены.

Нестор Иванович, примите поздравления, вы – один из немногих, кто мог бы порадоваться. Остальные ежедневно ощущают печальные последствия всего этого на своей шкуре – правительства направляют деньги в здравоохранение, образование, социальные проекты, в инновации и науку, но большая их часть уходит на прокорм ненасытной и неразумной псеодоамебы, сформированной чиновничьим аппаратом. Мало того, что уровень коррупции перешагивает за все мыслимые пределы, так она еще и остается безнаказанной – амеба не дает отсечь свои ложноножки, разума у нее нет, но с инстинктом самосохранения – все в порядке.

От машин фон Неймана – к нейронным сетям

Любому здравомыслящему человеку очевидно – надо лечить не симптомы болезни, а саму болезнь, не следствия, а причину. Соответственно, если причиной кризиса является принцип иерархичности управления, то нужно менять его, а не пытаться заниматься бессмысленными реорганизациями и «реформатированиями».

Оговоримся сразу – отказ от принципа иерархичности вовсе не означает отказа

от централизованной власти. Обойтись без нее в исторически обозримое время, по-видимому, не удастся. Речь идет об аппарате, который находится между высшим руководством и низовыми исполнителями – менять принципы его функционирования можно и нужно.

Нет смысла и призывать к крестовому походу против чиновников. Большинство из них – адекватные люди и то, что они попали в ловушку, их беда, а не вина. Скорее наоборот, любой из честных чиновников вздохнет с облегчением, ведь сейчас им приходится жить в условиях шизофренической раздвоенности. Как гражданин он понимает, или хотя бы чувствует, что система, частью которой он является, работает во вред, но ничего не может поделать именно потому, что он – ее часть. Недавний случай майора Дымковского, публично выступившего с разоблачениями всем известных пороков, присущих российской милицейской системе, – наглядное тому свидетельство.

Наверное, это и есть самое сложное – объяснить и понять, что враг не персонафицируется, что он в нас и, некоторым образом, «над нами», что системы, которые мы образуем, качественно отличаются от простой совокупности мыслящих людей и что мы можем попасть к ним в плен, что, увы, и произошло. Мы, человечество, реально столкнулись с процессами, отвечающими надличностному уровню переработки информации, и с этим теперь уже ничего не поделать. (Доказательство существования надличностного уровня переработки информации подробно дано в [1].)

Альтернативу, тем не менее, искать нужно. Вариант, заслуживающий самого внимательного рассмотрения, это – нейронные сети. Иерархическую схему управления можно уподобить машине фон Неймана, классической схеме компьютера, осуществляющего последова-

тельные вычисления. Нейронная сеть, т.е. схема, по которой организован головной мозг и которая выше была использована для пояснения феномена постиндустриальной бюрократической среды, может рассматриваться как ее антипод. В ней осуществляются так называемые параллельные вычисления. Нейрон головного мозга работает сравнительно медленно, но любой из нас может мгновенно узнать соседа, потому, что каждый из них срабатывает параллельно, не ожидая команды от управляющего центра.

В нейронной сети нет выраженной иерархии, более того, она обладает свойством так называемой толерантности к ошибкам, что придает ее работе дополнительную устойчивость.

По существу, речь идет о том, чтобы использовать тот же самый эффект, который привел к появлению «чиновничьей амебы», но только в благих целях. Раз она появилась вследствие естественных причин, то и лечить нужно подобное подобным. Отсюда вытекают представления о распараллеленных схемах управления. Что это такое – лучше объяснить на конкретных примерах.

Распараллеленное управление

Пусть и не совсем совершенный, но пример системы такого рода управления существовал еще немногим более ста лет назад. Он естественным образом сложился в период становления классического естествознания. «Профессор по кафедре ...ведения» - это, с административной точки зрения, собственно, была вершина карьеры ученого, даже самого крупного. Большого ему добиваться было незачем. Разумеется, представители науки попадали и на более высокие посты, в том числе в других ведомствах, но термин, обозначающий наиболее авторитетные научные круги, звучал однозначно – «профессура».

Это была вполне определенная среда, способная формировать некое общее мнение, причем достаточно простым способом, отзвук которого можно уловить, например, в «Роковых яйцах» М.А.Булгакова: «Я не специалист... вам надо к Португалову». Элемент системы такой системы, т.е. конкретный профессор, может не располагать нужной информацией, но он знает, у кого ее почерпнуть. Информация об источниках информации распространяется от одного члена сообщества примерно так же, как по нейронной сети.

Более того, включение «нового» нейрона в среду по большей части носит неформальный характер, так как ссылки на мнение профессора имярек, обращение к нему за консультациями и т.д. будут иметь место в том случае, если его признали «за своего» остальные «нейроны» - члены сообщества. Этот фактор обеспечивает качество получаемой информации, а равно, как объективность и беспристрастность решений. Профессором можно назначить, но авторитет нужно заработать.

Этот же фактор говорит и о том, что решение по каждому данному вопросу в действительности принимает среда, обладающая всеми признаками системы с распараллеленными вычислениями, поскольку именно она, хотя и по большей части неявно, наделяет полномочиями для решения конкретного вопроса отдельных своих представителей. Аналогия усугубляется тем, что в такой среде каждый элемент равноправен, как нейроны в сети – выраженная иерархия отсутствует напрочь.

Разумеется, некогда существовавшая профессура представляет собой весьма отдаленный прототип той системы управления, которую еще только предстоит создать. Скорее, это просто иллюстрация, показывающая возможность создания

распараллеленных систем управления. Она же показывает и высокую степень устойчивости такой сети.

А именно: около ста лет назад во всем мире начался целенаправленный демонтаж рассматриваемой системы. Это произошло по объективным причинам: наука стала, как выражались марксисты, «производительной силой», и руководство ведущих стран мира решило воспользоваться этим ресурсом точно так же, как и любым другим. Наука попала под бюрократическое управление. В СССР Академия наук фактически превратилась в министерство науки, на Западе к этому подошли, используя те же финансовые инструменты, что и при управлении любой крупной корпорацией. На первом этапе, когда сохранялся багаж, оставшийся от предыдущих поколений, темпы прироста фундаментальных научных достижений резко пошли вверх, потом стали снижаться и к нашему времени упали почти до нуля. Кризис потери управляемости в первую очередь задел ту область, руководить которой извне сложнее всего. Но все же профессура как социальный феномен держалась удивительно долго, лишней раз демонстрируя устойчивость распараллеленных систем.

Можно привести и другие исторические примеры образования распараллеленных систем в обществе, например, их формировали некоторые народы, оказавшиеся под иностранным владычеством, в рассеянной диаспоре и т.д. Обсуждение таких вопросов, конечно, представляет самостоятельный интерес, но сейчас более важно подчеркнуть другое.

Потеря управляемости в сложных системах, по-видимому, является основной компонентой явления, известного как «глобальный кризис». Враг не имеет отчетливого лица, он везде и нигде, но он от этого не становится менее грозным.

Кризис, охвативший цивилизацию, потому и следует рассматривать как системный, что он нанес удар по основе ее структуры – схемам управления. Они не вышли из строя, они переросли сами себя. Информация в сегодняшнем мире приобрела иное качество, что рано или поздно должно было произойти в любом случае. Схемы управления нужно менять, задействовав для этого в первую очередь не административный (бюрократы не ведают, что творят), а научный потенциал, междисциплинарные международные коллективы исследователей, способных изучить проблему и выработать конкретные рекомендации. В противном случае теоремы Шеннона превратятся в меч Немезиды, занесенный над головами неразумных.

Резюмируя, можно сказать, что глобальный кризис имеет, как минимум, три составляющие – одна из них имеет финансово-экономическую природу, вторая характеризуется как кризис коротких инноваций, третья – кризис потери управляемости, природа которого связана с процессами самоорганизации в сложных системах и «эффектом перехвата управления».

Последняя составляющая, очевидно, является основной, так как без создания обновленных схем управления, отвечающих изменившемуся облику цивилизации, делать что бы то ни было еще представляется заведомо бесперспективным.

Список литературы

1. Сулейменов И.Э., Григорьев П.Е. Физические основы ноосферологии. Алматы – Симферополь, 2008.
2. Сулейменов И.Э., Сулейменова К.И., Бектуров Е.А. Макромолекулы. Информация. Диалектика. Алматы, 2007

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕЛЕПОРТАЦИИ КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЙ ВДОЛЬ ЛИНЕЙНОЙ ЦЕПОЧКИ ИЗ СПИНОВЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Поляков Александр Иванович - заведующий лабораторией физико-технического института, г.Алматы

Битенбаев М.И. - ведущий научный сотрудник физико-технического института, г.Алматы

Решается задача описания процесса переноса (телепортации) квантовых - спиновых состояний по линейной цепочке из спиновых нанокластеров при условии, что межкластерные спин-спиновые взаимодействия спинов осуществляются по флип-флоп механизму. Такие квантово-размерные структуры получили условно название: квантовые нити. Записана и решена система взаимосвязанных уравнений для описания процессов телепортации квантовых, спиновых состояний. Получены аналитические выражения для определения характеристик процесса телепортации, найдены оптимальные условия регистрации этого процесса и проведена экспериментальная проверка расчетов на модельной системе.

Введение

Повышенный интерес научных центров к исследованиям процессов телепортации квантовых состояний в наноструктурированных спин-системах обусловлен перспективами их использования в устройствах спиновой электроники - спинтроники (см., например, обзор [1]). По оценкам многих специалистов спинтроника в ближайшие годы может заметно потеснить традиционные методы электроники [1,2]. Такие перспективы спинтроники определяются следующими обстоятельствами. Отметим, что традиционная электроника основана на перемещении заряда электрона и связанной с ним массой из одного положения в другое. Что касается устройств спинтроники, то здесь используются различные спин-зависимые явления, приводящие к телепортации квантовых состояний вдоль цепочек спиновых нанокластеров [2-4]. Причем сами спины в пространстве не перемещаются, а информация об их ориентации передается от одного

кластера к другому за счет межкластерных спин-спиновых взаимодействий. А поскольку скорость такого процесса передача (телепортации) на несколько порядков превышает скорость движения электронов по кристаллической решетке, то проблему создания новых поколений быстродействующих информационных систем, включая квантовые компьютеры, предполагается решать на основе элементов спинтроники [2,3].

Отметим, что при решении указанных выше проблем могут с успехом использоваться волны спиновой поляризации, возникающие, например, при транспортировке (переносе) неравновесной поляризации спинов атомных ядер или электронов между разделенными в пространстве и взаимодействующими между собой спиновыми подсистемами (нанокластерами) [4-5], а также процессы пространственной переориентации спинов в резонансных магнитных полях [5-6] или явление когерентного излучения спиновых систем при их импульсном возбуждении [6] и др.

В данном сообщении решается задача описания процесса транспортировки неравновесной поляризации спинов вдоль цепочки спиновых нанокластеров. Причем межкластерное спин-спиновое взаимодействие спинов осуществляется по флип-флоп механизму [5,7].

Расчеты на модельной системе

Рассмотрим модельную кристаллическую систему, состоящую из нескольких обособленных структурных конфигураций (нанокластеров). Причем каждый такой нанокластер содержит однотипные атомы, ядра которых обладают магнитным моментом (спином) равным $S = 1/2$. Если такую спин-систему поместить в постоянное магнитное поле H_0 , то за счёт зеемановского взаимодействия произойдёт расщепление магнитного уровня на два подуровня. Разумеется, каждый подуровень дополнительно может иметь “тонкую” структуру (см. рис.1), которая формируется за счёт локальных внутрикристаллических магнитных полей $H_{\text{лок}}$ [6-7].

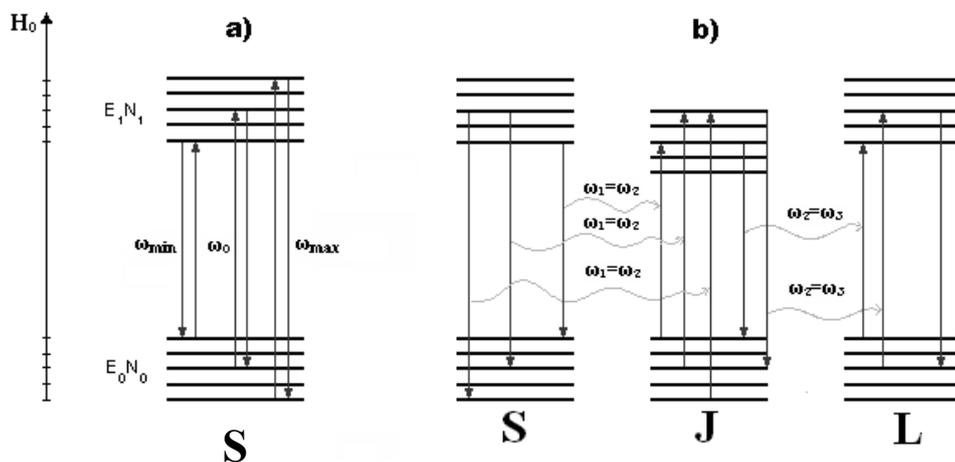
Далее примем, что в каждом нанокластере между спинами имеет место как коррелированное спин-спиновое взаимодействие, за счёт которого в кластерах образуются однотипные квантовые состояния, так и спин-решёточное взаимодействие, определяющее время существования (релаксации) неравновес-

ных квантовых состояний. Кроме этого, пусть, как уже нами отмечалось выше, такая многокластерная спин-система характеризуется межкластерным спин-спиновым взаимодействием, которое осуществляется по так называемому flip-flop механизму [7]. В нашем случае именно это межкластерное взаимодействие спинов и будет определять как вероятность переноса неравновесной поляризации спинов от одного спинового кластера к другому, так и в целом динамику процесса телепортации квантовых состояний вдоль цепочки из нескольких спиновых нанокластеров. Такие структуры получили название квантовые «нити» [2,4].

Схемы квантовых уровней, возможные квантовые переходы, а также формы спектральных линий для изолированной, однородной спин-системы, состоящей из однотипных нанокластеров, приведены на рис. 1

Отметим, что на рис. 1 рассматривается случай, когда в момент времени $t=0$ с помощью резонансного ВЧ поля H_1 спины S - кластера переведены в неравновесное состояние, а спины J и L кластеров по-прежнему находятся в стационарном состоянии. Из данных рис. 1 видно, что в этом случае возможны три типа квантовых переходов:

-релаксационные переходы спинов в S -кластере, которые находятся в равновесном состоянии (рис. 1а),



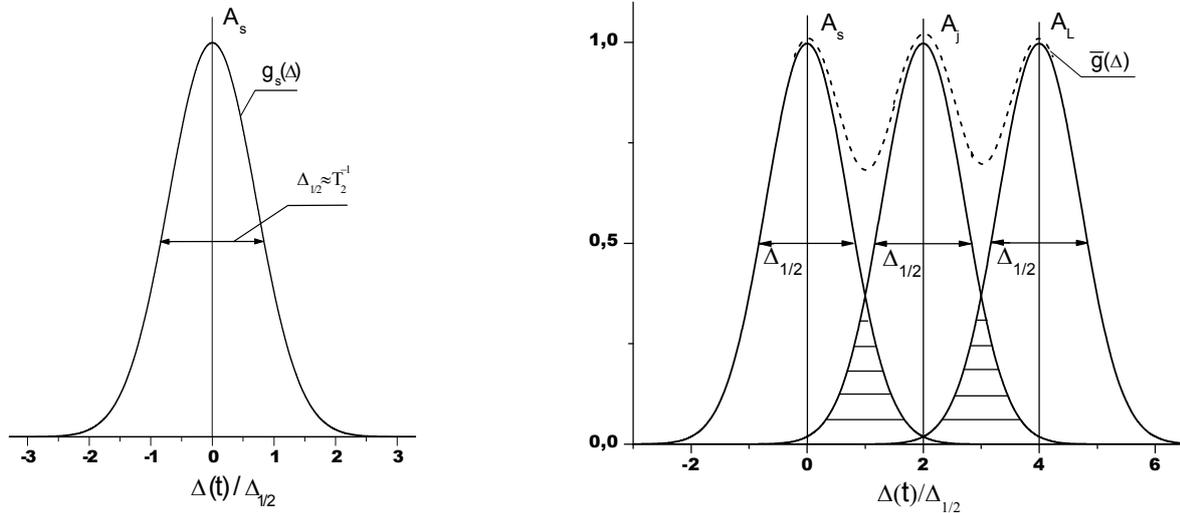


Рисунок 1 - Схема квантовых переходов между уровнями зеемановского расщепления и возможные формы резонансных спектров $g(\Delta)$ в изолированном спиновом S-нанокластере, находящемся в равновесном состоянии (см. рис. 1a) и спин-системе, состоящей из трех нанокластеров, между спинами которых осуществляется спин-спиновое взаимодействие по flip-flop механизму (см.рис.1b)

- переходы между спиновыми кластерами $S \rightarrow J \rightarrow L$, которые возникают только при условиях, что спины S-кластера находятся в неравновесном состоянии и межкластерные взаимодействия спинов осуществляются по flip-flop механизму (рис.1b).

Теперь остановимся на основном механизме телепортации квантовых состояний между спиновыми нанокластерами. Для упрощения последующего теоретического анализа процесса телепортации нам желательно подобрать амплитуду и длительность импульса поля H_1 таким образом, чтобы в момент выключения импульса: $t = t_0$ разность населенностей между верхними и нижним квантовыми уровнями принимала нулевое значение: $N_0 - N_1 = 0$. Тогда в период времени $t > t_0$ (т.е. сразу после окончания действия импульса резонансного ВЧ поля) разность населенностей подсистемы спинов в S-нанокластере начнет возвращаться со временем релаксации T_{1S} к своему стационарному значению, которое определяется соотношением Больцмана [7].

При этом количество квантовых переходов с верхнего уровня E_1 на нижний E_2 будет заметно больше переходов снизу вверх (см. рис. 1b). В свою очередь за счёт межкластерных спин-спиновых взаимодействий между спинами S и J нанокластеров по flip-flop механизму, произойдет увеличение количества спиновых переходов с нижнего квантового уровня на верхний в J-нанокластере, т.е. часть неравновесной спиновой поляризации от S- кластера будет перенесена (телепортирована) к спинам J-кластера (см. рис.1в).

Разумеется, по этой же схеме происходит дальнейшая транспортировка неравновесной спиновой поляризации по цепочке от J к L и далее к другим нанокластерам.

Система уравнений для описания изменений во времени населённости зеемановских уровней трех (в нашем случае с близко расположенных спиновых J, S и L) нанокластеров в рамках предлагаемой модельной спин-системы будет иметь вид:

$$\begin{aligned}
\frac{dN_S(t)}{dt} &= -\frac{N_S(t) - N_S^0}{T_{1S}}, \\
\frac{dN_J(t)}{dt} &= -\frac{N_J(t) - N_J^0}{T_{1J}} + \frac{N_S(t) - N_S^0}{\tau}, \\
\frac{dN_L(t)}{dt} &= -\frac{N_L(t) - N_L^0}{T_{1L}} + \frac{N_J(t) - N_J^0}{\tau}, \\
\frac{dN_n(t)}{dt} &= \frac{N_n(t) - N_n^0}{T_{1n}} + \frac{N_{n-1}(t) - N_{n-1}^0}{\tau},
\end{aligned} \quad (1)$$

где N_S^0 , N_J^0 и N_L^0 – равновесные значения разности населённостей зеемановских уровней в S, J и L нанокластерах, которые пропорциональны величине внешнего магнитного поля H_0 ;

- $N_S(t)$, $N_J(t)$ и $N_L(t)$ – мгновенные значения разности населённостей зеемановских уровней в S, J и L нанокластерах в момент времени t с учётом эффекта телепортации спиновых состояний;

- τ – характеристическое время телепортации квантовых состояний (неравновесной поляризации спинов) между двумя соседними нанокластерами, спины которых взаимодействуют друг с другом по flip-flop механизму;

- T_{1S} , T_{1J} и T_{1L} – индивидуальные времена спин-решёточной релаксации спинов в S, J и L нанокластерах.

Отметим, что в однотипных спиновых системах времена спин-решёточной релаксации обычно равны между собой, т.е. $T_{1S} \sim T_{1J} \sim T_{1L} \sim T_1$. В этом случае, решая систему уравнений (1) при указанных выше условиях, получим:

$$\frac{N_S(t)}{N_S^0} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right), \quad (2)$$

$$\frac{N_J(t)}{N_J^0} = 1 + \frac{N_S^0}{N_J^0} \frac{t}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right), \quad (3)$$

$$\frac{N_L(t)}{N_L^0} = 1 + \frac{N_S^0}{N_L^0} \frac{(t/\tau)^2}{2} \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right). \quad (4)$$

Теперь рассмотрим случай, когда спиновая цепочка содержит произвольное количество однотипных нанокластеров, т.е. $n \gg 2$. В этом случае уравнение для описания зависимости $N_n(t)$ от времени будет иметь вид:

$$\frac{N_n(t)}{N_n^0} = 1 + \frac{N_S^0}{N_n^0} \frac{(t/\tau)^{n-1}}{(n-1)!} \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right). \quad (5)$$

Изменяя в выражении (5) значение n , легко получить выражение для описания процесса телепортации квантовых состояний при любом количестве кластеров, составляющих конкретную квантовую спиновую «нить».

На рисунке 2 проведены зависимости изменения населённостей зеемановских уровней от времени, рассчитанные по уравнениям (5) для квантовых спиновых «нитей» различной длины, которая варьировалось в широких пределах изменением величины n .

Из рисунка видно, что интенсивность эффекта телепортации по мере увеличения длины спиновых цепочек (т.е. величины n) монотонно спадает за счет нарушения когерентности межспиновых спин-спиновых взаимодействий.

Из уравнений (3-5) также следует, что эффект телепортации спиновой поляризации возрастает по мере уменьшения соотношения τ/T_1 и пропорционально увеличению отношения $\frac{N_S^0}{N_J^0}$, $\frac{N_S^0}{N_L^0}$, $\frac{N_S^0}{N_n^0}$.

Следовательно, в практическом плане для получения надёжных результатов по телепортации неравновесной поляризации между спиновыми нанокластерами желательно, чтобы время телепортации τ и концентрация спинов в «отдающем» и «принимающем» нанокластерах подбились из условий:

$$\tau \ll T_1, \quad (6)$$

$$N_S^0 > N_J^0 > N_L^0 > N_n^0.$$

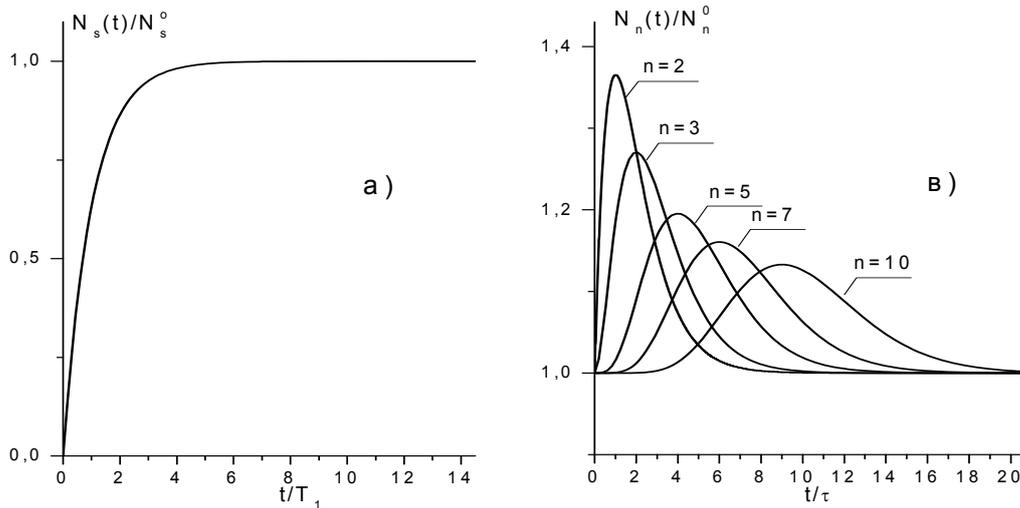


Рисунок 2 - Зависимость $\frac{N_n(t)}{N_n^0}$ от отношения t/τ для квантовых нитей различной длины, которая варьировалась количеством спиновых нанокластеров, входящих в состав конкретной квантовой нити, т.е. в нашем случае величиной n

Эксперименты по проверке эффекта телепортации квантовых состояний.

Для экспериментальной проверки выполненных выше расчетов были выбраны в качестве модельной системы образцы гипофосфита натрия: $(\text{H}_2\text{PO}_2 \bullet n_1\text{H}_2\text{O}), n_2\text{H}_2\text{O}$. Для наших экспериментов важно, что указанное выше химическое соединение содержит три спиновые подсистемы. Одна подсистема – это группа протонов, входящих в состав молекулы гипофосфита, а вторая - это группа протонов молекул воды (H_2O), которые связаны с молекулой гипофосфита достаточно прочными водородными связями. К третьей спиновой подсистеме относятся протоны адсорбированных молекул воды, которые связаны с молекулой

гипофосфита за счет так называемых процессов гидротации, обусловленных в основном электростатическими взаимодействиями. Эта группа протонов также может участвовать в процессе телепортации квантовых состояний, если время нахождения молекулы H_2O в составе гидратной оболочки заметно превышает время переноса квантов состояния от одной спиновой подсистемы к другой.

Спектр ядерного магнитного резонанса H^1 в образце гипофосфита натрия приведен на рис.3. Отметим, что из-за малой величины химического сдвига линии 2 и 3 обычно сильно перекрываются и на практике регистрируется одна ассиметричная линия. Однако, используя методы нелинейной релаксационной спектроскопии [11], эти линии можно разделить, что и было нами выполнено.

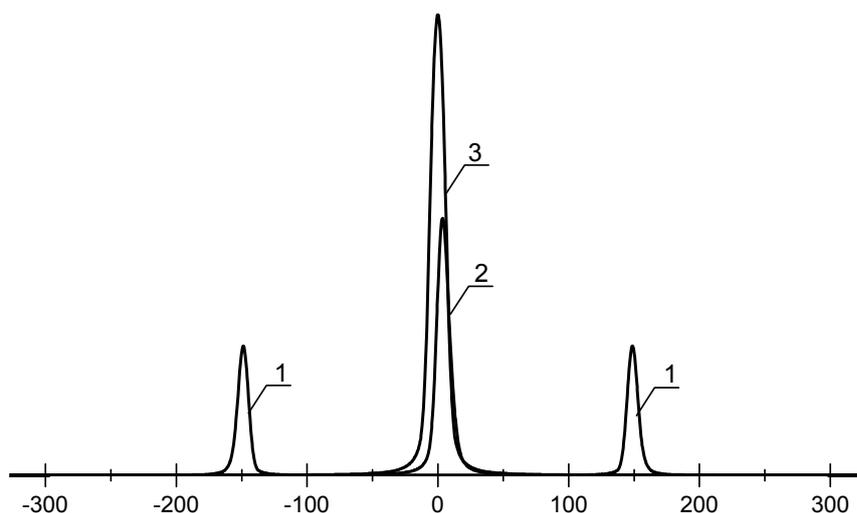


Рисунок 3 - Спектр ЯМР H^1 , содержащихся в молекуле гипофосфита натрия

Из рисунка видно, что спектр гипофосфита содержит четыре резонансных линии: в центре спектра расположены две линии протонов H_2O и две более слабые, симметрично отстоящие от центра спектра на расстоянии 257.5 гц, линии протонов гипофосфита. Дуплет протонов гипофосфита обусловлен расщеплением зеемановских уровней за счет их спин-спинового взаимодействия с фосфором с константой расщепления – 515.0 гц.

В целом такая система может в зависимости от постановки эксперимента хорошо соответствовать либо двум нанокластерам, либо трем с достаточно сильным спин-спиновым взаимодействием.

В экспериментах спин - система протонов адсорбированной воды (линии 2 и 3) приводилась одновременно в неравновесное состояние (населенности зеемановских уровней выравнивались импульсом резонансного ВЧ – поля, который сразу «захватывал» обе линии воды), а затем через определенные промежутки времени отдельно замерялись интенсивности спектра явных линий ЯМР H^1 протонов адсорбированных молекул воды и

гипофосфита, т.е. реализовывался двух-кластерный вариант. Результаты экспериментов и их сопоставление с данными расчетов приведены на рис.4

Представленные на рисунке 4 зависимости $A(t)$ и $N_j(t)$ от времени позволяют оценить параметры процесса телепортации неравновесной спиновой поляризации от S к J-нанокластерам. Так, зависимость $N_j(t)$ построена согласно уравнению (3) при следующих релаксационных и концентрационных соотношениях в спиновых S и J нанокластерах:

$$\frac{N_S^0}{N_J^0} = 2,0; \quad \tau = 0,4 \text{ сек.}, \quad T_{1S} = 1,7 \text{ сек.} \quad (8)$$

Соотношения (8) подбирались нами до удовлетворительного совпадения (в пределах ошибок эксперимента) экспериментальных и расчётных зависимостей: $A(t)/A_0 \cong N_j(t)/N_j^0$. Для удобства сопоставления расчётных кривых с экспериментом, полученные зависимости $A(t)$ и $N_j(t)$ от времени нормировались на свои максимальные значения, и далее они совмещались таким образом, чтобы их максимумы совпадали.

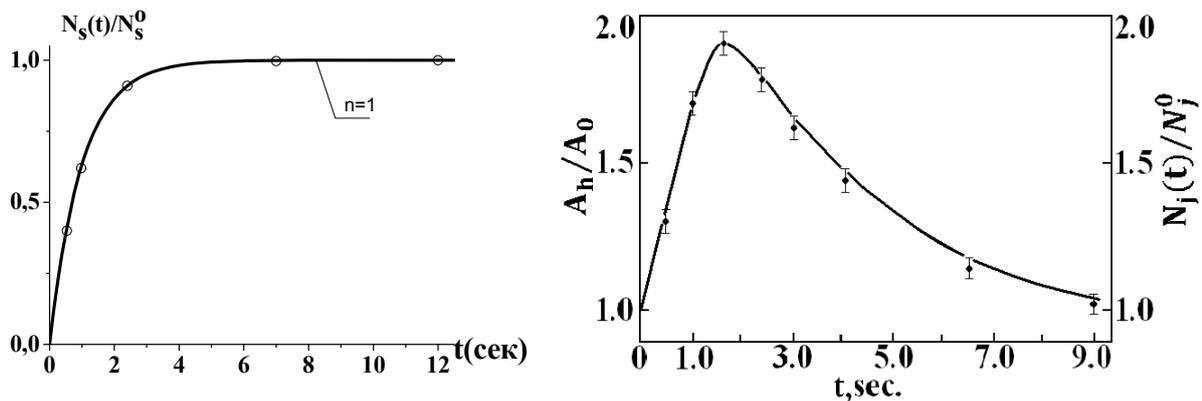


Рисунок 4 - Зависимость от времени относительной интенсивности ($A(t)/A_0$) спектра магнитного резонанса протонов гипофосфита (точки) и рассчитанной по уравнению (3) величины $N_j(t)/N_j^0$ (сплошная линия)

Поскольку вклад в суммарный спектр ЯМР H^1 от молекул H_2O , связанных с гипофосфитом водородными связями (линия ЯМР №2 на рис.3) и молекул H_2O , обусловленных процессами гидратации (линия ЯМР №3 на рис.3) нами разделена методом нелинейной релаксационной

спектроскопии [11], то фактически мы имели дело уже с тремя спиновыми подсистемами. Зависимость интенсивности спектров ЯМР H^1 этих трех типов спинов в зависимости от времени до их полного возвращения в равновесное состояние приведены на рис.5

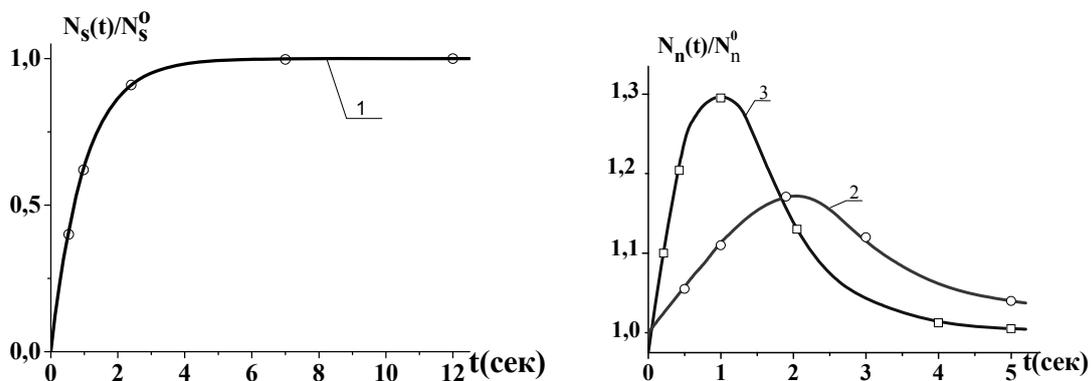


Рисунок 5 - Зависимость от времени относительной интенсивности ($A(t)/A_0$) различных линий спектра ЯМР H^1 в модельном образце: $(NaH_2PO_2 \cdot 4H_2O) \cdot 8H_2O$ и соответствующие теоретические зависимости

Из данных рис.5 видно, что экспериментальная форма зависимости $\frac{A(t)}{A_0} \sim f(\tau/T_1)$ достаточно хорошо описывается полученными нами теоретическими уравнениями (3÷5), что подтверждает правильность предлагаемой модели квантовой телепортации спиновых состояний и рассчитывать различные наноструктуры для спинтроники. Кроме этого, развиваемый в работе подход позволяет проследить за

динамикой переноса (телепортации) неравновесной спиновой поляризации от одного кластера к другому на различных этапах процесса телепортации квантовых состояний и определить оптимальные характеристики как отдельных спиновых нанокластеров, так и квантовых нитей в целом, при которых возможна практическая реализация эффектов телепортации в устройствах спинтроники.

Список литературы

1. Zutic J., Fabian Ja., Sarma S.D., Rev. Mod. Phys. 76 (2004) 323.
 2. Wolf S. et al., Science, 294 (2001) 1488.
 3. Жувикин Г.И. Компьютера, №3, с. 91-95, 2005
 4. Slobodskyy A., Gould G., Sloboudskyy T., Phys. Rev. Lett., 90 (2003) 246.
 5. Polyakov A., Petrov E., Koisiey G., Intern. Conf. "Nuclear and Radiation Physics", Almaty, (2004) 93 – 97.
 6. Polyakov A., Bitenbaev M. Transport Nuclear spin Polarization in sodium Hypophosphite of spintroniks, Solid State Sciences, 2009, №11, 945-947.
 7. Абрагем А., Гольдман М. Ядерный механизм, Порядок и беспорядок в спиновых системах
 8. Поляков А.И., Битенбаев М.И., Исследование процессов телепортации квантовых состояний в спиновых наноструктурах для спинтроники. Доклады НАН РК, №5, 2009.
 9. Pjlyakov A., Bitenbaev M., Investigation of noniform state transter process in spin nanokluster chalus in spintroniks. Materials of E-MRS Sping Meeting, Sumposium, Strasbourg, Franse, 2008.
 10. Поляков А.И., Битенбаев М.И., Модели магнитной проводимости в материалах для спиновой электроники. Международная конференция «Ядерная и радиационная физика», Алматы, 2009, стр.73-77.
 11. Рябикин Ю.А., Поляков А.И., Битенбаев М.И., применение нелинейных, квантовых ЭПР и ЯМР для спинтроники и релаксационных исследований, Труды Международной конференции по радиационной физике. – Алматы, 2004, с.70-73
 - 12.
-

LAYER-BY-LAYER DEPOSITION OF POLY(ETHYLENEIMINE) AND POLY(ACRYLIC ACID) ONTO SILICA NANOPARTICLES IN WATER USING A ONE-POT METHOD

Aseyev V.O. - Laboratory of Polymer Chemistry, University of Helsinki

Tatykhanova G.S. - Institute of Polymer Materials and Technology

Ibraeva Zh.E. - Laboratory of Engineering Profile, K.I. Satpaev Kazakh National Technical University

Tenhu H. - Laboratory of Polymer Chemistry, University of Helsinki

Kudaibergenov S.E. - Laboratory of Engineering Profile, K.I. Satpaev Kazakh National Technical University

Spherical micro- and nanoparticles have been assembled in water using layer-by-layer, LbL, deposition of branched poly(ethyleneimine), PEI, and poly(acrylic acid), PAA, on silica nanoparticles. The resulting LbL assemblies, consisting of SiO_2 cores and 10-layered shells of the interpolyelectrolyte complexes, $(\text{PEI/PAA})_{10}$, are characterized by means of light scattering and zeta potential measurements. The radius of gyration, R_g , and the hydrodynamic radius, R_h^{mean} , of the $\text{SiO}_2/(\text{PEI/PAA})_{10}$ composites are ~ 100 nm and these radii are not much affected by the particles concentration. Owing to a negligibly small dn/dC of the SiO_2 core in water, the intensity of light scattered from the LbL assembly primarily is determined by PEI and PAA. Therefore, a single LbL particle optically resembles a hollow sphere of the $(\text{PEI/PAA})_{10}$ complex with the inner radius of 80 nm, as is estimated from the measured R_g and R_h^{mean} . The zeta potential of the LbL particles is ranged between -10 and -30 mV. The mechanism of covering of the surface of the silica nanoparticles using the LbL deposition of PEI and PAA has also been suggested. The thermal treatment of the LbL nanocomposites converts the ionic $-\text{NH}_3^+ - \text{OOC}-$ bonds of the polymeric shell into covalent $-\text{NH}-\text{OC}-$ amide bonds similar to the amidization of the conventional interpolyelectrolyte PEI/PAA complexes into PEI-PAA. Etching of the SiO_2 cores from the $\text{SiO}_2/(\text{PEI-PAA})_{10}$ composites with 0.01N HF leads to the formation of intra particle microcavities and hollow spheres of $(\text{PEI-PAA})_{10}$ are detected with an optical microscope.

