СОДЕРЖАНИЕ

Том 40, номер 10, 2021	
Голубков Г.В., Авакян С.В., Берлин А.А., Бессонов А.В.	
Легенда Атомного проекта и один из создателей ракетно-ядерного щита Советского Союза	3
Элементарные физико-химические процессы	
Адамсон С.О., Харлампиди Д.Д., Голубков Г.В., Дьяков Ю.А., Уманский С.Я., Голубков М.Г.	
Особенности теории резонансного рассеяния электронов на атомах	8
Строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия	
Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е., Голубева И.Ю.	
Влияние трехспиновых групп на первичное эхо в линейных полимерах со свободными концами	17
Кинетика и механизм химических реакций, катализ	
Дьяков Ю.А., Адамсон С.О., Ванг П.К., Ветчинкин А.С., Голубков Г.В., Морозов И.И., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А., Голубков М.Г.	
Столкновительная диссоциация интермедиатов криге ${ m CH}_3{ m CHOO}$ и метана в верхней атмосфере земли	22
Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В., Морозов И.И., Нигматуллин Д.Р., Сайгина Е.А., Савилов С.А., Уманский С.Я., Бутковская Н.И.	
Определение константы скорости реакции бензола с атомарным фтором методом конкурирующих реакций	30
Ларин И.К., Белякова Т.И., Мессинева Н.А., Спасский А.И., Трофимова Е.М.	
Фотолиз смеси $C_2H_2F_2Br_2$ с O_2 в диапазоне давлений кислорода $1-3.5$ Торр	36
Горение, взрыв и ударные волны	
Самойленко Н.Г., Шатунова Е.Н., Шкадинский К.Г., Корсунский Б.Л., Кустова Л.В.	
Колебательные режимы в проточном реакторе идеального смешения. Гетерогенная система жидкость—жидкость	42
Химическая физика экологических процессов	
Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Дюбанов М.В., Шаповалова О.В., Эпинатьев И.Д., Рощин А.В.	
Математическое моделирование гетерогенной фотокаталитической минерализации органических загрязнителей воздуха	48

Химическая физика атмосферных явлений

Родионов А.И., Родионов И.Д., Родионова И.П., Уманский С.Я., Шестаков Д.В., Егоров В.В., Калинин А.П.	
Бортовая аппаратура малого спутника для комплексного исследования атмосферы и ионосферы Земли	61
Фуфурин И.Л., Шлыгин П.Е., Позвонков А.А., Винтайкин И.Б., Светличный С.И., Бархатов Д.А., Небритова О.А., Морозов А.Н.	
Температурная зависимость чувствительности инфракрасного фурье-спектрометра	68
Зеленов В.В., Апарина Е.В.	
Времязависимый захват O_3 и NO_2 на покрытии из метановой сажи в условиях их конкурентной адсорбции	76
Клименко М.В., Ратовский К.Г., Клименко В.В., Бессараб Ф.С., Суходолов Т.В., Розанов Е.В.	
Влияние атмосферы на вариативность электронной концентрации в ионосфере в январе 2009 года	85

УЛК 633.454.8

ЛЕГЕНДА АТОМНОГО ПРОЕКТА И ОДИН ИЗ СОЗДАТЕЛЕЙ РАКЕТНО-ЯДЕРНОГО ЩИТА СОВЕТСКОГО СОЮЗА

© 2021 г. Г. В. Голубков^{1, 2}, С. В. Авакян³, А. А. Берлин¹, А. В. Бессонов⁴

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия
 ²Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия
 ³Всероссийский научный центр Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия
 ⁴Челябинское отделение Русского космического общества, Снежинск, Россия

В настоящей статье изложены жизненный путь выдающегося советского ученого-физика, ученика академика Н.Н. Семёнова, трижды Героя Социалистического Труда, члена-корреспондента Академии наук СССР Кирилла Ивановича Щёлкина и его роль в Атомном проекте и конкретных приложениях для повышения оборонной способности нашей страны. Особое внимание уделено его участию в создании ракетно-ядерного щита страны. Он был специалистом в области горения, детонации и в вопросе о роли турбулентности в указанных процессах. Именно ему принадлежит формулировка "теории спиновой детонации". В научной литературе известен также термин "зона турбулентного пламени по Щёлкину". В Заключении статьи сказано о трех основных подвигах этого выдающегося гражданина.

Ключевые слова: ядерная физика, атомные и водородные бомбы, возмущения ионосферы при ядерном взрыве, ракетно-ядерный щит СССР.

DOI: 10.31857/S0207401X21100058



Кирилл Иванович IIЦёлкин 4 [17] мая 1911—8 ноября 1968

1. ВВЕДЕНИЕ

Говоря о гражданской и научной деятельности Кирилла Ивановича Щёлкина, прежде всего приведем цитаты высказываний двух выдающихся ученых, которые содержатся в книге Н.Н. Богуненко [1]. Первый из них, Нобелевский лауреат по химии академик АН СССР Н.Н. Семёнов, указал, что: "...его жизнь была прямой и стремительной, духовно богатой и красивой. Он щедро отдавал свой талант людям, заботливо растил молодежь. Он был противником проведения многочисленных и дорогостоящих экспериментов без предварительной проработки главных линий, на которых может лежать искомое решение...". Такое было мнение академика Николая Николаевича Семёнова, дважды Героя Социалистического Труда, директора Института химической физики АН СССР, принявшего в 1932 году к себе на работу в Ленинграде выпускника физико-технического факультета Крымского педагогического института города Симферополя К.И. Щёлкина после длительного семичасового собеседования. Вторым является академик АН СССР М.А. Садовский, который говорил, что: "...не было среди советских ученыхатомщиков еще кого-то, кто бы так походил в жизни и деятельности на И.В. Курчатова, как Кирилл Иванович Щёлкин...".

Кирилл Иванович Щёлкин родился 17 мая 1911 года в городе Тифлисе. В 1932 году он закончил физико-технический факультет Крымского государственного педагогического института. Вплоть до 1935 года К.И. Щёлкин учился в аспирантуре на инженерно-физическом факультете Ленинградского политехнического института (ЛПИ) и одновременно был слушателем курсов лекций по математике и механике.

Его учитель, Николай Николаевич Семёнов, с 1928 по 1932 год был заместителем декана этого факультета ЛПИ и одновременно в 1931 году на базе физико-технического института (ФТИ) основал Институт химической физики АН СССР (ныне — ФИЦ ХФ РАН), директором которого был до конца своей жизни. В 1929 году Н.Н. Семёнов был избран членом-корреспондентом, а в 1932 году — акалемиком АН СССР.

Один из основоположников физики взрыва Герой Социалистического труда академик М.А. Садовский также активно участвовал в Атомном проекте СССР с момента начала работ по созданию изделия РДС-1. Он хорошо знал И.В. Курчатова и К.И. Щёлкина, с которыми в дальнейшем тесно взаимодействовал при подготовке и проведении испытания первой конструкции советской атомной бомбы. Об участии М.А. Садовского в Атомном проекте говорит состав Комиссии (М.А. Садовский, К.И. Щёлкин, М.Г. Мещеряков и Я.Б. Зельдович), которая на третий день после проведения первого отечественного атомного взрыва 29 августа 1949 года подписала текст Заключения по определению коэффициента полезного действия изделия РДС-1. Конкретно речь идет о широте научных взглядов двух физиков и великих организаторов атомной отрасли [1].

2. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Открытия К.И. Щёлкина в области детонации газовых смесей в двигателях [1] были высоко оценены двумя выдающимися участниками Атомного проекта СССР – академиками Ю.Б. Харитоном и Я.Б. Зельдовичем. Приведем две цитаты из высказываний Зельдовича: "Его первые работы поражают до сих пор как предельно прозрачные и классически строгие. Введение проволочной спирали в трубу – простейший прием, показывающий глубину мысли ученого" и "Опыт с шероховатостью трубы показал, что у Щёлкина была настоящая научная смелость, которая необходима, чтобы двигаться вперед, получать выдающиеся результаты" [1]. Последняя цитата свидетельствует о высоком мировом уровне исследований К.И. Щёлкина, поскольку полученные им впервые результаты не укладывались в рамки классической газодинамической одномерной модели Зельдовича, фон Неймана и Деринга (ЗНД) [2].

Более подробно результаты этих исследований изложены в книге [3], где представлено положительное мнение академиков Н.Н. Семёнова и И.В. Курчатова о выдающемся уровне работ К.И. Щёлкина. По их предложению он был включен в основной научно-руководящий состав Атомного проекта СССР. Ранее К.И. Щёлкин, который через 10 дней после начала ВОВ добровольцем ушел на фронт, уже в январе 1942 года был отозван в город Казань, куда был эвакуирован ИХФ АН СССР. В результате напряженной научной работы 12 октября 1946 года состоялась защита его докторской диссертации "Быстрое горение и спиновая детонация газа". Оппонентами были академики С.А. Христианович, Б.С. Стечкин и Л.Д. Ландау, а на зашите присутствовали академики С.И. Вавилов и И.В. Курчатов. Защита диссертации прошла блестяще, и молодой доктор наук в марте 1947 года по предложению Н.Н. Семёнова был включен в Атомный проект. При этом непосредственное научное руководство атомной программой по линии КБ-11 взяли на себя Ю.Б. Харитон и К.И. Щёлкин [1].

29 августа 1949 года было успешно проведено испытание первого советского атомного заряда, где К.И. Шёлкин не только "зарядил" изделие капсулями-электродетонаторами, опломбировал башню, но и замкнул рубильник автоматики подрыва [1]. В результате Л.П. Берия обратился к И.В. Курчатову с вопросом о том, как назвать заряд, до сих пор имеющий только аббревиатуру РДС-1, которая означает "реактивный двигатель специальный". И.В. Курчатов немедленно ответил: "Имя уже есть. Крестный отец – Щёлкин". По Щёлкину, аббревиатура РДС означала: "Россия делает сама" [3]. Здесь уместно вспомнить высказывание Нобелевского лауреата академика П.Л. Капицы: "Наша наука никогда не станет велушей, пока мы сами не научимся оценивать своих ученых" [4].

Наука и технологии СССР во время труднейшего периода восстановления промышленности и народного хозяйства после самой кровопролитной в истории Великой Отечественной Войны опирались на национальные черты характера своего народа для быстрейшего решения проблемы паритета в ядерном вооружении. Этот пример, наряду с успешным покорением космоса, т.е. первыми в мире запусками космического спутника и человека в геокосмос, привел М. Макменамина, редактора американского издания книги В.И. Вернадского "Биосфера", к знаменательному выводу: "...мы видим ... глубокое различие между западной (экстраполяция, предсказания) и российской науками (напористое научное обобщение)".

Известен объем титанической работы участников Атомного проекта в нашей стране. На основе поступающих разведданных руководитель

всего комплекса работ академик И.В. Курчатов организовал тшательную проверку всей поступающей информации, привлекая выдающихся отечественных ученых к теоретическому анализу и проведению расчетов по каждому отдельному достижению за рубежом. При этом наиболее сложными и трудоемкими оказались вопросы технологии и конструирования ядерного оружия. Один из высокоэффективных представителей советской научно-технической разведки, впоследствии доктор физ.-мат. наук А.И. Рылов [5], находился по заданию советского разведывательного командования в рабочем контакте с главой знаменитой Копенгагенской научной школы по атомной физике. Нобелевским лауреатом, физиком-теоретиком Нильсом Бором. Находясь за рубежом, Рылов вспоминал, что Бор сокрушался в связи с невозможностью получения от него ответа на чисто технологические вопросы (например. "...какой толщины и из какого металла должна быть оболочка взрываемой ядерной бомбы" и т.п.). Здесь и понадобились огромные усилия и вклад в реальное создание каждого изделия коллективов, возглавляемых Ю.Б. Харитоном и К.И. Щёлкиным.

Знаменитому советскому физику-теоретику, Нобелевскому лауреату Л.Д. Ландау приписывается следующие мудрое высказывание: "Чтобы решить задачу, нужно знать или почувствовать саму природу ее решения". Такое знание в технологии конструирования достигалось только при проведении тысяч опытов с выполнением взрывов. Эта ответственная часть работ лежала на плечах нескольких сотен сотрудников коллектива К.И. Щёлкина. Последнее обстоятельство определило истинную суть высказывания И.В. Курчатова о праве К.И. Щёлкина на "крестины" первого отечественного ядерного взрыва изделия РДС-1. Нет сомнения, что достигнутый в Атомном проекте успех был обеспечен огромной работой всего коллектива ученых, служащих и рабочих, задействованных в условиях тяжелейшего быта и небывалой секретности. Под гнетом максимальной личной ответственности и понимания критической срочности выполнения задания своей Родины требовалось восстановить паритетное равновесие в интересах высшей обороноспособности СССР перед США.