Introduction

Layer-by-layer, LbL, assembly of polyelectrolyte multilayers [1-3] and their deposition onto solid surfaces [4-6], colloidal particles [7], proteins [8,9], and living cells [10, 11] is an effective tool to design nano- and micro-sized thin films [12], hollow spheres for drug encapsulation [13] and delivery [14], as well as for nanoreactors [15] etc. A standard process of the LbL film preparation on a solid surface is an alternating immersion of the solid sub-

strate into solutions of either positively or negatively charged polyelectrolyte with intermediate rinsing with water in order to remove the excess of the non-reacted polymer. Concentration of the polyelectrolytes is typically $C=0.1-1.0$ mg/mL. A typical technique to create an LbL core-shell assembly is mixing of a polyelectrolyte solution with a suspension of colloidal particles (e.g. silica particles) that are capable to complex the polyelectrolyte. After the first polyelectrolyte layer is entirely adsorbed and saturates the particle surface, the particles are

consequently treaded using sedimentation, decantation, and redispersion procedures. Next, the other oppositely charged polyelectrolyte is deposited followed by the same treatment. This process is repeated until the desired number of polyelectrolyte layers is deposited. If required, the silica core can finally be removed by etching with HF. Authors [16] reported hollow microcapsules with shells consisting of *interpolyelectrolyte complexes*, IPECs. The microcapsules were prepared by polymerization of cationic 4-vinylpyridine hydrochloride, VPy, in a solution containing surface-modified silica particles and anionic poly(sodium 4-styrenesulfonate), NaPSS. These way 5-15 nm thick shells of the NaPSS/PVPy complexes were prepared on the surface of the silica particles. Then the IPECs were covalently linked to form NaPSS-PVPy and the silica core was removed with HF [16]. Ternary organic-inorganic hybrid films consisting of chitosan, poly(monomethyl)itaconate, and silica nanoparticles were prepared and then the semiconductive CdS nanoparticles were embedded into the organic-inorganic hybrid *in situ* [17,18]. The equation of the state of the silica colloids covered with 6 or 7 polyelectrolyte multilayers was analyzed [19]. In the present communication, the LbL core-shell assemblies were prepared in aqueous solutions of silica nanoparticles without redispersion of the intermediate products, i.e. using a *one-pot method*. Ten layers of poly(ethyleneimine), PEI, and poly(acrylic acid), PAA, were consequently deposited onto the silica nanoparticles to form $\text{SiO}_2/(\text{PEI/PAA})_{10}$. The architecture of the LbL core-shell multilayer assembly was investigated in water using light scattering. Then the LbL assemblies were thermally treated that resulted in the $\text{SiO}_2/(\text{PEI-PAA})_{10}$ nanocomposites with silica cores and shells of covalently linked polyelectrolyte multilayers. The silica cores later were etched out with HF and the $(\text{PEI-PAA})_{10}$ “shells” were

washed and dried and the morphology of resulting thin powder was investigated using optical microscopy.

Experimental Materials

Aqueous solution of colloidal silica is a commercial product of Ludox (Grace GmbH & Co., Germany) and contains 40 wt.% of SiO_2 . Size of the silica particles studied is 22 nm with surface area of 140 m^2/g . The surface charge of the particles is negative with ammonia as a counterion. Branched poly(ethyleneimine), PEI, having $M_n=25\times 10^3$ g/mol and polyacrylic acid, PAA, having $M_n=450\times 10^3$ g/mol were purchased from Polysciences Inc., USA.

Preparation of the LbL multilayers

The LbL core-shell composites consisting of a SiO_2 core and a PEI/PAA shell were prepared. Aqueous solutions of silica sols, PEI, and PAA (all having the same molar concentration of the repeating units, $C=10^{-3}$ mol/L) were prepared using deionized water from the Elgastat UHQ-PS water purification system. To prepare solutions of the desired molar concentration of the repeating units, silica was considered as an inorganic polymer, $(\text{SiO}_2)_n$. As earlier demonstrated, $(\text{SiO}_2)_n$ forms IPECs with PEI with stoichiometric 1:1 molar ratio of the repeating units. [20]. At the same time, PEI is known to form stoichiometric IPECs with PAA. [21]. The molar mass has been demonstrated to have no effect on the composition of IPECs apart from those IPECs, one of the interacting components of which has extremely low molar mass. [22] These explain why the same molar concentration of the components was used for the composite preparation. The formation of stoichiometric complexes does not mean that the functional groups of both components are fully involved into complexation reaction. In

ideal case the parameter θ which reflects the conversion degree of interpolyelectrolyte complexation reaction should be equal to 1, however in real situation this value ranges between 0.2 and 0.8 in dependence of pH. For instance, for IPEC composed of silica sol and quaternized PVP (at pH = 3-4) the value of θ is approx. 0.24 or 24% of the total 100%. When pH is raised up to 9 the θ increases up to 0.7. Thus in stoichiometric IPECs some defects such as “loops” and “dangles” of macromolecular chains (up to 60%) exist. When PAA is added to primary complex particles of SiO₂/PEI the competition reaction between PAA and PEI leading to release of preadsorbed SiO₂ particles is less possible (or even impossible in our case). However such phenomenon is known for strong polyacids such as poly(styrenesulfonic acid) (PSSA) or its sodium salt [22]. It means that if we add PSSA to SiO₂/PEI there is no doubt that silica particles will be forced out. Since PAA is a weak acid and the complexation reaction between SiO₂/PEI and PAA was provided in aqueous solution (pH = 5 or 6) it is argued that PAA chains will definitely be adsorbed onto shell layer of PEI. 1.0 mL of PEI was slowly (during 5 min) added into 1.0 mL of silica sols under continuous stirring. Then 1.0 mL of PAA was added in the same way into 2.0 mL of the SiO₂/PEI mixture in order to form the first layer of the SiO₂/(PEI/PAA)₁ composite. Sequential additions of either PEI or PAA into SiO₂/(PEI/PAA)_i were repeated altogether $i=10$ times under constant stirring. The resulting composite, SiO₂/(PEI/PAA)₁₀, presumably consists of a SiO₂ core and ten PEI/PAA layers in the shell and the last outer layer is expected to be PAA. Finally, the total mass concentration of the LbL core-shell multilayers in aqueous solution was $C=1.21$ mg/mL. From this stock solution two samples with $C=0.6$ and 0.1 mg/mL were prepared by dilution. Aqueous solutions were passed through the hydrophilic Millex-HV 0.45 μm pore size and 13 mm in diameter filters prior

to measurements to remove dust particles. The SiO₂/(PEI/PAA)₁₀ assemblies were investigated by means of light scattering in order to reveal the actual size and shape of the LbL core-shell particles in pure water.

Methods

Dynamic light scattering, DLS, and static light scattering, SLS, experiments were conducted with a Brookhaven Instruments BI-200SM goniometer, a BI-TurboCorr digital auto/crosscorrelator, and a BI-CrossCorr detector, including two BI-DS1 detectors. A Sapphire 488-100 CDRH laser from Coherent GmbH operating at the wavelength of $\lambda_0=488$ nm (vertically polarized) and the power adjusting from 10 to 50 mW was a light source. The scattering angles were varied in the range of $\theta=30^\circ$ - 150° . In the DLS experiments, pseudo cross-correlation functions of the scattered light intensity, $G_2(t)$, were collected with the self-beating method [23]. The time average intensity of the scattered light, I_θ , was recorded simultaneously. The intensities measured in counts of photons per second, cps, were normalised with respect to the Rayleigh ratio of toluene. The temperature of the samples was controlled by means of a Lauda RC 6C thermostat. The measurements were performed at 20° C. Zeta-potential studies were performed with a Nano-ZS Zetasizer ZEN3600 from Malvern Instruments equipped with a 4 mW He-Ne laser operating at $\lambda_0=633$ nm. Nano-ZS Zetasizer is designed for the back scattering data detection ($\theta=173^\circ$). M3-PALS technique and Smoluchowski analysis is used to estimate the zeta-potential. Size & Zeta potential-DTS1060 folded capillary cell was employed for the size and zeta-potential measurements. Temperature was stabilized with a Peltier temperature control at 20° C. Optical microscope from LOMO (Saint-Petersburg, Russia) was used to investigate the multilayered structures.

Results and Discussions

In dynamic light scattering experiments, a correlation function of intensity of the scattered light, $G_2(t) = \langle I_u(t=0)I_u(t) \rangle$, is collected at the scattering angle θ (Figure 1). Then is converted into the correlation function of the scattered electric field, $g_1(t)$, using the Siegert's relationship

$$|g_1(t)| = \beta^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{G_2(t)}{G_2(\infty)} - 1}$$

where $G_2(\infty)$ is the experimentally determined baseline at time $t=\infty$ and β is the coherence factor determined by the geometry of the detection. For monodisperse particles, small in diameter compared to the wavelength of light as well as for hard spheres of any size,

$$|g_1(t)| = e^{-t/\tau} = e^{-\Gamma t} = e^{-Dq^2 t}$$

where the scattering wave vector is $q = (4\pi n_0 / \lambda_0) \sin(\theta/2)$, n_0 is the refractive index of solvent, $\Gamma = 1/\tau$ is the relaxation/decay rate, τ is the relaxation time, and $D = \Gamma q^{-2}$ is the translational diffusion coefficient.

Analysis of an experimentally obtained $g_1(t)$ is usually performed by fitting a polynomial (cumulant expansion) of up to the 3rd order to the function $\text{Ln}[g_1(t)]$ (see the inset of Figure 1) [24].

$$\text{Ln}[g_1(t)] = \text{Ln}A - \Gamma_1 t + \frac{1}{2!} \Gamma_2 t^2 - \frac{1}{3!} \Gamma_3 t^3 + \dots$$

The first cumulant, Γ_1 , is directly related to the translational diffusion coefficient D or to the hydrodynamic radius R_h

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0\Gamma_1} q^2,$$

where η_0 is the solvent viscosity. The normalized second cumulant, $(\Gamma_2/\Gamma_1^2)q^2$, is a measure of polydispersity of the decay rate (see the inset of Figure 2). Note, that it is zero for a monodisperse sample, when $\Gamma_2=0$. Distributions of the apparent hydrodynamic radius, R_h , are obtained at fixed θ and C using an inverse Laplace program CONTIN,

another method of analysis of a multi exponential correlation function $g_1(t)$ [24]. Examples of the experimentally collected $G_2(t)$ and corresponding $g_1(t)$ functions are presented in Figure 1. Non-linear decay of a $\text{Ln}[g_1(t)]$ vs. t plot is typical for a polydisperse sample. One may also note that the $\text{Ln}[g_1(t)]$ vs. tq^2 curves, shown in the inset, do not coincide thus demonstrating an angular dependence of the apparent R_h ; large particles mainly scatter light forward, whereas small spherical particles have no angular dependences of the scattered light intensity.

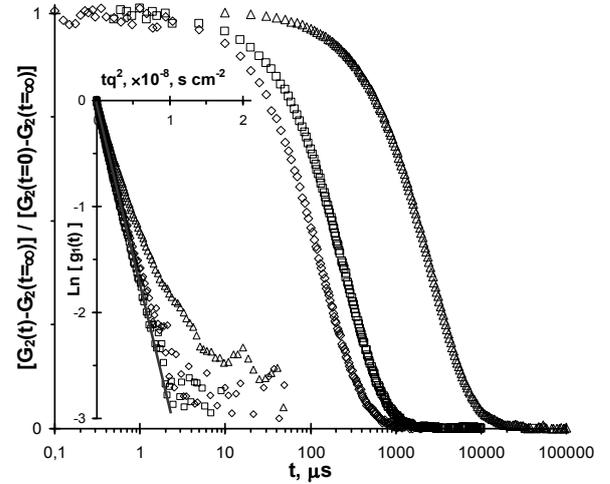


Figure 1. Three intensity correlation functions, $G_2(t)$, and corresponding correlation function of electric field, $g_1(t)$. $G_2(t)$ functions were collected at $\theta=150^\circ$ (\diamond), 90° (\square), and 30° (\triangle) for $\text{SiO}_2/(\text{PEI}/\text{PAA})_{10}$ assemblies having $C=0.1$ mg/mL. The line in the inset is a guideline for eyes and represents a linear fit with the intercept set at zero.

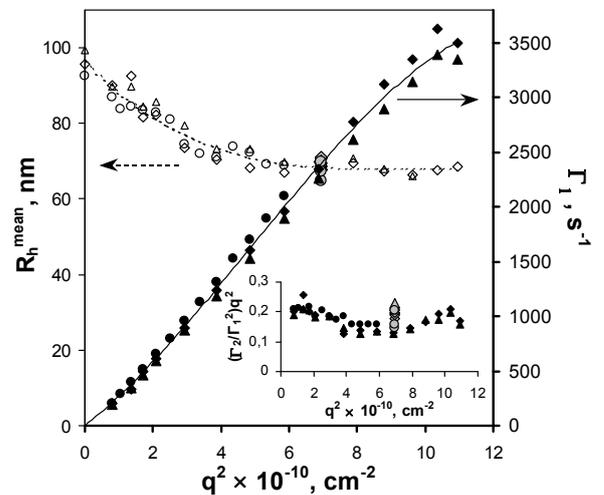


Figure 2 illustrates a comparison of the two methods of analysis of the correlation functions: the 2nd order cumulant analysis, presented in the figure as Γ_1 plotted versus q^2 , and the CONTIN analysis. The latter one reveals monomodal reasonably broad distributions of the hydrodynamic size for all the dispersions studied. The apparent hydrodynamic radius R_h plotted in Figure 2 is defined as the mean peak value of the size distribution, R_h^{mean} . Dependence of the decay rate Γ_1 vs. scattering vector q^2 passes through the centre of coordinates thus representing a diffusive process with the diffusion coefficient $D = \Gamma_1 q^{-2}$. The inset in Figure 2 shows that the normalized 2nd cumulant extrapolated to 0° scattering angle is nearly constant in the studied range of C . Its average value of 0.19 is typical for moderately polydisperse samples. S-shape of the Γ_1 vs. q^2 dependence has the same origin.

Figure 2. Analysis of the DLS data obtained for aqueous $\text{SiO}_2/(\text{PEI/PAA})_{10}$ having $C=0.1$ (diamonds), 0.6 (triangles), and 1.21 (circles) mg/mL. Filled symbols represent the decay rates Γ_1 of the corresponding $g_1(t)$, whereas open symbols represent the mean peak values of the related size distributions, R_h^{mean} . Inset depicts the values of the normal-

ized second cumulant. Grey symbols show data obtained with the Nano-ZS Zetasizer.

Note that in the DLS experiments, the diffusion coefficient is measured rather than size. D is concentration dependent and, therefore, the true value of the hydrodynamic radius is obtained at zero q and infinite dilution. Figure 2 clearly demonstrates that there is no concentration dependence of R_h^{mean} ($q \rightarrow 0$) within the experimental error. However, the dependence of the apparent R_h^{mean} vs. q^2 is non-linear. Its negative slope may originate either from the minor interparticle association or from the actual/original polydispersity of the LbL particles. The latter assumption is more likely; dilution typically decreases the number of the secondary aggregates or destroys them completely, which has not been observed in our experiments. The distributions of the apparent hydrodynamic radius were always monomodal and R_h^{mean} were practically the same as $R_h^{\Gamma_1}$ calculated using the 2nd order cumulant analysis, see Table 1. Moreover, Nano-ZS Zetasizer also allows for the $R_h^{\Gamma_1}$ estimation. The data obtained with the Zetasizer has been added to Figure 2 for comparison and well coincide with those obtained using the BI-TurboCorr.

Table 1 - Dimensions of the $\text{SiO}_2/(\text{PEI/PAA})_{10}$ composites in water.

$\text{SiO}_2/(\text{PEI/PAA})_{10}$ $C, \text{ mg/mL}$	Zimm		Guinier		CONTIN	2 nd order cumulants	
	$R_g^Z, \text{ nm}$	R_g^Z/R_h^{mean}	$R_g^G, \text{ nm}$	$R_g^G/R_h^{\Gamma_1}$	$R_h^{\text{mean}}, \text{ nm}$	$R_h^{\Gamma_1}, \text{ nm}$	$R_g^G/R_h^{\Gamma_1}$
$C \rightarrow 0$	72.4	0.76	88.8	0.92	96.4	94.6	0.94
0.1	70.7	0.74	82.9	0.87	95.7	100.2	0.83
0.6	72.2	0.73	83.1	0.84	99.3	95.8	0.87
1.21	74.5	0.81	89.6	0.97	92.4	87.9	1.02

In the SLS experiments, the time average intensity of the scattered light, I_θ , were analyzed by means of the Zimm method (as for particles with the Gaussian density distribution) as well as using the Guinier approach (as for spherical particles) [25, 26]. Estimated values of the radius of gyration, R_g , are shown

in Table 1. Although, one can notice a decrease in R_g values upon dilution, Figure 3 shows no concentration dependence of R_g ; within the experimental error all the experimental data points fit the same Guinier line, which is $\text{Lg}[P(q)] = \text{Lg}[I_\theta/I_{\theta=0}]$ vs. q^2 , and which was used to calculate the true radii ($C \rightarrow 0$).

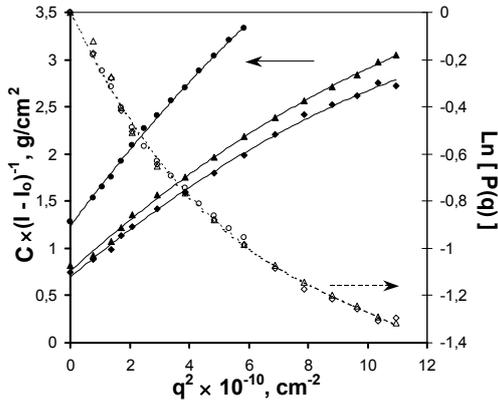


Figure 3. Analysis of the angular dependence of the scattered light intensity, I_θ , by means of the Guinier plot, where $I_\theta = I_{\theta=0} \exp[-q^2 R^2/3]$ and $P(q) = I_\theta / I_{\theta=0}$ (open symbols), and of the inverse reduced intensity normalized against the polymer concentration (Zimm's method, filled symbols). Data is obtained $C=0.1$ (diamonds), 0.6 (triangles), and 1.21 (circles) mg/mL.

One should realize that measuring of the molar mass and R_g of composites in solution using scattering methods is not a straightforward task due to the difference in the refractive indexes of the components [25, 26]. Thus specific refractive index increment, dn/dC , of polysilicic acid is $0.062 \text{ cm}^3/\text{g}$ (water, $\lambda=436 \text{ nm}$). [26, 27] This value is sufficiently lower than that of branched PEI (for example, at $\lambda=690$ and 0.1% formic acid, $dn/dC=0.250 \text{ cm}^3/\text{g}$ [28]) or that of polyacrylic acid (at $\lambda=436 \text{ nm}$, dn/dC varies from 0.16 to $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ depending on the degree on neutralization [26]). One should also remember that the mass fraction of silica over the PEI/PAA complex in the $\text{SiO}_2/(\text{PEI/PAA})_{10}$ composite is roughly $1/20$. Therefore scattering from the $\text{SiO}_2/(\text{PEI/PAA})_{10}$ particles primarily is determined by the organic components. Following the sample preparation procedure, the most expected conformation of IPECs formed between PEI and PAA is a *thick-walled sphere*. Silica particles are hardly miscible with the organic polymeric matrix but form a phase-separated core, which is practically invisible with the studied light

owing to the low dn/dC value. Self-organization of material within a single $\text{SiO}_2/(\text{PEI/PAA})_{10}$ particle, such as microphase separation, is possible due to remaining mobility of PEI and PAA at pH 5-7 studied. Thus mobility of highly charged polyions is always restricted due to strong and multiple Coulomb interactions, whereas branched PEI retains its chain mobility in a complex with PAA above pH 4. [29]. We tried to estimate the geometrical parameters of such a thick-walled hollow sphere from LS data. Thus the R_g/R_h ratios listed in Table 1 do not contradict to this model. The Zimm's method is typically used for structures, which density increases towards the centre of gravity, e.g. a polymer coil. In this respect the Guinier's method should give more reliable value of R_g . In our model the outer radius was taken as $R_1 = R_h^{\text{mean}} = 96.4 \text{ nm}$, $R_g = R_g^G = 88.8 \text{ nm}$, and the inner radius, $R_2 = 80.0 \text{ nm}$, is calculated from

$$R_g^2 = \frac{3 R_1^5 - R_2^5}{5 R_1^3 - R_2^3}$$

Taking into account the difference in the refractive indexes of the components of the composite, the measured value of R_g might be somewhat underestimated, meaning that the actual wall thickness of the hollow sphere is smaller. The inverse reduced intensities normalized against the total composite concentration, $C \times (I - I_0)^{-1}$, (here C is the total concentration or polymer concentration without the core) are shown in Figure 3 and reveal a positive value of the second osmotic virial coefficient, i.e. at $q^2 \rightarrow 0$, $C \times (I - I_0)^{-1}$ increases upon increasing C . This means that water is a good solvent for $\text{SiO}_2/(\text{PEI/PAA})_{10}$ and the composite is stable in water. The zeta potential investigation on the $\text{SiO}_2/(\text{PEI/PAA})_{10}$ particles has been visualized in Figure 4. The mean peak value of the zeta potential distributions was fluctuating between -10 and -30 mV depending on the sample history and C , which one could in principle expect for salt-free aqueous solutions. These zeta potential

values and their sign agree well with the procedure of the complex preparation: the outer layer of the $\text{SiO}_2/(\text{PEI}/\text{PAA})_{10}$ particles is terminated with PAA. Taking into account that the $\text{SiO}_2/(\text{PEI}/\text{PAA})_{10}$ particles are thick-walled spheres in water we suggest a mechanism of the LbL formation for a single silica particle as is demonstrated in Scheme 1. It is supposed that when the first 1.0 mL of dilute PEI solution is added into 1.0 mL of silica sols, long PEI chains are able to wrap one or several silica particles of 22 nm. Then PAA is added into 2.0 mL of the SiO_2/PEI stoichiometric mixture. PAA is deposited onto SiO_2/PEI particles via electrostatic interactions between $-\text{NH}_3^+$ and $-\text{OOC}-$.

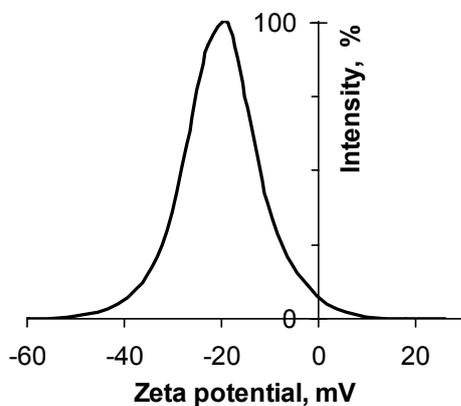
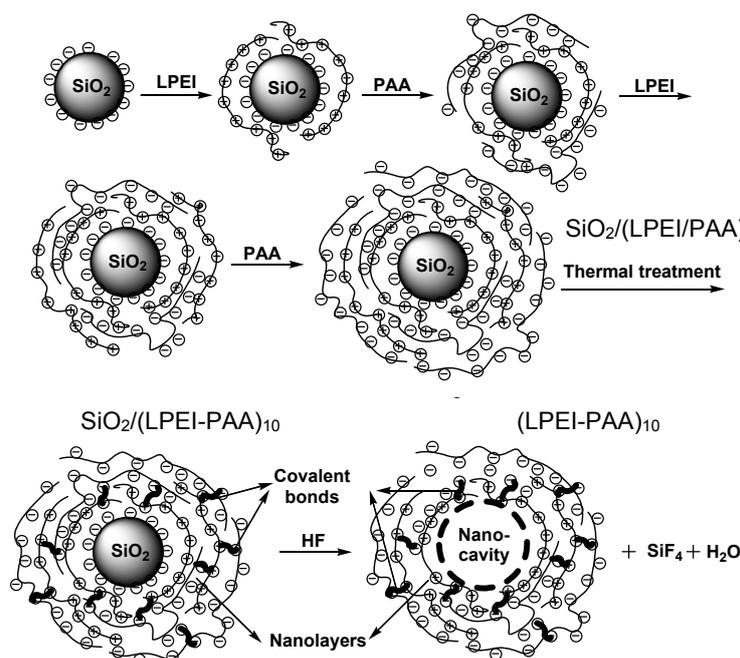


Figure 4. Zeta potential measured for the $\text{SiO}_2/(\text{PEI}/\text{PAA})_{10}$ particles at $C=0.1$ mg/mL.

One should keep in mind that solutions of silica, PEI, and PAA all have the same molar concentration of the repeating units and, therefore, when the first $\text{SiO}_2/(\text{PEI}/\text{PAA})_1$ composite is formed we have the negatively charged outer shell consisting of PAA. However, silica is a weaker acid than PAA and can hardly compete with PAA for the positive charges of PEI. This certainly results in the particles reorganization, their aggregation and growth. Upon sequential additions of either PEI or PAA onto $\text{SiO}_2/(\text{PEI}/\text{PAA})_i$, the ratio of the negative versus positive charges approaches the stoichiometric ratio. Meanwhile, silica microphase separates within the composite multilayer and minimises area of its contact with the first layer of PEI. Latter results in the cavities that are significantly larger than 22 nm, i.e. the size of an individual silica particle. Then the $\text{SiO}_2/(\text{PEI}/\text{PAA})_{10}$ assemblies were thermally treated that resulted in the $\text{SiO}_2/(\text{PEI}-\text{PAA})_{10}$ nanocomposites with shells of covalently linked polyelectrolyte multilayers. The thermal treatment of the LbL multilayers converts the ionic $-\text{NH}_3^+ -\text{OOC}-$ bonds of the polymeric shell into covalent $-\text{NH}-\text{OC}-$ amide bonds similar to the amidization of the conventional inter polyelectrolyte PEI/PAA complexes into PEI-PAA [21].



Scheme 1. Coating of silica particles by interpolyelectrolyte PEI/PAA multilayers, formation of -NHCO- covalent bonds between PEI and PAA upon heating, and etching of silica cores from the $\text{SiO}_2/(\text{PEI-PAA})_{10}$ multilayers by HF.

Next, aqueous solution of $\text{SiO}_2/(\text{PEI/PAA})_{10}$ with $C=1.21$ mg/mL was deposited onto a quartz plate, dried in air followed by vacuum oven, and then heated at 100°C dur-

ing 6 h. Etching of SiO_2 from the $(\text{SiO}_2)/(\text{PEI-PAA})_{10}$ compositions was provided by periodic dipping of the quartz plate into 0.01 mol/L HF solution during 1 min and rinsing after with deionized water. The multilayered coatings were dried in air and vacuum oven at room temperature and the morphology of the $(\text{PEI-PAA})_{10}$ thin powders after etching is shown in Figure 5. The micron sized spherical hollow particles represent the “shells” of $(\text{PEI-PAA})_{10}$.

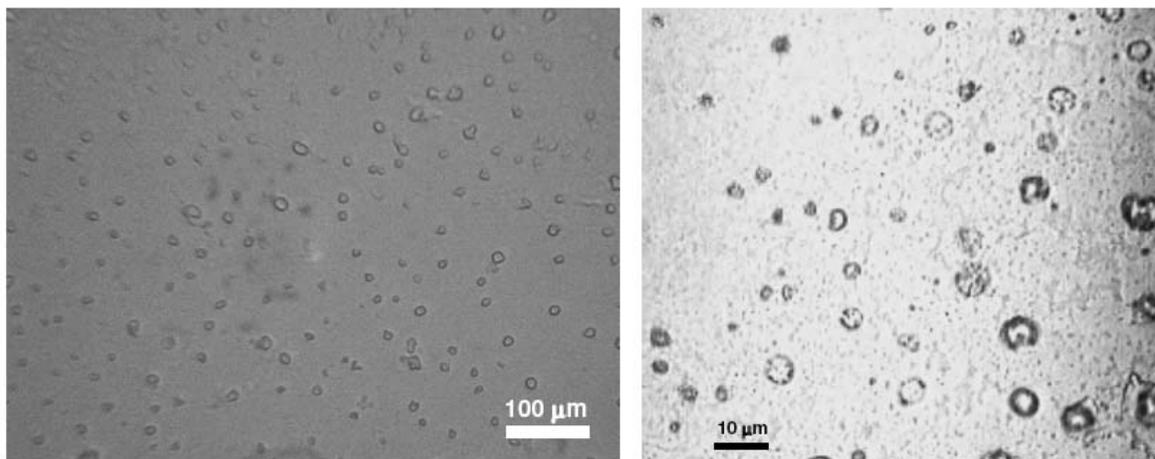


Figure 5. Microphotographs of the $(\text{PEI-PAA})_{10}$ multilayers after thermal treatment and etching by 0.01N HF.

SiO_2 cores leads to formation of microsized hollow covalently crosslinked $(\text{PEI-PAA})_{10}$ particles.

Conclusion

Dynamic and static light scattering measurements reveal that the LbL multilayers consisting of the inter polyelectrolyte complexes of PEI and PAA can be deposited onto silica nanoparticles using a one-pot method, i.e. without intermediate isolating of the LbL particles from aqueous solution. The radius of gyration, the hydrodynamic radius and the inner radius of LbL multilayers were found. The zeta potential values of the LbL particles are negative and agree well with the surface charge of the LbL multilayers terminated with negatively charged PAA. The mechanism of the LbL formation on the surface of the silica nanoparticles was suggested. The thermal treatment of $\text{SiO}_2/(\text{PEI/PAA})_{10}$ multilayers followed by etching of

References

1. G. Decher, *Science* 1997, 277, 1232.
2. M. McShane, Y. Lvov, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience & Nanotechnology*, J. Schwartz, C. Contescu, Eds, M.Dekker, NY (2005).
3. Y. Lvov, G. Decher, H. Mohwald, *Langmuir* 1993, 9, 481.
4. C. Decher, J.D. Hong, *Macromol.Chem. Macromol.Symp.* 1991, 46, 321.
5. P. Bertrand, A. Jonas, A. Laschevsky, R. Legran, *Macromol. Rapid. Commun.* 2000, 21, 319.
6. V. Hornok, A. Erdohelyi, I. Dekany, *Colloid Polym.Sci.* 2005, 283, 1050.
7. E. Donath, G. Sukhorukov, F. Caruso, S. Davis, H. Mohwald, *Angew. Chem.* 1998, 37, 2201.

8. Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, *117*, 6117.
 9. F. Caruso, C. Schuler, *Langmuir* 2000, *16*, 9595.
 10. M. Li, D. K. Mills, T. Cui, M. J. McShane, *IEEE Transactions on Nanobioscience* 2005, *4*, 170.
 11. H. Ai, Y.M. Lvov, D.K. Mills, H. Meng, X. Qiao, J.S. Alexander, S.A. Jones, *Proc. of the 2nd joint EMBS/BMES Conf.* Houston, USA, October 23-26, 2002, p. 608.
 12. O.V. Khutoryanskaya, A.C. Williams, V.V. Khutoryanskiy, *Macromolecules* 2007, *40*, 7707.
 - A. A. Antipov *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 2001, *105*, 2281.
 13. X. P. Qiu *et al.*, *Langmuir* 2001, *17*, 5375.
 14. L. Dähne *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 5431.
 15. Z. Feng, Z. Wang, C. Gao, J. Shen, *Materials Letters* 2007, *61*, 2560.
 16. Y. Martinez, J. Retuert, M. Yazdani-Pedram, H. Coelfen, *Polymer* 2004, *45*, 3257.
 17. Y. Martinez, J. Retuert, M. Yazdani-Pedram, H. Coelfen, *J. Mater. Chem.* 2007, *17*, 1094.
 18. M. Dubois, M. Schönhoff, A. Meister, L. Belloni, T. Zemb, H. Möhwald, *Phys. Rev. E* 2006, *74*, 051402.
 19. S.E. Kudaibergenov, G.S. Tatykhanova, B.Zh. Arinov, S.K. Kozhakhmetov, V.O. Aseyev, *eXPPRESS Polymer Letters* 2008, *2*, 101.
 20. V.B. Rogacheva, N.V. Grishina, A.B. Zezin, V.A. Kabanov, *Vysokomol. Soed.* 1983, *A25*, 1530.
 21. V. A. Kabanov, *Russian Rev. Chem.* 2005, *74*, 3.
 22. B. Chu, *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice*, 2nd edition, Dover Publications Inc., Mineola, New York (2007) p.74; see also Academic Press Inc., San Diego, California (1991) p.74.
 23. W. Brown, editor. *Dynamic light scattering: The method and some application.* Oxford: Clarendon Press (1993).
 24. P. Kratochvil, *Classical Light Scattering from Polymer Solution*; Elsevier: Amsterdam (1987).
 25. *Light Scattering from Polymer Solutions*; edited by M.B. Huglin; Academic Press Inc., London (1972).
 26. Gj. Deželić, J.P. Kratochvil, *Kolloid-Z.* 1960, *173*, 38.
 27. P.J. Tarcha, J. Pelisek, T. Merdan, J. Waters, K. Cheung, K. von Gersdorff, C. Culmsee, E. Wagner, *Biomaterials* 2007, *28*, 3731.
 28. N.S. Zacharia, M. Modestino, P.T. Hammond, *Macromolecules* 2007, *40*, 9523.
-

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ АНОДНОМ ТРАВЛЕНИИ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ С ВНУТРЕННИМ ИСТОЧНИКОМ ТОКА

Тыныштыкбаев Курбангали Байназарович - заведующий лабораторией Физико-технического института МОН РК, г.Алматы

Рябкин Юрий Алексеевич - ведущий научный сотрудник Физико-технического института МОН РК, г.Алматы

Токмолдин Серекбол Жарылгапович - директор Физико-технического института МОН РК, г.Алматы

Айтмуқан Талант - ведущий научный сотрудник Физико-технического института МОН РК, г.Алматы

Рақыметов Бағдат - ведущий научный сотрудник Физико-технического института МОН РК, г.Алматы

Верменичев Роман Борисович - профессор Казахского национального технического университета им. К.И. Сатпаева, г.Алматы

Представлены результаты электронно-микроскопического исследования морфологии пористого кремния, полученного при длительном анодном травлении с использованием внутреннего источника тока в электролитах $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{C}_5\text{OH}$ и $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$. Обнаружена мозаичная структура нанопористого кремния в виде островков, разделенных кремниевыми выступами. Показано, что островки представляют собой скопления окисленных нанопор. Приведены результаты элементного анализа островков окисленных нанопор и кремнивых выступов.

Ранее в [1] наблюдалось электролитическое порообразование в кремнии без приложения внешнего напряжения, когда в системе смеси плавиковой кислоты и этанола с добавкой перекиси водорода между электродами электрохимической ячейки возникает внутренний источник ЭДС. В такой системе с использованием платинового противоиэлектрода наблюдалось интенсивное порообразование в кремнии, что связывалось с каталитическим влиянием платины на процесс восстановления H_2O_2 .

Нами исследовано порообразование в кремнии p-Si (100), 0,01 Ом.см (бор) при анодном травлении в электролитах $\text{HF}(49\%):\text{H}_2\text{O}_2(40\%):\text{H}_2\text{C}_5\text{OH} = 1:1:1$ и

$\text{HF}(49\%):\text{H}_2\text{O}_2(40\%) = 1:1$ в течение 240 min, когда в качестве противоиэлектрода использовался никель. При указанных составах и концентрациях компонентов электролитов плотности токов были $j_a = 1,7 \text{ mA/cm}^2$ и $j_a = 3,0 \text{ mA/cm}^2$, соответственно. Омический индиевый контакт формировался по всей поверхности тыльной стороны пластины кремния путем отжига при 300°C в течение 30 min.

Электронно-микроскопические снимки с помощью растрового электронного микроскопа (JSM-6490LA, Jeol) поперечного скола протравленных образцов пористого кремния (ПК) показали наличие в них слоя (до 3µm) нанопор с диаметрами нитей порядка несколько нанометров (рис.1).

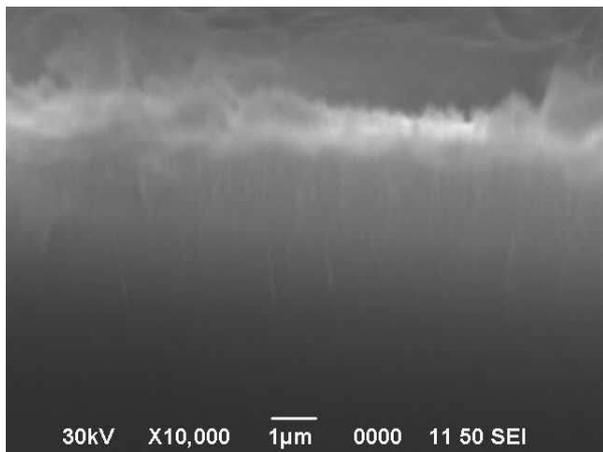


Рисунок 1 - Изображение скола ПК в растровом электронном микроскопе. Образец – кремний p-Si (100), 0,01 Ом.см (бор). Электролит - HF(49%) : H₂O₂ (40%) : H₂C₅OH = 1:1:1, t_{травл.} = 240 min, j_a = 1,7 mA/cm²

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследуемых образцов ПК, регистрируемые с помощью монохроматора МДР-23 при возбуждении светом He-Cd лазера ($\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$), наблюдались, как и в работе [1], в интервале 340-800 nm с максимумом интенсивности при длине волны 640 nm, что обычно свидетельствует о преимущественном преобладании наноразмерных пор.