Соединенные штаты пользовались тем, что осуществление Манхеттенского атомного проекта было обеспечено не только трудом ученых-эмигрантов практически со всего мира, но и результатами достигнутых атомных наработок в Великобритании. Однако когда пришла пора делиться совместно полученными результатами, руководство США отказалось их передавать. Это привело к задержке появления и первого испытания английской ядерной бомбы вплоть до 1952 года [5].

Пионерская деятельность К.И. Щёлкина в газодинамике реактивных двигателей оказалась исключительно востребованной через несколько лет в другой оборонной тематике — ракетной программе СССР для создания оборонного щита. Об этом принципиально важном направлении, которое, на первый взгляд, напрямую не связано с Атомным проектом, в литературе известно гораздо меньше. Важно подчеркнуть, что именно К.И. Щёлкиным одним из первых были исследованы и описаны процессы пульсаций, возникающих при горении как жидкого, так и твердого топлива в ракетных двигателях. Эти пульсации доставили создателям мощных ракет, как и академику С.П. Королёву, много разочарований, так как могли приводить к разрушению ракет в ходе испытательных пусков. Об этом в 2011 г. А.Л. Михайлов, директор Института физики взрыва РФЯЦ-ВНИИЭФ, писал так: "Именно Кирилл Иванович впервые создал физическую газодинамическую модель процесса перехода горения во взрыв, описываемую сейчас во всех учебниках". Идея об аналогии горения в детонационной волне и ракетном двигателе была обоснована в работе [6], а критерий появления высокочастотных пульсаций в камере горения выведен в [7].

3. ЛЕНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С.И. ВАВИЛОВА

Среди многих отечественных научных учреждений в Советском атомном проекте активно участвовал и главный институт страны по оборонной оптике - Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова. В институте проводились натурные спектрохронограммные наблюдения всех атмосферных и высотных (космических) ядерных испытаний. Это позволило в конце 1980-х годов выполнить для ядерных испытаний оборонный заказ по НИР с ТЗ "Фундамент-III" с грифом "Особой важности" для определения физики ЭМИ такого взрыва. Консультантом этой важнейшей оборонной работы был известный теоретик ГОИ из ЛГУ, ученик Героя Социалистического Труда академика В.А. Фока, доктор физико-математических наук А.И. Шерстюк. Именно в ГОИ в физических моделях исследования возмущения ионосферы при высотных ядерных взрывах (ВЯВ) были впервые учтены оже-электроны. Заметим, что такой подход использовался ранее, начиная с 1974 года, в моделях, описывающих воздействия излучения солнечных вспышек [8]. До этих работ эффект Оже при моделировании последствий ВЯВ в верхней атмосфере не учитывался, так же как и при возмущениях ионосферы в периоды солнечных вспышек и полярных сияний [9].

Позже в исследованиях о проявлении последствий ВЯВ в земной ионосфере был учятен и жесткий гамма-всплеск. Более того, в ИХФ РАН было выполнено теоретическое моделирование эмиссионного ионосферного излучения в микроволновом диапазоне спектра с учетом возбуждения ридберговских состояний [10]. В середине 1990-х годов в ГОИ были впервые предложены и выполнены модельные исследования возбуждения ридберговских состояний основных газов в верхней атмосфере под воздействием рентгеновского и крайнего УФ-излучения от солнечных вспышек [11, 12]. В рассмотрение был также включен ведущий механизм такого возбуждения удар быстрыми ионосферными фотоэлектронами с учетом оже-электронов [13].

Начиная с 1989 г. был проведен подробный анализ всех имеющихся в ГОИ спектрохронограмм ядерных испытаний, что привело к получению новых физических данных [14]. В декабре 1991 года по указанию вице-президента АН СССР академика Е.П. Велихова на семинарах ВНИИТФ (Арзамас-16, ныне – Саров) докладывались результаты этих работ в подразделениях доктора физико-математических наук Ю.А. Романова и впоследствии академика РАН А.И. Павловского. На первом докладе присутствовал главный конструктор ядерных боеголовок С.Г. Кочарянц, дважды Герой Социалистического Труда. Активное участие в работе принимали велушие ученые ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН А.Д. Марголин и К.Ю. Трошин. Автор книги [3] указал, что К.И. Щёлкин получил три звезды Героя Социалистического Труда по результатам конкретных испытаний первых атомной и водородной бомб в СССР, а также за создание топлив для ракетных двигателей.

4. УРАЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

В условиях прямых военных угроз ядерного потенциала США наша страна решила создать второй Уральский ядерный научно-технический центр — Челябинск-70 (в настоящее время — город Снежинск), территориально удаленный на сотни километров и не связанный с Арзамасом-16. Первым Научным руководителем и Главным конструктором этого нового центра РФЯЦ-ВНИИТФ с 1955 года стал член-корреспондент РАН К.И. Щёлкин. В ходе правительственного совешания по организации этого ядерного центра (НИИ-1011) руководитель СССР Н.С. Хрущёв безапелляционно заявил, что он созвонился с секретарем Челябинского обкома партии и уже обо всем договорился: "...на Челябинском тракторном заводе под новый НИИ будет выделен цех, а в близлежащем районе города Челябинска квартиры для сотрудников".

В действительности дело обстояло следующим образом: руководители ЧТЗ, стремясь войти в перспективную тематику (щедро финансируемую из центра), были согласны на любые условия ради размещения на своей территории закрытого подразделения. К.И. Шёлкин немедленно возразил, что размещать центр по разработке водородного оружия в большом городе не следует (прежде всего в силу радиоактивной опасности проведения работ). В ответ на такое замечание Н.С. Хрущёв заявил, что все уже решено и дальнейшему обсуждению не подлежит. Это предостережение главного конструктора со всей очевидностью подтвердилось самым трагическим образом. В сентябре 1957 года на уральском объекте "Комбинат № 8" произошла техногенная радиационная катастрофа – выброс облака с большим количеством радиоактивных веществ.

Тогда К.И. Щёлкин проявил беспрецедентную смелость и заявил, что в этих условиях он просит освободить его от обязанностей руководителя нового НИИ. Следом за этим заявлением вся мощь безудержного гнева Н.С. Хрущева обрушилась не только на него, но и на одного из руководителей Минсредмаша Е.П. Славского за плохую работу с кадрами. Покидая зал заседаний, Хрущев, обращаясь к А.И. Микояну, грозно заявил: "Дай ему все, что он просит, а через год я приеду на объект и он у меня ответит за срыв правительственного задания!" По сути это был приговор, который позже был приведен в исполнение. Действительно, приказом по МКМ в августе 1960 года К.И. Щёлкин был снят с должности научного руководителя с формулировкой "по состоянию здоровья" и стал пенсионером в 49 лет! Однако за пять лет К.И. Щёлкин с единомышленниками создали на Урале НИИ-1011 (ВНИИТФ) со штатом в несколько тысяч сотрудников в новом построенном городе Снежинске.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что такая яркая личность, которая вошла в историю нашей страны, несомненно должна быть охарактеризована с высоких гражданских позиций. Учитывая его могучую деятельность в интересах великого государства, следует отметить три его главных подвига как воина и ученого. В первую очередь, с самого начала Великой отечественной войны СССР с фашистской Германией молодой К.И. Щёлкин, член КПСС с 1940 года немедленно отправился на фронт. Вторым подвигом считается создание ракетно-ядерного щита (1942—1960 гг.) и третьим — борьба К.И. Щёлкина с руководителем страны Н.С. Хрущёвым за город Снежинск и будущее советской атомной отрасли (1955—1968 гг.).

Напоследок представим мнение об этой отрасли изнутри, которое высказано в научно-попу-

лярном издании РФЯЦ-ВНИИЭФ [1], где предложено было дать ответ на следующий вопрос: каким образом вокруг имени К.И. Щёлкина на десятилетия сложился ореол не только секретности, но и забвения: "Без преувеличения можно сказать, что вся жизнь Кирилла Ивановича была ярким горением — горением мысли, поиска новых путей в науке и организации важнейших государственных дел, служением Истине. Но судьба отмерила ему несправедливо короткий срок". Восьмого ноября 1968 г. в возрасте около 57 лет К.И. Щёлкин скончался от очередного сердечного приступа.

Он был похоронен на Новодевичьем кладбище. На черном камне строгого памятника начертаны слова: "Ученый, труженик, солдат". Эти истинные звания и должности Кирилл Иванович ценил превыше всего. В некрологе, опубликованном в газете "Правда", впервые была помещена фотография члена-корреспондента РАН К.И. Шёлкина. Однако после этого на славное имя ученого лег негласный запрет. Три юбилейных даты Кирилла Ивановича -60, 70 и 80 лет со дня рождения в отрасли "удостоили" полным молчанием. Попытки коллег Кирилла Ивановича, прежде всего Н.Н. Семёнова и Ю.А. Романова, почтить его память решительно пресекались. Даже бюст трижды Герою Социалистического Труда К.И. Шёлкину на родине, в Тбилиси, установили лишь в 1982 году, хотя он этой чести по закону должен был удостоиться еще в 1951 году, когда получил вторую медаль "Золотая Звезда" [1]. Столетие Кирилла Ивановича отмечалось в 2011 году на Всероссийской конференции в ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова, посвященной Атомному проекту СССР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Богуненко Н.Н.* Возвращение имени. Саров: Издво РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2014.
- 2. Щёлкин К.И. // ЖТФ. 1943. Т. 13. № 9-10. С. 520.
- 3. *Мартиросян Г.Х.* Щёлкин Кирилл Иванович. Метаксян Киракос Ованесович. Трижды герой, оставшийся засекреченным армянин, которого не знает народ. Ереван: Зангак-97, 2009.
- 4. Авакян С.В. // Вестн. РАН. 2016. № 11. С. 1033.
- 5. Рылов А.И. // Вестн. РАН. 2013. № 11. С. 1038.
- Денисов Ю.Н., Трошин Я.К., Щёлкин К.И. // Изв. АН СССР. Энергетика и автоматика. 1959. № 6. С. 79.
- 7. Щёлкин К.И. // Вестн. АН СССР. 1960. № 2. С. 12.
- 8. Авакян С.В., Вдовин А.И., Пустарнаков В.Ф. Ионизирующие и проникающие излучения в околоземном космическом пространстве. Справочник СПб.: Гидрометеоиздат, 1994.
- 9. *Кудрявцев В.П.*, *Пронина Л.И.*, *Стрелков А.С.* // Космич. исслед. 1974. Т. 12. № 1. С. 92.
- 10. Голубков Г.В., Голубков М.Г., Карпов И.В. // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 5. С. 61.
- 11. *Авакян С.В., Серова А.Е., Воронин Н.А.* // Геомагнетизм и аэрономия. 1997. Т. 37. № 3. С. 99.
- 12. *Авакян С.В.* // Оптический журн. 2005. Т. 72. № 8. *С* 33
- 13. *Голубков Г.В., Иванов Г.К.* Ридберговские состояния атомов и молекул и элементарные процессы с их участием. М.: Эдиториал УРСС, 2001.
- 14. *Авакян С.В., Есин Р.А.* // Вопр. оборонной техники Сер. 10. 1991. Вып. 274. № 2. С. 60.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

УЛК 544.147.5: 544.183.4

ОСОБЕННОСТИ ТЕОРИИ РЕЗОНАНСНОГО РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА АТОМАХ

© 2021 г. С. О. Адамсон^{1*}, Д. Д. Харлампиди², Г. В. Голубков^{1, 3}, Ю. А. Дьяков^{1, 4}, С. Я. Уманский¹, М. Г. Голубков¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия ²Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия ³Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия ⁴Исследовательский центр экологических изменений, Академия Синика, Тайбэй, Тайвань *E-mail: sergey.o.adamson@gmail.com

Поступила в редакцию 02.02.2021 после доработки 09.03.2021; принята в печать 22.03.2021

При рассмотрении многих задач физики плазмы используются кинетические уравнения, для решения которых требуются сечения упругого и неупругого рассеяния электронов на атомах и молекулах. Для построения сечений требуются современные расчеты характеристик резонансного рассеяния электронов, которые основаны на применении методов, оперирующих с комплексным гамильтонианом. Метод комплексного абсорбирующего потенциала (КАП) используется для подобного класса задач, но характеризуется неустойчивыми оценками параметров резонансов. В настоящей работе для одноканальной проблемы с явной параметризацией матрицы рассеяния проведен анализ особенностей метода КАП. Показано, что в зависимости от выбора начальных условий существует два типа КАП-траекторий с действительными пределами при стремлении комплексного масштабирующего множителя к нулю. Траектории первого типа характеризуются наличием оптимальной точки, а траектории второго типа — наличием замкнутого участка в окрестности резонанса. Также показано, что при конечных значениях масштабирующего множителя КАП-траектория не проходит через резонанс. Данные выводы качественно подтверждаются результатами независимого применения метода КАП к расчетам модельных и многоэлектронных систем.

Ключевые слова: комплексный абсорбирующий потенциал, оптический потенциал, метод стабилизации, резонансные состояния.

DOI: 10.31857/S0207401X21100022

1. ВВЕДЕНИЕ

При решении многих важных задач физики плазмы используются кинетические уравнения, для решения которых используются сечения упругого и неупругого рассеяния электронов на атомах и молекулах. Наибольший интерес для химической физики верхней атмосферы представляют сечения для энергий столкновения, не превышающих порога ионизации. Эти сечения рассчитываются теоретически или оцениваются в пучковых экспериментах [1].

Теоретические расчеты, большинство из которых основано на использовании метода парциальных волн, также весьма трудоемки. Основные сложности здесь обусловлены тем, что потенциалы взаимодействия электрона с атомами известны довольно плохо, а для многоэлектронных систем они не могут быть введены однозначно. Понятие

потенциала взаимодействия в этом случае весьма условно, так как задача рассеяния электрона на атоме является многочастичной и в общем случае описывается оператором многоэлектронного взаимодействия. При решении многоэлектронной задачи используется "эффективный потенциал", включающий поляризационное взаимодействие, кулоновское взаимодействие с остовом и потенциал обменного взаимодействия. Для большинства атомов хорошо установленным является поляризационный потенциал. Параметризация же потенциалов других типов связана с большими трудностями [2]. Более того, преобразование задачи рассеяния к одноэлектронному варианту с подгоночным эффективным потенциалом придает ей "полуэмпирический" характер. Тем не менее при соответствующем выборе параметров потенциала метод позволяет хорошо подогнать результаты расчета к экспериментальным данным.

В зависимости от постановки задачи фазы рассеяния и параметры автоионизационных резонансов вплоть до настоящего времени рассчитывались различными приближенными методами. Резонансам отвечают квазистационарные состояния непрерывного спектра электрона в поле возбужденного атома, где фазы рассеяния, как известно, резко изменяются [3].

Возможность расчета энергии и ширины резонансного состояния путем введения мнимого масштабируемого потенциала в исходный гамильтониан впервые была показана более тридцати лет назад [4-8]. Вычислительная процедура предполагала построение зависимости комплексных собственных значений стационарного уравнения Шредингера от масштабирующего множителя, а также проведение оценки энергии и ширины резонанса как геометрического центра замкнутой области при ее наличии у полученной зависимости (траектории). Теория подхода предполагала, что замкнутая область является следствием неполноты базиса, и при его пополнении должна стягиваться к одной из точек траектории [8]. Данный подход показал достаточную точность при решении модельных задач [4-9], хотя в работе [9] положение резонанса оценивалось по одной из точек траектории.

Ключевым моментом в развитии данного подхода стала работа [10], в которой было дано теоретическое обоснование и представлены результаты расчетов метастабильного ${}^2\Pi_g$ состояния аниона молекулы N_2 . Успешное применение данного подхода, получившего название "метод комплексного абсорбирующего потенциала" (КАП), и относительная простота его реализации в сравнении с методом комплексной координаты [11] стали причинами применения этого метода для расчетов резонансов в многоэлектронных системах. Достаточно полный список статей, посвященных расчетам многоэлектронных систем методом КАП, можно найти в [12]. Из работ, в него не вошедших, следует отметить работу [13], а также методические работы [14—20] и обзоры [21, 22].

При практическом использовании метода КАП используется единый базис атомных орбиталей (АО) для внутренней и внешней областей. Данный прием позволяет сохранить непрерывность волновой функции на границе внутренней и внешней областей, однако не позволяет отделить ошибки учета электронной корреляции во внутренней области от ошибок параметризации КАП. Эта особенность может быть устранена методом сшивки независимых решений на границе внутренней и внешней областей с использованием, например, формализма метода *R*-матрицы [23]. Подобные подходы с успехом использовались, в частности, для решения задач реакционного рассеяния [22, 24—26], а также при расчете парамет-

ров резонансов рассеяния методом комплексного масштабирования (комплексной координаты) [27, 28].

Разработку подхода, комбинирующего КАП и метод *R*-матрицы, необходимо начать с рассмотрения модельных проблем, решение которых позволит выявить его особенности и недостатки. По этой причине в настоящей работе рассматривается построение КАП-траекторий для случая явно параметризованной *R*-матрицы. Отметим, что данный тип модельных задач использовался при построении теории метода КАП [10], а также для качественного анализа поведения КАП-траекторий в окрестности резонансного полюса [12].

В разд. 2 работы рассмотрена модельная проблема, комбинирующая методы комплексного абсорбирующего потенциала и *R*-матрицы. В разд. 3 приведены детали расчета, а в разд. 4 обсуждаются полученные результаты.

2. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МЕТОДА КАП

Пусть в области $r \ge R$ функция $\psi_{ext}(E,r)$ является решением уравнения Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{ext}(r) - E \right] \Psi_{ext}(E, r) = 0.$$
 (1)

Здесь m — масса движущейся частицы в потенциале $V_{ext}(r)$, \hbar — постоянная Планка. Допустим, что в области координат $r \ge R$ существует система функций $\{\phi_n(r)\}$ совместно с биортогонально сопряженной системой $\{\tilde{\phi}_n(r)\}$. Для их элементов должно выполняться следующее требование:

$$\int_{r}^{\infty} \tilde{\phi}_{n}(r) \phi_{m}(r) dr = \delta_{nm}, \qquad (2)$$

где δ_{nm} — символ Кронекера. Свойство (2) позволяет представить функцию $\psi_{ext}(E,r)$ в виде рядов

$$\psi_{ext}(E,r) = \sum_{n} A_{n} \phi_{n} = \sum_{n} \tilde{A}_{n} \tilde{\phi}_{n}$$
 (3)

с коэффициентами, определенными выражениями

$$A_{n} = \int_{R}^{\infty} \Psi_{ext}(E, r) \tilde{\Phi}_{n}(r) dr,$$

$$\tilde{A}_{n} = \int_{R}^{\infty} \Psi_{ext}(E, r) \Phi_{n}(r) dr.$$

Умножая уравнение (1) слева на функции $\tilde{\phi}_n(r)$ (n=1, 2, ...) и интегрируя по области $r \in [R, \infty)$, получаем

$$\int_{R}^{\infty} \tilde{\phi}_{n}(r) \left[-\frac{\hbar^{2}}{2m} \frac{\partial^{2}}{\partial r^{2}} + V_{ext}(r) - E \right] \psi_{ext}(E, r) dr =$$

$$= \frac{\hbar^{2}}{2m} W(\tilde{\phi}_{n}(r), \ \psi_{ext}(E, r)) \Big|_{r=R} +$$

$$+ \int_{R}^{\infty} \psi_{ext}(E, r) \left[-\frac{\hbar^{2}}{2m} \frac{\partial^{2}}{\partial r^{2}} + V_{ext}(r) - E \right] \tilde{\phi}_{n}(r) dr = 0,$$
(4)

гле

$$W(f,g) = f \frac{\partial g}{\partial r} - g \frac{\partial f}{\partial r}$$

есть вронскиан, возникающий в результате интегрирования по частям слагаемого, содержащего вторую производную. Если использовать оператор Блоха [23, 29, 30] в виде

$$\hat{L}_{b} = \frac{\hbar^{2}}{2m} \delta(r - R) \left[\frac{\partial}{\partial r} - b(E) \Big|_{r=R} \right], \tag{5}$$

где $\delta(r-R)$ – дельта-функция, а величина

$$b(E)|_{r=R} = \frac{\partial}{\partial r} (\ln \psi_{ext}(E, r))|_{r=R}$$

является постоянной, то слагаемое, содержащее вронскиан в (4), можно представить в следующей интегральной форме:

$$\frac{\hbar^{2}}{2m}W(\tilde{\phi}_{n}(r), \psi_{ext}(E,r))\Big|_{r=R} =$$

$$= -\int_{0}^{\infty} \psi_{ext}(E,r)\hat{L}_{s}\tilde{\phi}_{n}(r)dr.$$
(6)

Для проведения дальнейшего исследования следует представить волновую функцию ψ_{ext} в виде ряда (3), объединяя коэффициенты A_n , функции $\tilde{\phi}_n(r)$ и их производные в векторы-столбцы

$$A = \begin{vmatrix} A_1 \\ \dots \\ A_n \end{vmatrix}, \quad \tilde{F} = \begin{vmatrix} \tilde{\phi}_1 \\ \dots \\ \tilde{\phi}_n \end{vmatrix}, \quad \tilde{F}' = \begin{vmatrix} \partial \tilde{\phi}_1 / \partial r \\ \dots \\ \partial \tilde{\phi}_n / \partial r \end{vmatrix},$$

а соответствующие интегралы — в матрицу $H_{\it ext}$ с элементами

$$H_{nm}^{ext} = \int_{R}^{\infty} \phi_n(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{ext}(r) - E \right] \tilde{\phi}_m(r) dr.$$

После этого преобразуем (4) в матричную форму:

$$\frac{\hbar^{2}}{2m} \left(\frac{\partial \psi_{ext}(E,r)(E,r)}{\partial r} \tilde{F} - \psi_{ext}(E,r) \tilde{F}' \right) \Big|_{r=R} + (H_{ext} - IE) A = 0.$$
 (7)

Далее, умножая (7) слева на произведение вектора-строки $F^T = |\phi_1 \dots \phi_n|$ и на матрицы $G(E) = (H_{ext} - IE)^{-1}$, получаем следующее уравнение:

$$\frac{\hbar^{2}}{2m}\left(\frac{\partial \psi_{ext}(E,r)}{\partial r}F^{T}G(E)\tilde{F} - \psi_{ext}(E,r)F^{T}G(E)\tilde{F}'\right)\Big|_{r=R} = -F^{T}A\Big|_{r=R} = -\psi_{ext}(E,r)\Big|_{r=R}.$$
 (8)

После приведения подобных слагаемых это уравнение преобразуется к виду

$$\frac{\hbar^2}{2m} F^T G(E) \tilde{F} \Big|_{r=R} =$$

$$= R(E) \left(\frac{\hbar^2}{2m} F^T G(E) \tilde{F}' - 1 \right) , \tag{9}$$

где $R(E)|_{r=R} = (b(E))^{-1}|_{r=R} -$ элемент R-матрицы.

Если предположить, что при $0 \le r \le R$ имеется уравнение

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{int}(r) - E \right] \Psi_{int}(E, r) = 0, \quad (10)$$

для решения которого при $\psi_{int}\left(E,r\right)$ ($\psi_{int}\left(E,r\right)$) ($\psi_{int}\left(E,r\right)$) = 0 выполняются условия непрерывности

$$\psi_{int}(E,r)|_{r=R-0} = \psi_{ext}(E,r)|_{r=R+0},$$
 (11)

$$\frac{\partial \psi_{int}(E,r)}{\partial r}\bigg|_{r=R-0} = \frac{\partial \psi_{ext}(E,r)}{\partial r}\bigg|_{r=R+0}, \quad (12)$$

то, используя (9), можно восстановить значение $R(E)|_{r=R}$ на границе внутренней и внешней областей по известному значению энергии. В частности, этот подход применялся при комбинировании методов R-матрицы и комплексного масштабирования [27, 28], а также при построении теории метода КАП [10].

В этом методе гамильтониан системы $\hat{H}(s)$ представляется в виде

$$\hat{H}(s) = \hat{H}_0 + sV_{\text{KAII}},\tag{13}$$

где \hat{H}_0 — исходный гамильтониан, s — масштабирующий параметр и $V_{\rm KA\Pi}$ — абсорбирующий потенциал, вид которого зависит от исходного гамильтониана системы. В частности, для радиальной проблемы (10) абсорбирующий потенциал будет удовлетворять условиям

$$V_{KA\Pi} = 0, \quad r < R, \tag{14}$$

$$Re(V_{KA\Pi}) > 0, \quad r \ge R, \tag{15}$$

где R — точка наложения потенциала [10]. Строгих требований к виду абсорбирующего потенциала здесь не предъявляется, поэтому при решении радиальной задачи используются потенциалы $\sim r^{\beta}$, $\beta \geq 2$ [9, 10].

С целью оценки положения резонансного состояния для значений параметра $s=-i\eta_1,-i\eta_2,...,-i\eta_n$ (η_n — действительное число и $\eta_{n+1}>\eta_n$) решается уравнение

$$\hat{H}(s)\psi(s) = E(s)\psi(s). \tag{16}$$

Здесь $\psi(s)$ — собственная функция и E(s) — собственное число. Предполагается, что при наличии резонанса траектория E(s) имеет так называемую оптимальную точку $E(\tilde{s})$, в которой функция $|E(\tilde{s})-E_{res}|$ имеет минимальное значение (величина $E_{res}=E_0-i\,\Gamma/2$, где E_0 — энергия и Γ — ширина резонанса). Отметим, что оптимальная точка в методе КАП определяется неоднозначно, так как было предложено несколько вариантов ее определения, приводивших к близким оценкам энергии и ширины резонанса [10].