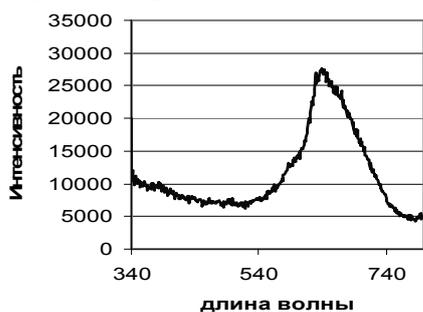


Рисунок 2 - Спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследуемых образцов ПК, регистрируемые с помощью монохроматора МДР-23 при возбуждении светом He-Cd лазера ($\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$). Образец – кремний p-Si (100), 0,01 Ом.см (бор). Электролит - HF(49%) : H₂O₂ (40%) : H₂C₅OH = 1:1:1, t_{травл.} = 240 min, j_a = 1,7 mA/cm²

Планарные электронно-микроскопические исследования (рис.3, 4) демонстрируют мозаичную структуру поверхности образца кремния в виде многочисленных островков, разделенных лабиринтом выступов. В нашем случае выступы имеют четкие очертания в отличие от ранее наблюдавшегося лабиринта каналов ПК [2].

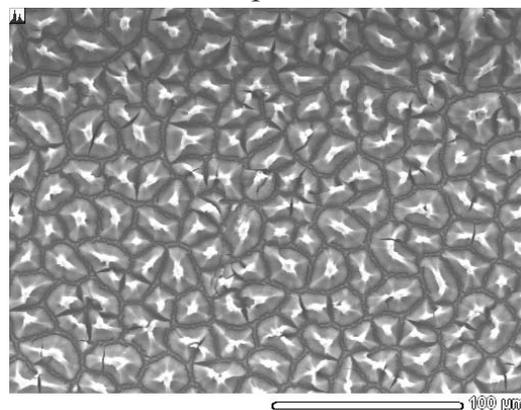


Рисунок 3 - Изображение поверхности области зарождающихся островков ПК в растровом электронном микроскопе. Образец – кремний p-Si (100), 0,01 Ом.см (бор). Электролит - HF(49%) : H₂O₂ (40%) = 1:1, t_{травл.} = 240 min, j_a = 1,7 mA/cm²

Наблюдаются две характерные области островков. Одна – область зарождающихся островков (рис.4), другая - в основном сформировавшихся островков (рис.5). Зарождающиеся островки разделены выступами, на поверхности которых наблюдаются трещины определенной ориентации. Размеры островков лежат в пределах 20 µm, расстояние между островками составляет несколько µm. Высота островков больше, чем высота выступов. На отдельных островках также имеются трещины, в которых начинают проявляться выступы, что в дальнейшем приводит к разделению островков. Формы островков и выступов, направленность на них трещин, по-видимому, определяются кристаллографической ориентацией и структурой материала подложки, о чем для случая мезопористого кремния упоминалось в [2, 3].

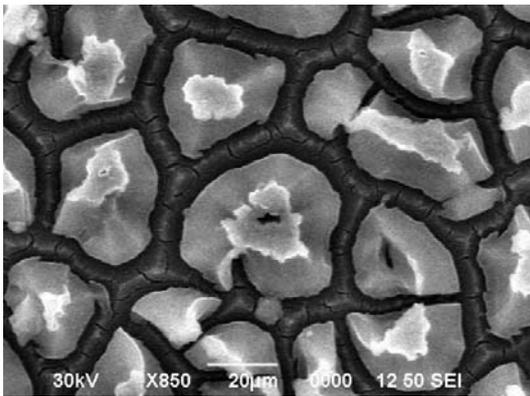


Рисунок 4 - Изображение поверхности области зарождающихся островков ПК в растровом электронном микроскопе. Образец – кремний p-Si (100), 0,01 Ом.см (бор). Электролит - HF(49%) : H₂O₂ (40%) : H₂C₅OH = 1:1:1, t_{травл.} = 240 min, j_a = 1,7 mA/cm²

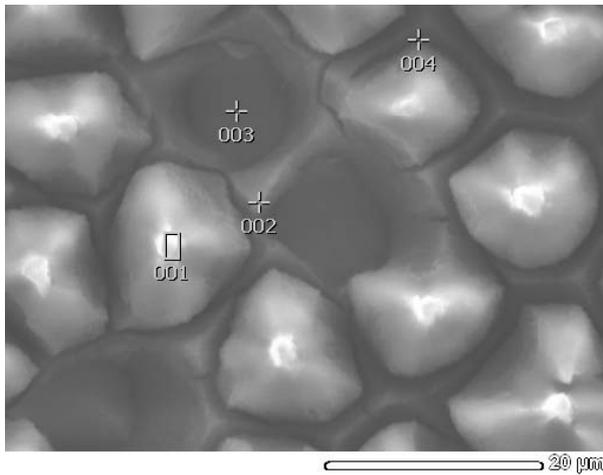


Рисунок 5 - Изображение поверхности области сформировавшихся островков ПК в растровом электронном микроскопе после отжига при 300°C и элементный состав ее отдельных участков:

001 - островок с элементным содержанием 30,54% ат. Si, 51,81% ат. O, 17,65% ат. C; 002 – остаточный след островка, 50,17% ат. Si, 35,09% ат. O, 14,75% ат. C; 003 - дно ячейки, 66,64% ат. Si, 33,36% ат. O, C отсутствует; 004-выступ-углубление, 88,45% ат. Si, 11,55% ат. O, C отсутствует. Образец – кремний p-Si (100), 0,01 Ом.см (бор). Электролит - HF(49%) : H₂O₂ (40%) : H₂C₅OH = 1:1:1, t_{травл.} = 240 min, j_a = 1,7 mA/cm²

Сформировавшиеся островки и разделяющие их выступы (рис.5) имеют ограниченные поверхности без трещин. У основания островков имеются углубления. На местах отделившихся островков наблюдаются свободные ячейки.

Сформировавшиеся островки сосредоточены, в основном, в центральной части поверхности протравленного образца, зарождающиеся островки располагаются по ее периферии.

В отличие от данных работ [2-4], где наблюдались фракталы нанопор с размерами 10-100 нм, в нашем случае фракталами являются островки с размерами порядка 20 µm, представляющие собой скопления нанопор. В соответствии с [2, 5] можно предположить, что фрактальный характер механизма образования мозаичной структуры обусловлен флуктуацией потенциала на границе раздела электролит/полупроводник из-за сильно развитой поверхности ПК. В результате этого появляются области локализации носителей заряда, в которых происходит более интенсивное травление поверхности с образованием мозаичной структуры. Характер локализации зарядов определяется особенностями всей совокупности электрохимической системы с внутренним источником тока, включая характеристики электродов и параметры ячейки.

Представляет интерес рассмотрение процесса образования мозаичной структуры ПК в зависимости от времени травления. При малых временах травления (30 min) мозаичная структура на протравленной поверхности не наблюдается. При травлении в течение 60 min на протравленной поверхности появляются трещины, свидетельствующие о зарождении мозаичной структуры. Появление трещин, скорее всего, обусловлено процессами электрохимического травления, а не за счет деформационных напряжений,

возникающих в ПК после травления, при сушке и пребывания образца на воздухе [6]. Мозаичная структура с островками и выступами начинает проявляться при временах травления 120 min и более. На образцах, полученных при этих временах травления, начинают регистрироваться спектры ФЛ. При времени травления 240 min трещины на выступах начинают исчезать («залечиваться»), рельеф выступов, включающий вершину, склон и углубления у основания островков, приобретает отчетливый вид.

«Залечивание» трещин может быть связано с перестройкой поверхностных атомов Si [7-9] в результате сложных электрохимических реакций, например, реакций диспропорционирования [2].

Проведен элементный анализ островков, выступов и дна ячеек ПК с помощью энергодисперсионной приставки JED - 2300 электронного микроскопа JSM-6490LA. В состав островков входят Si (48,50 % ат.), O (21,92 % ат.) и C (29,58 % ат.). Количественное содержание элементов приведено для образца ПК, протравленного в HF : H₂O₂ : H₂C₅OH. Поверхности выступов и дна ячеек содержат только Si (100% ат.). На отдельных участках поверхности дна ячеек и выступов обнаружено помимо Si наличие O, что связано с остаточными следами островковых образований после их удаления.

Результаты большого числа элементных анализов показывают, что выступы представляют собой чистый кремний, а островки - окислы кремния. Это позволяет предположить, что углубления у основания островков появляются из-за различия скоростей травления чистого кремния и окислов кремния с учетом возможного влияния деформационных напряжений, возникающих на границе SiO_x/Si [6].

При естественном окислении ПК на выступах и на дне чистых ячеек появляется небольшое количество O (5% ат.), а

C отсутствует. Т.е., адсорбция O не сопровождается адсорбцией C. На островках содержание O и C при этом практически не меняется.

Формы и размеры островков и выступов после термического изохронного (t=30 min) отжига на воздухе в интервале температур 100°C - 500°C с шагом 50° не меняются. При отжиге изменяется лишь количественное содержание элементов в них. На рис. 5 показаны участки (001, 002, 003 и 004) поверхности ПК, протравленного в HF : H₂O₂ : H₂C₅OH и отожженного при 300°C, для которых выполнены элементные анализы. Так, на островках при T_{отж.}=300°C концентрация O увеличивается с 21,92 % ат. у неотожженного образца до 51,81% ат. (рис.5-001) у отожженного, и начинает превышать концентрацию Si (30,54% ат.). Концентрация C в них уменьшается с 29,58% ат. на исходном образце до 17,65% ат. у отожженного. Увеличение O на островках свидетельствует об образовании на них окислов кремния сложного, изменяющегося состава SiO_x (0 < x ≤ 2), в том числе с преимущественным образованием SiO₂ при конечных температурах отжига (400°C - 500°C). Содержание O на чистых поверхностях дна ячеек (рис.5-003) и выступов (рис.5-004) заметно возрастает с отжигом и составляет 33,36% ат. и 11,55% ат., соответственно. На рис.5-002 наблюдается остаток островка, расположенный на выступе между двумя соседними ячейками. Наличие остатка островка подтверждается результатами элементного анализа (Si - 50,17 % ат., O - 35,09 % ат., C - 14,75 % ат.) и появлением поперечной трещины, отделяющей островков от его остатка. Отметим, что при изохронном отжиге максимум интенсивности спектров ФЛ исследуемых образцов ПК приходится на T_{отж.}=100°C. При дальнейшем повышении T_{отж.} интенсивность ФЛ монотонно спадает и при 500°C уменьшается более чем в 10 раз.

Углерод в ПК регистрировался ранее [10] и предполагалось, что он обусловлен составом электролита, содержащим спирт. Однако в нашем случае углерод появляется и при травлении в электролите, не содержащем спирт ($\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2$). Концентрация С при порообразовании в электролите с этанолом $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{C}_5\text{OH}$ такая же, как и в случае без него.

Наличие С обнаруживается только в островковых образованиях окисла кремния и в местах следов остатков островков и отсутствует на поверхностях выступов и углублений, а также на их поверхностях после естественного окисления и отжига. Все это позволяет предположить, что С или его соединения адсорбируются нанопорами, находящимися в островковых образованиях. А сами островки представляют собой скопления нанопор, поверхность которых покрыта окислами кремния SiO_x .

В зависимости от длительности процесса изотермического отжига (300°C) наблюдается различная степень удаления островков. Отжиг в течение 480 min приводит к практически полному удалению островков и появлению свободных ячеек, как и в случае длительного травления. Формы оставшихся свободных ячеек повторяют формы исходных островков. Это хорошо наблюдается на электронно-микроскопических снимках, на которых видны чистые ровные поверхности дна ячеек, что свидетельствует об отрыве островков целиком. Удаление отдельных островков при отжиге может быть связано с упругими деформационными и термическими напряжениями, возникающими на границе раздела окисленной поверхности островков (нанопор) SiO_x с материалом подложки [6]. Этим же можно объяснить удаление островков в случае длительного травления.

Таким образом, электронно-микроскопические исследования показали, что морфология ПК, полученного при длительном анодном травлении с внутренним источником тока в электролитах $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{C}_5\text{OH}$ и $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$, имеет мозаичную нанопористую структуру в виде островков, разделенных кремниевыми выступами. Мозаичная структура порообразования определяется особенностями всей совокупности электрохимической системы с внутренним источником тока, включая характеристики электродов и параметры ячейки. Островки представляют собой скопления окисленных нанопор.

Список литературы

1. Горячев Д.Н., Беляков Л.В., Сресели О.М. //ФТП. 2003. Т.37. №4. С.494.
2. Smith R.L., Collins S.D.// J.Appl.Phys. 1992. V.71. N 8. P.R1.
3. Theiss W. //Surface Science Reports. 1997.V.29. P.91.
4. Караванский В.А., Качалов М.А., Маслов А.П. и др.//ПЖЭТФ. 1993. Т.57. № 4. С.229.
5. Полисский Г., Сресели О.М., Андрианов А.В., Кох Ф.// ФТП.1997. Т.31. № 3. С. 365.
6. Ратников В.В., Сорокин Л.М., Соколов В.И., Калмыков А.Е. //ФТТ. 2009. Т.51. № 12. С.2289.
7. Белогорохов, А.И., Белогорохова Л.И., Караванский В.А и др.. ФТП. 1994. Т.28. №8. С.1424.
8. Ельцов К.Н., Караванский В.А., Мартынов В.В. ПЖЭТФ. 1996. Т. 63. №2. С. 106.
9. Гаврилов С.А., Заварицкая Т.Н., Караванский В.А. и др. Электрохимия. 1997.Т.33.№9С.1064.
10. Колмакова Т.П., Бару В.Г., Малахов Б.А. и др. // ПЖЭТФ. 1993. Т.57. № 7. С.398.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ДЛЯ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ В КВАЗИБИОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Джумадилов Талкыбек Кожатаевич - главный научный сотрудник института химических наук МОН РК, г.Алматы

Проскура Константин Александрович - магистрант КазГНУ им. аль-Фараби, г.Алматы

Исабеков Даурен Толенович - магистрант Алматинского института энергетики и связи, г.Алматы

Заитова Лилия Иршатовна - магистрант Алматинского института энергетики и связи, г.Алматы

Игликов Игорь Владимирович - магистрант Алматинского института энергетики и связи, г.Алматы

Ивлев Роман Сергеевич - магистрант Алматинского института энергетики и связи, г.Алматы

Ким Павел Валерьевич - магистрант Алматинского института энергетики и связи, г.Алматы

Сулейменов Ибрагим Эсенович - профессор Алматинского института энергетики и связи, г.Алматы

Показано, что магнитное поле способно оказывать существенное влияние на фазовые переходы в растворах термочувствительных полимеров, образующих комплексы с магнитоактивными атомами. Установлено, что существует критический порог по концентрации магнитоактивных атомов, ниже которого влияния магнитного поля на фазовый переход не прослеживается. Показано, что явление, обнаруженное в работе, может быть использовано для разработки принципиально новых способов записи информации в квазибиологические системы.

Введение

Одна из основных задач, предусмотренных казахстанской инициативой в области нанoeлектроники [1], связана с разработкой способов записи информации в наномасштабные объекты, в том числе квазибиологического характера. Ее актуальность определяется как общими тенденциями развития нанотехнологии в мире [2], так и специфическими целями Казахстанской инициативой в области нанoeлектроники, в частности, разработкой нанокomпьютера на квазибиологической основе [3].

Магнитоактивные атомы являются одним из основных объектов изучения спинтроники [4]. В [1] отмечалась актуальность использования комбинированного подхода, одновременно основанного на идеях спинтроники и нанoeлектроники на квазибиологической основе. Реализация программы [1], а точнее создание любых комбинированных систем нанoeлектроники, также требует разработки способов записи информации в наноразмерные объекты. Как показано в [2], простейший способ записи информации в квазибиологические системы связан с фазовыми переходами, которые испытывают молекулы дифильных полимеров в растворах.

Следовательно, представляет интерес выяснить, имеется ли возможность для оказания воздействия на характер фазовых переходов в растворах дифильных полимеров непосредственно с помощью внешнего магнитного поля; данный вопрос до настоящего времени в литературе не поднимался. В данной работе показано, что существуют условия, при которых магнитное поле действительно оказывает заметное влияние на фазовый переход рассматриваемого типа.

Экспериментальная часть

В работе использовался 0,1 М раствор N-изопропилакриламида (НИПАМ), содержащий также сульфат никеля при концентрациях 0,4, 0,8 и 0,16 % (массовых).

Изучался фазовый переход, протекающий в растворе НИПАМ при повышении температуры. Экспериментальная установка (рис.1) включала в себя измерительную кювету с раствором (1), термостат (2), термометр (3), обеспечивающий точность измерения температуры 0,05°С. Конструкция термостата позволяла налагать на раствор магнитное поле при помощи двух цилиндрических электромагнитов (4) по 2400 витков каждый. Электромагниты представляли собой катушки со стальным сердечником диаметром 12 мм.

Измерительный блок (рис.1) включал источник направленного света (гелий-неоновый лазер, 5) и приемник излучения (6), собранный на базе фотосопротивления. Это позволяло отслеживать изменения относительных значений оптической плотности (мутности) исследуемой среды при ее нагреве непосредственно по измеряемым значениям омического сопротивления фоторезистора. Сигнал вы-

водился на ПК (7) с помощью аналого-цифрового преобразователя (8).

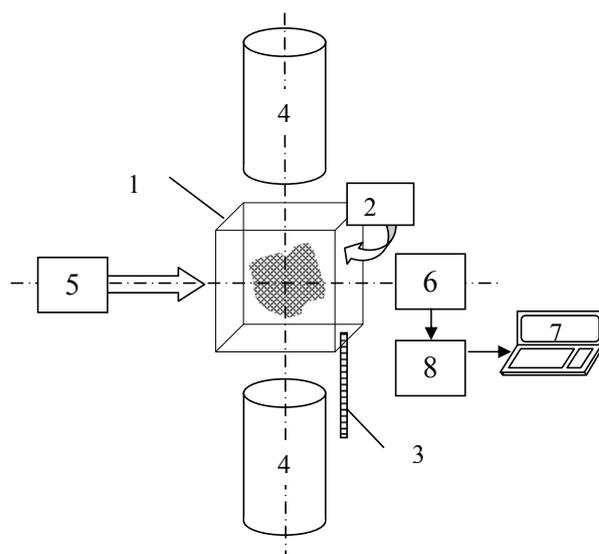


Рисунок 1 - Схема экспериментальной установки.

Результаты и обсуждение

Зависимость относительной оптической плотности 0,1 М растворов НИПАМ, содержащих также сульфат никеля при различных концентрациях, от температуры показана на рис.2 (магнитное поле отсутствует). Видно, что при повышении концентрации низкомолекулярной соли в системе температура фазового перехода монотонно снижается. Это находится в соответствии с известными результатами, связывающими влияние термодинамического качества растворителя с температурой фазового перехода. При более низком термодинамическом качестве гидрофобно-гидрофильный баланс сдвигается в сторону ослабления гидрофильных взаимодействий и, соответственно, фазовый переход, за который ответственны гидрофобные взаимодействия внутри макромолекулярной цепи, происходит при более низких температурах.

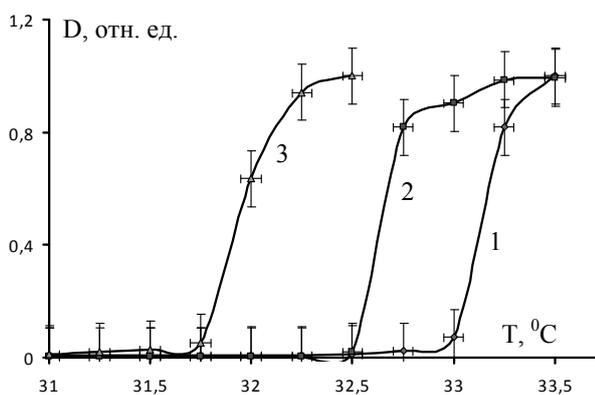


Рисунок 2 - Зависимости относительной оптической плотности раствора НИ-ПАМ, содержащего сульфат никеля при различных концентрациях (нормировка произведена на максимальное значение сопротивления фоторезистора), от температуры; $[NiSO_4] = 0,4(1), 0,8(2), 1,6(3)\%$

Аналогичные графики, полученные при трех значениях концентрации сульфата никеля и различных значениях напряженности магнитного поля, показаны на рис. 3 а,б,в.

Видно, что при сравнительно малых концентрациях никеля в системе магнитное поле не оказывает влияния на температуру фазового перехода (рис.3а). При больших концентрациях низкомолекулярной соли магнитоактивного металла магнитное поле заметно увеличивает температуру фазового перехода. При этом, по-видимому, имеет место эффект насыщения, когда увеличение напряженности магнитного поля выше некоторого порога перестает оказывать влияние на систему (рис.3б). Кроме того, можно видеть, что магнитное поле не оказывает влияние на фазовые переходы, если концентрация магнитоактивных атомов сравнительно мала. Это позволяет сделать вывод о существовании некоторого критического значения концентрации, отвечающего магнитной активности системы.

Подчеркнем, что наблюдающееся влияние магнитного поля сопоставимо по результату (величине температурного сдвига)

с влиянием ионной силы раствора, т.е. данный эффект можно считать значительным. При этом, если отталкиваться от сравнения с поведением температуры фазового перехода при увеличении ионной силы раствора, можно заключить, что магнитное поле ослабляет гидрофобные взаимодействия.

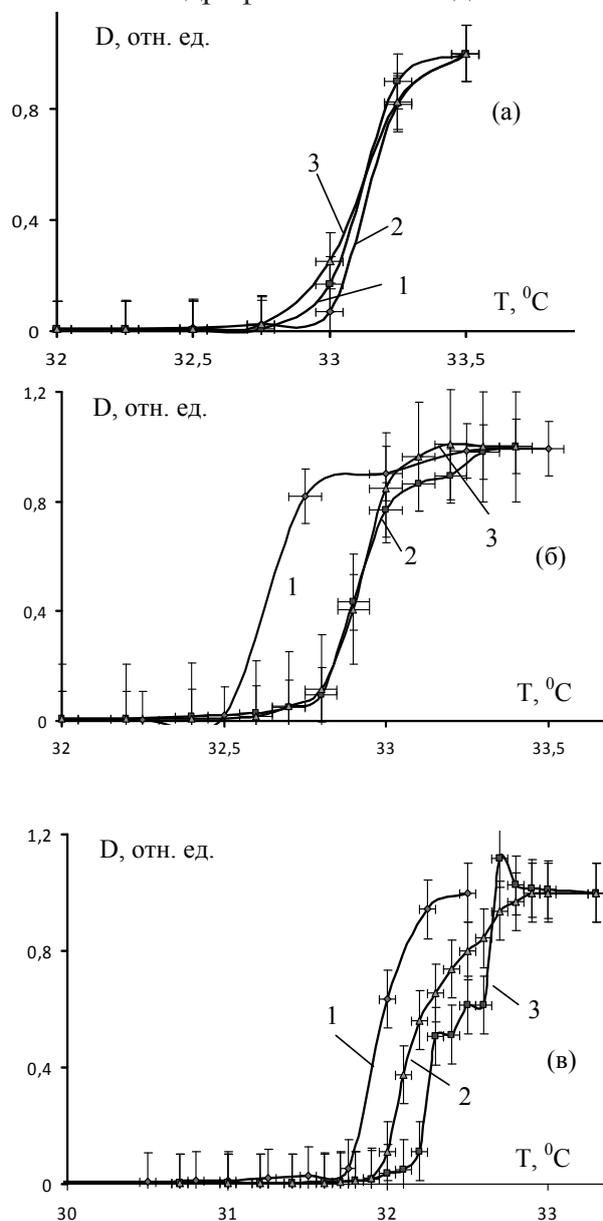


Рисунок 3 - Зависимости относительной оптической плотности раствора НИ-ПАМ, содержащего сульфат никеля при различных концентрациях (нормировка произведена на максимальное значение сопротивления фоторезистора), от температуры; $[NiSO_4] = 0,4(a), 0,8(б), 1,6(в)\%$; напряжение на катушках $V = 0$ (1), 16 (2), 32 (3) В.

Предположительно, влияние магнитного поля на фазовые переходы в растворах термочувствительных полимеров связано с особенностями формирования внутримолекулярных мицелл, ответственных за частичную потерю растворимости макромолекул при фазовом переходе. При условии, что между молекулой полимера и ионами металла образуется комплекс, то последние будут оказывать влияние на формирование мицелл рассматриваемого типа.

В принципе, возможны два варианта: в первом из них ионы вытесняются из мицелл, во втором – внедряются в их структуру (это может иметь место, если комплекс полимер-ион оказывается достаточно прочным).

Наиболее прост для интерпретации случай, когда магнитоактивные атомы внедряются внутрь мицелл. В данном случае наложение магнитного поля непосредственно влияет на мицеллу, которая сама становится магнитоактивной. Точнее, происходит упорядочение мицелл в пространстве. Это, в свою очередь, приводит к возникновению магнитного взаимодействия между ними, причем такое взаимодействие действует в сторону разрушения отдельных мицелл, т.е. ослабляет факторы, сдвигающие гидрофобно-гидрофильный баланс в сторону усиления гидрофобных взаимодействий.

Если же особенности образования мицелл таковы, что в их структуру не могут внедряться магнитоактивные атомы (это отвечает сравнительно слабому комплексобразованию), то для сдвига гидрофобно-гидрофильного баланса возникает дополнительный энергетический барьер. Мицелла образуется тогда, когда на достаточно протяженном участке макромолекулярной цепи разрушаются связи полимер-металл, что требует дополнительных затрат энергии. Более того, разрушение связей на определенном

участке фактически означает вытеснение магнитоактивных атомов на соседние, так как энергетически выгоднее сместить атом вдоль цепи, нежели просто разорвать связь. При наложении внешнего магнитного поля такое вытеснение затрудняется из-за того, что магнитоактивные атомы приобретают преимущественную ориентацию в пространстве.

Обнаруженный в работе эффект показывает, что магнитоактивные атомы позволяют сделать дифильные полимеры чувствительными к магнитному полю. Учитывая сходство поведения линейных и сшитых полимеров (что обеспечивается низким содержанием сшивающего агента в гидрогеле), можно прогнозировать, что аналогичными свойствами будут обладать и полимерные гидрогели на основе дифильных полимеров, насыщенные магнитоактивными атомами. Наряду с обнаруженными ранее триггерными свойствами полимерных гидрогелей на основе дифильных макромолекул, это создает предпосылки для разработки новых подходов к записи информации в квазибиологические системы.

Принципы записи информации в магнитоактивные системы на основе дифильных полимеров

Как было показано в [5], существуют дифильные полимеры, обладающие выраженными триггерными свойствами как в сшитой, так и в линейной формах. Для таких полимеров зависимости характеристик от управляющего параметра, полученные при прямом и обратном фазовом переходах, не совпадают. В частности, для растворов НИПАМ и гелей на его основе наблюдается заметное расхождение зависимостей оптической плотности среды (степени набухания гидрогеля) от температуры, получаемых при нагревании и охлаждении (рис.4).

На этом основании в [5] был сделан вывод о возможности использования дифильных полимеров данного типа для записи информации. Действительно, несовпадение температуры прямого и обратного фазового переходов означает, что существует диапазон термодинамических переменных, в котором имеет место два различных устойчивых состояния системы.

Одному из таких состояний можно поставить в соответствие логический ноль, а другому - логическую единицу, что и создает возможность для записи информации. Подчеркнем, что термодинамические переменные (в т.ч. температура) могут оставаться постоянными для системы в целом, но отдельные ее части при этом отвечают различным ветвям зависимостей, представленных на рис.4.

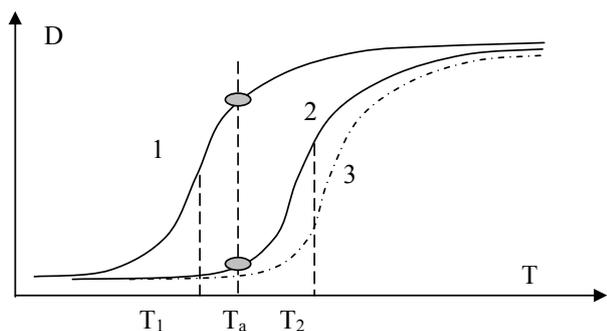


Рисунок 4 - Гистерезисные свойства дифильных полимеров: зависимость оптической плотности от температуры; кривые 1 и 2 – нагрев и охлаждение, соответственно; кривая 3 – вариация при воздействии магнитного поля.

Следовательно, в отдельный образец гидрогелям может быть записана определенная логическая последовательность, причем образец в целом при этом будет обладать фиксированной температурой. Размеры отдельной ячейки памяти при этом определяются, очевидно, упругими свойствами сетки и ее теплопроводностью. Однако, сам процесс записи инфор-

мации в отдельную ячейку требует, если использовать только свойства термочувствительности образца, локального нагрева и последующего охлаждения. (Или тех же операций, но в обратном порядке, в зависимости от значения записываемой логической переменной).

Использование магнитного поля позволяет преодолеть указанную трудность. Действительно, если наложение поля меняет вид зависимости параметра, характеризующего состояние геля или раствора, от температуры, то можно подобрать такое ее значение, при котором будет иметь место переход от одной ветви температурной к другой.

Список литературы

1. Suleimenov I.E., Mun G.A., Polyakov A.I., Yeligbayeva G.A. Kazakhstan initiative of development of nanoelectronics on hybrid spintronic and quasi-biological base, Prog. Euronanoforum-2009, Prague, 2-5 June 2009, P.162
2. Мун Г.А., Сулейменов И.Э., Зезин А.Б., Абилов Ж.А., Джумадилов Т.К., Измаилов А.М., Хуторянский В.В. Комплексообразование с участием полиэлектролитов: Теория и перспективы использования в нанозлектронике. Библиотека нанотехнологии. Выпуск 2. Алматы – Москва-Торонто – Рединг: Изд-во LEM, 2009, 239 с.
3. Ергожин Е.Е., Зезин А.Б., Сулейменов И.Э., Мун Г.А. Гидрофильные полимеры в нанотехнологии и нанозлектронике. Библиотека нанотехнологии. Выпуск 1. Алматы-Москва: Изд-во LEM, 2008, 216 с.
4. Siegel R.W. Nanophase materials, synthesis, structure and properties. // Springer series in materials sciences. Ed. Fujita F.E. Springer Verlag. 1994. P.65-105.

ПОЛИМЕРМЕН ТҰРАҚТАНДЫРЫЛҒАН КҮМІС ЖӘНЕ АЛТЫН НАНОБӨЛШЕКТЕРІН ПОЛИГРАФИЯ САЛАСЫНДА ҚОЛДАНУ

Каипова Айнур - магистрант кафедрасы «Машины и оборудования полиграфического производства» КазНТУ им. К.И. Сатпаева, г.Алматы

Ибраева Жанар Ершатовна - канд.хим.наук, ст. преп.кафедры «Машины и оборудования полиграфического производства» КазНТУ им. К.И. Сатпаева, г.Алматы

Татыханова Гульнур Сайрановна - канд.хим.наук, ведущий специалист лаборатории инженерного профиля КазНТУ им.К.И. Сатпаева, г.Алматы

Асаубеков Макарым Абдикаримович - проф. зав. кафедрой «Машины и оборудования полиграфического производства» КазНТУ им. К.И. Сатпаева, г.Алматы

Құдайбергенов Сарқыт Елекенович - проф. научный руководитель лаборатории инженерного профиля КазНТУ им. К.И. Сатпаева, г.Алматы

Полимермен тұрақтандырылған күміс және алтын нанобөлшектері әр түрлі қағаздарды өңдеу процесінде қолданылды. Нәтижесінде өңделген қағаздардың морфологиясы өзгертіндігі байқалды. Сонымен қатар алтын мен күміс коллоидты ерітінділерінің қағаздарға қосымша «қорғаныс» беру мүмкіндігі көрсетілді.

Полимер-протектированные наночастицы серебра и золота использованы для обработки различных сортов бумаги. Показано изменение морфологии бумаги и возможность использования коллоидных растворов серебра и золота для придания бумаге дополнительной степени защиты.

Polymer-protected nanoparticles of silver and gold have been used for treatment of various kinds of papers. The changing of papers morphology was observed and a possible application of colloid nanoparticles for additional protecting of papers was demonstrated.

Kіpіcne

Соңғы жылдары ғалымдар наноматериалдар мен нанотехнологиялар саласында қол жеткен табыстарға сүйене отырып, нанобөлшектерді полиграфия өндірісіне де пайдалану мүмкіндіктерін көрсетті. Мысалы, қағаз дайындау технологиялық процесінде метал нанобөлшектерін пайдалану арқылы магниттік, электр тогын өткізгіш немесе оптикалық активті қасиеттерге ие өнімдер алуға болатындығы анықталды.

Жақында Швеция ғалымдары нанотехнология жетістіктерінің арқасында беріктігі конструкциялық құрыш мықтылығына пара-пар қағаз ойлап тапты. Механикалық сынақтардың нәтижесі мынадай: «наноқағаздың» беріктік шегі 214 МПа, темірдікі – 130 МПа, ал құрыштікі – 250 МПа. Олармен салыстырғанда жай қағаздың беріктік шегі 1 МПа құрайды.

Жаңа Зеландық ғалымдардың қол жеткен жетістіктері – ол ультракүлгін жарығында сәуле шашатын қағаз. Құрамында күміс нанобөлшектері бар қағаздар құжаттарға қосымша қорғаныс

береді және уақытқа байланысты жарамдылығын көрсетеді деген болжам бар.

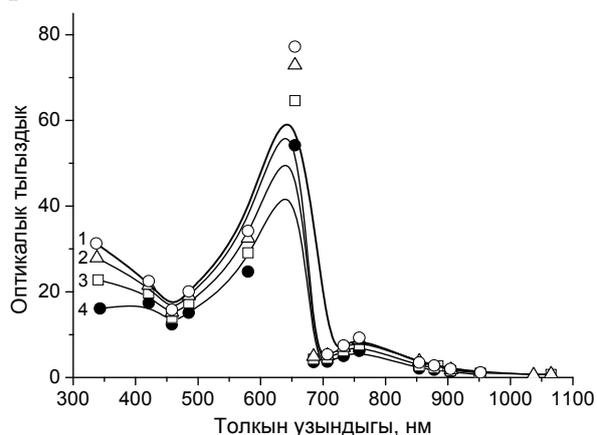
«NanoMas Technologies, Inc.» компаниясының соңғы жаңалығына жүтінсек, ол құрамында мөлшері біркелкі (<10 нм) таралған күміс нанобөлшектері бар электр тогын өткізгіш сия. Иллинойс университетінің (АҚШ) зерттеушілері күміс нанобөлшектерінен тұратын сияны электроника және оптоэлектроника салаларында микроэлектродтар ретінде қолдануға болатындығына көз жеткізді.

Осы жетістіктерге сүйене отырып, бұл мақалада полимермен тұрақтандырылған алтын және күміс нанобөлшектерін полиграфия саласында қолдану мүмкіндіктері қарастырылды.

Тәжірибелік бөлім

Алтынның коллоидты ерітіндісі [1] жұмыста көрсетілген әдіспен дайындалды. Ол үшін HAuCl_4 (2,5 мл, 0,5 ммоль) су ерітіндісі кері тоңазытқышты пайдалану арқылы 5-10 минут шамасында қайнатылды. Сонан кейін ерітіндіге (1,5 мл, 40 ммоль) натрий акрилаты ерітіндісі қосылып, қоспа тағы да 30 минут (50-60°C) қайнатылды. Нәтижесінде алынған ерітінді таңқурай түске боялды (1 сурет). Осы әдіспен алынған күмістің коллоидты ерітіндісі сұр-жасыл түсті. Үлгілер жарық түспейтін жерде сақталды. Алынған әр түрлі концентрациядағы коллоидты ерітінділермен тығыздығы әр түрлі 10 қағаз беттері өңделді. Тығыздығы әртүрлі қолданылған қағаздар былай белгіленді: №1 – сыктивкарск 70 г/м²; №2 – матовый 180 г/м²; №3 – глянцево-мелованная 160 г/м²; №4 – офсет 120 г/м²; №5 – офсет 80 г/м²; №6 – офсет 160 г/м²; №7 – глянцева; №8 – ВХИ 70 г/м²; №9 – офсет 65 г/м²; №10 – карц 78 г/м². Коллоидты нанобөлшектермен өңделген қағаздар ультракүлгін сәулелер көмегімен зерттелді. Олардың құрылысы мен морфологиясы «JSM-6490 LA» сканерлеуші

электрондық микроскоп (СЭМ) және «Интегра Прима» зондты микроскоп арқылы анықталды.