Рассмотрим теперь применение уравнения (9) для построения КАП-траекторий. Как и в [10], возьмем абсорбирующий потенциал вида

$$V_{ext}(r) = \frac{s}{2}(r - R)^2, \qquad (17)$$

где $s = -i\eta$ — масштабирующий множитель. Для разложения $\psi_{ext}(E,r)$ выберем функции Эрмита

$$\tilde{\phi}_n(x) = C_n H_n(x) \exp\left(-x^2/2\right). \tag{18}$$

Здесь $H_n(x)$ есть полином Эрмита n-й степени, переменная $x=\beta^{1/2}(r-R)$, где β — параметр, и $C_n=\left(\beta^{1/2}\big/2^nn!\pi^{1/2}\right)^{1/2}$ — нормирующий коэффициент. Функции (18) можно рассматривать как решения задачи о гармоническом осцилляторе с массой m, потенциалом $V_\phi(r)=(\lambda/2)(r-R)^2$, величиной $\beta=(m\lambda)^{1/2}/\hbar$ и собственными значениями

$$E_n = \frac{\hbar^2 \beta}{m} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \sqrt{\frac{\lambda}{m}} (n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

В случае $\beta > 0$ интегрирование функций (18) по интервалу $x \in (-\infty, +\infty)$ приводит к равенству

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\Phi}_n(x) \tilde{\Phi}_m(x) dx = \delta_{nm}.$$
 (19)

Это условие доказывает ортонормированность системы функций $\tilde{\phi}_n(x)$. Более того, эта система является полной и замкнутой [31, 32].

Представляя (19) в виде суммы интегралов:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\phi}_{n}(x) \tilde{\phi}_{m}(x) dx = \int_{0}^{+\infty} \tilde{\phi}_{n}(x) \tilde{\phi}_{m}(x) dx + \int_{0}^{+\infty} \tilde{\phi}_{n}(-x) \tilde{\phi}_{m}(-x) dx = \delta_{nm},$$
(20)

нетрудно заметить, что

$$\int_{0}^{+\infty} \tilde{\Phi}_{n}(x) \tilde{\Phi}_{m}(x) dx = \delta_{nm}/2, \qquad (21)$$

$$\int_{0}^{+\infty} \tilde{\Phi}_{n}(x) \tilde{\Phi}_{m}(x) dx \neq 0, \tag{22}$$

в зависимости от того, является ли n+m четным (21) или нечетным (22) числом. Из выражений (21), (22) следует, что функции четных и нечетных степеней образуют две взаимно неортогональные системы ортонормированных функций. При переходе к комплексным значениям параметра β свойства (21) и (22) сохраняются. Это позволяет определить биортогонально сопряженные функции как $\tilde{\phi}_n(x) = \phi_n(x)$. Необходимо отметить, что полнота системы функций Эрмита четных или нечетных степеней на всей комплексной плоскости значений x не доказана, но, по крайней мере, известно, что системы полиномов Эрмита являются замкнутыми, но необязательно полными [33, 34].

Так как ранее вывод уравнения (9) и его последующие преобразования проводились с использованием дополнительного условия $\tilde{F}'\big|_{r=R}=0$ [10, 23, 28], разложим решение уравнения (1) $\psi_{ext}\left(E,r\right)$ в ряд по системе функций Эрмита четных степеней. В этом случае $\partial \phi_n(x)/\partial r\big|_{r=R}=0$, и, как следствие, $F'\big|_{r=R}=\tilde{F}'\big|_{r=R}=0$, что приводит к упрощению уравнения (9):

$$R(E)|_{r=R} = -\frac{\hbar^2}{2m} F^T G(E) F|_{r=R}.$$
 (23)

Подставляя функции Эрмита в выражения для элементов матрицы $H_{\rm ext}$, получаем

$$H_{nm}^{ext} = E_m \delta_{nm} + \frac{s - \lambda}{2} V_{nm}, \qquad (24)$$

где

$$V_{nm} = \int_{p}^{\infty} \phi_{n}(r)(r-R)^{2} \phi_{m}(r) dr.$$

Используя рекурсивное соотношение

$$H_{n+1}(x) - 2xH_n(x) + 2nH_{n-1}(x) = 0,$$

можно показать, что H^{ext} является трехдиагональной матрицей с ненулевыми элементами

$$V_{n,n} = (2n + 1/2)/\beta, \quad V_{n,n+1} = [(n+1/2)(n+1)]^{1/2}/\beta,$$

$$V_{n,n-1} = [n(n-1/2)]^{1/2}/\beta.$$

Построение траектории E(s) в методе КАП можно осуществить двумя способами: 1) определить функции $\{ ilde{\phi}_n(x)\}$ и далее решать уравнение (16) для всех требуемых значений параметра s, 2) масштабировать функции $\phi_n(x)$ в каждой точке траектории. Первый способ применялся в большинстве исследований многоэлектронных систем, так как не требует пересчета одно- и двухэлектронных интегралов. Второй способ был введен в качестве модельной проблемы при построении теории КАП [10]. Оба способа легко реализуются при решении уравнения (23): первый – за счет выбора параметра $\lambda > 0$, второй — наложением требования $s - \lambda = 0$. В этом случае в матрице H^{ext} сохраняются только диагональные элементы ($H_{nm}^{ext} = E_m \delta_{nm}$), что позволяет заменить (23) суммой

$$R(E)|_{r=R} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n} \frac{(\phi_n(r))^2}{E_n - E}|_{r=R},$$
 (25)

включающей слагаемые с четными значениями $n = 2l \ (l = 0, 1, 2, ...)$.

Подставляя в (25) значения E_n и $\phi_n(r)$ из (18) с учетом изменения нормировки $(C_n \to \sqrt{2}C_n)$ и проводя необходимые преобразования, получаем

$$R(E)|_{r=R} = -\frac{1}{2\pi\beta^{1/2}} \sum_{l=0} \frac{\Gamma(l+1/2)}{l!(l+1/4-z)}.$$
 (26)

Здесь $\Gamma(x)$ — гамма-функция, l — целое число (l=0,1,2,...).

$$z = \frac{E}{2\hbar} \sqrt{\frac{m}{\lambda}} = \frac{k^2}{4\beta},$$

 $k=(2mE)^{1/2}/\hbar$ — волновое число. Входящий в (26) ряд можно привести к более удобному для анализа виду несколькими способами. Один из них был использован в работе [10], однако удобнее воспользоваться методом, приведенным в монографии [35]. С этой целью разделим слагаемые ряда на величину $\Gamma(a)\Gamma(a/2-z)/\Gamma(1+a/2-z)$, где a=1/2, и заменим отношения гамма-функций символами Похгаммера $(a)_n=\Gamma(a+n)/\Gamma(a)$. В результате исходный ряд (26) можно привести к следующему виду:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Gamma(l+1/2)}{l!(l+1/4-z)} =$$

$$= \frac{\Gamma(a)\Gamma(a/2-z)}{\Gamma(1+a/2-z)} \left[(a)_0 + \frac{(a)_1(a/2-z)_1}{(1+a/2-z)_1} + \dots \right] = (27)$$

$$= \frac{\Gamma(a)\Gamma(a/2-z)}{\Gamma(1+a/2-z)} F(a, a/2-z, 1+a/2-z; 1),$$

где F(a,b,c;x) — гипергеометрическая функция Гаусса. При выполнении условий $\operatorname{Re} c > \operatorname{Re} b > 0$ и $\operatorname{Re}(1-a) > 0$ можно представить гипергеометрическую функцию следующим образом:

$$F(a,b,c;1) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(b)\Gamma(c-b)} \int_0^1 t^{b-1} (1-t)^{c-b-a-1} dt =$$

$$= \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(b)\Gamma(c-b)} B(b,c-b-a) = \frac{\Gamma(c)\Gamma(c-b-a)}{\Gamma(c-b)\Gamma(c-a)},$$
(28)

где $B(x,y) = \Gamma(x)\Gamma(y)/\Gamma(x+y)$ — бета-функция. Как было показано ранее, исходные ограничения, налагаемые на величину параметров, можно заменить более слабыми условиями: $\text{Re}\,(c-a-b)>0$ и $c\neq 0,-1,-2,...$ (см. [35], разд. 2.8). Для ряда (27) первое условие несущественно, так как выполняется при любых значениях z, а второе условие следует записать в виде $z\neq 5/4+n$, где n=0,1,2,... Полагая, что последнее условие выполняется, подставим (28) в (27), что дает

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Gamma(l+1/2)}{l!(l+1/4-z)} = \pi \frac{\Gamma(1/4-z)}{\Gamma(3/4-z)},$$
 (29)

а подстановка (29) в (26) приводит к окончательному выражению:

$$R(E)|_{r=R} = -\frac{1}{2\beta^{1/2}} \frac{\Gamma(1/4-z)}{\Gamma(3/4-z)}.$$
 (30)

3. МЕТОД РАСЧЕТА

Для проверки эффективности метода КАП было проведено численное решение уравнений (23) и (30). В обоих случаях предполагалось, что функция $\Psi_{int}(E,r)$ при $r \to R$ (для r < R) имеет вид

$$\psi_{int}(E,r) \sim e^{-ikr} - S(k)e^{ikr}, \qquad (31)$$

где S(k) — матрица рассеяния, k — волновое число. При наличии в системе нескольких изолированных резонансов Брейта—Вигнера матрицу рассеяния S можно представить как сумму

$$S(k) = S_0(k) - \sum_n \frac{iT_n}{E - E_n},$$
 (32)

где $S_0(k) = e^{2i\delta_0}$ — потенциальная (нерезонансная) часть матрицы рассеяния, δ_0 — нерезонансная

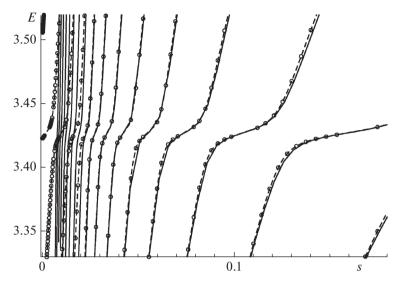


Рис. 1. Вид функции E(s) при s > 0. Сплошные линии соответствуют полному набору функций, штриховые линии с точками (o) — конечному набору функций ($\lambda = 1.6$, N = 100).

компонента фазового сдвига, $E_n = E_{0n} - i \Gamma_n/2 -$ положение n-го полюса, а T_n — комплексные числа [36]. Воспользовавшись свойством унитарности матрицы рассеяния при действительных значениях энергии, представление (32) можно заменить произведением:

$$S(k) = S_0(k) \prod_n \frac{E - E_n^*}{E - E_n}.$$
 (33)

Параметризация матрицы рассеяния (33) предполагает наличие единственного резонанса с энергией $E_0=3.42639031-0.00638724i$ а.е., совпадающей с энергией низшего резонанса в потенциале из

работы [37] и постоянной нерезонансной компонентой фазового сдвига $\delta_0 = \pi/4$. Уравнения (23) и (29) решались итерационно с R=20 а.е.; порог сходимости по энергии составлял 10^{-10} а.е. Масса частицы полагалась равной m=1 а.е. Для вычисления гамма-функций комплексного аргумента был использован метод, описанный в работе [38]. Обращение трехдиагональной матрицы в (23) проводилось методом, предложенным в работе [39].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Умножение обеих частей (27) на величину -ik и подстановка выражения (31) в уравнение (23)

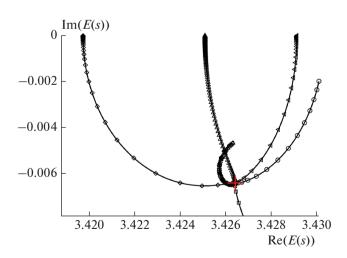


Рис. 2. КАП-траектории (полный набор функций) при следующих значениях λ : $\bigcirc -0.01$, $\Box -0.0103$, $\diamondsuit -0.0106$, $\triangle -0.0109$, $\lhd -0.0112$; знак "плюс" — положение резонанса.

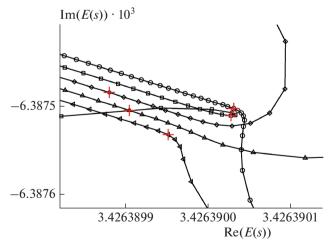


Рис. 3. Оптимальные точки КАП-траекторий (полный набор функций) при следующих значениях λ : $\bigcirc -0.01$, $\square -0.0103$, $\diamondsuit -0.0106$, $\triangle -0.0109$, $\lhd -0.0112$; знак "плюс" — положение оптимальной точки.

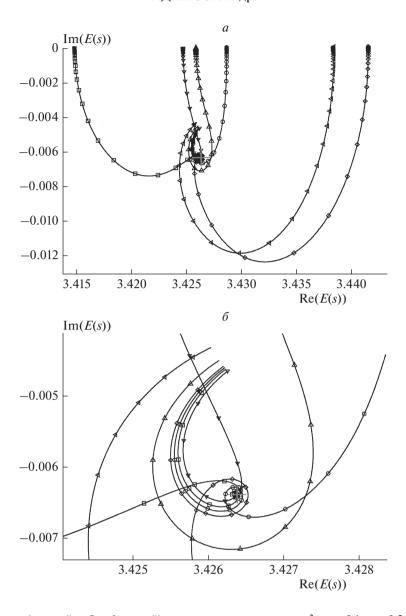


Рис. 4. КАП-траектории (полный набор функций) при следующих значениях λ : $\triangleright -0.1$, $\bigcirc -0.2$, □ -0.4, $\diamondsuit -0.8$, $\triangle -1.6$, $\lhd -3.2$; знак "плюс" — положение резонанса; a — общий вид траектории, b — окрестность оптимальной точки.