1-сурет. Күмістің (сол жақта) және алтынның (оң жақта) коллоидты ерітіндісі

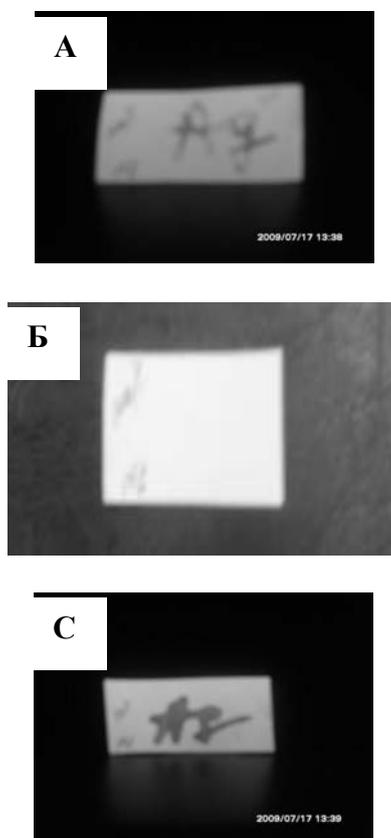
2-сурет. Әр түрлі концентрациядағы күміс нанобөлшектерінің жұтылу жолағы

Нәтижелерді талқылау

Жалпы метал нанобөлшектерінің плазмондық резонансқа түсу нәтижесінде көрініс спектрлерінде жұтылу жолақтары пайда болатындығы әдебиеттен белгілі [2]. Оған мысал ретінде біздің тәжірибеде көрсетілгендей күміс нанобөлшектерінің су ерітіндісінің максималды жұтылу жолағы 640 нм сәйкес екендігін келтіруге болады (2 сурет).

Концентрациясы әр түрлі күміс нанобөлшектерінің ерітіндісін қолдана отырып, құрамы, тығыздығы және түсі әртүрлі қағаз үлгілеріне «Ag» және

«Au» деген жазулар жазылды. Бұл жазулар көрініс спектрлер диапазонында көрінбейді, оларды тек ультракүлгін сәулесімен жарық түсіргенде ғана көруге болады (3 сурет).



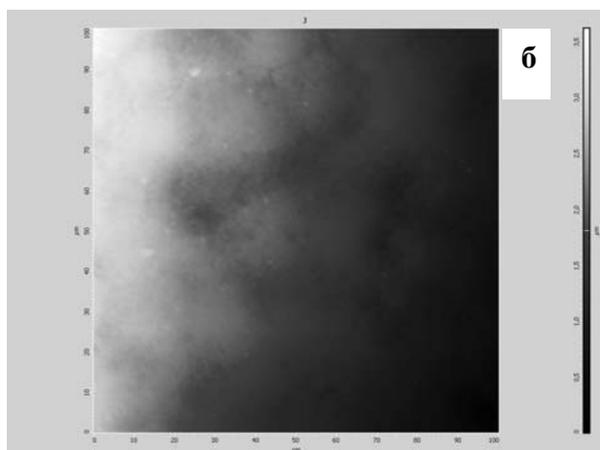
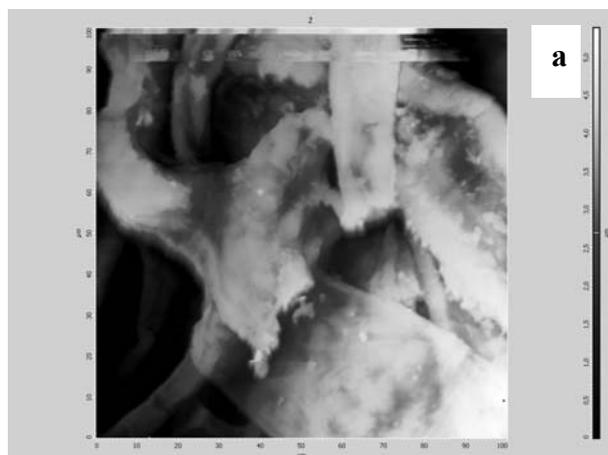
3-сурет. Ультракүлгін (А, С) және көрініс спектрлер (Б) диапазонында №3 қағаз бетінде күміс нанобөлшектерінің көрінуі

Төменгі кестеде құрамы, тығыздығы және түсі әртүрлі қағаз үлгілерін күмістің коллоидты ертіндісімен өңдеген кезде, олардың ультракүлгін сәулесінде көрінуі (немесе көрінбеуі) келтірілген. Бұл кестеден №3 және №7 қағаздарында «Ag» және «Au» жазуы ультракүлгін сәулесі түскен кезде «өте жақсы» және «жақсы» көрінетінін байқауға болады. Демек күмістің және алтынның нанобөлшектерін қолдана отырып, қағаздарға «қорғаныс» қасиетін беруге болады. 4-ші және 5-ші суреттерде №2 және №3 қағаздардың құрылысы көрсетілген.

Қағаз бетіндегі жазулардың алтын және күміс коллоидты ертіндісінің әртүрлі концентрациясымен (%) өңдегеннен кейінгі ультракүлгін сәулесінде көріну мүмкіндігі.

Қағаз нөмірі	Күміс нанобөлшектерінің ертіндідегі салыстырмалы концентрациясы, %				
	100	80	60	40	20
1	Нашар көрінеді	Көрінбейді	-	-	-
2	Нашар көрінеді	Нашар көрінеді	Нашар көрінеді	Көрінеді	Көрінбейді
3	Өте жақсы көрінеді	Өте жақсы көрінеді	Өте жақсы көрінеді	Өте жақсы көрінеді	Өте жақсы көрінеді
4	Мүлдем көрінбейді	Мүлдем көрінбейді	Мүлдем көрінбейді	Мүлдем көрінбейді	Мүлдем көрінбейді
5	Мүлдем көрінбейді	Мүлдем көрінбейді	Мүлдем көрінбейді	Мүлдем көрінбейді	Мүлдем көрінбейді
6	Көрінбейді	Нашар көрінеді	-	-	-
7	Жақсы көрінеді	Жақсы көрінеді	Жақсы көрінеді	Жақсы көрінеді	Жақсы көрінеді
8	Көрінеді	Нашар көрінеді	Нашар көрінеді	көрінбейді	Нашар көрінеді

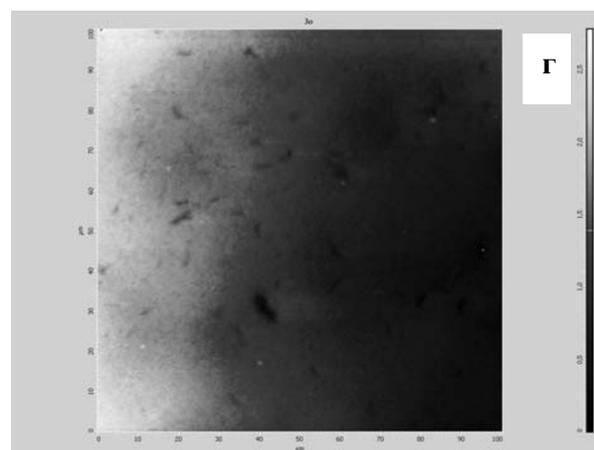
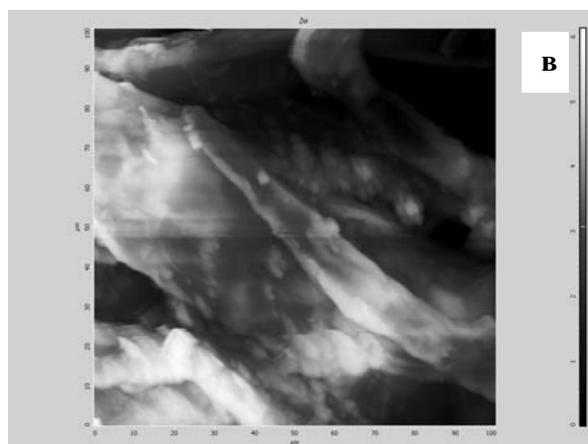
9	Мүлдем көрінбейді				
10	Мүлдем көрінбейді				



4-сурет. №2 (а) және №3 (б) қағаздардың микрофотографиясы. Үлкейтілуі 50 000 есе

Бұл суреттерден №2 қағаздың беттік құрылысы біркелкі емес екенін байқауға болады. Қағаз талшықтары арасындағы бос қуыстар бар екені жақсы көрініп тұр. Демек №2 қағазды күміс және алтын нанобөлшектерінің су ертіндісімен өңдеген кезде, олардың қағаз көлеміне түгелдей сіңіп кетуі мүмкіншілігі өте зор. Онымен салыстырғанда №3 қағаздың беттік қабаты тығыз және біркелкі екені байқалады. Осындай тығыз қағаз бетіне түскен таңбалардың қағаз көлеміне толықтай сіңбей, беттік қабатта қалу

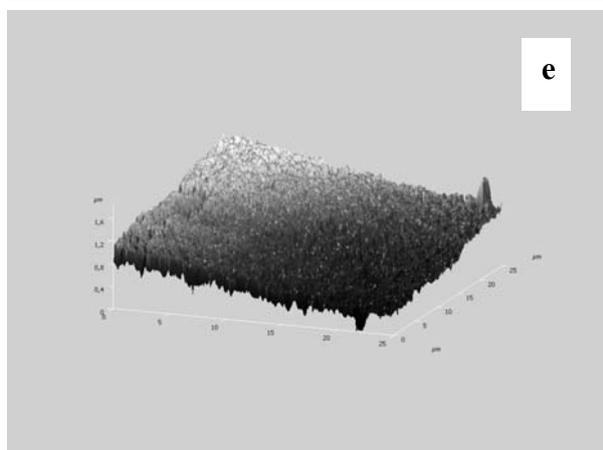
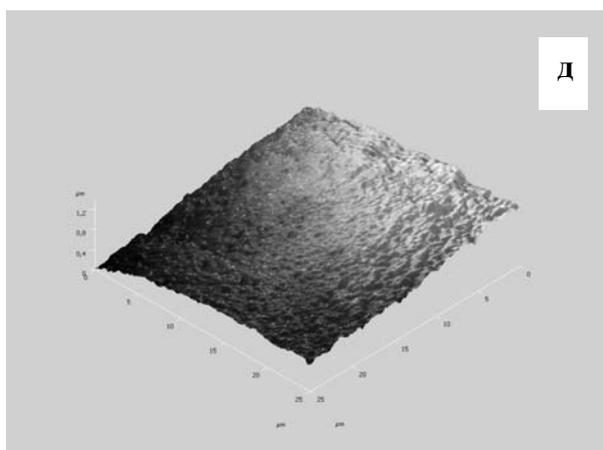
ықтималдығы жоғары деп тұжырымдауға болады. Оған дәлел – 5 сурет. Бастапқы және коллоидты ертінділермен өңделген №2-ші қағаздың құрылыстарын бір-бірінен ажырату қиынға түссе, коллоидты нанобөлшектермен өңделген №3-ші қағаз бетінде дақтардың пайда болғанын көруге болады. Бұл дақтар қағаз көлеміне сіңбей қалған нанобөлшектердің әсерінен пайда болуы әбден ықтимал.



5-сурет. Күміс (в) және алтын (г) нанобөлшектерімен өңделген №2 (в) және №3 (г) қағаздардың микрофотографиясы. Үлкейтілуі 50 000 есе

Бастапқы және метал нанобөлшектерімен өңделген №3-ші қағаз морфо-

логиясы зонды микроскоппен зерттелді (6 сурет). Күміс нанобөлшектерімен өңделген №3-ші қағаздың беттік морфологиясы бастапқы үлгімен салыстырғанда әлдеқайда өзгеше. Біріншіден, соңғы үлгінің қалыңдығы бастапқыға қарағанда біршама үлкен, екіншіден, оның қыртыстары жоғары. Осы нәтижелерді негізге ала отырып, №3-ші қағаздың беткі қабатында күміс нанобөлшектері көптеп шоғырланған деп пайымдауға болады.



6-сурет. Бастапқы (д) және күміс нанобөлшектерімен өңделген (е) №3-ші қағаздың беттік морфологиясы

Қорыта келгенде күміс және алтын нанобөлшектерінің қағаз бетіне иммобилденуі қағаздың құрылысы мен морфологиясына тікелей тәуелді. Метал нанобөлшектерімен өңделген қағаздардың ультракүлгін сәулесінде жарқырау қасиетін полиграфия саласында пайдалануға болады.

Әдебиеттер тізімі

1. I. Hussain, M. Brust, A. J. Papworth, A. I. *Langmuir*. 2003, V.19, P.4831-4835.
2. Б.Г. Ершов. *Изв. РАН, Сер. Хим.* 2000, № 10, С. 1733-1739.

ТЕНЗОРНАЯ СХЕМА ДИСПЛЕЙНОГО ЭКРАНА НА ОСНОВЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В РАСТВОРАХ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Семенякин Николай Владимирович - магистрант КазГНУ им. аль-Фараби, г.Алматы
Бобровников Дмитрий Игоревич - магистрант КазНТУ им. К.И.Сатпаева, г.Алматы
Проскура Константин Алексеевич - магистрант КазГНУ им. аль-Фараби, г.Алматы
Казахбаева Гульнара - магистрант Алматинского института энергетики и связи, г.Алматы

Копишев Эльдар Ертаевич - старший преподаватель Павлодарского государственного университета им. Торайгырова, г.Павлодар

Показано, что использование нелинейных свойств растворов гидрофильных термочувствительных полимеров позволяет существенно уменьшить число коммутирующих элементов, необходимых для воспроизведения изображения.

Создание коммерчески значимых систем на основе нанотехнологий является важной частью «Казахстанской инициативы в области наноэлектроники» [1]. Одной из систем такого типа являются телевизионные экраны на основе фазовых переходов в растворах стимулчувствительных полимеров. Различные варианты их принципов действия и конкретных схемотехнических решений обсуждались в [2-5].

Общим для всех систем, обсуждавшихся в цитированных работах, является использование матричной схемы воспроизведения изображений, которая применяется также и в хорошо известных схемах телевизионных и дисплейных экранов (например, в ЖК-экранах). Матричная схема обладает целым рядом преимуществ, в частности, она позволяет использовать сравнительно небольшое количество ключей, коммутирующих управляющие сигналы. В то же время, ее использование наталкивается на ряд существенных трудностей, связанных, в частности, с эффектом перераспределения токов по элементам матрицы. Вследствие этого эффекта, например, для

воспроизведения изображения нельзя использовать систему, эквивалентная схема которой будет представлять собой резистивную матрицу. Паразитное распределение токов удается подавить только за счет использования нелинейных элементов, в частности, за счет перехода от резистивной матрицы к диодно-резистивной. По этой причине известные технологии используют матрицы тонкопленочных транзисторов, каждый из которых регулирует отдельный пиксель.

Другой путь преодоления трудностей, связанных с указанным выше эффектом, состоит в использовании матричных схем с полной электрической развязкой, что полностью позволяет исключить эффект паразитного перераспределения токов по элементам матрицы.

В данной работе показано: использование тепловых элементов, управляющих фазовыми переходами в отдельных «пикселях», в совокупности составляющих изображение, позволяет реализовать матричную схему с полной электрической развязкой.

Рассматриваемая схема также может быть названа тензорной, так как она по-

звоняет использовать еще меньшее количество ключей, чем в матричной схеме за счет формирования соответствующих электронных групп.

На рис.1. показана схема управления изображением, в которой для наглядности предлагаемый подход применен только к вертикальным шинам (такую схему можно назвать «полутензорной»).

Основная идея, позволяющая перейти к использованию тензорных схем, основывается на нелинейной зависимости оптической плотности раствора термочувствительного гидрогеля от температуры [2]. В соответствии с результатами многочисленных исследований, выполненных в данной области и обобщенных в [2], фазовый переход происходит в сравнительно узкой области температур (порядка единиц градусов Цельсия), причем указанный переход может быть сделан еще более резким за счет использования тройных сополимеров [6].

Это позволяет использовать бинарную схему управления фазовым переходом в отдельной ячейке экрана («пикселе»). Рассмотрим случай, когда для нагрева ячейки используются два тепловых элемента, в качестве которых, в простейшем случае, можно использовать два резистора.

Можно подобрать условия, при которых тепла, сообщаемое ячейке только одним из резисторов, будет недостаточно для реализации фазового перехода используемого типа, но при условии, что рабочий ток протекает через оба нагревательных элемента, такой переход будет иметь место (рис.2).

Существенно, что в данном случае отдельная ячейка представляет собой четырехполюсник и, соответственно, ее работа может управляться четырьмя ключами. Этого нельзя добиться, скажем, при использовании плазменных экранов, так как в последнем случае эквивалент-

ная схема отдельной ячейки изображения представляет собой двухполюсник и, соответственно, можно задействовать только два коммутирующих ключа.

При использовании нелинейных свойств растворов термочувствительных гидрогелей и предложенной тензорной схемы «строки» и «столбцы» не связаны электрически, что позволяет уменьшить количество используемых ключей. В данной схеме столбцы разбиваются на группы, причем один ключ коммутирует группу столбцов сразу. Коммутация заданного столбца обеспечивается одновременным переходом ключей из верхней и нижней групп в состояние «включено».

Для полутензорной схемы (рис. 1) общее количество ключей равно:

$$K = 2\sqrt{Q_1} + Q_2 \quad (1)$$

где Q_1 — количество «строк»; Q_2 — количество «столбцов».

Соответственно для полной тензорной схемы управления изображением:

$$K = 2\sqrt{Q_1} + 2\sqrt{Q_2} \quad (2)$$

Простейший подсчет показывает, что использование такой схемы позволяет существенно уменьшить число коммутирующих элементов. Например, экран, имеющий 1024 ряда ячеек и 1024 колонок, нуждается только в $64+64 = 128$ электронных ключах.

Вообще, общее количество ячеек экрана определяется произведением:

$$N = K_r^2 K_c^2, \quad (3)$$

что позволяет ставить вопрос и о создании экранов сверхвысокого разрешения (за счет использования большого числа пикселей) и об использовании дешевых управляющих схем для таблоидов и других информационных систем, не требующих высоких скоростей развертки. Соотношение (3) оправдывает также использование названия «тензорная схема воспроизведения изображений».

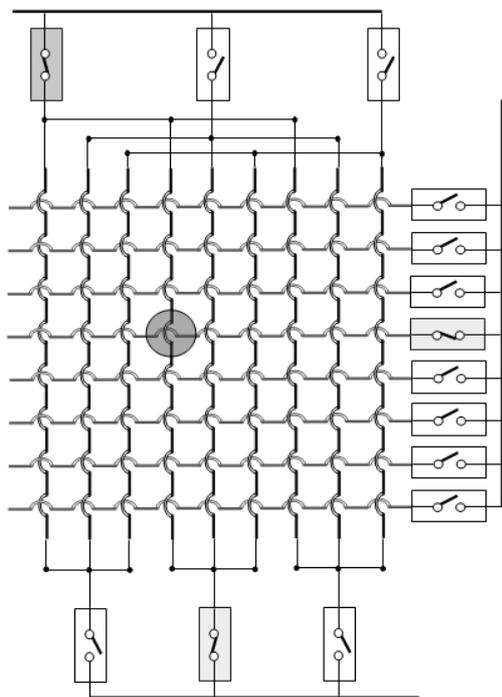


Рисунок 1 - «Полутензорная схема воспроизведения изображения».

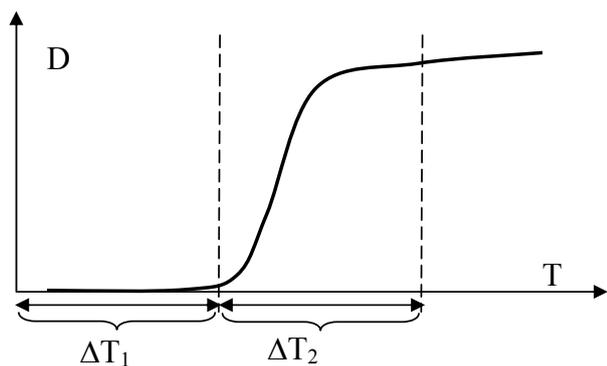


Рисунок 2 - Использование нелинейной зависимости оптической плотности раствора термочувствительного полимера от температуры в тензорной схеме воспроизведения изображений

Таким образом, нелинейные свойства растворов термочувствительных полимеров позволяют перейти к использованию принципиально новых схем воспроизведения изображений, в которых число коммутирующих элементов может быть

уменьшено, как минимум, на порядок по сравнению с известными аналогами.

Список литературы

1. Ергожин Е.Е., Зезин А.Б., Сулейменов И.Э., Мун Г.А. Гидрофильные полимеры в нанотехнологии и наноэлектронике. Библиотека нанотехнологии. Выпуск 1. Алматы-Москва: Изд-во LEM, 2008, 216 с.
2. Suleimenov I. E., Mun G.A, Mangazbaeva R.A., Myzhanova N.K., Reva Yu.I., Semeniakin N.V., Fakhrutdinov I.H. Some Advanced Applications of Polymer Hydrogels for Synthesis of 3D Images // Proc. 19th Polymer Networks Group meeting Larnaca, Cyprus, 22-26 June 2008. Pa 48
3. Лазарев А.А., Сулейменов И.Э. Принцип работы телевизионного экрана на основе сшитых полимерных сеток. Труды бой межд. конф. студентов, аспирантов и молодых специалистов государств участников РСС «Техника и технология связи», Ташкент, 9-10 октября 2008 г., с. 196-197.
4. Suleimenov I.E., Zaitova L., Reva Yu., Mun G.A., Proskura K., Semenyakin N. Using of nanoparticles in image reproduction systems, Prog. Euronanoforum-2009, Prague, 2-5 June 2009, P.163 (P-112)
5. Ергожин Е.Е., Сулейменов И.Э., Мун Г.А., Джумадилов Т.К., Измайлов А.М., Зайтова Л.И., Тикенов Т.М., Тумабаева А. Возможности практического использования телевизионных экранов на основе триггерных эффектов в полимерных гидрогелях // Химический журнал Казахстана, №4, 2008, С. 14-21.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СКРЫТЫХ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Тыныштыкбаев Курбангали Байназарович - профессор, главный научный сотрудник Физико-технического института МОН РК, г.Алматы

Рябкин Юрий Алексеевич - ведущий научный сотрудник Физико-технического института МОН РК, г.Алматы

Токмолдин Серекбол Жарылгапович - директор Физико-технического института МОН РК, г.Алматы

Айтмуқан Талант - инженер Физико-технического института МОН РК, г.Алматы

Рақыметов Бағдат - инженер Физико-технического института МОН РК, г.Алматы

Ермолаев Виктор Николаевич - доцент, Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, г.Алматы

Проведено экспериментальное исследование по получению и изучению свойств образцов пористого кремния, получаемых электрохимическим способом.

Открытие квантово-размерных эффектов пористого кремния ПК явилось предпосылкой для развития всей нанотехнологии и легло в основу получения наноразмерных материалов.

Нанокристаллиты пористого кремния, распределенные хаотично или равномерно в виде отдельных островков или цепочек с наличием воздушных пор или промежутков между ними, имеют уникальные свойства, обусловленные квантово-размерным ограничением движения в них электронов, дырок и экситонов, и граничными краевыми эффектами на границах нанокристаллитов [1].

Слои ПК в зависимости от условий приготовления могут находиться на монокристаллической кремниевой матрице, на которой они образуются в результате электрохимического анодного или химического травления, или отделяться от остова в виде тонкой пленки или пластины при кратковременном прохождении большого анодного тока (~500 мА) [2].

Развитая поверхность ПК позволяет увеличить до тысячи и более крат эффективность электрохимического процесса выделения водорода и кислорода

при фотоэлектролизе воды, что весьма перспективно для солнечных фотоэлектрохимических генераторов водорода и кислорода, и топливных элементов на их основе.

Сорбция различных молекул и биополимеров в порах кремния изменяет его показатель преломления, электрическую проводимость, химические свойства, структуру самих молекул.

Результаты исследований оптических свойств и электрических характеристик ПК и их изменения в процессе сорбции холестерина подтверждают вывод о возможности создания биосенсора концентрации холестерина в плазме крови на основе этого материала.

Пористая поверхность кремния имеет высокий коэффициент поглощения солнечного света, близкий к 1,0, что позволяет эффективно использовать его в качестве антиотражающего покрытия в солнечных элементах.

На пористости кремниевой подложки основана технология отделения тонкопленочной солнечной батареи от повторно используемой матрицы. Фотолюминесцентные свойства ПК легли в основу создания оптоэлектронных устройств и приборов.

ПК обладает двулучепреломлением, что представляет интерес для получения одномерных фотонных кристаллов и нелинейной оптики.

Это далеко не полный перечень направлений исследования применительно к нанoeлектронике, основанных на свойствах ПК.

Кроме того, пористый наноструктурный кремний может найти практическое применение в качестве эффективного энергоносителя, способного конкурировать с углеводородным топливом [3].

Однако сами процессы получения ПК, механизмы формирования пор и разновидностей его структур до конца не изучены [4].

В данной работе представлены результаты по исследованию структурных скрытых слоев пористого кремния в зависимости от условий электрохимического анодного травления и параметров исследуемых образцов.

Исходным материалом для получения слоев ПК в основном служил монокристаллический кремний p-Si (100) с удельным сопротивлением 0,01 Ом.см, легированный бором, марки КДБ-0,01, а также кремний марки КДБ-1 и КДБ-10. В отдельных случаях использовался кремниевый p-n переход солнечного элемента, созданный на кремнии p-типа (КДБ-10) диффузией фосфора.

Электрический контакт к тыльной стороне кремниевых пластин обеспечивался индием ($T_{отж} = 300^\circ\text{C}$, 30 мин).

Электрохимическое травление выполнялось в гальваностатическом режиме при постоянной плотности тока. В качестве стабилизированного источника напряжения и постоянного тока использовались приборы Б5-48, УИП-1, УИП-2.

Для получения ПК пластины кремния подвергались электрохимическому анодному травлению во фторопластовой ячейке при комнатной температуре. Электролитом являлся спиртовой раствор плавиковой кислоты при соотношении HF: C₂H₅OH = 1:1. Противозлектродом (катодом) служил никель (никелевая пластина).

Травление образцов кремния проводилось при различных значениях величины постоянного тока травления, исходного напряжения и времени травления. В ходе эксперимента контролировалось напряжение на электрохимической ячейке в режиме электролиза и в режиме разомкнутой цепи (эдс гальванического элемента Si-электролит-Ni). Травление производилось только с одной стороны образца.

Структурные параметры ПК исследовались с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ (JSM-6490 LA), атомно-силового микроскопа АСМ (JSPM-5200), дифрактометра (РЭС 6-04-09), электронные парамагнитные свойства ПК с помощью ЭПР-спектрометра (ИРЭС-1001М).

Результаты эксперимента и обсуждение

На рис.1 приведена типичная зависимость напряжения (В) на электролизере от времени травления (мин) p-кремния в электролите HF:Et при анодном токе $I_a = 10\text{mA}$.

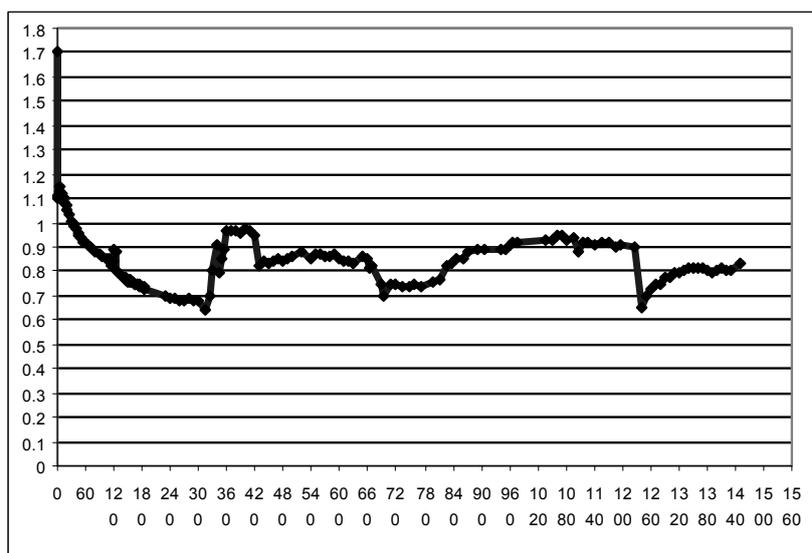


Рисунок 1 - Зависимость напряжения на аноде электрохимической ячейки от времени травления для пористого кремния ПК (№Si-1009-10), КДБ-0,01 (100), HF:C₂H₅OH=1:1, I_a=10mA

В процессе травления напряжение на электрохимической ячейке в течение несколько секунд падает до 1,1 В, затем в течение длительного периода времени (330мин) медленно падает до 0,65В. Далее начинаются хаотические изменения напряжения, всплески которых сменяются спадом. Эта зависимость практически типична для всех случаев травления, только отличается среднестатистическим уровнем колебания напряжения. Для данного образца (№1009-4) это наблюдается на уровне напряжения 0,8 В. Отметим, что данная зависимость напряжения травления от времени травления p-кремния схожа подобной зависимости и для p-Si, но отличается отсутствием участка с лавинным пробоем области пространственного заряда ОПЗ кремния [5].

В это же время происходят изменения внешнего вида образцов. Поверхность образца в зависимости от времени травления имеет различную окраску- светлорадужная, радужная окраска, темно-радужная.

Удаление поверхностной пленки путем царапания (скрайбирование) по-

верхности показывает появление рыхлой коричневой массы, характерной для пористого кремния (рис.2).

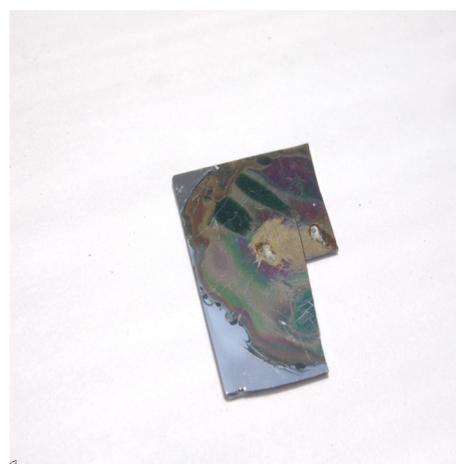


Рисунок 2 - Фото образца ПК (№Si-3), КДБ-0,01 (100), HF:C₂H₅OH=1:1. I_a= 10 – 6 mA, t_{тp}=122 мин.

Данные исследования структуры ПК, полученные на растровом электронном микроскопе JSM-6490 LA, показывают образование сплошной пленки, под которой видно наличие пористой структуры (рис.3а-е).

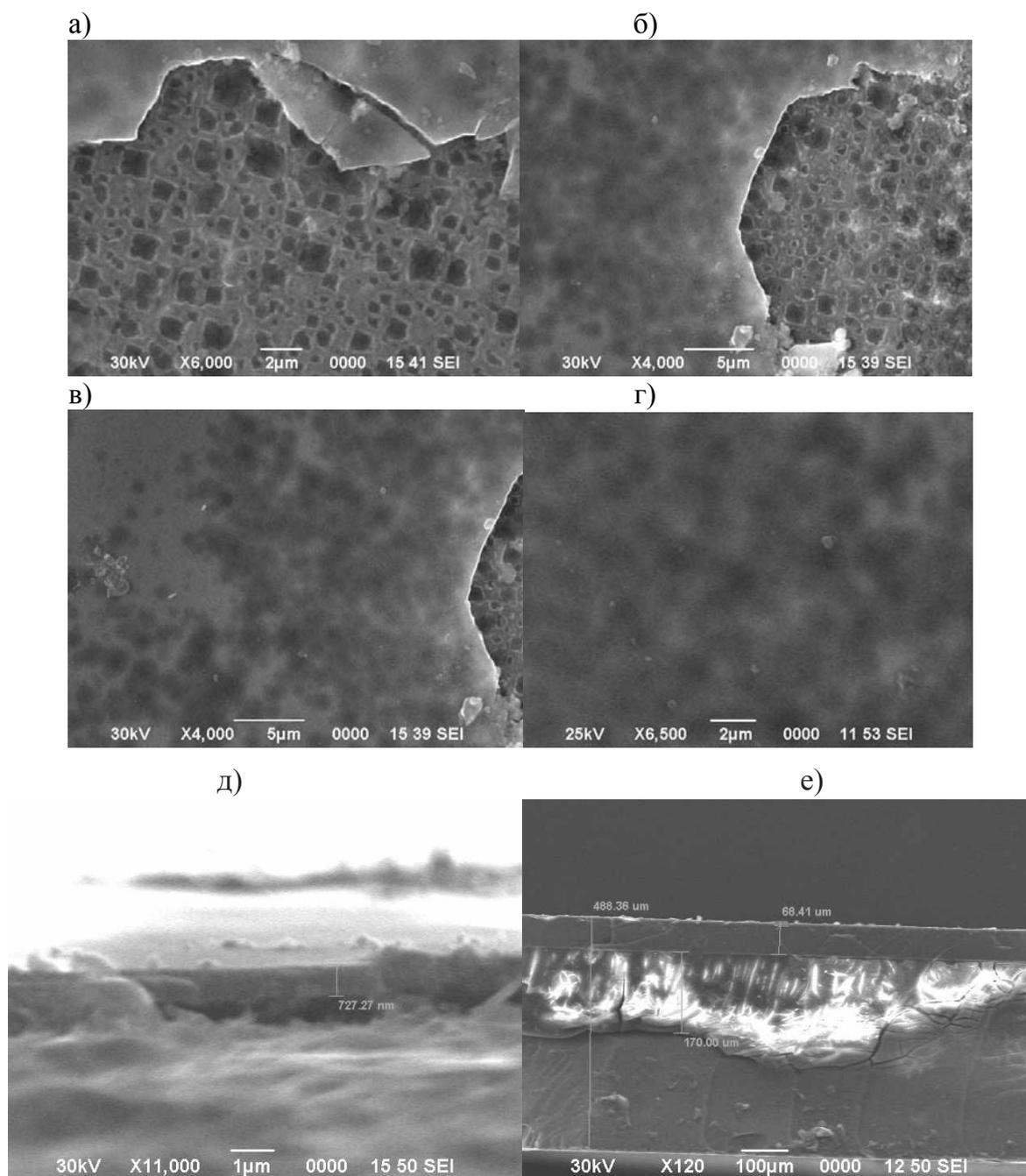


Рисунок 3 - Электронно-микроскопические снимки а-г) вид сверху; д) поперечный скол образцов ПК №Si -3 (монокристалл Si, КДБ-0,01) и е) поперечный скол ПК на образце с р-п переходом (КДБ-10, диффузия фосфора)

Результаты исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа и атомно-силового микроскопа наличие нанопор на поверхности пленки не показали.

Результаты рентгено-структурного анализа РСА (рис.4) свидетельствуют о наличии кристаллической структуры поверхности отделенной пленки.

Образец №Si-3 « Si 40/40 на РЭС 6-04-09 1-side » Образец « Si 40/40 на РЭС 6-04-09 2-side »

Angle 2-Theta °	d value Angstrom	Intensity Count	Angle 2-Theta °	d value Angstrom	Intensity Count
33.016	2.71091	26.6 Si (200)	69.149	1.35742	138005 Si (400)
69.159	1.35725	541 Si (400)			

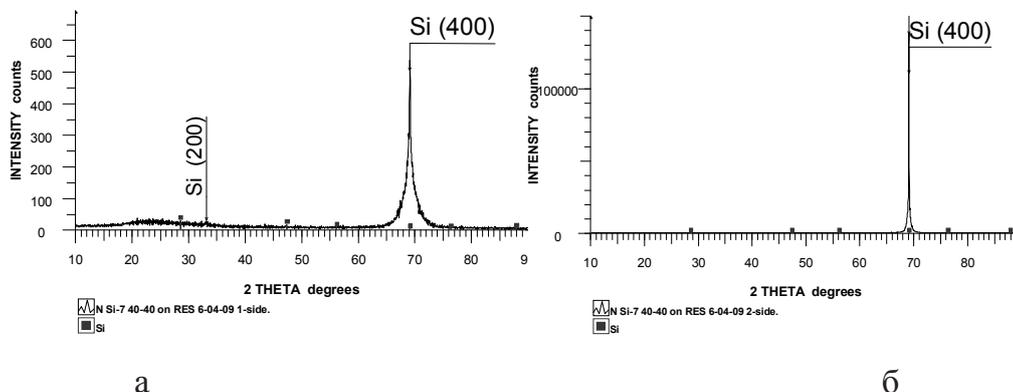


Рисунок 4 - Дифрактограмма образца Si-7 40/40 а) 1-side б) 2-side на РЭС 6-04-09

Дифрактограммы, полученные с двух сторон образца, представлены линиями монокристалла кремния ориентированного в плоскости (400). На рентгенограммах присутствует также запрещенная линия кремния (200), появление которой обычно для монокристалла (400). Линии на дифрактограммах кремния с двух сторон отличаются друг от друга. Для первой стороны образца линия (400) является наложением двух отражений от

плоскости (400), которая в зависимости от удаления от поверхности в глубину образца имеет различную степень неоднородности, связанную с уменьшением размеров кристаллитов и (или) с дефектностью структуры.

После окончания травления и выдержки на воздухе в течение нескольких часов происходит отделение (скалывание) тонкой пластины кремния от матрицы по периметру границы травления (рис.).

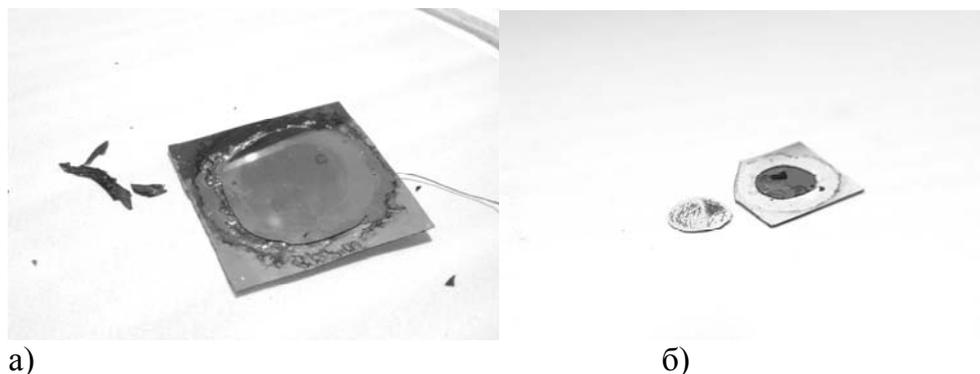


Рисунок 5 - Фото образцов ПК (КДБ-0,01 (100) а) HF:H₂O (№Si-7-8-1), б) HF:Et (№Si-7-4)

Образование пор в этом образце подтверждаются спектрами ЭПР (рис.21 а-в).

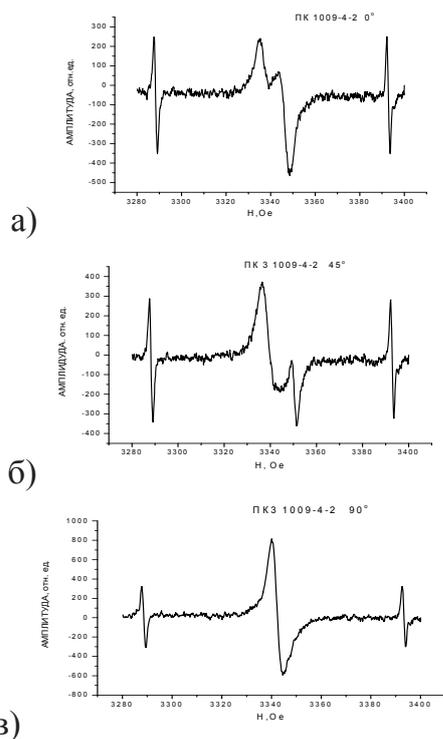


Рисунок 6 - Спектры ЭПР образца ПК (№ Si 1009-4), протравленного в $H_2O_2:C_2H_5OH$ и отжиге при $250^\circ C$ (2 часа) при ориентации магнитного поля и плоскости образца- а) 0° ; б) 45° ; в) 90° . Образцы для измерения на ЭПР-спектрометре вырезались таким образом, что максимальный его размер совпадал с направлением $[001]$ исходного образца кремния

Спектры ЭПР обусловлены центрами P_b , образующимися на границе раздела кристаллического кремния и оксида кремния из-за несоответствия параметров их решеток и наличия оборванной связи кремния.

Таким образом, в данной работе установлены новые режимы порообразова-

ния в кремнии, которые свидетельствуют о возможности получения скрытых слоев кремния. Механизмы формирования скрытых пор в c-Si и природа их пока не установлены.

Предполагается, что решающую роль в механизме формирования скрытых пор и разветвленной микропоры играет электролитический водород.

Список литературы

1. Porous Silicon: Material, Technology and Devices // Thin Solid Films 1996. V.276. N 1-2. P.1-325.
2. П.А.Форш, М.Н.Мартышов, В.Ю.Тимошенко, П.К.Кашкаров. Динамическая электро-проводность анизотропно наноструктурированного кремния // ФТП 40, 2006.- С. 476-481.
3. С.К.Лазарук, А.В.Долбик, В.А.Лабунов, В.Е.Борисенко Использование процессов горения и взрыва наноструктурированного пористого кремния в микросистемных устройствах // ФТП 41, 2007. С. 1130-1134.
4. П.А.Форш, М.Н.Мартышов, А.П.Латышева, А.С.Воронцов, В.Ю.Тимошенко, П.К.Кашкаров Подвижность носителей заряда в слоях пористого кремния // ЖЭТФ 134, 2008.С. 1195-1199. [5]Д.Н.Горячев, Л.В.Беяков, О.Н.Сресели Формирование толстых слоев пористого кремния при недостаточной концентрации неосновных носителей // ФТП 38, 2004. С. 739 – 744.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ В НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

Жунусбекова Нызым Маратовна - ведущий научный сотрудник института химических наук МОН РК, г.Алматы

Джумадилов Талкыбек Кожатаевич - главный научный сотрудник института химических наук МОН РК, г.Алматы

Сулейменов Ибрагим Эсенович - профессор Алматинского института энергетики и связи, г.Алматы

Показано, что высокоупорядоченные структуры, создаваемые на поверхности путем самосборки макрогетероциклов, являются перспективным средством для записи информации с атомной точностью. Предложена конструкция простейших нанороботов, обеспечивающих запись информации в такие структуры.

Введение

Макрогетероциклы играют большую роль в организации и осуществлении фотосинтетической, дыхательной и других функций живых организмов и представляют собой многочисленную группу внутрикомплексных соединений. Такие циклы входят в состав гемоглобина, хлорофилла и других важнейших биологических соединений [1,2]. Они также являются основной функциональной группой порфиринов, активно изучаемых в последнее время [3-5]. В литературе уже ставился вопрос относительно возможности использования процессов самоорганизации с участием соединений, содержащих макрогетероциклы, в различных целях [6]. В настоящей работе показано, что соединения, в состав которых входят макрогетероциклы, способные удерживать ионы металла в своей координационной сфере, являются исключительно перспективным объектом для получения высокоупорядоченных структур на поверхности. Такие структуры, в свою очередь, обладают значительным потенциалом для использования в нанозлек-

тронике и нанотехнологии. В частности, именно высокоупорядоченные структуры, обеспечивающие удержание ионов металла, в принципе, в состоянии обеспечить работу нанопроцессора на основе близкодействующих взаимодействий.

Высокоупорядоченные поверхностные сетки

В последнее десятилетие идет активный поиск инструментов, обеспечивающих решение одной из основных задач нанотехнологии – сборки «вещей атом за атомом». Структуры, упорядоченные на молекулярном уровне, позволяют приблизиться к решению этой задачи [7-10].

Идея получения высокоупорядоченных сеток состоит в следующем [9,10]. Пусть имеется два вида низкомолекулярных соединений А и В. Для определенности будем считать (рис. 1а), что молекула соединения А – плоскостное строение и обладает тремя функциональными группами, комплементарными функциональным группам соединения В, т.е. молекула А в состоянии образовывать связи с тремя молекулами В. Будем также счи-

тать, что соединение В обладает жесткой структурой и двумя функциональными группами, комплементарными группам

молекулы А. Предполагается, что обе разновидности молекул хорошо сорбируются некоторой поверхностью.

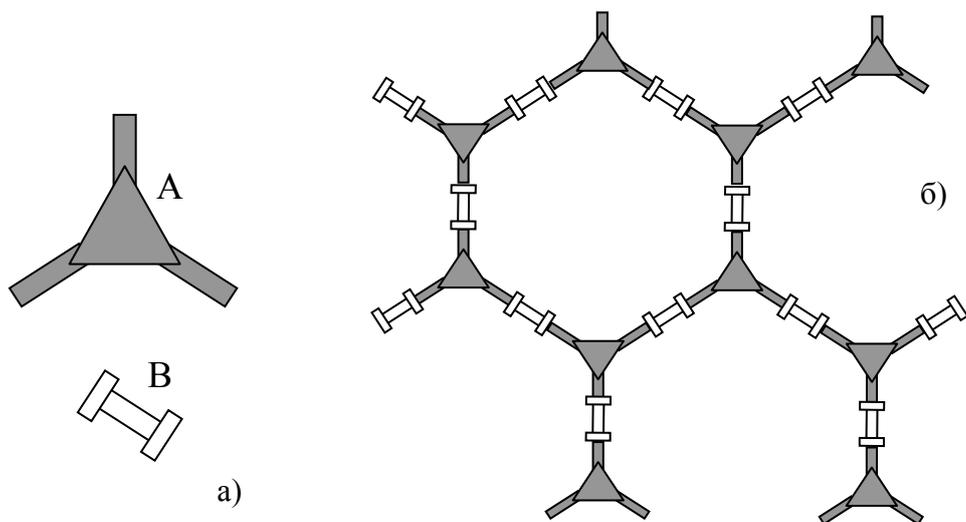


Рисунок 1 - Трех и двух функциональные молекулы (а) и образованная ими высокоупорядоченная сетка (б)

Тогда в результате взаимодействия таких молекул, связанных также с поверхностью, на последней будет образовываться высокоупорядоченная сетка (рис.1б). Сетки такого типа были получены и изучались в [9,10], где также отмечалось, что такие сетки являются перспективным инструментом для нанотехнологии.

Общая формула макрогетероцикла, рассматриваемого в данной работе, показана на рис.2. Рисунок подчеркивает, что соединение на основе макрогетероцикла может иметь в составе широкий спектр групп R_i различной функциональности ($i = 1,2 \dots 8$). В частности, нет оснований утверждать, что такие группы не могут обладать свойствами гипотетических соединений А и В, рассмотренных в приведенном выше примере. Рис.2 подчерки-

вает также, что центральный ион металла может служить посредником при образовании сложного комплекса. В частности, в [5,11] было показано, что образуется тройной комплекс порфирина – металл – полимерный гидрогель за счет связей между ионом металла и функциональными группами сетки на основе полиакриламида.

С учетом конкретного строения макрогетероцикла будем схематически изображать его, как показано на рис.3а. Отталкиваясь от аналогии с [9,10], можно поставить вопрос относительно синтеза высокоупорядоченных сеток, обладающих показанным на рис.3б строением. Отличительной их особенностью является высокая упорядоченность расположения ионов металла, а точнее, своеобразных «гнезд», где указанные ионы могут располагаться.

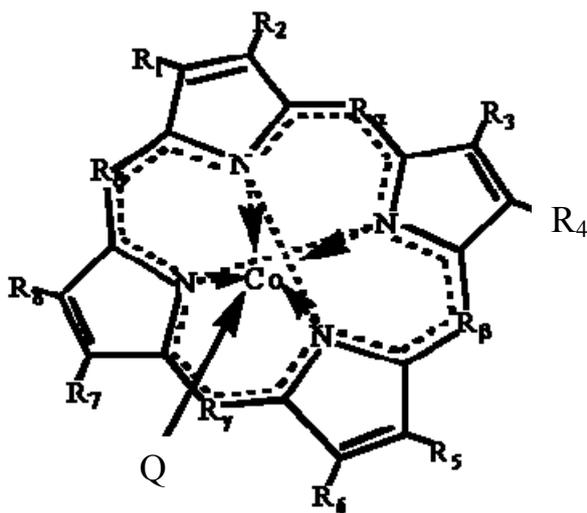


Рисунок 2 - Схема макрогетероцикла; ион Co выступает посредником между циклом и веществом Q.

С учетом анализа возможностей работы нанопроцессорной техники, выполненного в [12], этот вывод представляется исключительно важным. А именно: в [12,13] было показано, что можно предложить целый ряд схем нанопроцессора, в которых логические операции осуществляются за счет перемещения ионов (или атомов) в пространстве. Однако все эти схемы требуют создания системы упорядоченных ячеек, в которых может находиться атом или ион (состояния заполненной или пустой ячейки отвечают логической единице или логическому нулю). Высокоупорядоченные сетки рассматриваемого типа позволяют, в принципе, решить указанную задачу.

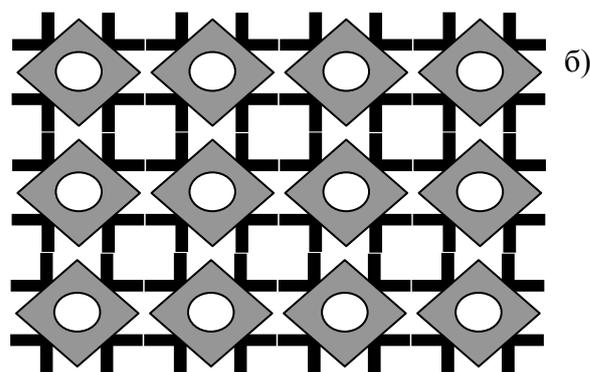
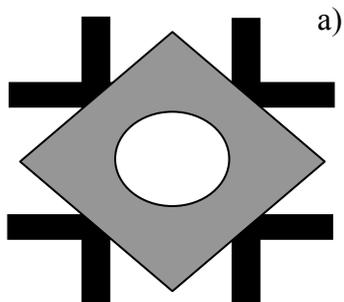


Рисунок 3 - Упрощенная схема 8-функционального макрогетероцикла (а) и высокоупорядоченных сеток на его основе (б).

Более того, можно предложить схемы, в которых логические операции будут выполняться механохимическими средствами, т.е без использования зарядов и операций над ними. Преимущество такого подхода состоит в том, что здесь нет необходимости принимать во внимание эффекты, связанные с экранировкой зарядов, учитывать поведение контрионов и т.д.

Разумеется, существует вопрос относительно быстродействия указанных логических схем. При использовании механохимических логических элементов оно остается существенно более низким, чем, скажем, ожидаемое для систем на основе спинтроники [12,13]. Однако существует целый ряд задач, для которых более чем оправдано применение и низкоскоростных логических и вычислительных систем. В первую очередь к ним относятся молекулярно-логические устройства, обеспечивающие синтез и программирование нанороботов.

Задачей нанотехнологии, активно обсуждавшейся на недавнем Европейском нанофоруме-2009 (Прага, Чехия), является снижение масштаба внешнего воздействия. В частности, такой инструмент как оптическое излучение является чрезмерно грубым для нанотехнологии

в виду большой длины волны. Поэтому представляется целесообразным использовать логические элементы молекулярного уровня организации для записи информации в наноразмерные системы.

Направления использования высокоупорядоченных поверхностных сеток в молекулярном программировании

Одна из основных задач молекулярного программирования во многом смыкается с геной инженерией. Это – получение макромолекул со вполне определенной последовательностью звеньев. Однако, если геной инженерия работает со вполне определенными (нуклеотидными) последовательностями, то для молекулярного программирования представляет интерес намного более широкий круг полимеров, в том числе синтетических.

Синтетические сополимеры с заданной последовательностью мономерных единиц способны, как ожидается, сыграть значительную роль для создания нанороботов медицинского назначения. Такие сополимеры, будучи включенными в состав нанороботов, призваны обеспечить распознавание пораженных элементов клетки и обеспечить максимально точную адресную доставку лекарственных препаратов. По существу, создание медицинских нанороботов представляет собой следующий естественный шаг в

развитии систем контролируемого ввода лекарственных препаратов в организм.

Один из наиболее эффективных путей получения полимеров с заданной последовательностью мономерных единиц – матричная полимеризация. Преимущество очевидно – с помощью одной матрицы можно синтезировать большое количество реплик. Однако сами по себе методы матричной полимеризации не снимают основной задачи, рассматриваемой в данной работе, так как сохраняется необходимость записи информации на молекулярном уровне собственно в исходную матрицу.

Именно эта задача может быть решена при помощи высокоупорядоченных сеток на основе макрогетероциклов, способных удерживать ионы металла. Покажем вначале, что если в такую матрицу записана информация, т.е. имеется заданная последовательность расположения атомов или ионов в узлах высокоупорядоченной сетки, то существует возможность для синтеза полимера с заданным чередованием мономерных единиц.

На рис.4а схематически показана сетка (1), полученная на основе макрогетероциклов, в узлы которой в определенном порядке помещены ионы металла (2). (Обеспечивающий это способ рассматривается ниже). Как показано в [5] на примере порфиринов, существуют ионы, являющиеся посредниками, т.е. формирующие комплекс одновременно и с макрогетероциклами рассматриваемого типа, и с мономерными единицами.

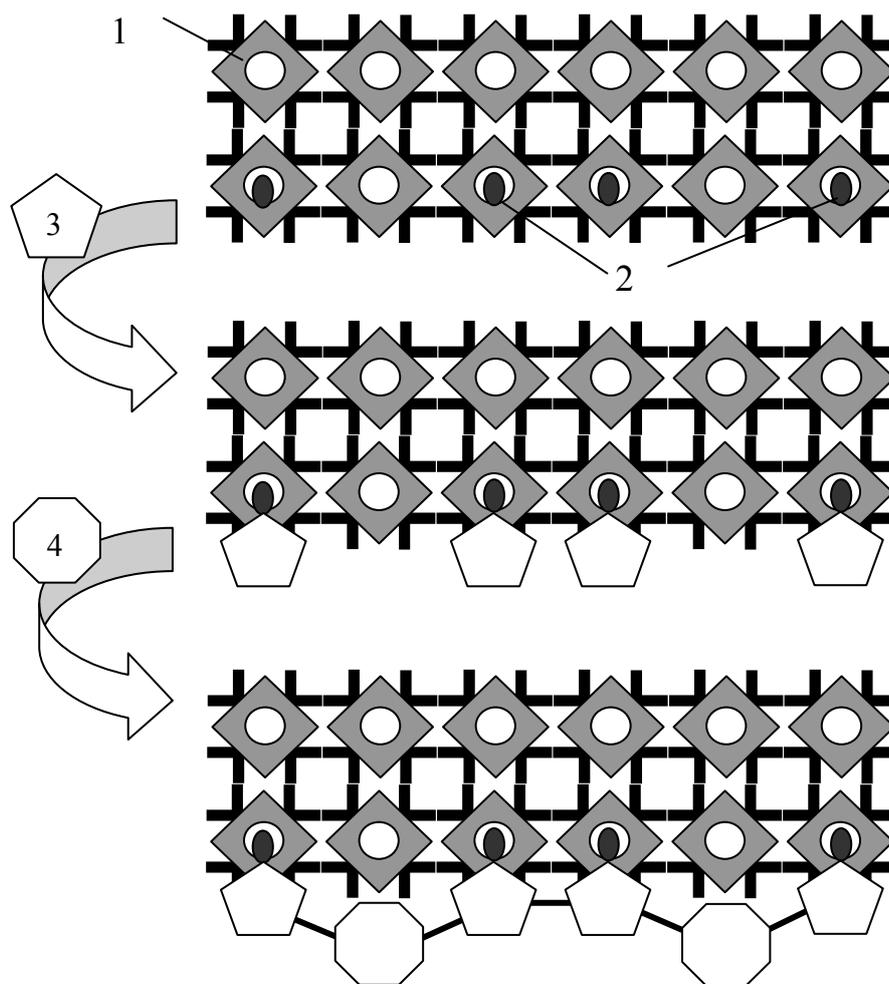


Рисунок 4 - Схема синтеза структуры с заданной последовательностью звеньев

Соответственно, обработка поверхности с нанесенной на нее сеткой раствором, содержащим мономерные единицы (3), формирующие комплекс с данными ионами, приведет к сорбции указанных молекул в соответствующих узлах решетки (рис.4б). На следующем этапе, вводя в раствор мономерные единицы второго типа (4) и проводя полимеризацию, можно получить сополимер со строго заданным чередованием звеньев.

Разумеется, остается вопрос относительно миграции ионов в пределах сетки. Это требует достаточно точного квантово-механического расчета глубины соответствующих потенциальных ям, который выходит за рамки данной рабо-

ты. Однако, как показано в работе [14], посвященной проблемам молекулярного распознавания образов, точность задания последовательности может варьироваться в достаточно широких рамках, т.е. отдельные отклонения от заданного чередования звеньев не повлияют на работу нанороботов, основанных на принципах молекулярного программирования [14]. Методы матричной полимеризации в настоящее время хорошо отработаны. Поэтому можно считать, что основная проблема, возникающая при получении структур строго заданного вида, сводится к записи информации в упорядоченные структуры, в частности, в высокоупорядоченные сетки.

Возможности для записи информации в высокоупорядоченные сетки

Покажем, что запись информации в сетки рассматриваемого вида, обеспечивающая последующее проведение матричной полимеризации, может быть осуществлена при помощи нанороботов простейшего типа [15]. В соответствии с [15], простейший наноробот представляет собой операционную единицу, предназначенную для транспортировки единичного иона от одного объекта к другому. В этом смысле, он представляет собой аналог т-РНК.

Такой наноробот представляет собой комплекс, образованный дифильным полимером, восприимчивым к внешним воздействиям, и некоторой малой молекулой, которая и подлежит транспортировке. Изменение состояния дифильной макромолекулы (которое приводит к фазовым переходам в их растворах) позволяют высвободить малую молекулу в момент адресации. Упрощенно говоря, изменение гидрофобно-гидрофильного баланса, вызванное внешним стимулом, разрушает комплекс, обеспечивая тем самым адресную доставку малой молекулы (атома или иона).

Существенно, что такого рода нанороботы могут снабжаться дополнительными зарядами (также за счет образования комплексов с малыми молекулами), тем же способом они могут быть сделаны магнитоактивными и т.д. Это позволяет обеспечить направленное движение нанороботов, в частности, обеспечить развертку аналогичную телевизионной для записи информации в сверхупорядоченные сетки.

Возможная схема записи информации в наноразмерные системы с помощью нанороботов показана на рис.5.

Наноробот представляет собой комплекс, сформированный дифильным

стимул-чувствительным полимером и ионом металла, который, в свою очередь, способен образовывать координационные связи с макрогетероциклом.

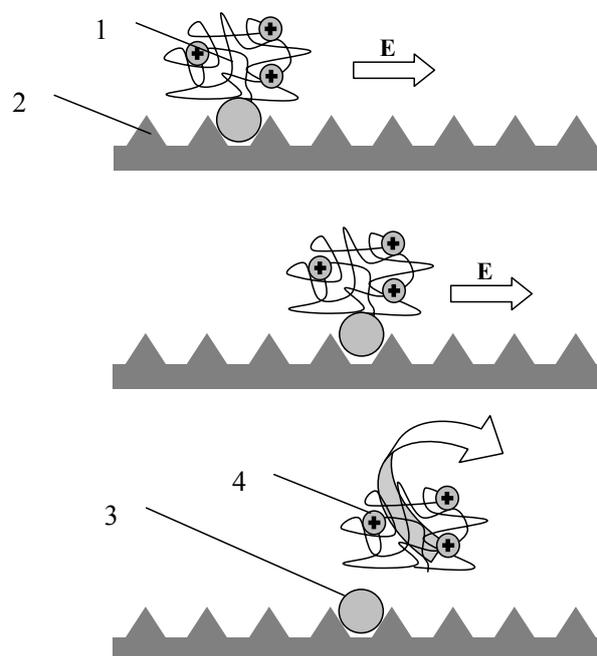


Рисунок 5 - Схема записи информации в наноразмерные системы с помощью нанороботов

При реакции между комплексом нанороботом и рассматриваемой сеткой, ион металла, в принципе, может оказаться в произвольной ячейке (рис.5а). Однако наложение внешнего электрического поля, при условии, что наноробот обладает дополнительным электростатическим зарядом, позволяет переместить наноробот в некоторую фиксированную позицию (условно говоря, крайнее правое или крайнее левое положение). Далее, скорость его миграции вдоль поверхности во внешнем электрическом поле является регулируемой величиной. (Миграция, очевидно, может протекать по механизму, аналогичному дырочной проводимости полупроводников.) Соответственно, задавая время перемещения наноробота в пределах плоскости сетки (рис.5б), можно обеспечить его появление в определенном узле, причем сразу

по двум координатам, если, скажем, использовать развертку, подобную телевизионной.

На последнем шаге производит отделение тела наноробота от иона металла, что и позволяет осуществить запись информации, потребную для дальнейшего использования.

Выводы

Таким образом, исследования, ранее проведенные в области изучения порфиринов, приобретают значительную актуальность для нанотехнологии, в частности, на этой основе, в принципе, можно сделать оценки для энергетических характеристик соединений, обеспечивающих запись информации в наноразмерные системы. Этот вывод основан на том, что боковые цепи порфиринов сравнительно слабо влияют на энергетику образования комплексов с ионами металлов, а также тройных комплексов, в образовании которых дополнительно участвуют мономерные звенья, в том числе, находящиеся в составе полмера.

На основании материала статьи можно прогнозировать возрастание интереса к макрогетероциклам и высокоупорядоченным сеткам на их основе. Представляется также целесообразным включить работы в данной области в перечень тем, выполняемых в рамках казахстанской инициативы в области нанoeлектроники.

Список литературы

1. Ленинджер А. Биохимия. М. Мир. 1974.
2. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Л. Физико-химия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. – Киев: Наукова Думка, 1985. – 256 с.
3. Аскарров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. – М.: Наука, 1985. – С. 178-179.
4. K.M. Smith. Porphyrins and metalloporphyrins // Amsterdam: Els. Sci. Publ. Company. – 1975. – 590 p.
5. Жунусбекова Н.М., Сарова Н.Б., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. Комплексообразование металлопорфиринов с редкосшитой полиакриловой кислотой // Хим. жур. Казахстана МОН РК. – 2006. – Т.1. – № 10. – С. 142 – 147.
6. Zhunusbekova N.M., Dolgova N.A., Berdykulova K.A., Jumadilov T.K., Bekturov E.A. Interactions of metalloporphyrins with different hydrogels: preparation and application // EPF-09, 12-17.07.2009., Graz. Austria, PC 1-88. abstr. P.234
7. Shekhan O. Step-by-step Route for the Synthesis of Metal-Organic Frameworks, J.Am. Chem. Soc. 129, 15118 (2007)
8. Silen C. A supramolecular hydrogen-bonded network as a diffusion barrier for metal adatoms, Angew. Chem. Int. Ed. 48. Published on-line Apr 3 2009.
9. Madueno R. Functionalizing hydrogen-bonded surface networks with self-assembling monolayers, Nature 454, 618 (2008)
10. Buck M., Cebula I., Shen C., Silen C. Solution Based Self-Assembly on Surfaces: Towards a Toolbox for the Nanoscale, Prog. Euronanoforum-2009, Prague, 2-5 June 2009, P.40
11. Жунусбекова Н.М., Сарова Н.Б., Корганбаева Ж.К., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. Каталитические свойства тройных композитов на основе природных порфиринов и их металлокомплексов полученных на гелевых и пленочных полимерных носителях // Известия научно-технического общества «КАХАК» № 1 (16), 2007 г, С. 24-28.

12. Ергожин Е.Е., Зезин А.Б., Сулейменов И.Э., Мун Г.А. Гидрофильные полимеры в нанотехнологии и наноэлектронике. Библиотека нанотехнологии. Выпуск 1. Алматы-Москва: Изд-во LEM, 2008, 216 с.
 13. Мун Г.А., Сулейменов И.Э., Зезин А.Б., Абилов Ж.А., Джумадилов Т.К., Измайлов А.М., Хуторянский В.В. Комплексообразование с участием полиэлектролитов: Теория и перспективы использования в наноэлектронике. Библиотека нанотехнологии. Выпуск 2. Алматы – Москва – Торонто – Рединг: Изд-во LEM, 2009, 239 с.
 14. Сулейменов И.Э. Теория молекулярного распознавания образов // Вестник АИЭС. 2010. №1.
 15. Suleimenov I.E., **Mun G.A.**, Mangazbayeva R.A., Irmukhametova G.S., Kopishev E.E. Principles of nanorobots action on base of complexes with controlled solubility // Int.J. Bio. Chem. 2009, #1.
-

ЗАПИСЬ ИНФОРМАЦИИ В НАНОМАСШТАБНЫЕ СИСТЕМЫ ПРИ ПОМОЩИ НАНОРОБОТОВ ПРОСТЕЙШЕГО ТИПА

Мангазбаева Рауаш Амантаевна - доцент химического факультета КазГНУ им. аль-Фараби, г.Алматы

Показано, что на основе комплексов, формируемых ионом металла с молекулой дифильного полимера, обладающей регулируемой степенью ионизации, могут быть реализованы нанороботы, обеспечивающие запись информации в поверхностные структуры. Даны экспериментальные доказательства существования используемых физико-химических процессов.

Одним из важнейших направлений, развиваемых в рамках «Казахстанской инициативы в области нанoeлектроники», является создание многофункциональных нанороботов [1]. В настоящее время обсуждаются возможные пути создания систем такого типа для различных целей. В частности, в [1] отмечалось, что нанороботы простейшего типа могут оказаться полезными для записи информации в наноразмерные системы, предназначенные для использования в качестве матриц для синтеза нанороботов второго уровня. В соответствии с [1], инструментом для синтеза более сложных нанороботов являются более простые, т.е. прежде чем переходить, скажем, к синтезу нанороботов медицинского назначения, требуется создать соответствующий инструментарий.

В работе [2] обсуждался метод записи информации в высокоупорядоченные сетки при помощи нанороботов, основанных на комплексе ионов металла с дифильным полимером, способным разрушаться под воздействием внешнего сигнала (например, вариаций температуры). В этом случае наноробот выполняет функции, аналогичные транспортной РНК, осуществляя перенос иона к поверхности и далее вдоль нее. Положение иона на поверхности задается способом, сходным

с телевизионной разверткой. А именно: перемещение поз воздействием сигнала развертки происходит до тех пор, пока не будет подан управляющий сигнал, обеспечивающий разрушение комплекса и, тем самым, фиксацию положения иона в определенном узле решетки.

Такой способ записи информации в наноструктуры можно уподобить позитивной фотопечати. Соответственно, наряду с ним можно предложить и аналог негативной фотопечати. А именно: можно предложить конструкцию нанороботов, обеспечивающих избирательное изъятие ионов металла из вполне определенных узлов решетки (или из определенных участков поверхности, которая предварительно была насыщена такими ионами полностью). Очевидно, что такой подход, в принципе, приводит к тому же результату, что и предложенный в [2]; отличия сводятся к подходам к проектированию нанороботов.

Работа нанороботов предлагаемого («негативного») типа основывается на реакции обрыва координационной связи при изменении кислотности среды. Схематически механизм такой реакции иллюстрирует рис.1.

Предполагается, что в исходном состоянии ионы металла (для определенности будем рассматривать ионы двухвалентной

меди) образуют координационные связи с пленкой или сеткой, располагаясь в непосредственной близости к поверхности. Этого можно добиться, скажем, прививая аминогруппу непосредственно к поверхности гидрогеля, ионита и т.д., либо используя полимерную сетку, содержащую в своей структуре аминогруппы.

Устойчивая координационная связь в такой системе существует до тех пор, пока сетка несет сравнительно небольшой электростатический заряд. При повыше-

нии кислотности среды имеет место протонизация групп азотистого основания, что приводит к увеличению электростатического заряда поверхности сетки. Координационная связь при этом разрывается вследствие электростатического отталкивания одноименных зарядов (рис.1). Это приводит к десорбции меди из вещества полимерной сетки, которая при этом обесцвечивается и набухает за счет появления дополнительно сеточного заряда в результате протонизации аминогрупп.

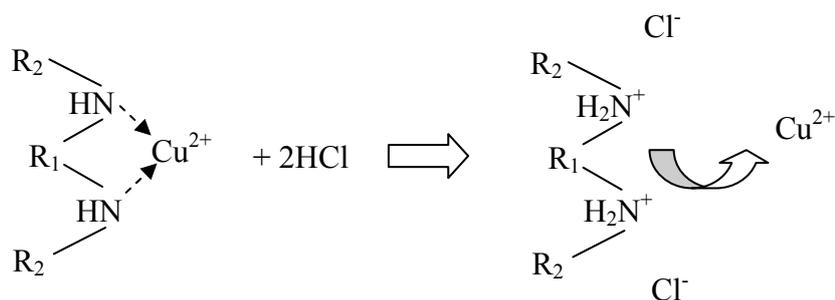


Рисунок 1 - Механизм обрыва координационной связи при вариации кислотности среды

Доказательством механизма, иллюстрируемого рис.1, может быть дано на основе исследования кинетики набухания гелей, содержащих аминогруппы. В данной работе такие гидрогели были получены радиационно-иницированной сополимеризацией виниловых эфиров моноэтаноламина (ВЭМЭА) и этиленгликоля (ВЭЭГ) с использованием дивинилового эфира диэтиленгликоля в качестве сшивающего агента. Для полученных сшитых сополимеров (СПЛ) ВЭМЭА:ВЭЭГ были исследованы процессы сорбции-десорбции ионов меди (2+). Установлено, что при переносе в водный раствор CuCl_2 образца равновесно набухшего гидрогеля СПЛ ВЭМЭА-ВЭЭГ, последний приобретает интенсивную темно-синюю окраску, а окружающий раствор соли обесцвечивается, что вполне однозначно свидетельствует о протекании процесса комплексообразования в системе ионы меди - гидрогель СПЛ ВЭМЭА-ВЭЭГ.

При этом наблюдается немонотонное изменение объема полимерной сетки во времени: на начальных стадиях процесса комплексообразования имеет место контракция геля, а затем – его заметное набухание (рис. 2).

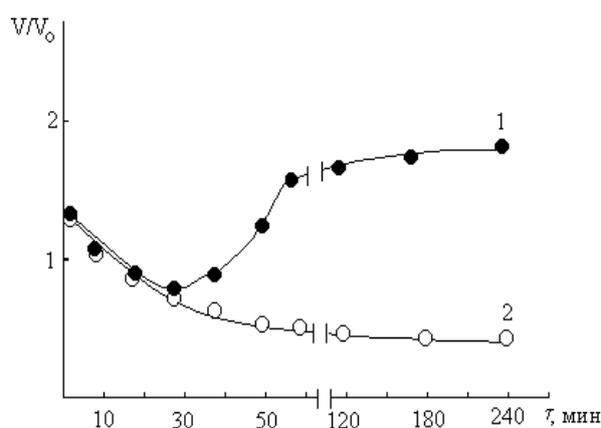


Рисунок 2 - Поведение гидрогелей СПЛ ВЭМЭА-ВЭЭГ в водных растворах низкомолекулярных солей CuCl_2 (1) и KCl (2); СПЛ [ВЭМЭА]:[ВЭЭГ], мол. % = 13:87, $[\text{CuCl}_2]=[\text{KCl}]=0,05$ моль/л; $\text{pH}=6,0$

Образование комплекса в данной системе сопровождается, с одной стороны, дополнительным сшиванием сетки за счет формирования координационных связей. С другой стороны, образование комплекса приводит к увеличению сеточного заряда, так как аминогруппы, не имевшие заряда в исходном состоянии, перестают быть электрически нейтральными. В зависимости от того, какой из этих факторов доминирует, гель может либо сжиматься, либо набухать, что и демонстрирует кривая 1, рис.2. Вывод подтверждается тем, что в растворе низкомолекулярной соли KCl наблюдается только монотонное сжатие образца гидрогелей ВЭМЭА-ВЭЭГ из-за подавления эффекта полиэлектролитного набухания под действием ионной силы.

При помещении в кислую среду протекает реакция, рис.1, что приводит к увеличению степени набухания за счет вытеснения ионов меди, формирующих дополнительные узлы сшивки (рис.3). Подчеркнем, что при одной и той же плотности сеточного заряда степень набухания геля, заряд которого определяется протонированными аминогруппами, будет выше, чем для образца, заряд которого сформирован ионами меди, так как последние создают дополнительную сшивку сетки.

Пример с образцом гидрогеля, в котором реакция, рис.1, проявляется макроскопически, был дан только для доказательства рассматриваемого механизма разрушения координационной связи. Для целей данной работы существенно, что данный эффект может носить и локальный характер. Рассмотрим случай образования тройного комплекса «сшитая сетка – ион металла – гидрофильный линейный сополимер». Примеры таких комплексов, в которых ион металла выступает в качестве посредника между сеткой и линейным полимером в настоя-

щее время известны. В частности, в [3] было доказано существование тройных комплексов, образованных молекулами порфиринов, ионом металла и редкосшитой полиакриловой кислотой. Стабилизация таких комплексов обеспечивается хорошо известным фактом – ионы меди могут одновременно образовывать и координационные связи, и входить в состав нерастворимого соединения (полиакрилата меди).

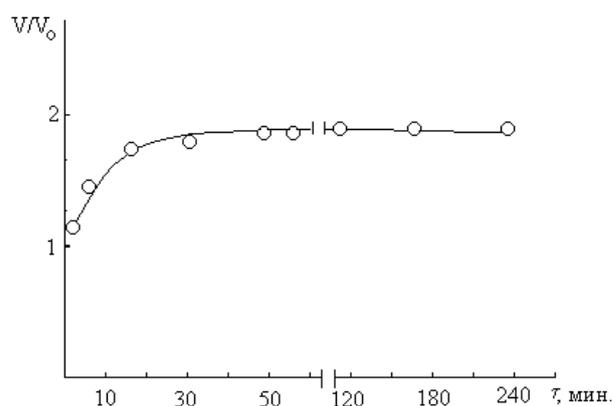


Рисунок 3 - Увеличение степени набухания гидрогелей СПЛ ВЭМЭА-ВЭЭГ в процессе десорбции ионов меди; СПЛ [ВЭМЭА]:[ВЭЭГ]=13:87 мол.%; pH=2.2

Ситуацию, по сравнению с [3], можно обратить, используя сетку, образующую с ионом металла координационные связи. Схематическое строение такого комплекса показано на рис.3.

Из рисунка видно, что стабильность такого комплекса самым существенным образом зависит от способности карбоксильных групп к диссоциации. Если реакция диссоциации за счет тех или иных факторов оказывается подавленной (рис.4а), то комплекс останется стабильным. Напротив, если такая реакция протекает с достаточно высокой эффективностью, то высвобождающиеся ионы будут протонизировать аминогруппы в соответствии с механизмом рис.1. Координационная связь при этом окажется разрушенной (рис.4б).

Существенно, что переход от недиссоциированной к диссоциированной форме полимера сопровождается отрывом иона меди от сорбирующей поверхности. Следовательно, если указанный переход сделать управляемым, то молекула полимера (или сополимера) будет вести себя как наноробот, обеспечивающий изъятие ионов металла из локальных участков поверхности.

Подавление диссоциации карбоксильных групп, как это показано в многочисленных работах, обобщенных в [4], можно добиться, используя сополимеры, в состав которых входят как гидрофобные, так и гидрофильные звенья.