позволяют записать последнее в окончательном виле:

$$-ikR(E)\big|_{r=R} = \frac{e^{-ikr} - S(k)e^{ikr}}{e^{-ikr} + S(k)e^{ikr}} = i\sqrt{z}\frac{\Gamma(1/4 - z)}{\Gamma(3/4 - z)}.(34)$$

Численное решение уравнений (23) и (34) позволяет построить КАП-траектории для случая явно параметризованной матрицы рассеяния. Для бесконечного набора функций при действительных значениях параметра s ($\lambda = s$) оба уравнения имеют только действительные корни, причем E(s) является многозначной функцией, ветви которой имеют общий предел $E(s \to 0) \to 0$ и конечные пределы при $s \to \infty$. Для конечного набора

функций конечные пределы при $\lambda \to \infty$ сохраняются, а при $s \to 0$ каждая ветвь имеет конечный, отличный от нуля предел. Также можно отметить, что при $s > s_c$, где s_c — некоторое значение параметра s (для рассматриваемого примера $s_c \approx 0.02$), решения (23) приближаются к решениям (34) — см. рис. 1.

Из многозначности функции E(s) при s>0 следует, что для случая $s=\lambda-i\eta$ ($\eta>0$) можно построить несколько КАП-траекторий с одинаковыми действительными пределами при $\eta\to0$. Если в одной из точек КАП-траектории выполняется условие $E(s=i\eta)=E_0$, где E_0 — положение

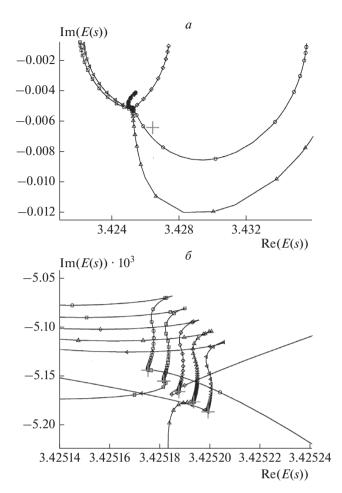


Рис. 5. КАП-траектории (конечный набор функций, N=100): a — общий вид траекторий, знак "плюс" — положение резонанса; δ — окрестность оптимальной точки, знак "плюс" — положение оптимальной точки; значения λ : \bigcirc — 0.01, \square — 0.0103, \diamondsuit — 0.0106, \triangle — 0.0109, \lhd — 0.0112.

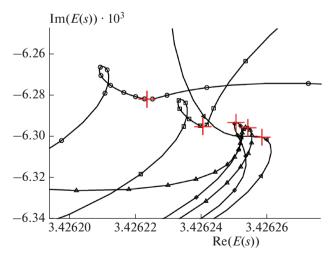


Рис. 6. КАП-траектории в окрестности оптимальной точки (конечный набор функций, N=100) при следующих значениях λ : $\bigcirc -100$, $\square -200$, $\diamondsuit -360$, $\triangle -400$, $\vartriangleleft -500$, знак "плюс" — положение оптимальной точки.

резонанса, то уравнение (34) упрощается до трансцендентного уравнения:

$$-ikR(E)|_{r=R} = i\sqrt{z} \frac{\Gamma(1/4-z)}{\Gamma(3/4-z)} = -1.$$
 (35)

Используя свойства гамма-функции, несложно убедиться, что уравнение (35) не имеет решения. Отсюда следует, что условие $E\left(s=i\eta\to 0\right)\to E_0$, сформулированное в работе [10] для метода КАП, не выполняется.

При численном решении уравнения (34) найдено два вида КАП-траекторий. Траектории первого типа ($\lambda \leq 0.1$) разбиваются на две области точкой $\eta = \eta_{opt}$, в которой выполняется условие $\min = \left| \eta \, \partial E \left(s = i \eta \right) \middle/ \partial \eta \right|$ (в терминологии КАП — оптимальная точка [10]). В области $\eta < \eta_{opt}$, наблюдается сильная зависимость от малых изменений величины параметра λ , а при $\eta > \eta_{opt}$ — слабая. Оптимальная точка не совпадает с резонансом, но находится вблизи него (см. рис. 2, 3). Траектории второго типа ($\lambda > 0.1$) имеют оптимальную точку, и их вид полностью определяется выбором значения λ (см. рис. 4). Данные результаты в целом согласуются с опытом применения метода КАП к расчетам модельных и реальных систем [8, 10].

Оба типа траекторий обнаруживаются при решении уравнения (23), однако переход к траекториям второго типа имеет место только при больших значениях параметра $\lambda > 360$ (см. рис. 5, 6).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе для одноканальной проблемы с явной параметризацией матрицы рассеяния проведен анализ особенностей метода КАП. Показано, что в зависимости от выбора начальных условий существует два типа КАП-траекторий с действительными пределами при стремлении комплексного масштабирующего множителя к нулю. Траектории первого типа характеризуются наличием оптимальной точки, а траектории второго типа - наличием замкнутого участка в окрестности резонанса. Также показано, что при конечных значениях масштабирующего множителя КАП-траектория не проходит через резонанс. Данные выводы качественно подтверждаются результатами независимого применения метода КАП к расчетам модельных и многоэлектронных систем.

Проведенное исследование открывает новые возможности для описания целого ряда прикладных приложений, которые представляют большой интерес для химической физики нижней ионосферы [40]. Например, во внешнем электрическом поле Земли на высотах 80—95 км образуются высоковозбужденные состояния атомов, которые являются автоионизационными [41]. При этом

появляются медленные электроны, которые могут резонансно рассеиваться на атомах водорода и кислорода [42], что является особенно важным для кинетики формирования на этих высотах фотоионизационной плазмы [40]. Время жизни такой плазмы обычно не превышает 30 мин. В этот период наблюдается значительный рост ошибки позиционирования глобальных навигационных спутниковых систем [43]. Более детальное рассмотрение этих вопросов выходит за рамки настоящей работы и будет предметом будущих исследований.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № AAAA-A19-119010990034-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Смирнов Б.М.* Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. Москва: Атомиздат, 1968.
- 2. Друкарев Г.Ф. Столкновения электронов с атомами и молекулами. М.: Наука, 1978.
- Nesbet R.K., Lyons J.D. // Phys. Rev. A. 1971. V. 4. № 5. P. 1812.
- 4. *Jolicard G., Austin E.J.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 121. № 1–2. P. 106.
- 5. *Jolicard G., Austin E.J.* // Chem. Phys. 1986. V. 103. № 2–3. P. 295.
- 6. *Jolicard G., Perrin M.Y.* // Chem. Phys. 1987. V. 116. № 1. P. 1.
- 7. *Jolicard G., Humbert J.* // Chem. Phys. 1987. V. 118. № 3. P. 397.
- 8. *Jolicard G., Leforestier C., Austin E.J.* // J. Chem. Phys. 1988, V. 88, № 2. P. 1026.
- Rom N., Lipkin N., Moiseyev N. // Chem. Phys. 1991.
 V. 151. № 2. P. 199.
- 10. *Riss U.V., Meyer H.D.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1993. V. 26. № 23. P. 4503.
- 11. *Reinhardt W.P.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 223
- 12. Адамсон С.О., Харлампиди Д.Д., Голубков Г.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 9.
- 13. *Ingr M.*, *Meyer H.D.*, *Cederbaum L.S.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1999. V. 32. № 19. P. L547.
- 14. *Sahoo S., Ho Y.K.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V. 33. № 12. P. 2195.
- 15. Santra R., Cederbaum L.S. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 15. P. 6853.
- 16. *Sajeev Y., Vysotskiy V., Cederbaum L.S. et al.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 21. 21102.

- 17. *Landau A., Moiseyev N.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 16. 164111.
- 18. White A.F., Epifanovsky E., McCurdy C.W. et al. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. № 23. 234107.
- 19. *Thodika M., Fennimore M., Karsili T.N.V. et al.* // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. № 24. 244104.
- 20. *Phung Q.M., Komori Y., Yanai T. et al.* // J. Chem. Theor. Comp. 2020. V. 16. № 4. P. 2606.
- 21. *Santra R., Cederbaum L.S.* // Phys. Rep. 2002. V. 368. № 1. P. 1.
- 22. *Muga J.G., Palao J.P., Navarro B. et al.* // Phys. Rep. 2004. V. 395. № 6. P. 357.
- 23. *Zvijac D.J.*, *Heller E.J.*, *Light J.C.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1975. V. 8. № 7. P. 1016.
- 24. *Huarte-Larranaga F., Gimenez H., Aguilar A. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 291. № 3–4. P. 346.
- 25. *Huarte-Larranaga F., Gimenez H., Aguilar A.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 14. P. 5761.
- 26. *Huarte-Larranaga F., Gimenez H., Lucas J.M. et al.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 5. P. 1979.
- 27. *Halley M.H.*, *Delande D.*, *Taylor K.T.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1992. V. 25. № 21. P. L525.
- 28. *Halley M.H.*, *Delande D.*, *Taylor K.T.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1993. V. 26. № 12. P. 1775.
- 29. Bloch C. // Nucl. Phys. 1957. V. 4. P. 503.
- 30. Schneider B.I. // Phys. Rev. A. 1981. V. 24. № 1. P. 1.
- 31. *Szego G*. Orthogonal polynomials. Providence, Rhode Island: Amer. Mathem. Soc., 1939.
- Ахиезер Н.И., Глазман И.М. Теория линейных операторов в гильбертовом пространстве. Т. 1. Харьков: Изд-во Харьк, ун-та, 1977.
- 33. *Казьмин Ю.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 1, Математика, механика. 1960. № 2. С. 6.
- 34. *Рындина В.В.* // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1962. Т. 26. № 1. С. 143.
- 35. *Бейтмен Г., Эрдейи А.* Высшие трансцендентные функции. Т. 1. М.: Наука, 1973.
- 36. *Davies K.T.R.*, *Baranger M.* // Ann. Phys. 1962. V. 19. № 3. P. 383.
- 37. *Bain R.A.*, *Bardsley J.N.*, *Junker B.R. et al.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1974. V. 7. № 16. P. 2189.
- 38. *Zhang S., Jin J.* Computation of Special Functions. N.Y.: John Wiley & Sons, 1996.
- 39. *Ting T.C.T.* // Quart. Appl. Math. 1964. V. 22. № 2. P. 105.
- 40. *Kuverova V.V., Adamson S.O., Berlin A.A. et al.* // Adv. Space Res. 2019. V. 64. № 10. P. 1876.
- 41. Голубков Г.В., Бычков В.Л., Арделян Н.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 23.
- 42. Голубков Г.В., Маслов Т.А., Бычков В.Л. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 47.
- 43. Голубков Г.В., Манжелий М.И., Берлин А.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 86.

_ СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 539.143.43 : 539.199

ВЛИЯНИЕ ТРЕХСПИНОВЫХ ГРУПП НА ПЕРВИЧНОЕ ЭХО В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ СО СВОБОДНЫМИ КОНЦАМИ

© 2021 г. Т. П. Кулагина^{1*}, Г. Е. Карнаух¹, И. Ю. Голубева²

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия *E-mail: tan@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 18.03.2021; после доработки 07.04.2021; принята в печать 20.04.2021

На основе развитой ранее теории спада свободной индукции и спинового эха предложена теория первичного эха в гибкоцепных полимерах с изолированными группами трех спинов с произвольными константами диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ). Показана возможность использования общей теории спиновых эхо в многоспиновых системах. Предложен метод оценки влияния трехспиновых групп на форму линии (ЯМР) при различной температуре по интегральной интенсивности сигнала. Показано, что при повышении температуры различия влияния одинаковых или произвольных значений констант ДДВ на спектр не наблюдается.

Ключевые слова: первичное эхо, группа трех спинов, произвольные константы диполь-дипольного взаимодействия.

DOI: 10.31857/S0207401X21100095

ВВЕДЕНИЕ

Для проведения управляемого синтеза и применения линейных и сшитых полимеров необходимы данные об их структуре и молекулярной подвижности, которые определяются различными методами ЯМР. Импульсный метод ЯМР-релаксации является неинвазивным и информативным методом изучения структуры на различных уровнях, молекулярной подвижности, и в частности диффузии, в конденсированной среде [1-7]. При наличии в полимере выделенных трехспиновых групп наблюдается уширение спектров под влиянием окружающих спинов и частичного усреднения их дипольного взаимодействия [8, 9]. Обычно трехспиновые группы рассматриваются в модели эквивалентных ядер с одинаковыми значениями констант диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ). В спектрах в этом случае наблюдаются три пика. Исследование трехспиновой группы с различными значениями констант ДДВ, проведенное в работах [9, 10] в твердом теле, показало, что могут наблюдаться 5 или 7 пиков.