В этом случае варьирование степени диссоциации достигается с помощью цело-

го ряда внешних воздействий, температуры, электрического или магнитного поля и т.д. Соответственно, рассмотренная в данной работе реакция позволяет реализовать тот же подход, что и в [2], с тем отличием, что нанороботы осуществляют не перенос ионов – носителей информации – к поверхности, а их изъятие. Собственно, процесс записи информации может быть реализован по схеме [2], так как слабо заряженные комплексы, показанные на рис.4а, сохраняют подвижность вдоль поверхности. Их перемещение может задаваться электрическим или магнитным полем (при введении в состав комплекса дополнительных магнитоактивных атомов).

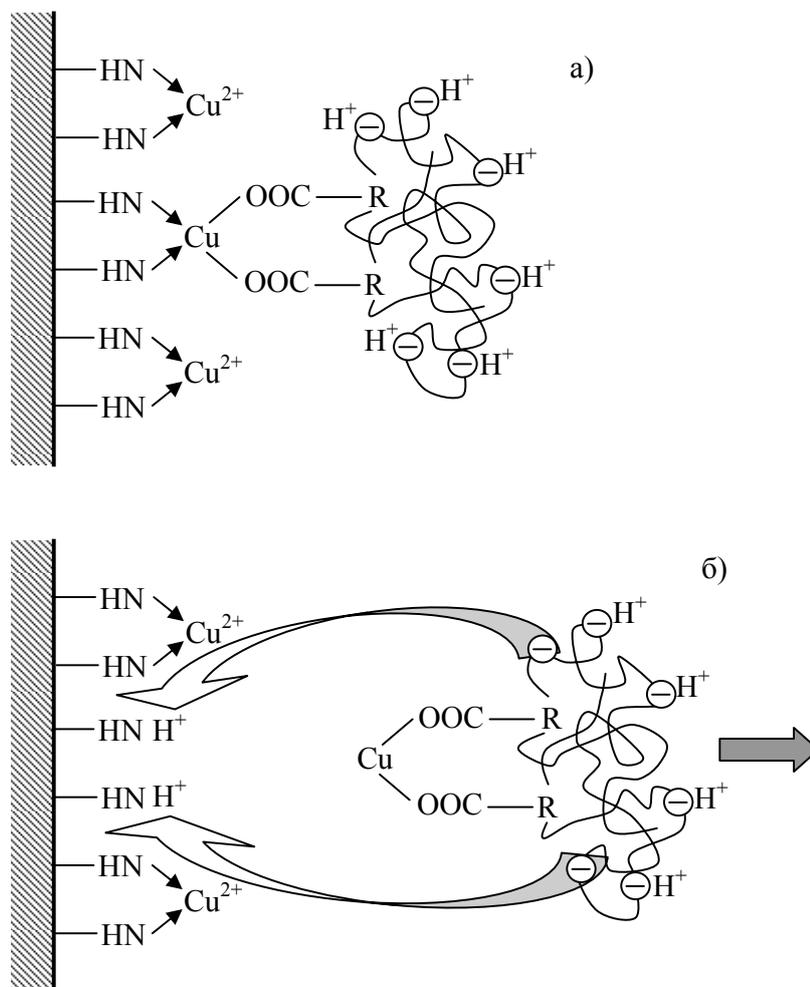


Рисунок 4 - Удаление иона металла с сорбирующей поверхности при помощи управляемого перехода от недиссоциированной к диссоциированной форме линейного полимера; а) – диссоциация подавлена, тройной комплекс стабилен; б) – диссоциация линейной макромолекулы имеет место, комплекс разрушается

Таким образом, простейшие нанороботы, обеспечивающие запись информации в структуры на поверхности, сорбирующей ионы металла за счет координационных связей, могут быть реализованы на основе комплексов «дифильный полимер – ион металла», при условии, что степень ионизации дифильного полимера регулируется при помощи внешнего воздействия.

Список литературы

1. Ергожин Е.Е., Мун Г.А., Сулейменов И.Э. Казахстанская инициатива в области нанoeлектроники // Вестник АИЭС. 2010. №1.
 2. Жунусбекова Н.М., Джумадилов Т.К., Сулейменов И.Э. Перспективы использования самоорганизующихся систем на основе макрогетероциклов в нанотехнологии и нанoeлектронике // Вестник АИЭС. 2010. №1.
 3. Жунусбекова Н.М., Сарова Н.Б., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. Комплексообразование металлопорфиринов с редкосшитой полиакриловой кислотой // Хим. жур. Казахстана МОН РК. – 2006. – Т.1. – № 10. – С. 142 – 147.
 4. Мун Г.А., Сулейменов И.Э., Зезин А.Б., Абилов Ж.А., Джумадилов Т.К., Измайлов А.М., Хуторянский В.В. Комплексообразование с участием полиэлектролитов: Теория и перспективы использования в нанoeлектронике. Библиотека нанотехнологии. Выпуск 2. Алматы – Москва – Торонто – Реддинг: Изд-во LEM, 2009, 239 с.
-

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКИХ ФАЗ

Адилъбекова Акбота Оразбакеевна - доцент кафедры катализа коллоидной химии и нефтехимии КазГНУ им. аль – Фараби, г.Алматы

Изучено формирование интерполимерных комплексов на границе раздела вода – хлороформ. Обсуждаются некоторые возможности использования таких пленок в нанотехнологических целях.

Формирование полиэлектролитных комплексов на межфазной границе представляет интерес для получения наноразмерных, высокоупорядоченных комплексов полиэлектролит – ПАВ, так как на границе жидкость - жидкость происходит взаимная ориентация реагирующих компонентов. В этом смысле они аналогичны по структуре упорядоченным пленкам Лэнгмюра- Блоджетт, которые вызывают интерес для микроэлектроники, создания сенсоров и датчиков, ультратонких разделительных мембран, многоцветных жидких кристаллов и т.д./1/.

Особенность межфазной границы жидкость – жидкость состоит в том, что в очень тонком слое размером несколько нанометров могут контактировать вещества различной природы. При этом каждый реагент по обе стороны границы раздела стремится к взаимодействию друг с другом за счет различных сил: ван-дер-ваальсовых, электростатических, водородных. Этому способствуют силы межфазного натяжения, диффузия молекул к межфазному слою, химическое взаимодействие компонентов. Таким образом, граница жидкость – жидкость является своего рода уникальным «микрореактором», с помощью которого осуществляются как физические, так и химические процессы. Контролирование этих процессов открывает широкие возможности для создания материалов с определенными

свойствами и управления ими на молекулярном уровне.

Целью настоящей работы являлся поиск оптимальных условий для получения стабильных поликомплексов полиэлектролитов (ПЭ) анионного, амфотерного характера с катионным ПАВ на границе раздела двух жидких фаз. Для этого использовались полиакриловая кислота (ПАК), полиметакриловая кислота (ПМАК), полиамфолит – сополимер 2-метил-5 – винилпиридина и акриловой кислоты (2М5ВП-АК). В качестве ПАВ использовали цетилпиридиний бромид (ЦПБ), тетраэтиламмоний йодид (ТЭАИ).

Объекты и методы исследования

Полиакриловая кислота (ПАК) и полиметакриловая кислота (ПМАК), сополимер 2-метил-5 – винилпиридина и акриловой кислоты (2М5ВП-АК) синтезированы согласно методикам /2,3/. В качестве поверхностно-активного вещества использовали цетилпиридиний бромид (ЦПБ) и тетраэтиламмоний йодид (ТЭАИ) марки “Х.Ч.” В качестве растворителя ПАВ использовали предварительно очищенный хлороформ, поскольку он практически не смешивается с водой, быстро испаряется.

рН и вязкость растворов измеряли на иономере И-130 и вискозиметра Уббелодде при термостатировании. Оптическую плотность растворов полиэлектролитов и ПАВ для

определения общего связывания ПЭ-ПАВ измеряли на спектрофотометре СФ-46 с точностью $\pm 1\%$. Поверхностное натяжение определяли с использованием статического модифицированного метода погруженной пластинки Вильгельми. Поликомплексы ПЭ с ПАВ готовили, приливая к раствору ПАВ в хлороформе водные растворы полиэлектролитов, и оставляли до образования на межфазной границе полимерного комплекса. Затем комплекс извлекали и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Для исследованных полиэлектролитов характерным является то, что реакция комплексообразования на границе раздела вода – хлороформ протекает кооперативно за счет электростатических взаимодействий с выделением низкомолекулярных продуктов в водную фазу. Причем макромолекулы поликомплекса стабилизируются дополнительно гидрофобными взаимодействиями. В этом смысле данная реакция не отличается от процессов комплексообразования, протекающих в общем растворителе. Однако в результате взаимодействия полиэлектролит – ПАВ на межфазной границе образуется тонкая пленка, которая препятствует дальнейше-

му взаимопроникновению компонентов. Тогда как известно, что взаимодействие ПАВ и полиэлектролитов в водном объеме чаще всего приводит к образованию малорастворимого осадка. В случае межфазных реакций лимитирующей стадией процесса является диффузия реагирующих компонентов к границе, тогда как в общем растворителе реакция комплексообразования лимитируется образованием первичных солевых контактов и протекает с большой скоростью 10^6 л·моль/сек /4/.

Ранее установлено, что для всех исследованных систем полиэлектролит – ПАВ общим является лэнгмюровская изотерма связывания в зависимости от мольного соотношения компонентов /5/. При этом показано, что степень комплексообразования поликарбоновых кислот с ПАВ на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей зависит от гидрофобности полимерных цепей. При переходе от ПАК к ПМАК наблюдается возрастание степени взаимодействия с ЦПБ, что связано с концентрированием макромолекул ПМАК на межфазной границе вследствие наличия альфа-метильных гидрофобных групп в цепи макромолекулы. Следовательно, заполнение межфазной поверхности, помимо диффузионного фактора, зависит и от конформационного фактора.

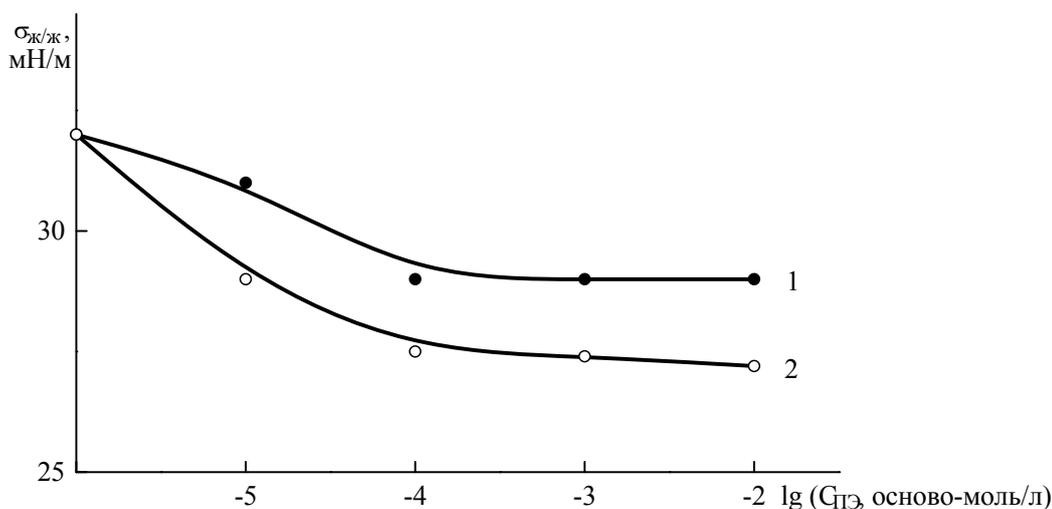


Рисунок 1 - Изотермы межфазного натяжения растворов ПАК (1) и ПМАК (2) на границе раздела вода – хлороформ

Таким образом, при одинаковых условиях макромолекула ПМАК концентрируется на границе раздела фаз больше, чем макромолекула ПАК. Очевидно, это обуславливает большую степень взаимодействия ПМАК с ЦПБ, чем ПАК с ЦПБ.

Полученные поликомплексы способны изменять степень взаимодействия под воздействием различных факторов, например, кислотности среды, изменения длины углеводородного радикала ПАВ. Исследование влияния кислотности среды проводили путем изменения рН среды водной фазы, где растворена поликислота. В этом случае при изменении рН водного слоя происходит изменение степени диссоциации поликислоты, ведущее к изменению концентрации полиэлектролита на границе раздела фаз и степени ионизации макромолекулы полиэлектролита, находящейся в приграничном слое. Данные по степени связывания ЦПБ с поликислотами ПАК и ПМАК в зависимости от кислотности среды представлены на рисунке 2. Из рисунка видно, что величина связывания ЦПБ с ПАК и ПМАК по мере увеличения рН раствора существенно возрастает. Так, например, если при рН равной 4,6 максимальная величина связывания при значении относительной концентрации ПАВ $n = 1$ достигает $3,3 \cdot 10^{-4}$ моль, то при том же значении n в щелочной области рН=9 связывание ПМАК достигает $9,1 \cdot 10^{-4}$ моль. Образование комплекса наиболее эффективно при $pH \geq 8$, когда, вероятно, макромолекула поликислот наиболее развернута и уже полностью диссоциирована. Известно, что ионизация функциональных групп поликислот посредством увеличения рН раствора должна приводить к уменьшению концентрации поликислоты на межфазной границе. Ранее в работе [6] было показано, что увеличение рН раствора поликислот ведет к возрастанию поверх-

ностного натяжения поликислоты, что способствует уменьшению концентрации поликислоты на границе раздела вода – воздух вследствие возрастания числа ионизированных функциональных групп. Необходимо учесть, что конформационные изменения ПАК и ПМАК в водном слое различны. Известно, что для ПМАК характерно кооперативное изменение конформации клубок – жесткая цепь, а для ПАК такого изменения конформации не наблюдается. Вероятно, для макромолекулы ПМАК до определенного значения рН раствора наблюдается компактное состояние с большей гидрофобностью, чем для ПАК. Следовательно, при фиксированных значениях рН раствора концентрация ионизированных карбоксильных групп больше для ПМАК, чем для ПАК, что и обуславливает более высокие значения степени связывания ПМАК с ЦПБ.

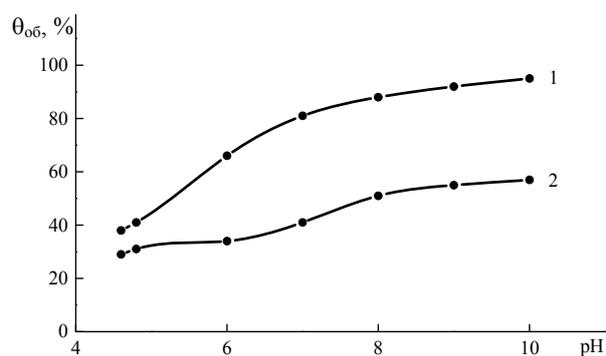


Рисунок 2 - Зависимость общего связывания ЦПБ с ПМАК (1) и ПАК (2) на границе раздела вода – хлороформ от рН водного раствора; $C_{\text{СПЭ}} = 1 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л;
1 – с ПМАК при $n=1,0$
2 – с ПАК при $n=0,8$

Также было исследовано влияние рН на реакцию комплексообразования амфотерного полиэлектролита 2М5ВП-АК с ЦПБ на границе раздела вода – хлороформ. Изменение рН водной фазы от слабокислой до щелочной области приводит к ионизации карбоксильных групп полиамфолита, и тем самым способствует

возрастанию ионных контактов между карбоксилат-ионами 2М5ВП-АК и четвертичным атомом азота цетилпиридиния. На рисунке 3 (кривая 1) представлено изменение степени связывания 2М5ВП-АК в зависимости от рН среды. С увеличением рН водного слоя степень ассоциации полиэлектролита с ПАВ возрастает, однако, в области рН=6,6 $\theta_{об}$ (2М5ВП-АК) незначительно понижается, что обусловлено малым содержанием ионизованных карбоксильных групп полиамфолита. Следует отметить, что в этой области лежит ИЭТ сополимера 2М5ВП-АК (рисунок 3, кривая 2). Таким образом, процесс внутримолекулярного взаимодействия между собственными функциональными группами полиамфолита конкурирует с межмакромолекулярным взаимодействием. рН водного раствора полиамфолита (рН = 7, 3) близко к изоэлектрической

точке макромолекулы. Вероятно, в этой области продолжает реализовываться компактная конформация сополимера 2М5ВП-АК. Уменьшение суммарного заряда в изоэлектрическом состоянии и, соответственно, увеличение гидрофобности макромолекулы полиамфолита способствует адсорбции на границе раздела фаз. Следовательно, повышение поверхностной активности в ИЭТ можно объяснить ухудшением растворимости полимера, увеличением стремления макромолекулы перейти из объема в межфазный слой. В свою очередь, на поверхности раздела фаз происходит, по всей вероятности, как было уже отмечено, конкуренция между внутримолекулярным солеобразованием функциональных групп 2М5ВП-АК и процессом межмакромолекулярного взаимодействия полиамфолита с катионным детергентом из органической фазы.

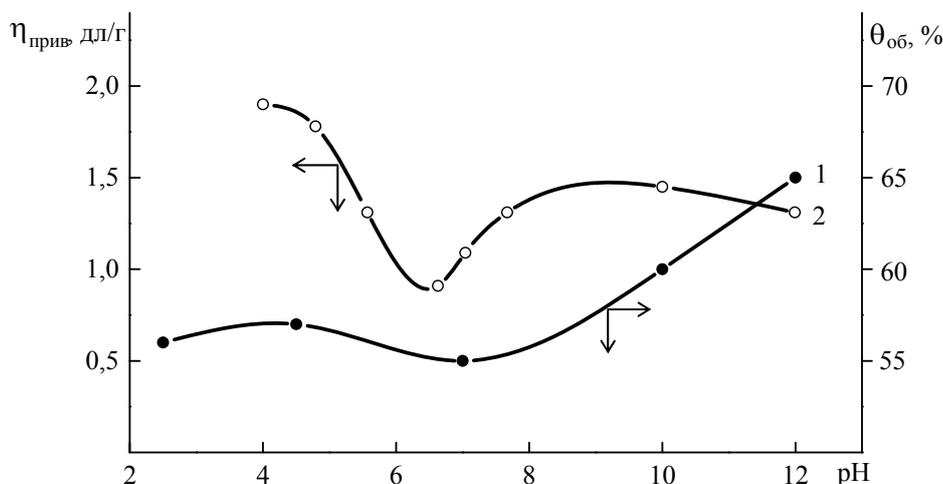


Рисунок 3 - Зависимость степени участия в реакции комплексообразования 2М5ВП-АК (1) с ЦПБ и приведенной вязкости водного раствора сополимера 2М5ВП-АК (2) от рН среды, $T = 298 \text{ K}$; $C_{2М5ВП-АК} = 1 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л

На процесс комплексообразования СПЭ с дифильными ионами на границе двух несмешивающихся жидкостей оказывает влияние длина углеводородного радикала ПАВ.

Так, например, как было показано выше, при смешении водного раствора ПМАК с раствором ЦПБ в хлороформе

наблюдается образование комплекса на границе раздела фаз, в то время как для аналогичной системы ПМАК – ТЭАИ с такими же концентрациями исходных компонентов ($C_{ПМАК} = 1 \cdot 10^{-3}$ осново-моль и $C_{ПАВ}$, изменяющиеся от $2 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) наблюдается незначительное связывание ПМАК – ТЭАИ, что, по-видимому,

связано с невысокой концентрацией их молекул на границе раздела. Однако при взаимодействии ПМАК и ТЭАИ с концентрациями на порядок выше ($C_{\text{ПМАК}} = 1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л и $C_{\text{ТЭАИ}}$ варьировалась от $2 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) происходит выделение ионов водорода в водную фазу, указывающее на протекание реакции комплексообразования между поликислотой и ТЭАИ. Из рисунка 4 видно, что степень электростатического связывания (θ) для ПАВ с большей длиной углеводо-

родного радикала выше, чем θ для детергента с меньшей длиной. Следовательно, несмотря на то, что связывание СПЭ с ПАВ имеет электростатическую природу, оно оказывается эффективным лишь тогда, когда длина алкильного радикала ПАВ достаточна для стабилизации образующихся электростатических связей гидрофобными взаимодействиями неполярных частей дифильных ионов в клубке полиэлектролита.

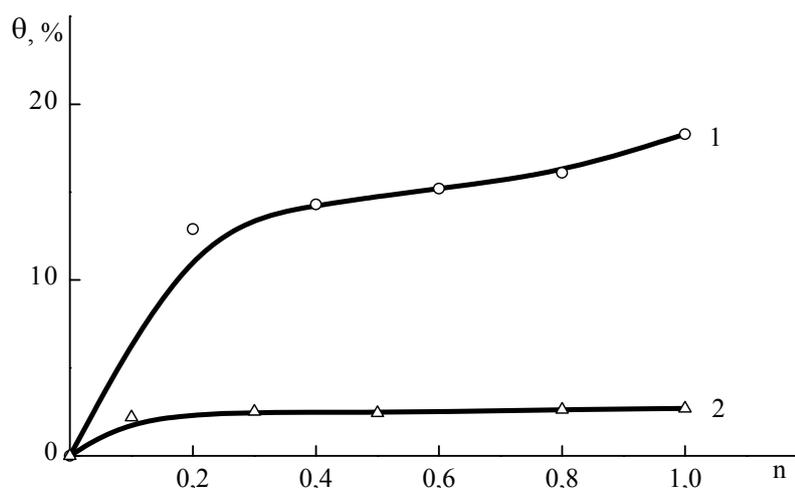


Рисунок 4 - Зависимость степени электростатического взаимодействия ЦПБ (1) и ТЭАИ (2) с ПМАК на границе раздела вода – хлороформ от относительной концентрации ПАВ, $C_{\text{СПЭ}} = 1 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л (1); $C_{\text{СПЭ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л (2)

Синтезированные на границе раздела поликомплексы характеризуется потерей растворимости в исходных растворителях – воде и хлороформе. Полная нерастворимость в воде, по-видимому, говорит о высокой гидрофобности поликомплекса, так как ионогенные группы, обеспечивающие растворимость полимеров в водном растворе, оказываются заблокированными. Такое поведение комплекса, видимо, свидетельствует об образовании нового соединения со свойствами, отличными от свойств первоначальных компонентов реакции и от продуктов комплексообразования, проводимого в общем растворителе – воде. Кроме того, известно из литературы, что нераствори-

мые комплексы полиэлектролит – ПАВ могут быть использованы для получения нано- и микрокапсул /7/.

Таким образом, изучено комплексообразование синтетических ПЭ – ПАК, ПМАК, сополимера 2М5ВП-АК с ПАВ на границе раздела фаз вода – хлороформ. Показана возможность манипулирования степенью их взаимодействия под влиянием различных факторов (гидрофобности макромолекулы, pH среды, длины углеводородного радикала ПАВ). В настоящее время исследования процессов с участием полиэлектролитов и их комплексов с ПАВ продолжают оставаться актуальными, так как представляют большой интерес с точки зрения разра-

ботки эффективных методов молекулярной нанотехнологии, направленных на создание новых высокоорганизованных композитных наноматериалов с заданными свойствами.

Список литературы

1. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Пленки Ленгмюра-Блоджетт как матрицы чувствительных элементов оптических сенсоров кислотности растворов // Докл. РАН. 2003. Т.388. № 5. С. 643-645.
 2. Зезин А.Б., Луценко В.В., Рогачева В.Б., Алексина О.А., Калюжная Р.П., Кабанов В.А., Каргин В.А. Кооперативное взаимодействие синтетических полиэлектролитов в водных растворах // Высокомолек. соедин. - 1972. - Т. 14А, №4. - С. 772 - 779.
 3. Савинова И.В., Федосеева Н.А., Евдаков В.П., Кабанов В.А. Радиальная сополимеризация 2-метил-5-винилпиридина и акриловой кислоты // Высокомолек. соедин. - 1975. - Т. 17Б, №2. - С. 518 - 521.
 4. Кабанов В.А. Полиэлектrolитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе. Успехи химии, 2005, т.74, №1, с 5-23.
 5. Адильбекова А.О. Комплексообразование синтетических полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей: Автореф. дисс. канд. хим. наук. - Алматы, 2000. -28с.
 6. Айдарова С.Б. Межфазные слои поликомплексов синтетических полимеров на границе раздела вода - воздух: Дис. д-р. хим. наук. - М., 1992. - 550 с.
 7. Ринодо М., Кильдеева Н.Р., Бабак В.Г. ПАВ-полиэлектrolитные комплексы на основе производных хитина. Рос.хим. ж.(Ж.Рос.хим. об-ва им.Д.И.Менделеева),2008, тLII, №1, с.84-90.
-

PORPHYRIN-POLYMER COMPLEXES: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Zhunusbekova N.M. - Institute of Chemical Sciences, leading Research worker

Some catalytic properties of nature porphyrins and complexes on such base is investigated.

The searches of natural catalysts analogues have led to formation of a new catalytic system based on the nature porphyrins fixed on the synthetic polymeric carriers. These catalysts combine all advantages of heterogenic catalysts, such as a possibility of separation from the reaction medium, repeated use, and a high stability with high activity and selectivity of homogeneous catalysts. Polymer catalysts, including in composition the metal complexes of porphyrin are of special interest [1]. Earlier we have studied complexes of hydrogels based on polyacrylic acid with metal complexes of porphyrin [2-4]. In that study the catalytic properties of the complexes based on polyacrylic acid (PAAc), polyvinyl alcohol and metal complexes of porphyrin were shown on the modeling oxidation reaction of oxalic acid. It was established that the presence of the catalysts led to increase of the reaction rate.

The most interesting are interpenetrating polymer networks (IPN), in which the functional groups are available for the coordination with metal ions of porphyrins. Interpenetrating networks can be characterized as a carcass, consisting of the two polymer combination, where one of them in liner condition is included to another in crosslinked.

In this paper we will report the preparation of IPN based on synthetic and bio polymers - linked porphyrin complexes and characterize their interactions. Appropriate IPN based on agar-agar and synthetic poly-

ethyleneimine were prepared by the radical polymerization. Then Co^{2+} (Fe^{3+})-phaeophytin (Co-Php, Fe-Php) were immobilized on the IPN via coordination and ionic bonds in alcohol solution. These studies have reported different aspects of the characterization, biocompatibility, and swelling properties of IPN based on synthetic and bio polymers – linked porphyrin complexes. Synthesis method, swelling kinetics, and binding degree for an IPN-porphyrin complex at a various porphyrin concentrations and different swelling conditions are reported in this work.

Dye immobilization requires a hydrophilic support that possesses chemically modifiable groups. The most frequently used matrices are naturally occurring polysaccharide polymers: agarose, dextran, cellulose derivative, and others [5].

Metal complexes attached to synthetic polymer matrices often show specific behaviors in the binding reaction of small molecules, because the reactions are affected by the polymers that surround the complex moieties [6]. Porphyrins have been extensively used as dyes and pigments in paint, printing textile, and paper industries due to their extremely intense blue-green color, high dyeing power. Due to their thermal and photo-chemical stability, porphyrin has a great potential to apply in very different fields such as sensors, catalysts and photocatalysts for oxidation and photoconductors. Dye phaeophytin b is a π -conjugated macro-

cycle that contains four nitrogen atoms and also has an aldehyde and vinyl radicals.

The obtained IPN were used for the immobilization of M^+ -phaeophytin. The hydroxyl and amino groups of the IPN matrix can react with the Co-phaeophytin in alcohol solution giving rise to various interactions: electrostatic and a combination of metal coordination and ion-exchange interactions. The co-ordination bonds formed between the M^+ -phaeophytin and the IPN matrix during the adsorption process depends upon the chemical properties of the matrix, phaeophytin and the metal of porphyrin. It is known that the necessary condition of the porphyrin-polymers complexformation by the coordination bond is the presence in the coordination center of porphyrin a nonsaturated coordinated atom of metal.

IPN matrix based on Ag-Ag and PEI were synthesized by radical polymerization at the presence of crosslink agent in the water medium, at temperature 70°C . The IPN matrix, obtained in the shape of cylinders, were cut into disks, which were then immersed in water and left for several days to wash out any residual monomer. After washing, the IPN were left to dry at room temperature [7].

After polymerization reaction and drying of samples the IPN matrix based on Ag-Ag and PEI were immersed in porphyrin solution containing Co^{2+} (Fe^{3+}). With the purpose of obtaining a biopolymeric complexes we have studied kinetics of IPN complexformation with the Co^{2+} (Fe^{3+})-porphyrin. An example of complexformation kinetics for the networks at constants concentration of metal (M^+)-Php and different time is depicted in Figure 1. The complexformation kinetics of M^+ -phaeophytin with IPN is accompanied by the slowly counteraction of the network with an increase in the time. The figure shows no difference in swelling degree.

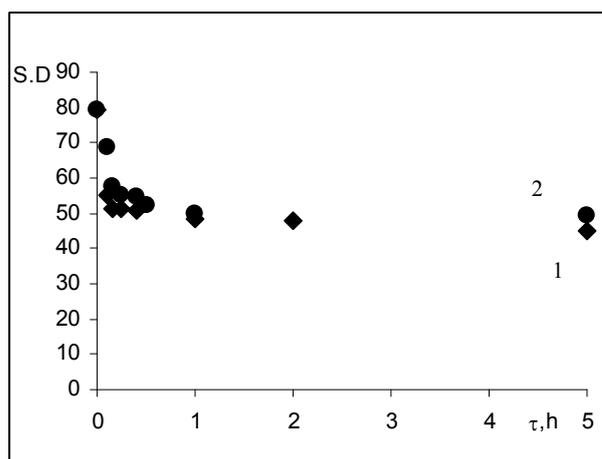


Figure 1. Swelling degree [%] as a function of time for IPN at constants concentration of M^+ -Php (1, Fe-Php-Ag-Ag-PEI) and (2, Co-Php-Ag-Ag-PEI)

Considering that the swelling process is affected by specific relations between the metal of the porphyrin solution and the network pendant groups, one can expect many kinds of binding, and probably an IPN-Fe-Php complexformation due to a combination of metal co-ordination and ion-exchange interactions.

The counteraction of the swelling degree suggests that specific interactions between Ag-Ag -PEI and the Fe-Php are stronger compared to the interactions that occur with the Co-Php polymeric complex.

For the confirmation of obtained results the swelling degree of IPN matrix in dependence on concentration of M^+ -phaeophytin has been studied. The complexformation reaction due to a combination of metal coordination and ion-exchange interactions is accompanied by the counteraction of the Ag-Ag-PEI with Fe-Php (Figure 2, curve 1) and unimportant changing of hydrodynamic size of complex with Co-Php (Figure 2, curve 2) with an increase in the concentration of M^+ -phaeophytin.

Thus, from the received experimental data it is possible to conclude, that complexformation between porphyrin and an IPN based on Ag-Ag and PEI has a difficult

character and occurs by the various mechanisms, thus on depth of linkage and property of formed complexes strong influence renders set of factors.

The quantitative determination of interactions between porphyrins and polymers were achieved by UV-vis spectroscopy by analyzing of a liquid over the hydrogel at $\lambda = 410.5$ nm. The binding degree of M^+ -Php by the IPN was determined as a ratio of a solution concentration analyzed after reaction to an initial concentration of M^+ -Php.

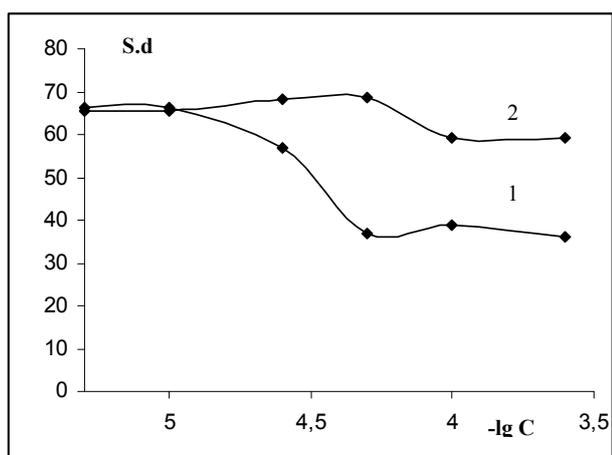


Figure 2. Swelling degree [%] as a function of $-\log M^+$ -Php (1, Fe-Php-Ag-Ag-PEI) and (2, Co-Php-Ag-Ag-PEI)

The immobilization results are presented in figure 3. An increase in the porphyrin concentration in the adsorption medium led to an increase in the binding degree in tested adsorbents. As shown in figure 3 (curve 2) the maximum of binding degree comes up onto IPN complex with Fe-phaeophytin ~50% and this relation leveled off around 0.0004 g amount of porphyrin on the sample respectively. It was estimated that the best results of the immobilization of Fe-phaeophytin were achieved when the porphyrins concentration is 2.5×10^{-4} mol/l. Unimportant dates of IPN binding degree may be explained by rigidity of a natural Ag-Ag chain.

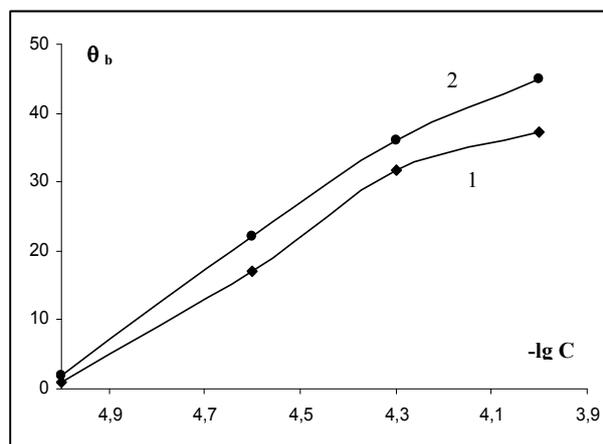


Figure 3. Binding degree θ [%] as a function of $-\log M^+$ -phaeophytin concentration for the IPN (1, Co-Php-Ag-Ag-PEI) and (2, Fe-Php-Ag-Ag-PEI)

In the conclusion we can say that the synthesis of the IPN matrix based on Agar-Agar has been carried out in order to determine its swelling kinetics and complexformation properties relation to Co^{2+} (Fe^{3+})-phaeophytin. Swelling and adsorption ability of matrix as well as a binding degree of IPN with Co^{2+} (Fe^{3+})-Php were reported. The swelling kinetics of IPN matrix dependence on porphyrin concentration has been studied. From the obtained experimental data one can conclude that complexformation between porphyrin and IPN based on Agar-Agar has a difficult character, and can be achieved by different mechanisms. High efficiency of Fe^{3+} -Php immobilization on IPN (~50%) was achieved.

References

1. Sperling L.: Interpenetrating polymer nets and analogous materials. MIR, Moscow (1984)
2. Zhunusbekova N.M., Sarova N.B., Jumadilov T.K., Bekturov E.A.: The complexformation of metaloporphyrin with weakly crosslinked polyacrylic acid. Chemical Journal of Kazakhstan MES RK, **1**, 142-147,(2006).

3. Zhunusbekova N.M., Sarova N.B., Jumadilov T.K., Bekturov E.A.: Kinetics of ternary complexes formation and its catalytical properties. 45th Microsymposium of P.M.M. 69th meeting of P.M.M. Structura and dynamics of self-organized macromolecular systems, Prague, 124 (2006).
 4. Zhunusbekova N.M., Sarova N.B., Jumadilov T.K., Bekturov E.A.: Characterization of new complexes based on the interaction of metalloporphyrins with polymer carriers. 47th Microsymposium 71st meeting of PMM Advanced polymer materials for photonics and electronics, Prague, 05 (2007).
 5. Xia Y., Guo T., Song M., Zhang B., Zhang B.: Hemoglobin recognition by imprinting in semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on polyacrylamide and chitosan. *Biomacromolecules*, **6**, 2601–2606 (2005).
 6. Bradford MM. A rapid sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein dye binding. *Anal Biochem*, **72**, 248-252, (1976).
 7. Botabekova T.K., Kramorenko J.S., Stepanova I.S., Esimova A.A., Zhunusbekova N.M.: Experimental investigation of phaeophytin activity as photosensitizer. *Materials of the scientific congress of ophthalmologists «Pressing questions of clinic, diagnostics and treatment of eye illnesses»*, 281-284, (2008).
-

МОДЕЛЬ НЕЙРОННОЙ СЕТИ ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ ДАННЫХ

Полегенько Ирина Геннадьевна - главный специалист АО «Академия гражданской авиации», г.Алматы

Рассматриваются некоторые новые возможности использования нейронных сетей для классификации данных при помощи методов аналитического исследования.

Нейронные сети являются моделями, построенными на основе человеческого мышления и имитирующими его. С помощью таких математических моделей успешно решаются задачи распознавания образов, классификации данных, выполнение прогнозов, оптимизации, ассоциативной памяти и управления. В связи с этим, эффективность решения рассматриваемых задач в значительной степени зависит от способов построения нечетких моделей и алгоритмов их решения в нечеткой среде.

Учет неопределенности входной информации требует выбора эффективного математического аппарата, позволяющего формализовать неопределенность входных данных и обеспечить адекватное решение задач, возникающих при управлении реальными процессами. Неточный выбор математического аппарата приводит к неадекватности созданных математических моделей, получению неверных результатов в процессе их применения и, соответственно, к возникновению недоверия к полученным результатам и игнорированию выводов на их основе. Существующие методы не всегда являются достаточно проработанными и позволяющими использовать всю имеющуюся неоднородную информацию.