Аналитические выражения для спада свободной индукции (ССИ) и первичного спинового эха (СЭ) в работах [1-5] не приведены, что затрудняет расчеты и получение информации о структуре и ориентации трехспиновых групп из сигналов ЯМР. В данной работе предложен новый метод расчета ССИ и СЭ в системе дипольно-связанных трех спи-

нов 1/2 с произвольными константами ДДВ. В этом методе впервые использованы симметрии, определяемые спиновым обменом и операцией переворота всех спинов вокруг оси начальной поляризации и направлением импульсов при формировании солид-эха [8, 11]. Использование этих симметрий позволило свести расчеты с матрицей 8-го порядка к расчетам на двух матрицах 3-го порядка [8—10]. Расчеты показали качественное соответствие теории и эксперимента [4] в твердом теле.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе предложена теория сигналов первичного эха в линейных полимерах без зацеплений, содержащих группы дипольно-связанных трех спинов 1/2 с произвольными константами ДДВ. Предложен новый метод расчета сигналов СЭ $A_3\left(t,\tau\right)$ после воздействия импульсной последовательности $\left(\pi/2\right)_v - \tau - \left(\pi/2\right)_x - t$ [8, 9].

Сигнал между первым и вторым импульсом является сигналом ССИ $G_3(t)$, который определяется следующей формулой [10]:

$$G_3(t) = \frac{1}{8} (1 + 3\cos^2 \beta) + \frac{3}{8} \sin^2 \beta \cos \omega_{32} t +$$

$$+ \frac{1}{2} \cos^2 \frac{\beta}{2} \cos \omega_{12} t + \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\beta}{2} \cos \omega_{13} t.$$
(1)

В случае эквивалентных ядер с константой ДДВ *b* формула ССИ принимает вид

$$G_3(t) = 1 - \sin^2 \frac{3bt}{2}.$$
 (2)

Для расчета ССИ в линейных полимерах без зацеплений использовалась динамическая модель полимера [6, 7], в которой полимерная цепь состоит из N_0 статистически независимых сегментов. Движение полимерной цепи в широком температурном интервале при температуре выше температуры стеклования $T_{\rm c}$ представляется в виде нескольких типов движений: в низкотемпературной области проявляются только мелкомасштабное молекулярное движение внутри сегментов, а в среднетемпературной — крупномасштабное (сегментарное) движение сегментов. В этой модели динамики полимерной цепи корреляционная функция молекулярных движений $k(\tau)$ имеет вид

$$k(\tau) = (1 - \alpha)k_1(\tau) + \alpha k_2(\tau), \tag{3}$$

где $k_1(\tau) - \exp(-\tau/\tau_c)$ — корреляционная функция Бломбергена—Парселла—Паунда, характеризующая мелкомасштабные движения полимерной цепи, τ_c — характерное время корреляции молекулярных движений, которое связано с температурой T по закону Аррениуса: $\tau_c = \tau_0 \exp(E/kT)$;

$$k_{2}(\tau) = \frac{1}{N_{0}} \sum_{p=1}^{N_{0}} \exp\left(-\frac{p^{2}\pi^{2}\tau}{\tau_{c}N_{0}^{2}}\right)$$

— корреляционная функция Каргина—Слонимского—Рауза, характеризующая крупномасштабные движения сегментов полимерной цепи; α — доля крупномасштабного движения (эмпирический коэффициент), для цепей со свободными концами α = 0.05.

Спады свободной индукции в линейных полимерах без зацеплений рассчитываются в модели Андерсона—Вейса с корреляционной функцией молекулярных движений (3):

$$G_r(t) = \exp\left(-\omega_{loc}^2 \int_0^t (t - \tau)k(\tau)d\tau\right),\tag{4}$$

где ω_{loc} — среднее локальное поле, создаваемое на любом спине всеми остальными спинами цепи.

Спад свободной индукции в линейном полимере, содержащем выделенные трехспиновые группы, выражается следующей формулой:

$$G(t) = G_3(t)G_r(t), (5)$$

где $G_3(t)$ — ССИ в системе трех спинов (1).

Аналогично выглядит выражение СЭ для всей спиновой системы:

$$A(t,\tau) = A_3(t,\tau)A_r(t,\tau), \tag{6}$$

где $A_{r}(t,\tau)$ — сигнал первичного эха в полимерах [7].

Формула для расчета сигнала первичного эха $A_r(t,\tau)$ в полимерах получена на основе общего теоретического подхода, предложенного в работе [6] и связана со средним квадратом случайного изменения фазы $\left<\delta^2\phi_i\right>$ вследствие изменения локального магнитного поля на спине ядра соотношением

$$A_{id} = \exp\left[-\frac{1}{2}\langle\delta^2\varphi_i\rangle\right]. \tag{7}$$

Для определения связи $\langle \delta^2 \varphi_i \rangle$ со средним квадратом смещения ядер получены формулы, справедливые для любых случайных процессов. По условию аддитивности смещений $r(t_i, t_j)$ на отрезке времени $[t_i, t_j]$ для каждой реализации случайного процесса справедливо равенство

$$r(t_1, t_2) + r(t_2, t_3) = r(t_1, t_3).$$
 (8)

Для корреляции смещений стационарных процессов получена эквивалентная формула:

$$\left\langle r\left(t_{1},t_{2}\right)r\left(t_{3},t_{4}\right)\right\rangle =\frac{1}{2}\left(\left\langle r^{2}\left(t_{1},t_{4}\right)\right\rangle +\left\langle r^{2}\left(t_{2},t_{3}\right)\right\rangle -\left\langle r^{2}\left(t_{1},t_{3}\right)\right\rangle -\left\langle r^{2}\left(t_{2},t_{4}\right)\right\rangle\right). \tag{9}$$

С помощью формулы (9) получено выражение среднего квадрата смещений для эха в стационарных условиях:

$$\left\langle \left(r(0,\tau) - r(\tau,\tau+t)\right)^{2}\right\rangle = 2\left\langle r^{2}(\tau)\right\rangle + 2\left\langle r^{2}(t)\right\rangle - \left\langle r^{2}(\tau+t)\right\rangle. \tag{10}$$

Величина $\left\langle r^{2}\left(t\right) \right\rangle$ задается уравнением

$$\left\langle r^{2}\left(t\right)\right\rangle = 2\left\langle \omega_{loc}^{2}\left(0\right)\right\rangle \int_{0}^{t}\left(t-t'\right)k\left(t'\right)dt'. \tag{11}$$

Из формул (4), (9), (10) следует связь сигнала СЭ с ССИ:

$$A_{r}(t,\tau) = \frac{G_{r}(t)^{2} G_{r}(\tau)^{2}}{G_{r}(\tau+t)}.$$
 (12)

Для расчета сигналов СЭ $A_3(t,\tau)$ после воздействия импульсной двухимпульсной последовательности рассмотрен гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия

$$\hat{H}_{d}^{z} = b_{12} \left(2\hat{S}_{1}^{z} \hat{S}_{2}^{z} - \hat{S}_{1}^{x} \hat{S}_{2}^{x} - \hat{S}_{1}^{y} \hat{S}_{2}^{y} \right) +$$

$$+ b_{23} \left(2\hat{S}_{2}^{z} \hat{S}_{3}^{z} - \hat{S}_{2}^{x} \hat{S}_{3}^{x} - \hat{S}_{2}^{y} \hat{S}_{3}^{y} \right) +$$

$$+ b_{31} \left(2\hat{S}_{3}^{z} \hat{S}_{1}^{z} - \hat{S}_{3}^{x} \hat{S}_{1}^{x} - \hat{S}_{3}^{y} \hat{S}_{1}^{y} \right)$$

$$(13)$$

и проведены аналитические расчеты сигнала эха $A_3(\tau, t)$ от изолированной группы трех спинов с произвольными константами ДДВ [8, 9]:

$$A_{3}(\tau,t) = \frac{1}{64} \left(27\cos^{4}\beta - 18\cos^{2}\beta + 7 \right) + \\ + \frac{3}{32} \left(\cos^{2}\beta + 2\cos\beta + 1 \right) \cos\omega_{12}(\tau - t) + \\ + \frac{3}{32} \left(\cos^{2}\beta - 2\cos\beta + 1 \right) \cos\omega_{13}(\tau - t) + \\ + \frac{27}{128} \left(\cos^{4}\beta - 2\cos^{2}\beta + 1 \right) \cos\omega_{23}(\tau - t) + \\ + \frac{27}{128} \left(\cos^{4}\beta - 2\cos\beta + 1 \right) \cos\omega_{12}(\tau + t) + \\ + \frac{1}{32} \left(-3\cos^{2}\beta - 2\cos\beta + 1 \right) \cos\omega_{13}(\tau + t) + \\ + \frac{1}{32} \left(-3\cos^{2}\beta + 2\cos\beta + 1 \right) \cos\omega_{13}(\tau + t) + \\ + \frac{3}{128} \left(9\cos^{4}\beta - 10\cos^{2}\beta + 1 \right) \cos\omega_{23}(\tau + t) - \\ - \frac{3}{32} \left(\cos^{2}\beta - 1 \right) \left[\cos\left(\omega_{13}\tau - \omega_{12}t\right) + \cos\left(\omega_{13}t - \omega_{12}\tau\right) \right] + \\ + \frac{3}{64} \left(-3\cos^{3}\beta + \cos^{2}\beta + 3\cos\beta - 1 \right) \times \\ \times \left(\cos\left(\omega_{23}\tau - \omega_{12}t\right) + \cos\left(\omega_{23}t - \omega_{12}\tau\right) \right) + \quad (14) \\ + \frac{9}{64} \left(\cos^{3}\beta - \cos^{2}\beta - \cos\beta + 1 \right) \times \\ \times \left[\cos\left(\omega_{23}\tau - \omega_{13}t\right) + \cos\left(\omega_{23}t - \omega_{13}\tau\right) \right] + \\ + \frac{3}{32} \left(\cos^{2}\beta - 1 \right) \left[\cos\left(\omega_{13}\tau + \omega_{12}t\right) + \cos\left(\omega_{13}t + \omega_{12}\tau\right) \right] + \\ + \frac{3}{64} \left(3\cos^{3}\beta + \cos^{2}\beta - 3\cos\beta - 1 \right) \times \\ \times \left[\cos\left(\omega_{23}\tau + \omega_{13}t\right) + \cos\left(\omega_{23}t + \omega_{13}\tau\right) \right] - \\ - \frac{9}{64} \left(\cos^{3}\beta + \cos^{2}\beta - \cos\beta + 1 \right) \left(\cos\omega_{12}\tau + \cos\omega_{12}t \right) - \\ - \frac{9}{64} \left(\cos^{3}\beta + \cos^{2}\beta - 5\cos\beta + 1 \right) \left(\cos\omega_{12}\tau + \cos\omega_{12}t \right) - \\ - \frac{1}{32} \left(9\cos^{3}\beta - 3\cos^{2}\beta - 5\cos\beta + 1 \right) \left(\cos\omega_{13}\tau + \cos\omega_{13}t \right) - \\ - \frac{3}{64} \left(9\cos^{4}\beta - 10\cos^{2}\beta + 1 \right) \left(\cos\omega_{23}\tau + \cos\omega_{23}t \right),$$
The $\sigma_{1} = b_{12} + b_{23} + b_{31}, \quad \sigma_{2} = b_{12}b_{23} + b_{23}b_{31} + b_{31}b_{12}, \\ \lambda_{1} = \frac{\sigma_{1}}{2}, \quad \lambda_{2} = \frac{-\sigma_{1} - \chi}{4}, \quad \lambda_{3} = \frac{-\sigma_{1} + \chi}{4}, \quad \chi = (9\sigma_{1}^{2} - 24\sigma_{2})^{1/2}, \cos\beta = \frac{\sigma_{1}}{\left(9\sigma_{1}^{2} - 24\sigma_{2} \right)^{1/2}, \quad \omega_{ij} = \lambda_{i} - \lambda_{j}.$

При $t = \tau$ получаем сигнал СЭ в трехспиновой группе с одинаковыми константами b ДДВ:

$$A_3(t) = \frac{5}{8} + \frac{1}{2}\cos(\frac{3bt}{2}) - \frac{1}{8}\cos(3bt). \tag{15}$$

При
$$\sigma_1 = 0$$
 введем $\omega = \frac{\left(-6\sigma_2\right)^{1/2}}{2} = \left(M/2\right)^{1/2}$ и $M_2 = \omega_{loc}^2 = 3/2(b_{12}^2 + b_{12}^2 + b_{23}^2)$ — второй момент трехспиновой системы. Тогда СЭ определяется как

$$A_{3}(t) = \frac{41}{128} + \frac{11}{16}\cos(\omega t) + \frac{5}{32}\cos(2\omega t) - \frac{3}{16}\cos(3\omega t) + \frac{3}{128}\cos(4\omega t) = (16)$$
$$= 1 - 4\sin^{4}\frac{\omega t}{2} + 3\sin^{8}\frac{\omega t}{2}.$$

При $t = \tau$ формула (14) приобретает вид

$$A_{3}(t) = \frac{65}{128} - \frac{33}{64}\cos^{2}\beta + \frac{81}{128}\cos^{4}\beta + \frac{1}{32}\left(11 - 19\cos\beta - 3\cos^{2}\beta + 27\cos^{3}\beta\right)\cos(\omega_{12}t) + \frac{1}{32}\left(11 + 19\cos\beta - 3\cos^{2}\beta - 27\cos^{3}\beta\right)\cos(\omega_{13}t) + \frac{3}{32}\left(1 + 8\cos^{2}\beta - 9\cos^{4}\beta\right)\cos(\omega_{23}t) + \frac{1}{32}\left(1 - 2\cos\beta - 3\cos^{2}\beta\right)\cos(2\omega_{12}t) + \frac{1}{32}\left(1 - 2\cos\beta - 3\cos^{2}\beta\right)\cos(2\omega_{12}t) + \frac{1}{32}\left(1 + 2\cos\beta - 3\cos^{2}\beta\right)\cos(2\omega_{13}t) + \frac{3}{128}\left(1 - 10\cos^{2}\beta + 9\cos^{4}\beta\right)\cos(2\omega_{23}t) + \frac{3}{16}\left(-1 + \cos^{2}\beta\right)\cos((\omega_{12} + \omega_{13})t) + \frac{3}{32}\left(-1 + 3\cos\beta + \cos^{2}\beta - 3\cos^{3}\beta\right)\cos((\omega_{12} - \omega_{23})t) + \frac{3}{32}\left(-1 - 3\cos\beta + \cos^{2}\beta + 3\cos^{3}\beta\right)\cos((\omega_{13} + \omega_{23})t).$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе рассматривалась модель при слабом влиянии спинов полимерной цепи на трехспиновую группу и без учета подвижности спинов внутри группы. Проведено моделирование сигналов ССИ и СЭ в гибкоцепных линейных полимерах со свободными концами, содержащих изолированные группы трех спинов 1/2, по формулам (5), (6) с корреляционной функцией (3) при различных значениях времени корреляции τ_c (время в расчетах безразмерное, т.е. в единицах ω_{loc}). На рис. 1, 2 представлено фурье-преобразование $F_e(\omega)$ сигнала СЭ, нормированного на максимальное значение, для линейного полимера с выделенной трехспиновой группой с оди-

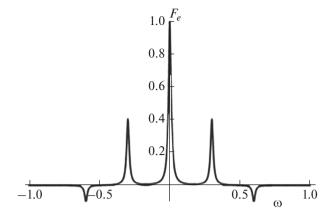


Рис. 1. Форма линии $F_e(\omega)$ при одинаковых значениях констант ДДВ и $N_0=20,\,b=10^{-5},\,\tau_c=0.01.$

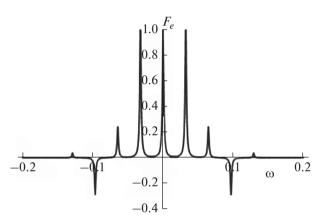


Рис. 2. Фурье-преобразование СЭ $F_e(\omega)$ при различных значениях констант ДДВ и $\sigma_1=0,~\sigma_2=-7\cdot 10^{-4}~{\rm c}^2,~N=20,~\tau_1=10^{-5}~{\rm c},~\tau_c=0.001.$

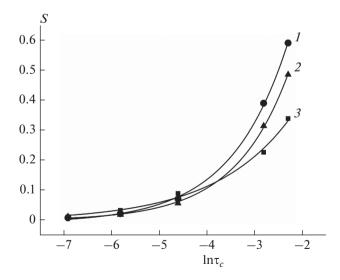


Рис. 3. Зависимость от τ_c интегральной интенсивности S сигнала без трехспиновых групп (I), с одинаковыми (2) и произвольными (3) константами ДДВ.

наковыми и произвольными константами ДДВ. Из этих рисунков видно, что при одинаковых константах ДДВ наблюдаются, как и ожидалось, три пика в положительной и два пика в отрицательной областях. При произвольных константах ДДВ наблюдаются семь пиков в положительной области и два пика в отрицательной. Для исследования влияния трехспиновых групп на сигналы СЭ предложена методика расчета интегральной интенсивности $F_e(\omega)$, нормированной на максимальное значение (площадь спектра под кривой), и проведены расчеты в широком температурном интервале при различных значениях характерного времени молекулярных движений в полимере.

Из рис. З видно, что для расчетных параметров при уменьшении τ_c влияние трехспиновых групп с одинаковыми и произвольными константами ДДВ практически одинаковое. Большее различие наблюдается при небольших значениях характерного времени корреляции τ_c молекулярной подвижности, т.е. при низкой температуре.

Расчеты показали, что значения интегральной интенсивности сигналов практически совпадают при расчете по формулам (6) и (12), если вместо $G_r(t)$ рассчитывать G(t) по формуле (5) с трехспиновой группой. Это позволит в дальнейшем проводить расчеты по формуле (12), что существенно сокращает время счета.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе развита теория сигналов ССИ и СЭ в линейных полимерах, содержащих изолированные трехспиновые группы с произвольными константами ДДВ. На основе предложенной ранее теории [6, 7] получена формула для сигнала первичного эха в линейных полимерах, содержащих выделенные трехспиновые группы. Проведены расчеты сигналов ССИ и СЭ в линейных полимерах с группой трех спинов 1/2 с эквивалентыми и произвольными константами ДДВ с использованием точной аналитической формулы [9, 10]. Расчеты сигналов ССИ указывают на то, что в форме линии при одинаковых константах ДДВ наблюдаются три пика, а при различных константах ДДВ — 5 или 7 пиков.

Предложенная методика исследования влияния трехспиновых групп на сигналы СЭ позволяет по интегральной интенсивности сигнала качественно определять наличие выделенных групп в полимерной цепи и получать информацию о константах ДДВ.

Работа выполнена как часть госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119071190017-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Andrew E.R.*, *Bersohn R.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 2. P. 159.
- Gutowsky H.S., Pake G.E. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 162.
- 3. Powles J.G., Mansfield P. // Phys. Lett. 1962. V. 2. P. 58.
- 4. Moskvich Yu.N., Sergeev N.A., Dotsenko G.I. // Phys. Stat. Sol. (a). 1975. V. 86. P. 409.
- Chizhik V.I., Chernyshev Yu.S., Donets A.V. et al. Magnetic Resonance and Its Applications. Berlin: Springer-Verlag, 2014.

- 6. *Кулагина Т.П.*, *Карнаух Г.Е.*, *Кузина А.Н.*, *Смирнов Л.П.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 3. С.62.
- 7. *Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е., Смирнов Л.П., Кузина А.Н.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 8. С. 59.
- 8. *Kulagina T.P., Karnaukh G.E., Golubeva I.Yu.* // Appl. Magn. Reson. 2020. V. 51. № 2. P. 155.
- 9. *Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е., Голубева И.Ю.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 31.
- 10. *Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е., Андрианов С.А.* // Бут-леров. сообщ. 2013. № 7. С. 35.
- 11. Кокорин А.И., Громов О.И., Kálai Т., Hideg К., Путников А.Е. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 58.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УЛК 544.15

СТОЛКНОВИТЕЛЬНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ИНТЕРМЕДИАТОВ КРИГЕ CH_3CHOO И МЕТАНА В ВЕРХНЕЙ АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

© 2021 г. Ю. А. Дьяков^{1, 2*}, С. О. Адамсон¹, П. К. Ванг^{2, 3}, А. С. Ветчинкин¹, Г. В. Голубков^{1, 4}, И. И. Морозов¹, С. Я. Уманский¹, Ю. А. Чайкина¹, М. Г. Голубков¹

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

²Исследовательский центр экологических изменений, Академия Синика, Тайбэй, Тайвань ³Факультет аэронавтики и астронавтики Национального университета Ченг Кунг, Тайнань, Тайвань ⁴Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

*E-mail: yuri_dyakov@mail.ru
Поступила в редакцию 18.03.2021;
после доработки 13.04.2021;
принята в печать 20.04.2021

Рост концентрации метана в атмосфере в результате антропогенной деятельности, таяния вечной мерзлоты и разложения газовых гидратов на морском дне привлекает в последние десятилетия пристальное внимание научного сообщества из-за потенциально опасного влияния метана на озоновый слой и климат Земли. По разным оценкам парниковый эффект от метана в десятки раз превышает аналогичный эффект от углекислого газа, поэтому процессы переноса метана в верхние слои атмосферы Земли, время его жизни и взаимодействие с другими веществами, присутствующими в стратосфере, мезосфере и ионосфере, представляют большой научный интерес. В настоящей работе рассмотрены химические реакции, протекающие при столкновениях молекул метана с метилкарбонилоксидом СН₃СНОО в верхних слоях атмосферы. Показано, что данный процесс инициирует образование радикала ОН и запускает каскад химических реакций, продуктами которых являются радикалы СН₃, атомарный водород, ацетон, ацетальдегид, пропальдегид, метиловый спирт и вода. Данные соединения способны активно влиять на состав атмосферы и ее физико-химические свойства.

Ключевые слова: интермедиат Криге CH₃CHOO, метан, радикалы OH и CH₃, водород, ацетон, ацетальдегид, изомеризация, диссоциация, фотовозбуждение.

DOI: 10.31857/S0207401X21100034

1. ВВЕДЕНИЕ

Метан наряду с многими другими компонентами атмосферы Земли (водяным паром, углекислым газом, оксидом азота, озоном и др.) является парниковым газом, отражающим часть инфракрасного излучения, идущего от поверхности, тем самым нарушая сложившееся термодинамическое равновесие и способствуя общему росту температуры атмосферы. "Парниковый потенциал" метана чрезвычайно высок. Так, по оценкам Межправительственной группы экспертов по изменению климата ООН (IPCC), парниковая активность метана в зависимости от используемых моделей превышает парниковую активность углекислого газа от 20 до 84 раз [1]. Поэтому наблюдаемый в последнее время быстрый рост концентрации метана в атмосфере вызывает тревогу мирового сообщества. Антропогенные источники выбросов метана в атмосферу связаны с деятельностью человека: сельское хозяйство, добыча угля, выделение биогаза на полигонах захоронения отходов. Кроме того, ими могут быть и природные источники. Такими источниками с огромными законсервированными массами метана, в частности, являются вечная мерзлота и газовые гидраты на морском дне, которые быстро разрушаются вследствие общего потепления климата, выделяя метан. В свою очередь, это запускает своеобразную цепную реакцию, в результате которой выбросы метана стремительно растут, что ведет к еще большему нагреву атмосферы. Наибольшее влияние на климат Земли оказывают парниковые газы, попавшие в стратосферу и мезосферу, поэтому процессы их вертикального переноса вверх, фотохимическая стабильность и химическое взаимодействие с другими веществами, присутствующими на данных высотах, представляют большой научный интерес.

В приэкваториальных областях антропогенный метан как более легкий газ попадает в стратосферу в результате естественной диффузии и пе-

риодического движения больших масс воздуха из тропосферы в стратосферу во время тропических ураганов и грозовых штормов [2]. В приполярных широтах, обладающих наиболее значимым запасом метана, его перенос в верхние слои атмосферы Земли происходит через полярный вихрь [3], что способствует заметному росту концентрации метана в стратосфере в последние десятилетия.

Попадая в верхнюю атмосферу, молекулы метана подвергаются интенсивному ультрафиолетовому облучению, что приводит к их электронному возбуждению, ионизации и последующему распаду [4]. На больших высотах растет концентрация атомарного кислорода, радикалов ОН, электронновозбужденных химически активных молекул и ионов, реакции с которыми также приводят к окислению и распаду метана с образованием воды и других веществ, что влияет на химический состав мезосферы и нижней ионосферы. Это должно приводить к появлению избыточного количества воды и образованию серебристых облаков в верхнем слое мезосферы, наблюдаемому в течение последних полутора веков и до сих пор до конца не объясненному.

Карбонилоксиды, известные также как интермедиаты Криге (Criegee Intermediates (CI)) [5], образующиеся при взаимодействии озона с ненасыщенными углеводородами, играют важную роль в формировании химически активных компонентов верхней атмосферы Земли и во взаимной трансформации данных соединений. Роль интермедиатов Криге в химии атмосферы активно обсуждается с начала 50-х годов прошлого столетия. Карбонилоксиды являются химически чрезвычайно активными соединениями благодаря наличию группы С-О-О, обладающей бирадикальными свойствами. Например, они активно реагируют с молекулами SO₂ и NO₂, способствуя образованию соответственно серной и азотной кислот [6, 7], с радикалами ОН и водой [8-11], а также с большим числом других химических соединений [12-17].