В работе рассмотрен процесс построения модели нейронной сети, работающей

на основе нечетких входных данных, в качестве которых используются нечеткие вектора, введенные в работах [1, 2]. Их использование позволяет сети работать в более гибком режиме, с более широким диапазоном получаемых значений, что увеличивает функциональные возможности сети и расширяет круг решаемых задач. Процесс корректировки матриц весовых коэффициентов позволяет сократить число итераций, необходимых для настройки сети, сокращая время решения задач.

Исследование возможностей настройки искусственных нейронных сетей, используя в качестве входных данных нечеткозначные элементы, позволяет проводить построение математических моделей, находящих широкое применение для решения задач распознавания образов и т.д.

Рассмотрим процесс построения модели нечеткой нейронной сети для классификации данных, вид которой представлен на рисунке 1.

Настройка нейронной сети осуществляется на основе алгоритма обратного распространения ошибки. Алгоритм обратного распространения ошибки определяет два потока в сети: прямой поток от входного слоя к выходному и обратный поток — от выходного слоя к входному.

В качестве входного вектора имеем нечеткий вектор размерности n вида:

$$\mathbf{a} = \left\{ \mathbf{a}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n), \mathbf{x}_1(x_1, \alpha_{1x}, \beta_{1x}), \right. \\ \left. \mathbf{x}_2(x_2, \alpha_{2x}, \beta_{2x}), \dots, \mathbf{x}_n(x_n, \alpha_{nx}, \beta_{nx}), \alpha_{ix}, \beta_{ix}, \alpha_{iy}, \beta_{iy} \in \mathbf{R}^+ \right\}. \quad (1)$$

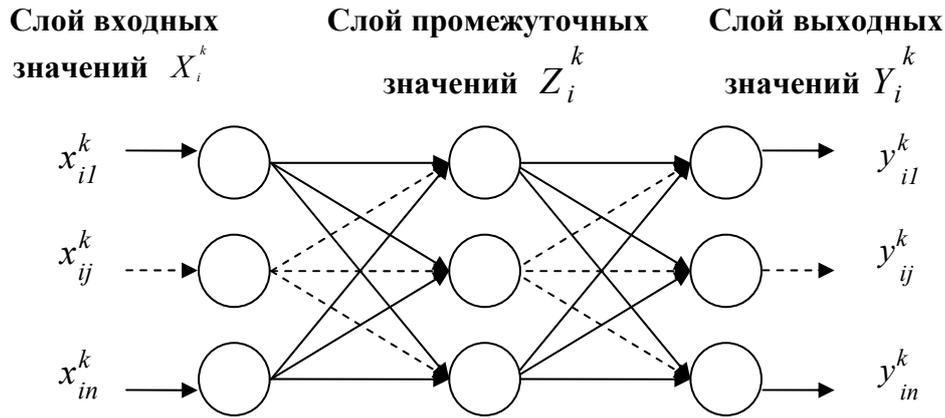


Рисунок 1 – Схема нейронной сети, используемая для классификации данных дистанционного зондирования

Нечеткий входной вектор принимает вид:

$$X_i^k = \left(x_{ij}^k \right)_{ij} \quad (2)$$

где значения x_{ij}^k , где $i = \overline{1, m}, j = \overline{1, n}, k = \overline{1, l}$, являются нечеткими треугольными числами вида:

$$A = \langle a, \alpha, \beta \rangle, \alpha, \beta \in R. \quad (3)$$

Ввод осуществляется по строкам соответствующей матрицы на каждом шаге итерации k .

Нейронная сеть не является предварительно настроенной, с помощью какого-либо обучающего алгоритма. В этом случае значения в матрицах весовых коэффициентов, связывающими слою нейронной сети, устанавливаются произвольным образом. Условиями задачи задается одинаковая размерность матриц входных значений (обучающей выборки) и матрицы выходных значений. Следовательно, матрицы весовых коэффициентов, связывающие входной слой с промежуточным слоем и слой промежуточных значений с выходным, будут являться квадратными матрицами. Матрицы весовых коэффициентов имеют вид:

$$W^p = \left\{ w_{jj}^p \right\}_{jj} \quad (4)$$

где $j = \overline{1, n}, p = \overline{1, f}, p$ – число слоев нейронной сети. Любой элемент матри-

цы (4) w_{ij}^p является действительным числом.

Для вычислений необходимо определить векторы входных значений промежуточных и выходного слоев. Данные вектора также будут являться нечеткими векторами вида (1) размерности n .

Вектор выходных значений промежуточного слоя будет определяться по формуле:

$$Z_i^k = \left(z_{ij}^k \right)_{ij} \quad (5)$$

где значения z_{ij}^k , где $i = \overline{1, m}, j = \overline{1, n}, k = \overline{1, l}$, являются нечеткими треугольными числами вида (3). Вывод осуществляется по строкам соответствующей матрицы для каждого шага k . Значения z_{ij}^k вычисляются по формуле:

$$z_{ij}^k = F \left(\sum_{j=1}^n w_{jj}^k \cdot x_{ij}^k \right). \quad (6)$$

Обозначим через S_{ij}^k взвешенную сумму на входе промежуточного слоя Z_i^k :

$$S_{ij}^k = \sum_{j=1}^n w_{jj}^k \cdot x_{ij}^k. \quad (7)$$

Функция активации нейронной сети является сигмоидной функцией и имеет вид:

$$F = \frac{1}{1 + e^{-S_{ij}^k}}. \quad (8)$$

Аналогичным образом определяются значения вектора выходных значений результирующего слоя:

$$Y_i^k = \left(y_{ij}^k \right)_{ij} \quad (9)$$

где значения y_{ij}^k , где $i = 1, m, j = 1, n, k = 1, l$, являются нечеткими треугольными числами вида (3). Вывод осуществляется по строкам соответствующей матрицы для каждого шага k . Значения y_{ij}^k вычисляются по формуле:

$$y_{ij}^k = F \left(\sum_{j=1}^n w_{jj}^k \cdot z_{ij}^k \right). \quad (10)$$

Обозначим через S_{ij}^k взвешенную сумму на входе промежуточного слоя Y_i^k :

$$S_{ij}^k = \sum_{j=1}^n w_{jj}^k \cdot z_{ij}^k. \quad (11)$$

Функция активации нейронной сети является сигмоидной функцией и имеет вид:

$$F = \frac{1}{1 + e^{-S_{ij}^k}}. \quad (12)$$

В соответствии с формулами (5) – (8) и (9) – (12) определяются значения нечетких матриц на промежуточном и выходном слоях.

За целевой выходной образец на каждом шаге итерации k берется значение, находящееся в соответствующей строке шага $k+1$ итерации. То есть выходное значение $Y_i^k = \left(y_{ij}^k \right)_{ij}$ на шаге итерации k сравнивается с входным значением вектора $X_i^{k+1} = \left(x_{ij}^{k+1} \right)_{ij}$ на шаге итерации $k+1$.

Если для любых y_{ij}^k и x_{ij}^{k+1} выполняется условие:

$$\left| y_{ij}^k - x_{ij}^{k+1} \right| \leq \varepsilon, \quad (13)$$

то можно переходить к следующему шагу итерации. Описанные шаги в формулах (4) – (13) являются прямым ходом алгоритма обратного распространения ошибки.

Если условие (13) не выполняется, то производится корректировка значений матриц весовых коэффициентов. Совершается операция: сети предъявляется образец и вычисляется вектор ошибок, в результате чего выясняется, насколько следует изменить значения весов, процесс повторяется для каждого образца. Все образцы подаются на рассмотрение сети снова и снова, пока все значения реального вывода для каждого образца не попадут в допустимые рамки.

Корректировка матриц весовых коэффициентов осуществляется по следующим формулам.

Для каждого выходного элемента последнего слоя нейронной сети вычислим его ошибку по формуле:

$$\delta_{ij_y}^k = y_{ij}^k \cdot (1 - y_{ij}^k) \cdot (x_{ij}^{k+1} - y_{ij}^k). \quad (14)$$

Для последнего скрытого слоя вычислим ошибку каждого элемента:

$$\delta_{ij_z}^k = z_{ij}^k \cdot (1 - z_{ij}^k) \cdot \sum_{j=1}^n \delta_{ij}^k \cdot w_{ij}^p. \quad (15)$$

Повторим вычисления по формуле (13) для всех последующих скрытых слоев.

Для всех слоев обновим значения матриц весовых коэффициентов:

$$\Delta w_{ij}^k = \alpha \cdot \Delta w_{ij}^{k-1} + (1 - \alpha) \cdot \eta \cdot \delta_{ij}^k \cdot y_{ij}^k, \quad (16)$$

$$w_{ij}^k = w_{ij}^{k-1} + \Delta w_{ij}^k \quad (17)$$

где η – коэффициент, задающий скорость обучения, $0 < \eta < 1$;

α – шаг обучения, $0 < \alpha < 1$.

Критерием окончания обучения можно считать наступление момента, когда выход для каждого учебного образца оказывается в рамках допустимого от-

клонения от соответствующего целевого выходного образца. Если в процессе обучения наступает момент, когда ошибка в сети попадает в рамки допустимого изменения, то говорят, что наблюдается сходимость.

Количество итераций, необходимых для настройки сети, может быть значительным, поэтому целесообразно осуществлять настройку сети с помощью специально написанных программ. Отстроив нейронную сеть на заданных значениях входа и последующих значений, являющихся выходом, необходим переход к следующему вектору входных значений, при этом сдвиг осуществляется на одну строку, до момента перебора всех значений, приведенных в выборке.

Обучение сети осуществляется до шага $k-1$ итерации. Шаг k итерации является завершающим и позволяет сформировать построчно матрицу выходных значений:

$$Y^k = \begin{pmatrix} y_{11}^k & y_{12}^k & \dots & y_{1n}^k \\ y_{21}^k & y_{22}^k & \dots & y_{2n}^k \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_{m1}^k & y_{m2}^k & \dots & y_{mn}^k \end{pmatrix}, \quad (18)$$

Последняя итерация в выборке позволяет получить искомое значение. Процесс, описанный формулами (14) – (17)

называется обратным ходом алгоритма обратного распространения ошибки.

Конечный результат преобразований позволяет получить матрицу цифровых значений, которая с помощью графического пакета переводится в визуальное изображение.

Эффективность предложенной модели нечеткой нейронной сети, работающей на основе нечетких векторов, в реальном режиме определяется качеством формализации и представления знаний, разработанных моделей и алгоритма решения представленной задачи.

Список литературы

- 1 Полегенько И. Г. Исследование нейронных сетей с помощью нечетких векторов // Материалы международной научно-практической конференции на тему «Экономика, право, культура, в эпоху общественных преобразований» - Алматы, январь 2005. - С. 149 – 154.
- 2 Добрица В. П., Полегенько И. Г., Работа нейронных сетей с точки зрения нечетких векторов // Тезисы докладов международной француско-казахстанской конференции «Model theory and Algebra» - Астана, июнь 2005. - С.18.

КОНСТРУИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ СТОЛОНОВ ЦИСТАНХЕ СОМНИТЕЛЬНОЙ

Барамысова Г.Т. - ведущий научный сотрудник Института химических наук им. А.Б. Бектурова, г.Алматы

Сарсенбаев К.Н. - ведущий научный сотрудник Института ботаники и фитоинтродукции, г.Алматы

Джиембаев Б.Ж. - главный научный сотрудник Института химических наук им. А.Б. Бектурова, г.Алматы

Исабаев С.О. - ведущий научный сотрудник Института ботаники и фитоинтродукции, г.Алматы

Колосова Н.Г. - главный научный сотрудник Института цитологии и генетики СО РАН, г.Новосибирск

Кожамжарова Л.С. - ведущий научный сотрудник Института ботаники и фитоинтродукции, г.Алматы

Показано, что интенсивное диспергирование цистанхе можно рассматривать как перспективную операцию подготовки сырья для получения биологически активных препаратов с высокой реакционной активностью.

Изыскание новых эффективных лекарственных средств и внедрение их в медицинскую практику является одной из актуальных задач биохимии и биологической химии. Перспективными источниками биологически активных веществ являются растения в связи с их сравнительно низкой токсичностью, хорошей переносимостью и комплексным действием на организм.

Альтернативные пути переработки растительного сырья возможны при переходе от прежних классических технологий к современным разработкам. При этом выбор метода переработки зависит от свойств растительного сырья, основных действующих веществ, от химического состава.

Применение механохимических подходов в фармацевтике и медицинской промышленности имеет перспективы, поскольку это позволяет проводить некоторые технологические процессы доступными и экологически чистыми мето-

дами без использования дополнительных химических реагентов и растворителей [1-3].

Создание новых экономичных и экологически чистых технологий выделения биологически активных веществ из растительного сырья на сегодняшний день является актуальной проблемой. Для развития современных производств особое значение приобретает разработка принципиально новых и экологически безопасных способов воздействия на вещество, таких, как методы механохимии. Механохимические методы получения биологически активных веществ растительного происхождения основаны на твердофазном превращении этих веществ в растворимые формы путем механической обработки смесей порошков растительного сырья и специально подобранных реагентов. Использование предварительной механической активации позволяет достигать максимальной эффективности на стадии последующего

экстрагирования. Существенными преимуществами механохимического подхода является исключение из технологии большого количества органических растворителей, снижение материальных и трудовых затрат на производство.

Из-за малой изученности биохимического состава растений флора нашей республики используется весьма ограничено. Это особенно характерно для такого ценного растения, как цистанхе сомнительная.

Цистанхе активно употребляется в Китае, Корее, Японии и США как физиологически активное средство. У нас в стране она только заготавливается и затем экспортируется в Китай и Корею. Биология этого растения нам не известна.

Род Цистанхе (*Cistanche Hoffmgy et Link*) из семейства заразиховых (*Orobanchaceae Vent*) представлен в Казахстане тремя видами: ц.жёлтая (*C.flava*), ц.солончаковая (*C.salsa*), ц.сомнительная (*C.ambigua*).

Цистанхе обладает мочегонным и противовоспалительным, антиоксидантными свойствами и защищает печень от токсинов. болеутоляющим действием и применяется при заболеваниях мочеполовой системы, половом бессилии, бесплодии, общей слабости с болями в области поясницы, колен, запоре [4].

Биохимический состав цистанхе, особенно казахстанских видов, изучен слабо. Они не имеют хлорофилла, но нередко в большом количестве содержат другие пигменты. Так, в цистанхе солончаковой найден красный пигмент, и установлено наличие алкалоидов – до 0,332% [5-7].

Сравнительный морфологический анализ цистанхе свидетельствует о значительных различиях как между моинкумскими и мангистаускими цистанхе, так и популяциями внутри региона. Данные по компонентному составу ферментов и

белков подтверждают это наблюдение и свидетельствуют о влиянии экологических факторов и генетических различиях между популяциями [8,9].

Для выявления биологической активности растительного сырья *Cistanche deserticola* отработаны методы механохимической обработки.

При работе с сырьем *Cistanche deserticola* применяли стандартные шаровые мельницы. Каких-либо веществ в сырьё не добавлялось. Это было связано с тем, что необходимо было выявить биологическую активность самого растения. В качестве контроля использовали размолотое сырьё в обычной лабораторной ступке. Механическую обработку сырья цистанхе сомнительной проводили в виброцентробежной мельнице - активаторе проточного типа ВЦМ-10 (разработка Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск). В качестве воздействующих тел использовали стальные шары диаметром 10 мм. Ускорение шаров составляло 180 м/с². Время пребывания обрабатываемых веществ в зоне обработки – 2 мин при комнатной температуре. Обычное значение площади поверхности порошкового продукта после помола органических веществ в устройствах такого типа – 1-10 м²/г.

Размер зерна определяли при электронно-микроскопическом изучении образцов на просвет, размер наночастиц в смеси не превышает 30 нм.

Исследование микроструктуры поверхностей проводилось с использованием автоматического анализатора изображения «ВидеоТест», в состав которого входят: оптический микроскоп, цифровая камера «Baumer Optronics» с платой ввода изображений и компьютерная база Windows XP для визуализации и обработки изображения с использованием пакета программ «ВидеоТестМастерСтруктура-4» г.Санкт-Петербург. Анализатор позво-

ляет изучать микроструктуру поверхностей, получать фотографии элементов структур высокого качества, производить количественный анализ изучаемых образцов по изображениям.

Рентгенофлуоресцентным анализом было установлено, что изменение растительного сырья изменяется в пределах ошибки при обработке в мельнице ВЦМ-10, т.е. его фитохимический состав практически не изменяется. Следовательно, в течение 2 минут не происходит взаимодействия органического вещества с материалом механоактиватора.

Анализ результатов химического состава растительного сырья показал, что обработка цистанхе в ВЦМ снизило содержание липидов и повысило ГК. В процессе обработки изменяется соотношение выделенных водорастворимых фракций – полисахариды и полифенолы.

Проведенные нами исследования позволяют заключить, что интенсивное диспергирование цистанхе можно рассматривать как перспективную операцию подготовки сырья для получения биологически активных препаратов с высокой реакционной активностью. При этом необходимо осуществлять индивидуальный подбор условий механоактивации.

Отработаны методы механохимической активации *Cistanche deserticola* совместно с различными добавками (бикарбоната натрия, карбоната натрия, фосфорной кислоты, сахара, аскорбиновой кислоты).

Растительное сырьё, после механической обработки, исследовано на биологическую активность на уникальной модели преждевременного старения и связанных с ним заболеваний – созданной в ИЦиГ СО РАН линии крыс OXYS (крысы с наследственной предрасположенностью к преждевременному старению).

Используя эту модель, исследовано влияние растительного сырья из *Cistanche deserticola* на половое мотивационное поведение самцов крыс Вистар и преждевременно стареющих крыс OXYS.

Как показали офтальмологические осмотры, препарат положительно повлиял на состояние глаз крыс OXYS и не только предотвратил дальнейшее развитие катаракты и хориоретинальной дегенерации, но и несколько снизил выраженность патологических изменений хрусталиков и сетчатки. В случае продолжения исследований представляется необходимым провести исследование зависимости эффективности препарата от его дозы.

Список литературы

1. Ломовский О.И., Панкрушина Н.А., Паукштис Е.А., Ханукаева Е.Ю., Беляев Е.Ю. Поиск, разработка и внедрение новых лекарственных средств // Материалы междунаучной конференции.- Томск.- 2000.-С. 227-228.
2. Ломовский О.И. Химическая и химикофармацевтическая промышленность в современных условиях// Тезисы докладов: Новосибирск- 1999-С. 60-61.
3. Ломовский О.И., Белых В.Д. Обработка дисперсных материалов и сред.// Период. сб. β] научн. трудов.- Одесса: Украина- 2000, Вып.10 -С.71-75.
4. Haihui Xie, Toshio Morirawa, Seirou Nakamura, Osamu Muraoka, Masayuki Yoshikawa. Monoterpene constituents from *Cistanche tubulosa*-chemical structures of kankanosides A-E and kankanol // Chem. Pharm. Bull.-2006,54 (9), P.669-675.
5. Флора Казахстана. Алма-Ата: Наука КазССР. 1961. Т.5.
6. Павлов Н.В. Дикie полезные и технические растения СССР. М. 1942. С.16.

7. Павлов Н.В. Флора Центрального Казахстана. М. 1935. ч. 2.
 8. Сарсенбаев К.Н., Барамысова Г.Т., Джиембаев Б.Ж., Кожамжарова Л.С., Исабаев С.О., Колосова Н.Г., Иманбаева А.А. Морфологические и биохимические особенности казахстанских популяций цистанхе сомнительной // Хим. журнал Казахстана. – 2009, №1. – С. 122-136.
 9. Сарсенбаев К.Н., Барамысова Г.Т., Джиембаев Б.Ж., Кожамжарова Л.С. Новое полезное растение флоры Казахстана – цистанхе сомнительная // Хим. журнал Казахстана. – 2009, №1. – С. 5-10.
-

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГЕНОВ ВИРУСА ИММУНОДЕФИЦИТА ЧЕЛОВЕКА И ГЕНОВ ЧЕЛОВЕКА

Ивашенко Анатолий Тимофеевич - профессор биологического факультета
Казахского национального университета им. аль-Фараби, г. Алматы

Продолжено изучение свойств вируса иммунодефицита человека и процессов его взаимодействия с гидрофобными и гидрофильными белками.

К настоящему времени секвенировано 2330 геномов вирусов и число новых объектов постоянно увеличивается, поскольку изучение обнаруженных вирусов начинается с секвенирования его генома. Эти знания помогают быстро установить таксономическую принадлежность вируса и с использованием методов биоинформатики (вычислительной бионанотехнологии) разрабатывать вакцины и лекарства, действующие на предполагаемые уязвимые наноконпоненты патогена. Несмотря на успехи, достигнутые благодаря такому походу в борьбе с некоторыми вирусными инфекциями, до сих пор не удается найти достаточно уязвимые мишени у вируса иммунодефицита человека [1-9]. По прогнозу экспертов организации, число жертв СПИДа увеличится с 2,2 миллиона человек в 2008 году до 2,4 миллиона человек в 2012 году.

Вирус иммунодефицита человека (ВИЧ) относится к роду лентивирусов (*Lentivirus*), входящему в семейство ретровирусов (*Retroviridae*). Для ВИЧ характерна высокая частота генетических мутаций, которая составляет 10^{-3} - 10^{-4} ошибок за цикл репликации, что на несколько порядков выше частоты мутаций у эукариот. Длина генома ВИЧ варьирует от 8500 до 10500 нуклеотидов. Следовательно, каждый вирус хотя бы на один нуклеотид отличается от своего предшественника. Такая способность генома вируса к быстрым мутациям осложняет

разработку средств борьбы с вирусом. В природе ВИЧ существует в виде множества изолятов, являясь при этом одной таксономической единицей. В процессе исследования ВИЧ были обнаружены разновидности, которые значительно отличались друг от друга различной структурой генома. На настоящее время известны ВИЧ-1, ВИЧ-2, ВИЧ-3 и ВИЧ-4, из которых ВИЧ-1 является наиболее распространенной формой.

Разновидности геномов ВИЧ содержат 6-9 генов (*gag, pol, env, nef, vif, vpr, vpx* и *vpr* у ВИЧ-2), которые кодируют более 15 белков. Ген *gag* кодирует полипротеин, расщепляемый протеазой до р6, р7, р17, р24. Ген *pol* кодирует ферменты: обратную транскриптазу, интегразу и протеазу. Ген *env* кодирует белок gp160, расщепляемый протеазой на gp41 и gp120. Другие шесть генов - *tat, rev, nef, vif, vpr, vpx* и *vpr* - кодируют белки, отвечающие за способность ВИЧ инфицировать клетки и производить новые копии вируса.

Белок gp41 является трансмембранным гликопротеином весом 41 кДа и располагается во внешнем слое липидной мембраны. Он нековалентно удерживает молекулы белка gp120 - гликопротеина с весом 120 кДа, который локализован на внешней стороне вируса. С одной молекулой gp120 связаны 3-5 молекул gp41. Белок gp120 играет важную роль в процессе проникновения вируса в клетку.

Протеин р24 образует оболочку нуклеоида вируса. Матриксный протеин р17 формирует слой толщиной 5 - 7 нм, располагающийся между внешней оболочкой и нуклеоидом вируса. Нуклеокапсидный протеин р7 входит в состав нуклеоида вируса и образует комплекс с вирусной РНК. Внутри капсида ВИЧ находится белковонуклеиновый комплекс: две нити вирусной РНК, вирусные ферменты (обратная транскриптаза, протеаза, интеграз) и белки р7, nef, vif, vpr.

Вариабельность генома ВИЧ предполагает и вариабельность свойств кодируемых им белков. Поэтому представляется важным установить, насколько изменчивы свойства генома и экспрессируемых генов. Нами изучены геномы нескольких изолятов ВИЧ по нуклеотидному составу и проведена оценка гидропатичности белков, поскольку гидрофобно-гидрофильные взаимодействия играют важную роль при связывании вирусов с мембранными структурами клеток человека. Например, одним из главных элементов антивирусной защиты человека и других приматов является белок TRIM5а, который способен распознавать капсид вирусных частиц и препятствовать размножению вируса в клетке. У человека и других приматов этот белок имеет различия, которые обуславливают врожденную устойчивость шимпанзе к ВИЧ и родственным ему вирусам, а у человека - врожденную устойчивость только к вирусу PtERV1.

Объекты и методы исследований

В качестве объекта исследований использованы нуклеотидные последовательности геномов 6 подвидов ВИЧ, две выборки генов кодирующих гидрофильные белки и одна выборка генов кодирующих гидрофобные белки человека.

В нуклеотидных последовательностях геномов и генов каждой выборки рассчитывали частоту встречаемости нуклеотидов (fA, fT, fG, fC), разность отношений частот комплементарных нуклеотидов (fC/fG–fA/fT) и величину fY-0,5. Гидрофобность белков оценивали с помощью коэффициентов гидропатичности входящих в них аминокислот [10].

Результаты исследований и обсуждение

Было установлено, что величины fC/fG–fA/fT и fY-0,5 в участках генома ВИЧ связаны линейной зависимостью: $fC/fG-fA/fT = a(fY-0,5) + b$, где *a* и *b* – параметры регрессии.

Параметры регрессии для изученных геномов вирусов приведены в таблице 1.

Зависимости величин fC/fG–fA/fT и fY-0,5 в геномах ВИЧ приведены на рисунках 1 и 2. Полученные данные свидетельствуют о тесной связи этих величин, о чем говорят высокие коэффициенты корреляции.

Таблица 1 - Параметры линейной регрессии геномов ВИЧ и генов человека

Объект	Код GenBank	Длина, н.	a	b	r ±sd
Вирус иммунодефицита человека	NC_001802	9181	10,5	-0,148	0,95±0,06
Вирус иммунодефицита человека	AY008714	8859	10,4	-0,149	0,97±0,05
Вирус иммунодефицита человека	AY008718	8806	10,1	-0,126	0,97±0,05

Вирус иммунодефицита человека	AY008715	8802	9,61	-0,071	0,95±0,06
Вирус иммунодефицита человека	AY008716	8796	9,83	-0,093	0,95±0,06
Вирус иммунодефицита человека	AY008717	8784	9,77	-0,087	0,96±0,06
Гены гидрофильных белков			9,20	0,032	0,97±0,05
Гены гидрофильных белков			9,12	0,030	0,95±0,06
Гены гидрофобных белков			7,68	-0,008	0,96±0,05

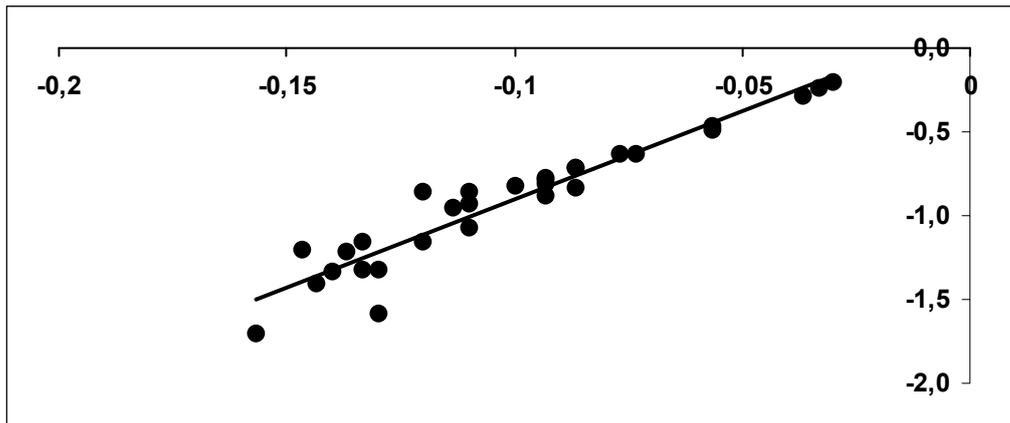


Рисунок 1 - Зависимость между величинами $fC/fG-fA/fT$ и $fY-0,5$ для генома ВИЧ (NC_001802)

Ось абсцисс – значение $fY-0,5$; ось ординат – значение $fC/fG-fA/fT$

Для генов гидрофильных белков линейные регрессии имеют близкие значения параметров a и b как между собой, так и с параметрами для геномов ВИЧ. Для генов гидрофобных белков величи-

ны a и b существенно отличаются, что свидетельствует о большом отличии нуклеотидного состава генов этих белков от генов гидрофильных белков.

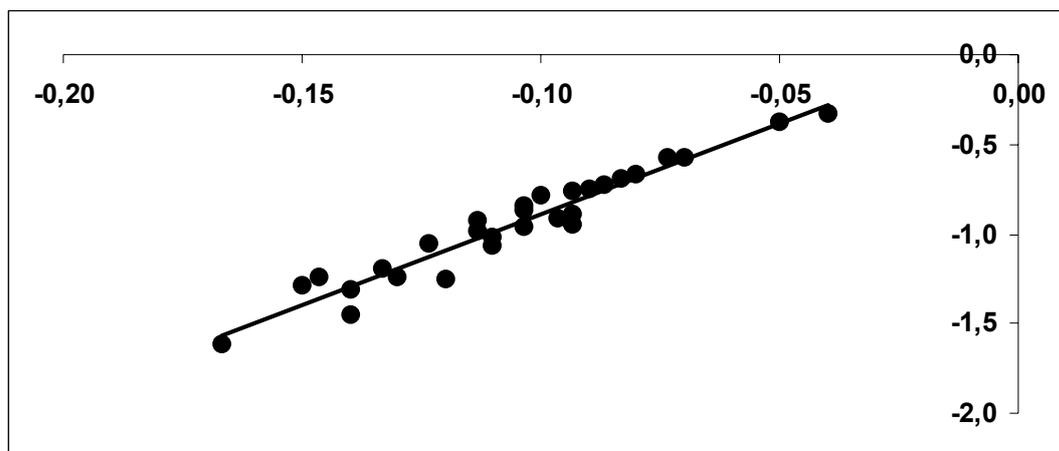


Рисунок 2 - Зависимость между величинами $fC/fG-fA/fT$ и $fY-0,5$ для генома ВИЧ (AY008718)

Ось абсцисс – значение $fY-0,5$; ось ординат – значение $fC/fG-fA/fT$

На рисунках 3-5 представлены зависимости величин $fC/fG-fA/fT$ и $fY-0,5$ для генов гидрофильных и гидрофобных белков человека. Из приведенных графиков видны большие отличия значений величин $fC/fG-fA/fT$ и $fY-0,5$ в геномах ВИЧ и генах белков человека. Поскольку величина $fC/fG-fA/fT$ в генах характеризует гидропатичность соответствующих белков, то заметно значительное отличие генов человека и генов ВИЧ, как по интервалу изменения ее, так и по среднему

значению. Вычисленные средние значения гидропатичности белков кодируемых геномом ВИЧ примерно в два раза больше, чем таковые для белков человека. Возможно, поэтому плохо вырабатываются антитела к белкам вируса иммунодефицита человека. Большое отличие белков ВИЧ и человека по гидропатичности можно использовать для разработки препаратов с учетом этого свойства белков патогена и хозяина.

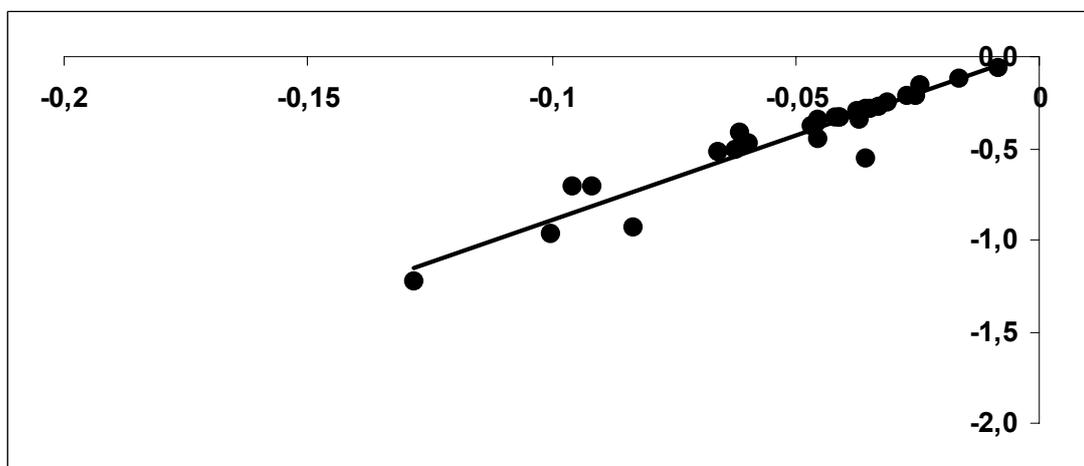


Рисунок 3 - Зависимость между величинами $fC/fG-fA/fT$ и $fY-0,5$ для генов гидрофильных белков человека

Ось абсцисс – значение $fY-0,5$; ось ординат – значение $fC/fG-fA/fT$

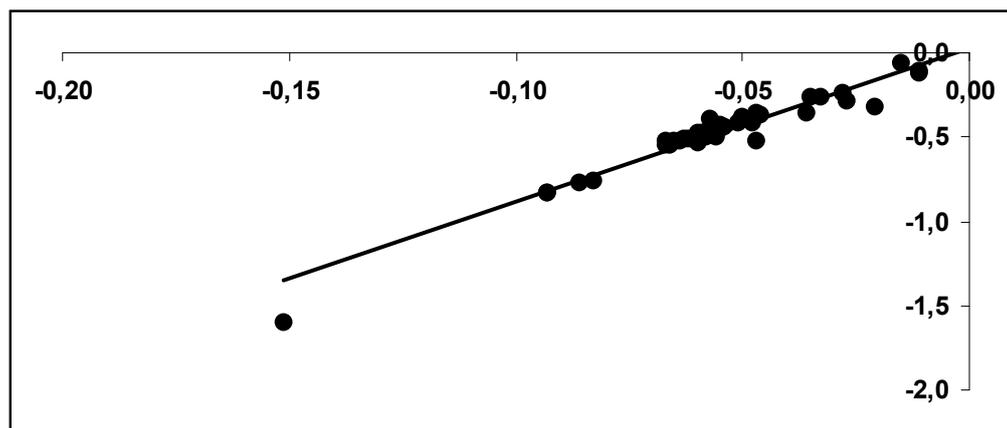


Рисунок 4 - Зависимость между величинами $fC/fG-fA/fT$ и $fY-0,5$ для генов гидрофильных белков человека

Ось абсцисс – значение $fY-0,5$; ось ординат – значение $fC/fG-fA/fT$

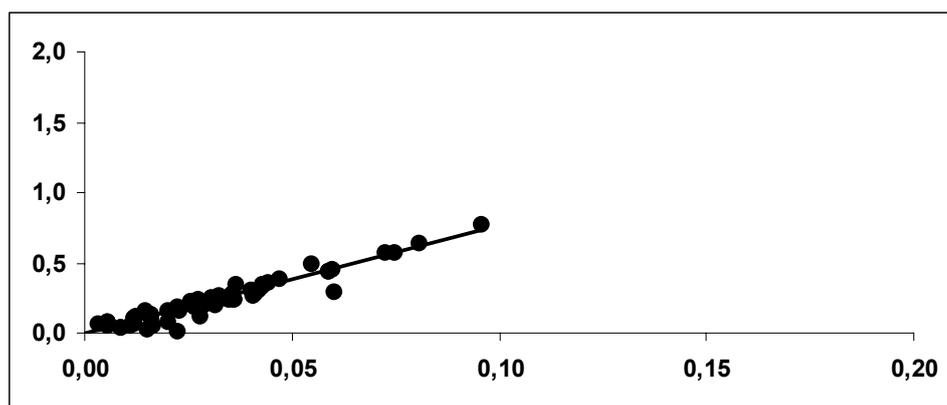


Рисунок 5 - Зависимость между величинами $fC/fG-fA/fT$ и $fY-0,5$ для генов гидрофобных белков человека

Ось абсцисс – значение $fY-0,5$; ось ординат – значение $fC/fG-fA/fT$

Список литературы

1. Shimotohno K., Takahashi Y., Shimizu N., Gojobori T., Golde D.W., Chen I.S., Miwa M., Sugimura T. Complete nucleotide sequence of an infectious clone of human T-cell leukemia virus type II: an open reading frame for the protease gene. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1985, V.82 (10), P.3101-3105.
2. Kirchhoff F., Jentsch K.D., Bachmann B., Stuke A., Laloux C., Luke W., Stahl-Hennig C., Schneider J., Nieselt K., Eigen M. et al. A novel proviral clone of HIV-2: biological and phylogenetic relationship to other primate immunodeficiency viruses. Virology, 1990, V.177 (1), P.305-311.
3. Barré-Sinoussi F., Chermann J.C., Rey F. et al. Isolation of a T-lymphotropic retrovirus from a patient at risk for acquired immune deficiency syndrome (AIDS). Science, 1983, V. 220 (4599), P.868–871.
4. Gallo R.C., Sarin P.S., Gelmann E.P. et al. Isolation of human T-cell leukemia virus in acquired immune deficiency syndrome (AIDS). Science, 1983, V. 220 (4599), P. 865–867.
Ratner L., Haseltine W., Patarca R. et al. Complete nucleotide sequence of the AIDS virus, HTLV-III. Nature, 1985, V.313 (6000), P.277–284.
5. Zhu P., Liu J., Bess J., et al. Distribution and three-dimensional structure of AIDS virus envelope spikes. Nature, 2006, V. 15, P.817–828.
6. Zanetti G., Briggs J.A.G., Grunewald K., et al. Cryo-electron tomographic structure of an Immunodeficiency Virus Envelope complex in situ test". PLoS Pathology, 2006, V.2, P.e83.
7. Zhu P., Winkler H., Chertova E. et al. Cryoelectron tomography of HIV-1 envelope spikes: further evidence for tripod-like legs. PLoS Pathogens, 2008, V.4, P.e1000203.
8. Wang Q., Barr I., Guo F., Lee C. Evidence of a novel RNA secondary structure in the coding region of HIV-1 pol gene. RNA, 2008, V.14 (12), P.2478–2488.
9. Watts J.M., Dang K.K., Gorelick R.J., Leonard C.W., Bess J.W., Swanstrom R., Burch C.L., Weeks K.M. Architecture and secondary structure of an entire HIV-1 RNA genome. Nature, 2009, V.460 (7256), P.711-716.
10. Eisenberg D., Schwarz E., Komaromy M., Wall R. Analysis of membrane and surface protein sequences with the hydrophobic moment plot. J. Mol. Biol., 1984, V.179, P.125-142.

УДК 621.315.616.9039.83

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ПАЗОВОЙ ИЗОЛЯЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАШИН ИЗ ПОЛИИМИДА (ПИ_{АВ})

Бекмагамбетова Куралай Хамитовна – канд.техн.наук, профессор кафедры электрических станции, сетей и систем Алматинского института энергетики и связи, г.Алматы

Бұл мақалада полиимидтік үлбірек ПИ_{АВ}-ның электрлік беріктігінің зерттеу нәтижесі көрсетілген. Зерттеулер айнымалы, тұрақты және импульсті кернеуде үлгілердің әртүрлі қалыңдығында қалыпты температурада өткізілген. ВСХ-ны бағалау үшін есептемелі-зерттеулі әдіс қолданылды.

В данной статье приведены результаты исследования зависимости электрической прочности полиимидных пленок ПИ_{АВ}. Исследования проводились при постоянном, переменном и импульсном напряжениях для разных толщин образцов пленок ПИ_{АВ} при комнатной температуре. Для оценки ВСХ использовали расчетно-экспериментальный метод.

The following article includes results of research on electric durability dependence of ПИ_{АВ} polyimide films. Researches were conducted during permanent, temporary and impulse voltage for various widths of ПИ_{АВ} film samples in conditions of indoor temperature. Experimentally-calculative method was used for evaluation of altitude-speed performances.

1. Зависимость электрической прочности (ПИ_{АВ}) от формы электрического поля, толщины и от температуры испытаний

Повышение надежности электромеханических преобразователей энергии – электрических машин – основных силовых элементов электротехнических комплексов и систем не может осуществляться без повышения качества их составных частей – электрической изоляции. Разработанный в РК отечественный полиимид алициклического строения явился предметом исследования электрической прочности для разрешения возможности применения в качестве электрической изоляции.

Зависимость напряженности электрического поля полиимидов алициклического строения от формы электрического поля, от толщины диэлектрика и от температуры ранее не изучалась. Были сделаны попытки установить электрическую прочность этих материалов от различных структурных факторов, а именно: от состава растворителей и пластификаторов, но полного исследования электрической прочности не производили /1-4/.

Развитие той или иной формы пробоя зависит не только от природы диэлектрика, но и от условий испытаний. Как известно, в диэлектриках протекают различные формы пробоев, изучение которых позволяет установить

наивысшие значения электрической прочности. Исключения составляют случаи, когда изоляция может подвергнуться внезапным *перенапряжениям* и когда необходимо знать импульсную электрическую прочность диэлектрика. В этом случае проводятся испытания в *импульсном поле* или теоретический расчет на импульсную электрическую прочность [5,6,7].

В данной статье приведены результаты исследования зависимостей электрической прочности полиимидных пленок при постоянном и переменном напряжении. Измерения проведены для разных толщин образцов ПИ_{АБ} при комнатной температуре. Результаты измерений отражены на рисунке 1. В случае переменного поля, для образцов пленок полиимиды ПИ_{АБ} толщиной от 150 до 50 мкм, с уменьшением толщины h от (145 ÷ 150) мкм до 50 мкм средние значения E_{np} возрастают на 10%.

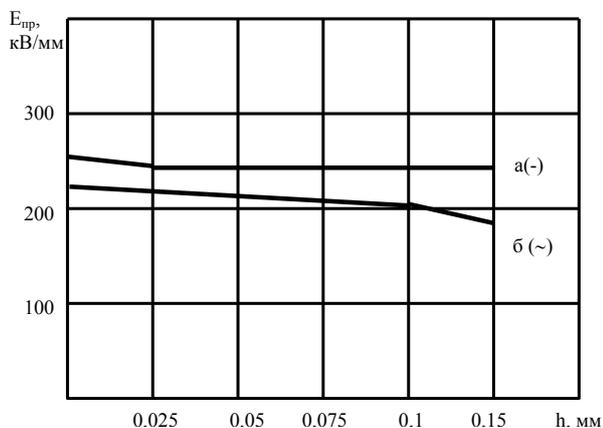


Рисунок 1 - Зависимость электрической прочности полиимиды ПИ_{АБ} от толщины образцов от 0,025 до 0,150 мм: а - при постоянном электрическом поле; б - при частоте поля 50 Гц (электроды плоскость - плоскость)

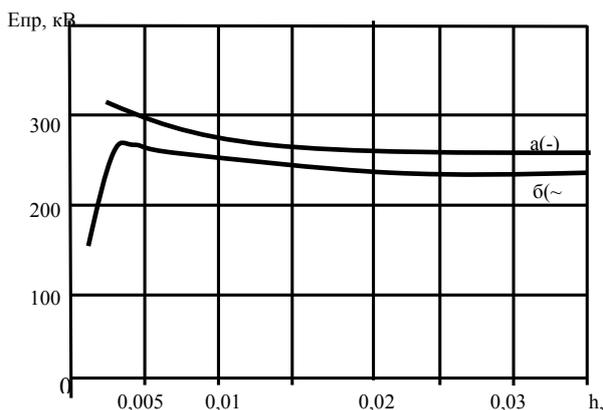


Рисунок 2 - Зависимость электрической прочности полиимиды ПИ_{АБ} от толщины изоляции от 0,0001 мм до 0,0035 мм: а - при постоянном электрическом поле; б - частоте поля 50 Гц (электроды плоскость-плоскость)

Более резкое возрастание E_{np} наблюдается при толщинах пленок от 40 мкм до 5 мкм. При h , равном 3,5 мкм и меньше, наблюдается резкое снижение электрической прочности, что отражено на рисунке 2. Из этого следует, что зависимость электрической прочности полиимиды ПИ_{АБ} подчиняется общепринятым закономерностям увеличения E_{np} с уменьшением толщины, только степень этого увеличения несколько ниже, чем у известных полимеров.

Например, для пленки Каптон при температуре 20 °С толщиной 25 мкм E_{np} равно 275 кВ/мм, а при тех же условиях для пленки толщиной 127 мкм E_{np} равно 120 кВ/мм. Это можно объяснить некоторой жесткостью мономерных звеньев диангидридной и диаминной составляющих. В данном случае, как предполагает ряд авторов [1-4] из имеющихся литературных данных, на результаты пробоя оказывают влияние дефекты в пленках.

В тонких пленках (при h , меньшем 3,5 мкм) могут быть сквозные поры и значительные углубления, поэтому E_{np} существенно уменьшается.

Закономерность роста электрической прочности полиимидной пленки ПИ_{АВ} с уменьшением толщины можно рассматривать и как известное подтверждение ионизационного механизма их пробоя.

В случае постоянного напряжения при тех же толщинах образцов электрическая прочность также увеличивается с уменьшением толщины, но менее положительно. Величина электрической прочности при постоянном напряжении в среднем на (31.5 ÷ 50) кВ/мм больше, чем при переменном напряжении. Это можно объяснить тем фактом, что при переменном напряжении, вследствие увеличения диэлектрических потерь от частоты, электрическая прочность может уменьшаться за счет снижения активной составляющей удельного сопротивления в соответствии с известной формулой

$$\rho = \frac{1,8 \cdot 10^{10}}{\varepsilon \cdot f \cdot \operatorname{tg} \delta} \quad (1.1)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость;

f - частота электрического поля (50 Гц);

$\operatorname{tg} \delta$ - тангенс угла диэлектрических потерь.

Подставляя в данное выражение значения ε , f и $\operatorname{tg} \delta$ для полиимида ПИ_{АВ}, определили, что активная составляющая удельного сопротивления в случае переменного электрического поля равна $2,62 \cdot 10^{11}$ Ом·м, а при постоянном напряжении - $1,2 \cdot 10^{14}$ Ом·м, т.е. сопротивление возрастает на 3 порядка.

2. Импульсная электрическая прочность полиимида (ПИ_{АВ})

Кратковременная электрическая прочность изоляции характеризует ее способность выдерживать грозовые и внутренние перенапряжения и непродолжительные повышения рабочего напряжения. Многократные воздействия

перенапряжений не должны вызывать не только сквозной пробой изоляции, но и повреждения местного характера, которые затем могут ускоренно развиваться под действием рабочего напряжения и привести к преждевременному выходу изоляции из строя.

Как указывалось выше, электрическая изоляция машин может подвергаться внезапным перенапряжениям. Момент возникновения перенапряжений и продолжительность их действия на электрическую изоляцию являются случайными величинами, т.к. обусловлены случайными причинами: переключениями, моментами коммутации, особенностями работы отключающей аппаратуры.

Длительность кратковременных электрических воздействий колеблется от долей микросекунд (грозовые перенапряжения) до нескольких секунд. Пробивные напряжения снижаются по мере увеличения длительности воздействия перенапряжений.

Так как коммутационные перенапряжения имеют фронт волны (0,5 ÷ 1) мкс и длительность (0,004 ÷ 0,006) сек./7/, то при импульсных испытаниях напряжение подключается к электродам образца на короткий промежуток времени ((10^{-5} ÷ 10^{-6})сек и менее). При импульсных перенапряжениях, в условиях исключаяющих краевые разряды у краев электродов может наблюдаться *электрическая форма* пробоя.

Кратковременные пробивные напряжения в постоянном электрическом поле при импульсах аperiodической и колебательно затухающей формы имеют примерно одно и то же значение, которое приблизительно соответствуют почти удвоенной амплитуде пробивного напряжения в переменном электрическом поле /7/. На рисунке 3 показаны сравнительные кривые зависимостей $U_{пер}$, $U_{ном}$ и $U_{имп}$ от толщины образцов.

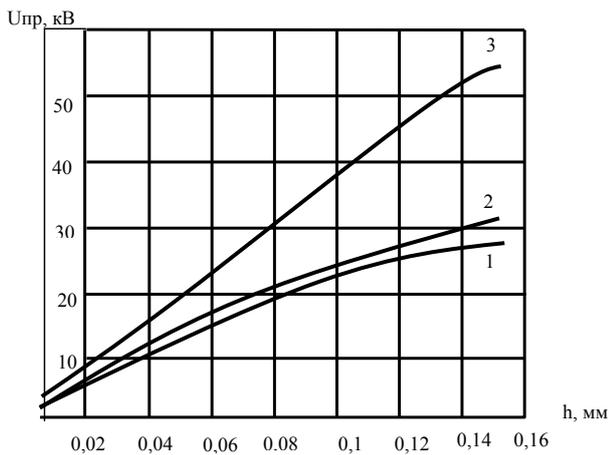


Рисунок 3 - Зависимость пробивных напряжений для полиимидной пленки ПИ_{АБ} от толщины в различных электрических полях: 1 - при переменном; 2 - постоянном; 3 - импульсном напряжениях

Такое явление многие авторы объясняют возможностью накопления заряда в приповерхностном слое образца, т.е. если в течение одного полупериода в приповерхностном слое накапливается отрицательный заряд, то во время другого полупериода напряженность поля в слое диэлектрика между отрицательным объемным зарядом и положительным электродом примерно вдвое превышает E_{np} /8,9/.

Если электрическая прочность полиимида ПИ_{АБ} для пленок толщиной (0,020 ÷ 0,150) мм при переменном электрическом поле составляет примерно (180 ÷ 250) кВ/мм, то кратковременная электрическая прочность при импульсном напряжении, рассчитанная по известной методике, будет равной (360 ÷ 580) кВ/мм.

В соответствии с рисунком 3, импульсное пробивное напряжение с ростом толщины пленки ПИ_{АБ} увеличивается более резко, чем при тонких пленках. При толщине изоляции 0,010 мм при переменном напряжении U_{np} составляет 2,4 кВ, а при импульсном напряжении - 4,8 кВ.

Для машин переменного тока с длиной сердечника до 0,7 м и мощностью до 500 кВт без защиты от перенапряжения систематического характера электрическая нагрузка на изоляцию составит $2,5 U_n$ /5,6,7/. При $U_n=220$ В с учетом коэффициента неравномерности распределения напряжения по виткам обмотки, равном 1,15, величина амплитуды коммутационного перенапряжения, которое может приходиться на одну фазу, будет составлять (57÷60) В. Это значение, примерно, в 80 раз меньше импульсного пробивного значения полиимида АБ-имид и в 40 раз меньше пробивного напряжения при переменном поле.

Необходимо отметить, что при импульсных напряжениях наблюдается влияние полярности: разрядное напряжение при отрицательных импульсах на (20 ÷ 30)% выше, чем при положительных. С учетом отрицательной полярности величина амплитуды коммутационного перенапряжения, приходящаяся на один виток, будет равна (80 ÷ 100) В, что также намного меньше импульсного пробивного напряжения полиимидной изоляции /7,8/.

Для оценки стойкости изоляции к перенапряжениям также исследуют их вольт-секундные характеристики (ВСХ). Для снятия ВСХ требуется сложная подготовка образцов и большой объем измерений.

Для этой цели можно воспользоваться расчетно-экспериментальным методом определения электрической прочности. Поэтому целесообразно использовать методику оценок и прогнозирования электрической прочности в импульсном режиме, предложенной авторами /6,7/, без проведения измерений, с использованием результатов испытаний на постоянном токе.

Согласно теории, при действии на полимерную изоляцию импульсного на-

пряжения с амплитудой, превосходящей пробивное значение, в изоляции, как правило, развивается электрический пробой, так как за время действия напряжения (меньше $(10^{-2} \div 10^{-3})$ сек) в изоляции не успевают произойти химические изменения, или тепловой пробой из-за перегрева за счет выделяющейся энергии.

Время $t_3 = t_{cm} + t_\phi$, когда напряжение на образце достигло U_o , и до начала резкого спада напряжения U_m называют временем запаздывания разряда (или временем разряда). Статическое время разряда t_{cm} определяется вероятностью появления «эффективного» электрона /6,7/, способ-

ного создать электронную лавину. Установлено, что t_{cm} не превышает 10^{-9} сек. Время, в течение которого в диэлектрике формируется разряд одной или несколькими лавинами, ведущими к созданию между электродами сквозного канала проводимости, называют временем формирования разряда t_ϕ . Оно определяется как $t_\phi = d/V_{cp}$, где d - толщина диэлектрика; V_{cp} - средняя скорость разряда. Скорость разряда, в свою очередь, определяется формой поля и перенапряжением $b = U_m/U_o$, с увеличением которого скорость разряда растет по закону, близкому к линейному /6,7/.

Таблица 1 - Результаты экспериментальных и расчетных данных $U_{пр}$ и $E_{пр}$ изоляционной пленки ПИ_{АБ} в различных электрических полях

h, мм	$U_{пр.пер.}$, В	$E_{пр.пер.}$, кВ/ мм	$U_{пр.пост.}$, В	$E_{пр.пост.}$, кВ/ мм	$U_{пр.имп.}$, В	$E_{пр.имп.}$, кВ/ мм
0,001	160	160	-	-	320	320
0,0015	180	185	-	-	360	370
0,002	480	240	-	-	960	480
0,0025	600	250	787	315	1200	500
0,003	760	253	-	-	1520	500
0,0035	980	280	1085	310	1960	560
0,004	1050	265	-	-	2100	530
0,005	1250	250	1425	285	2500	500
0,006	1475	246	-	-	2950	490
0,007	1700	243	-	-	3400	486
0,008	1950	243	-	-	3900	486
0,009	2200	244	-	-	4400	488
0,010	2400	240	2750	275	4800	480
0,015	3525	235	4175	265	7050	470
0,020	4600	230	5100	255	9200	460
0,025	5625	225	6250	250	11250	450
0,030	6750	225	7500	250	13500	450
0,035	7875	225	8750	250	15750	450
0,040	9000	225	10000	250	18000	450
0,045	10125	225	11250	250	20250	450
0,050	11250	225	12300	246	22500	450
0,075	15175	215	18450	246	30350	430
0,100	21000	210	24500	245	42000	420
0,125	25000	200	28375	235	50000	400
0,150	27000	180	34500	230	54000	360

По экспериментально определенным разными авторами скоростям разряда в ряде материалов (в том числе и полимерах) получена зависимость средней скорости разряда от электрической прочности материала.

Например, электрическая прочность полиэтилена составляет 400 МВ/м (ГОСТ 16336-78), авторы /5,7/ показывают, что при этом средняя скорость разряда полиэтиленовой изоляции будет находиться в пределах $(2 \div 4) \cdot 10^4$ м/с. Со-

гласно этим расчетам, если предположить, что электрическая прочность полиимида ПИ_{АБ} равна (180÷250) кВ/мм, то среднюю скорость разряда полиимидной изоляции можно принять находящейся в пределах $(1\div 2)\cdot 10^4$ м/с. Отсюда, для изоляции толщиной 0,050 мкм $t_{\phi} = d/V_{cp} = 0,000050\text{м}/20000\text{м/с} = 25\cdot 10^{-9}$ сек, $t_3 = t_{cm} + t_{\phi} = 10^{-9} + 25\cdot 10^{-9} = (10\div 100)\cdot 10^{-9}$ сек., т.е. протекает за время порядка наносекунд. Из чего следует, что при импульсном напряжении в полиимиде ПИ_{АБ} протекает электрический вид пробоя, так как при тепловом пробое время действия напряжения находится в пределах $(10^{-2}\div 10^2)$ секунд.

Выводы

1. Электрическая прочность пленок ПИ_{АБ} при толщинах от 50 мкм до 150 мкм с уменьшением толщины увеличивается. При малых толщинах от 40 мкм до 5 мкм наблюдается более резкое увеличение $E_{пр}$. Эти толщины можно считать оптимальными для изоляционных пленок.

2. При толщинах менее 3,5 мкм наблюдается резкое снижение электрической прочности за счет увеличения дефектности.

3. Электрическая прочность пленок ПИ_{АБ} при постоянном напряжении больше чем при переменном на $(30 \div 50)$ кВ/мм.

4. Импульсное пробивное напряжение с ростом толщины пленки ПИ_{АБ} увеличивается более резко, чем при тонких пленках. При толщине изоляции 0,010 мм $U_{пр}$ (переменное напряжение) составляет 2,4 кВ, при импульсном напряжении - 4,8 кВ соответственно.

5. Разрядное напряжение при отрицательных импульсах на $(20\div 11)$. Электрическая прочность полиимида, в зависимости от толщины, равна

$(180\div 250)$ кВ/мм, средняя скорость разряда полиимидной изоляции находится в пределах $(1\div 2)\cdot 10^4$ м/сек. Отсюда, для полиимидной изоляции толщиной 0,050 мкм скорость разряда при импульсных напряжениях протекает за время порядка наносекунд. Из чего следует, что при импульсном напряжении в полиимиде протекает электрический вид пробоя, так как при тепловом пробое время действия напряжения находится в пределах $(10^{-2} \div 10^2)$ сек.

Список литературы

1. Жубанов Б.А., Воробьев В.Д., Алмабеков О.А., Доброхотова М.Л., Танунина Б.М., Кравцова В.Д., Бекмагамбетова К.Х. Физико-механические и электрические свойства полиимидной пленки на основе диангирида трициклодецентетракарбоновой кислоты и диаминодифенилоксида //Пластические массы. - 1983, 2. С. 20-21с.
2. Жубанов Б.А., Алмабеков О.А., Кравцова В.Д., Бекмагамбетова К.Х. Свойства пластифицированного полиимида на основе диангирида трициклодецентетракарбоновой кислоты и диаминодифенил оксида //Пластические массы. - 1984,11. С.29-30.
3. Жубанов Б.А., Алмабеков О.А., Кравцова В.Д., Бекмагамбетова К.Х. Электрические свойства полиимидов // Химия и физика полимеров, Сб. научн. тр. -Алма-Ата, 1984. – С. 19-33.
4. Бекмагамбетова К.Х. Электрические свойства некоторых полиимидов. Сб. научн. тр. КазПТИ, - Алма-Ата, 1977, №4.- С.63-64.
5. Бернштейн Л.М. Изоляция электрических машин общепромышленного применения. - М.,»Энергия»,1971. -367с.
6. Проектирование электрических машин. Под редакцией И.П.Копылова.- М.:Энергия. 1980.- 489 с.

7. Кучинский Г.С. Техника высоких напряжений. // С-П. - Энергоиздат, 2003. – 606 с..
 8. Ахметгаев Д.Д., Бекмагамбетова К.Х., Жубанов Б.А., Кравцова В.Д. Полиимидные лаки для обмоточной эмалевой изоляции. //Электротехника. 1998. №11. С.57-60.
 9. Дюсебаев М.К., Бекмагамбетова К.Х., Ахметгаев Д.Д. Электрическая прочность пленок полиимида алициклического строения // Энергетика, телекоммуникации и высшее образование в современных условиях. Сб. науч. трудов по материалам 4 межд. НТК. АИЭС. Алматы 2004. - С.127-132.
-

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ СТУДЕНЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА INFORM-2010 ПО ПРОГРАММИРОВАНИЮ

12-13 марта 2010 года в АИЭС среди студентов Казахстана прошла Республиканская олимпиада INFORM-2010 по программированию, целью которой является выявление талантливых студентов и команд ВУЗов по программированию.

В 2009 году студенты АИЭС на Республиканской студенческой олимпиаде INFORM-2009 заняли первое место и поэтому по сложившейся многолетней традиции «Олимпийская эстафета-2010» передалась нашему ВУЗу.

Основными задачами олимпиады является:

- создание условий для повышения уровня знаний студентов по программированию;

- повышение качества подготовки студентов во владении различными языками программирования;

- сопоставление и оценка уровней навыков решения математических и прикладных задач методами и средствами программирования.

Олимпиада представляет собой очное соревнование команд, предусматривающее выполнение конкретных заданий, а также личный зачет. Всего в олимпиаде принимали участие 56 человек, 18 команд из городов: Алматы, Петропавловска, Шымкента, Кызылорды, Усть-Каменогорска, Семипалатинска и др.

Олимпиада проводилась в течение двух дней. В первый день после открытия олимпиады, было проведено командное соревнование.

В результате первого тура определилась лучшая команда, которой передается эстафета проведения INFORM-2011. Ею оказалась команда Казахского Национального университета имени Аль-Фараби.

Для участников олимпиады была организована экскурсия по институту, предусматривающая посещение лабораторий: Cisco, Microsoft, D-Link, Siemens, Nation Instruments LabView, НИЛС ИТ. Для руководителей команд был организован семинар на тему «Организация научной и проектной деятельности студентов в области информационных технологий в рамках учебного процесса», а для участников олимпиады - 4 мастер-класса, с привлечением сертифицированных специалистов ведущих компаний:

1. Мастер-класс от 1С: “Программирование в системе 1С:Предприятие”

2. Мастер-класс от Nation Instruments: “Работа в среде графического программирования Nation Instruments LabView”

3. Мастер-класс от Cisco: “Сетевые технологии Cisco: от теории к практике”

4. Мастер-класс от Dr.WEB: “Тенденции современных вирусных угроз и технологии борьбы с ними”.

На второй день был проведен личный зачет для определения личного первенства.

На информационном портале АИЭС (www.aies.kz) по адресу <http://aies.kz/page:inform-2010> опубликованы результаты олимпиады и фотоотчет.

В. Дворников - начальник научно-исследовательского сектора

В. Сербин – руководитель научно-исследовательской лаборатории студентов

БАХТАЕВ ШАБДЕН АБУОВИЧ

(к 75-летию со дня рождения)



28 февраля исполнилось 75 лет со дня рождения Шабдена Абуовича Бахтаева – доктора технических наук, профессора, академика Международной академии информатизации, профессора кафедры «Электроника» Алматинского института энергетики и связи (АИЭС).

Бахтаев Шабден Абуович родился в колхозе им. Амангельды Жуалинского района Жамбылской области. В 1953 г. после окончания казахской средней школы поступил на электрофизический факультет Ленинградского электротехнического института им. В.И. Ульянова (Ленина) по специальности «Электронная оптика и спектроскопия».

После окончания он был направлен на работу в Институт ядерной физики АН КазССР, где в лаборатории электроники и автоматики проработал до 1970 г., начиная с должности старшего лаборанта и заканчивая должностью старшего научного сотрудника. В 1969 г. он защитил кандидатскую диссертацию по специальности «Экспериментальная физика».

В 1970 г. в составе лаборатории электроники и автоматики Бахтаев Ш.А. переведен в Институт физики высоких

энергий АН КазССР, затем в 1973 г. – в Институт металлургии и обогащения АН КазССР, где проработал до 1993 г. С 1994 г. он ведущий научный сотрудник Ассоциации ученых и изобретателей, а после реорганизации ее в ОО «Ассоциация – ученых и изобретателей РК «Табигат - АЯ» (2001 г.) – вице-президент по науке. С 2002 г. Бахтаев Ш.А. работает инженером, доцентом, профессором кафедры «Электроника и компьютерных технологий» АИЭС, а с 2009 г. – профессором кафедры «Электроника». Он ведет курсы для бакалавров по дисциплинам «Информационно-измерительная техника» и «Метрология, стандартизация и сертификация».

Бахтаев Ш.А. долгие годы посвятил исследованиям свойств и электрических характеристик коронного разряда с микроэлектродами. На основе выполненных НИР и НИОКР Бахтаевым Ш.А. создано новое научное направление «Озонная технология» для решения экологических задач и охраны окружающей среды. По результатам НИР им была защищена докторская диссертация по специальности «Электротехнология» (2004 г.), а также опубликованы свыше 330 научных работ, в том числе 5 монографий, получены 10 авторских свидетельств, патентов РК – 7, предпатентов – 28.

Бахтаев Ш.А. участвует в подготовке научных кадров и аттестации специалистов высшей квалификации, являясь членом диссертационного совета Д 14.02.2004 г. при АИЭС. Под его научным руководством защищены 6 кандидатских диссертаций: он является научным руководителем 5 кандидатских диссертаций.

ций и научным консультантом 2 докторских диссертаций по специальностям «Электротехнология», «Геоэкология» и «Охрана труда». Бахтаев Ш.А. – научный руководитель раздела научной темы кафедры «Электроника», выполняемой в соответствии с планом обязательной (бюджетной) НИР Института. За заслуги в научной и трудовой деятельности Бах-

таев Ш.А. награжден дипломом ВСНТО СССР, Почетной грамотой ЦК ВЛКСМ, юбилейной медалью «За доблестный труд», медалью «Ветеран труда» и дипломами ВДНХ СССР и КазССР.

Уважаемый Шабден Абуович!

Поздравляем Вас с юбилеем, желаем Вам крепкого здоровья, семейного благополучия и дальнейших творческих успехов!

РУТГАЙЗЕР ОЛЕГ ЗИНОВЬЕВИЧ (к 70-летию со дня рождения)



Рутгайзер Олег Зиновьевич, доктор технических наук, профессор, родился 8 марта 1940 году в г. Алма-Ате. В 1962 году окончил Ташкентский политехнический институт. С 1962 по 1965 год работал в конструкторском бюро, в сборочном цехе, в лаборатории измерительной техники трансформаторного завода.

В 1965 году был принят ассистентом кафедры «Автоматика и телемеханика» Казахского политехнического института. В 1966 году поступил в аспирантуру и в 1968 году защитил кандидатскую диссертацию по специальности «Автоматизация технологических процессов и производств» в Киевском институте автоматизации. В 1996г защитил докторскую диссертацию по той же специальности в Казахском Национальном техническом университете.

С 1970 по 1975 год Олег Зиновьевич Рутгайзер занимал должность старшего научного сотрудника НИС Казахского

политехнического института. С 1975 года работал в Алматинском энергетическом институте, а после его преобразования в Алматинский институт энергетики и связи - старшим преподавателем, доцентом, профессором кафедры «Радиотехника» и начальником учебно-методического отдела.

Рутгайзер О.З. – автор 128 научных и методических работ, среди которых 40 изобретений и патентов. Рутгайзер О.З. являлся научным руководителем аспирантов, 6 из которых успешно защитили кандидатские диссертации. На протяжении длительного периода Рутгайзер О.З. был членом различных диссертационных Советов, экспертом ВАК РК.

Его организаторские способности, умение создать творческую атмосферу в коллективе, принципиальность, трудолюбие, уважительное отношение к людям, глубокое знание методического процесса способствовали тому, что за 20 лет своей работы в должности начальника УМО он значительно укрепил учебно-методическую базу института.

Олег Зиновьевич воспитал плеяду учеников-единомышленников в науке.

Он награжден Почетным знаком МОН и РК «За заслуги в развитии науки Казахстана».

Уважаемый Олег Зиновьевич! Сердечно поздравляем Вас с юбилеем! Желаем здоровья, творческой энергии, долгих лет жизни!

ЖУМАГУЛОВ КУАНЫШБАЙ КАЛТАЕВИЧ (к 60-летию со дня рождения)



Жумагулов Куанышбай Калтаевич в 1974 г. окончил факультет «Электрификация сельского хозяйства» Казахского Государственного сельскохозяйственного института и получил квалификацию инженера-электрика.

С 1974 по 1975 годы работал в Казахском политехническом институте им. К.И.Сатпаева на электроэнергетическом факультете в должности инженера НИСа. В 1975 году переведен в Алматинский энергетический институт на должность старшего инженера. В период с 1976 года по 1996 год проработал в Алматинском энергетическом институте в должностях младшего научного сотрудника, старшего научного сотрудника, преподавателя кафедры «Электрические машины», заведующего отраслевой научно-исследовательской лаборатории «Математическое моделирование и разработка электрических машин с нормированным уровнем вибрации и поля рассеяния».

В 1990 году Жумагулов К.К. защитил кандидатскую диссертацию в Томском политехническом институте. С 1997 года работает в Алматинском институте энергетики и связи на должности доцента ка-

федры «ЭАПУ» и декана энергетического факультета. В 2006г. Жумагулов К.К. защитил докторскую диссертацию на тему «Внешние магнитные поля электротехнических преобразователей электротехнических комплексов» в диссертационном Совете Д 14.02.04 при Алматинском институте энергетики и связи. 30 января 2008 года решением Комитета по надзору и аттестации в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан Жумагулову К.К. присвоено ученое звание профессора по специальности «Электротехника».

Жумагулов К.К. активно участвует в общественной жизни кафедры, факультета, института, является Ученым секретарем диссертационного Совета Д 14.02.04 при Алматинском институте энергетики и связи.

К.К. Жумагулов много и плодотворно работает в учебно-методическом направлении. Им созданы и опубликованы учебник по специальности, 3 монографии, 4 учебных пособия и 66 научно-методических работ на казахском и русском языках, получено 1 авторское свидетельство.

С 2006 г. по настоящее время профессор кафедры «Электропривод и автоматизация промышленных установок», награжден нагрудным знаком «Почетный работник образования Республики Казахстан», является Академиком Международной Академии информатизации.

Поздравляя профессора Куанышбая Калтаевича с юбилеем, желаем ему крепкого здоровья, счастья, семейного благополучия, творческих успехов и долгой плодотворной работы на благо родного Казахстана!

ИБРАЕВА ЛИДА КУАНДЫКОВНА (к 60-летию со дня рождения)



21 января 2010 года Ибраевой Лиде Куандыковне – профессору кафедры «Инженерная кибернетика» – исполнилось 60 лет. Ибраева Л.К. работает в Алматинском институте энергетики и связи с 1990 года – в должности старшего преподавателя, с 1995 года – доцентом этой же кафедры. В 1993 году, на основании ходатайства Учёного Совета АЭИ, ВАК РК присвоил Ибраевой Л.К. учёное звание доцента, а в октябре 2009 года присвоено звание профессора АИЭС. Научно-педагогический стаж Ибраевой Л.К. составляет 30 лет.

За время работы в АИЭС Ибраева Лида Куандыковна проводила лекционные, практические и лабораторные занятия по дисциплинам: «Моделирование и идентификация объектов управления», «Проектирование баз данных», «Защита информации», «Информационные технологии в энергетике», «Новые информационные технологии в науке и образовании», «Теория и техника инженерного эксперимента», «Интернет-технологии», «Информатика», «Технологии программирования», «Физико-химические осно-

вы и математическое моделирование технологических объектов», «Идентификация систем управления», «Планирование эксперимента» – со студентами, магистрантами и на факультете повышения квалификации преподавателей и специалистов на государственном и русском языках.

Ибраева Л.К. активно занимается научно-исследовательской работой со студентами. Результаты этих работ нашли отражение в дипломных проектах, а также в статьях и выступлениях на студенческих научных конференциях.

Ибраева Л.К. принимает активное участие по организации подготовки и издания учебно-методических материалов для студентов специальности «Автоматизация и управление» на государственном языке. Список научных трудов Ибраевой Л.К. составляет 77 наименований. За последние три года издано 22 научных труда.

Ибраева Л.К. принимает активное участие во всех сферах деятельности института: является ответственной за учебно-методическую работу на кафедре ИК, куратором группы БАУк-07-1, членом УМС ТЭФ.

Уважаемая Лида Куандыковна!

***Желает коллектив коллег
Прожить на свете целый век,
Чтоб щедрой с Вами жизнь была
И Вам в подарок принесла
Весенних ветров, сладких грез,
Любви не в шутку, а всерьез...
Удач, которых и не счесть...
Все остальное у Вас есть!***

Условия приема и требования к оформлению статей

1. Статья может быть представлена на одном из трех языков: казахском, русском и английском. Стоимость одной публикации на настоящий момент 2400 тенге или \$20 США для зарубежных авторов. Заказные статьи публикуются бесплатно.

2. Статья должна сопровождаться рекомендацией учреждения, в котором выполнена работа, и иметь разрешение на публикацию в открытой печати (экспертное заключение), заверенные печатью.

3. Статья должна быть подписана автором (авторами) в нижнем правом углу на каждой странице текста и оформлена в соответствии с требованиями, приведенными ниже. Рекомендуемый объем рукописи, включая литературу, таблицы и рисунки, как правило, 6 страниц.

4. Текст статьи предоставляется на CD-носителях (дискетах 3.5(A)) с обязательной компьютерной распечаткой, шрифтом Times New Roman Cyr Кегль 14 с одинарным интервалом в среде Word, в 2-х экз. Поля: верхнее и нижнее – 20 мм, левое – 20 мм, правое – 15 мм.

5. В верхнем левом углу с красной строки проставляется УДК (индекс по таблицам Универсальной десятичной классификации). На следующей строке приводится название статьи (с красной строки, по центру) прописными буквами, жирным шрифтом. Кегль 14.

6. Далее через пробел, с красной строки, строчными буквами, по центру, без сокращения указываются Фамилия, Имя, Отчество автора (авторов), ученая степень, звание, должность, место работы, город. Кегль 14.

7. Затем, через пробел, приводится краткая аннотация на 3 языках, казахском, русском и английском, с пробелом между каждой из них. Аннотация набирается курсивом, кеглем 12 и размещаются перед текстом статьи по центру. Аннотации должны содержать не более 2-3 предложений и не повторять название статьи.

8. Далее через пробел, следует текст статьи. В конце статьи, перед списком литературы, приводятся выводы. Статья заканчивается списком литературы. Список литературы нумеруется в порядке ссылок в тексте. Ссылки помещаются в косые скобки, например, /3/, /5-7/. Библиографическое описание каждого источника должно соответствовать требованиям к оформлению литературы, с указанием издательства, кол-ва страниц и др. Текст статьи, выводы и список литературы набираются кеглем 14.

9. Рисунки и графики должны располагаться по тексту после ссылки на них без сокращения (Рисунок 1 – Название (под рисунком)). Подпись к рисунку набирается кеглем 12, расшифровка обозначений выполняется между рисунком и подписью. Рисунки выполняются с соблюдением ГОСТ в режиме Paint (Paintbrush) и вставляются в текст как рисунки. Графики, диаграммы, гистограммы – в режиме Microsoft Excel, и вставляются в текст как объект Microsoft Excel. Все графические материалы должны быть выполнены с разрешением не менее 300 dpi.

10. Таблицы располагаются по тексту в порядке ссылки с номером и названием над таблицей

11. Математические, физические и другие обозначения и формулы набираются в режиме редактора формул (Microsoft Equation), наклонным шрифтом. Формулы располагаются по центру. Номера формул у правого крайнего края страницы в круглых скобках. Расшифровка параметров формулы с красной строки со слова «где», с перечислением параметров в строчку, с разделением точкой с запятой.

12. Условные обозначения выполняются в международной системе единиц.

Адреса и реквизиты для оплаты:

Для зарубежных корреспондентов: Некоммерческое АО «Алматинский институт энергетики и связи», ИИК 010160315 в АГФ АО «Банк ЦентрКредит», г. Алматы.

БИК 190501719, РНН 600400070232, КБе 17

Для корреспондентов внутри страны: Некоммерческое АО «Алматинский институт энергетики и связи», ИИК 004609992 в АГФ АО «Банк ЦентрКредит», г. Алматы.

БИК 190501719, РНН 600400070232.

Копия квитанции или платежного поручения представляется в редакционный отдел журнала.



Подписной индекс - 74108