Образование интермедиатов Криге сопровождается выделением значительного количества энергии (обычно 40—50 ккал/моль) [18], большая часть которой переходит во внутреннюю колебательную энергию СІ, способствуя их распаду с образованием метана, атомарного кислорода, ОН- и СН₃-радикалов, углекислого газа и СО [19, 20]. В плотных слоях атмосферы эта энергия за счет столкновений передается нейтральным молекулам среды. В результате карбонилоксиды либо нейтрализуются водой, либо распадаются по единственному каналу — с образованием радикалов ОН [19—25]. Поскольку в экспериментах интермедиаты Криге зарегистрировать экспериментально обычно не удается, то для их исследования применяются

косвенные методы, в которых важную роль играет компьютерное моделирование химических процессов. Сравнение теоретически рассчитанных и экспериментально наблюдаемых выходов продуктов реакций дает основание делать выводы о реальном ходе реакций.

Большой интерес представляют процессы, протекающие при столкновениях молекул метилкарбонилоксида СН₃СНОО с молекулами метана в разреженной среде стратосферы и мезосферы, где влияние межмолекулярных столкновений мало. В этих условиях значительная часть молекул СІ обладает собственной колебательной энергией, полученной при синтезе. Как правило, молекулы СІ, вступающие в реакцию, являются возбужденными за счет поглощения фотонов в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне, присутствующих в избытке на больших высотах. Их поглошение приволит либо к ионизации молекулы, либо к ее переходу в электронно-возбужденное состояние, сопровождающееся неадиабатическим переходом системы в нижележащее электронное состояние. Такой переход происходит через коническое пересечение термов с одновременным возбуждением внутримолекулярных колебаний, подробно описанных в работах [26–28]. Благодаря бирадикальной структуре электронной оболочки карбонилоксидов после ионизации УФ-излучением происходит сильное изменение электронного строения и химических свойств СІ [19]. Аналогичные исследования проводились ранее для молекул пенталена и бензоциклобутадиена [29, 30].

В настоящей работе показано, что процесс столкновения молекул метана и СІ, обладающих достаточным запасом суммарной кинетической энергии, инициирует образование радикалов ОН и запускает последующий каскад химических реакций, дающих в качестве продуктов ацетон, радикал СН₃, пропальдегид, ацетальдегид и метиловый спирт. Данные соединения, особенно радикалы ОН и СН₃, способны активно взаимодействовать с другими компонентами атмосферы и значительно изменять ее химические и физические свойства.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Во всех исследуемых ниже реакциях молекулы, их интермедиаты и переходные состояния находились в основном синглетном электронном состоянии, соответствующем минимуму потенциальной энергии. Оптимизация геометрии поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) молекул и образующихся фрагментов осуществлялась методом функционала плотности UB3LYP/aug-сс-pVTZ. Ввиду того, что отрыв ОН-группы дает фрагменты с неспаренным электроном (радикалы), для расчета данного канала реакции требует-

ся использовать волновые функции с открытыми электронными оболочками. Поэтому при расчете ППЭ вдоль этого пути реакции вычисления начинались с определения волновой функции триплетного состояния. Затем она использовалась как стартовая в последующих расчетах молекул с открытой электронной оболочкой. Энергии в точках минимумов и максимумов пересчитывались с помощью более точного квантовохимического метода UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ. Константы скоростей реакций и конечный выход продуктов были рассчитаны в рамках статистического метода Райса-Рамспегера-Касселя-Маркуса (PPKM) [31, 32]. Ввиду того, что канал отрыва ОН не имеет выраженного максимума, константы скоростей реакций для него рассчитывались микроканоническим методом вариационного переходного состояния (ВПС) [33]. Практическое применение методов РРКМ и ВПС для каскадной диссоциации молекул подробно описано в работах [4, 34–38]. Квантовохимические расчеты выполнены с использованием пакета программ GAUSSIAN 09 [39].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматриваемый в данной работе интермедиат Криге существует в виде двух изомеров: syn-CH₃CHOO и anti-CH₃CHOO, которые различаются пространственной ориентацией СОО-группы. Несмотря на кажущуюся легкость поворота этой группы относительно связи С-С, его энергетический барьер достаточно высок (около 34 ккал/моль) и значительно превышает барьер отрыва группы ОН от этих изомеров (16.5 и 31.2 ккал/моль для syn- и anti-изомеров соответственно) и распада их на другие фрагменты (от 18.3 до 23.8 ккал/моль) [19, 20]. Поэтому далее будем считать два данных изомера различными веществами. При этом anti-изомер намного легче реагирует с водой [8-10] и около поверхности Земли сразу разрушается, в то время как в разреженной и/или холодной атмосфере (стратосфера, мезосфера, ионосфера) оба изомера могут присутствовать в сравнимых долях.

На рис. 1 схематично показана поверхность потенциальной энергии процесса столкновения молекул метана и СН₃СНОО вдоль основных возможных каналов реакций. Барьер инициирования реакции слияния для anti- и syn-изомеров достаточно высок (27.9 и 30.8 ккал/моль соответственно). Однако реакция синтеза карбонилоксидов сопровождается выделением большого количества энергии (более 50 ккал/моль), и часть ее может перейти в поступательную энергию фрагментов. Кроме того, на больших высотах атмосферу нельзя считать термодинамически равновесной. В условиях интенсивного поглощения фотонов, а также

при рекомбинации положительно заряженных молекулярных ионов с электронами возникают электронно-возбужденные молекулы с большим запасом энергии, которая затем переходит в их колебательную энергию [26–28]. Если эта энергия оказывается ниже предела диссоциации молекулы, то она может перейти в поступательную энергию при столкновениях с другими молекулами среды [40, 41].

В результате химической реакции, протекающей при столкновительном процессе, высвобождается большое количество энергии (38.5 ккал/моль в случае svn-изомера) и образуется молекулярный комплекс СН₃СН₃СНООН. Для удобства далее будем рассматривать этот интермедиат в качестве исходной точки, из которой начинаются все реакции. Как видно из рис. 1, фрагмент ОН сравнительно слабо связан с основным остовом СН₃СН₃СНО однократной ковалентной связью и отрывается от исходного интермедиата без барьера через ВПС3. С учетом того, что для прохождения барьеров ПС1 и ПС2 молекулы имеют поступательную энергию не ниже высот этих барьеров (27.9 и 30.8 ккал/моль) и эта энергия преобразуется во внутреннюю энергию интермедиата СН₃СН₃СНООН, этого оказывается достаточно для отрыва ОНгруппы. Кроме того, согласно результатам многочисленных экспериментов с реакциями в молекулярных пучках, при безбарьерном разрыве однократной ковалентной связи доля энергии, переходящей в кинетическую энергию фрагментов. чрезвычайно мала, т.е. она практически вся переходит в колебательную энергию [26, 42-44]. Поэтому внутренней энергии остова СН₃СН₃СНО достаточно для вторичной диссоциации, в результате чего образуются ацетальдегид, ацетон, а также атомарный водород и СН₃-радикал, которые химически активны и могут существенно влиять на состав и физико-химические свойства верхней атмосферы.

Следующей по высоте энергетического барьера (9.7 ккал/моль) является реакция образования ацетона и воды через ПС5. Однако симметрийный фактор этого канала (т.е. число равнозначных путей реакции) равен единице, в то время как у рассматриваемых ниже каналов он выше, что уменьшает вклад данного канала в суммарный выход продуктов распада.

Реакция образования пропальдегида и воды протекает с энергетическим барьером ПС4, равным 18.3 ккал/моль, и осуществляется через перемещение атома водорода от СН₃-группы к группе ОН с последующей перестройкой геометрии молекулы. Так как исходный интермедиат имеет две равноценные СН₃-группы по три атома водорода в каждой, то симметрийный фактор

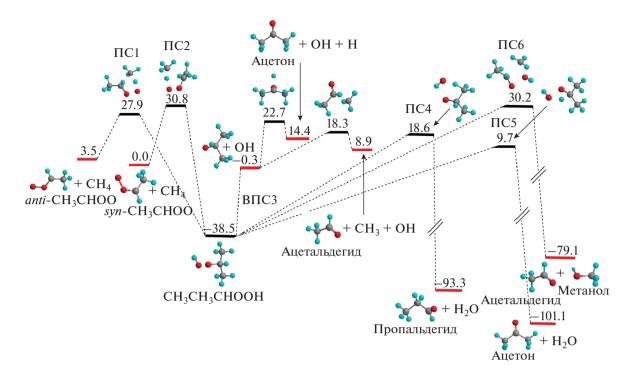


Рис. 1. Поверхности потенциальной энергии химических реакций при столкновении молекул интермедиатов Криге CH₃CHOO с метаном вдоль основных каналов диссоциации. Энергии в минимумах и максимумах приведены в ккал/моль.

данной реакции равен шести. С другой стороны, барьер разрыва связи С—Н обычно имеет узкий профиль сечения, что уменьшает константу скорости реакции.

Последняя из рассматриваемых на рис. 1 реакций — образование ацетальдегида и метанола через ПС6 с высотой энергетического барьера 30.2 кал/моль. Она связана с перемещением фрагмента ОН к одной из СН₃-групп. Так как их две, то симметрийный фактор данной реакции равен двум. Поскольку ОН-группа относительно слабо связана с центральным атомом углерода интермедиата СН₃СН₃СНООН и реакция фактически сводится к отрыву этой группы и ее присоединению к группе СН₃ с последующим разрывом связи С—С, профиль сечения этого барьера довольно пологий, что обычно ведет к повышению значения константы скорости реакции.

На рис. 2 дана принципиальная схема реакции диссоциации промежуточного интермедиата СН₃СН₃СНООН в соответствии с каналами реакций, представленными на рис. 1. Для того чтобы оценить вклад обратной диссоциации данного интермедиата в *syn*- или *trans*-СН₃СНОО, предполагается, что ПС1 и ПС2 тоже ведут к распаду СН₃СН₃СНООН — в данном случае на метан и СН₃СНОО. В табл. 1 указан относительный выход (в %) продуктов диссоциации СН₃СН₃СНООН, ис-

ходя из предположения, что реакция начинается с него. При расчете констант скоростей реакций отсчет энергии ведется от энергии этого интермедиата. Из табл. 1 видно, что вклад обратных реакций через ПС1 и ПС2, т.е. образование молекул trans-CH₃CHOO и syn-CH₃CHOO из промежуточного соединения CH₃CH₃CHOOH, ничтожно мал даже при высоких значениях внутренней энергии, поэтому ими можно пренебречь.

На рис. 3 приведен относительный выход продуктов диссоциации интермедиата CH_3CH_3CHOOH . Значения энергии на графике отсчитываются от энергии этой молекулы на ППЭ. Численные значения для приводимых на рисунке кривых выхода продуктов реакций взяты из табл. 1. Кривые, соответствующие каналам образования $trans-CH_3CHOO+CH_4$ и $syn-CH_3CHOO+CH_4$, на графиках не представлены ввиду их незначительного вклада в общую картину процесса.

При значениях внутренней энергии ниже $200 \, \text{ккал/моль}$ канал отрыва OH-группы является практически единственным значимым каналом реакции. Здесь следует учитывать, что при своем образовании молекула CH₃CH₃CHOOH приобретает не менее $70 \, \text{ккал/моль}$ внутренней энергии. С ростом величины последней до $300 \, \text{ккал/моль}$ относительный выход OH-радикала снижается, а выход ацетальдегида и метилового спирта быстро

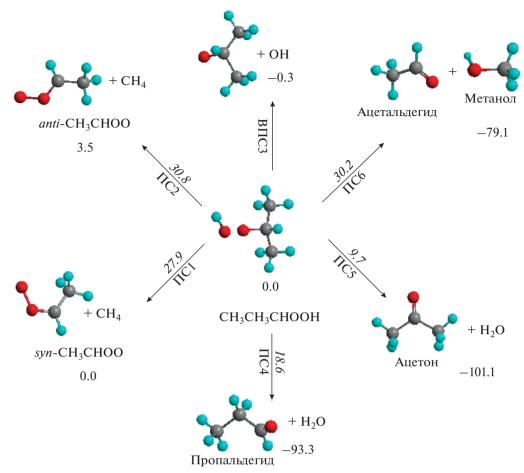


Рис. 2. Упрощенная принципиальная схема реакции диссоциации промежуточного изомера CH_3CH_3CHOOH , получаемого при столкновении CH_3CHOO с метаном. Энергии приведены в ккал/моль. Курсивными числами указаны высоты барьеров, обычным шрифтом — энергии минимумов $\Pi\Pi$ Э.

растет и достигает примерно 22% при значении энергии 300 ккал/моль. В случае высоких значений колебательной энергии исходной молекулы

другие рассматриваемые вещества (ацетон, пропальдегид и вода) также дают заметный вклад в общее распределение продуктов реакции.

Таблица 1. Относительный выход (в %) продуктов диссоциации промежуточного соединения CH₃CH₃CHOOH, образующегося в результате столкновения молекулы метана с интермедиатом Криге CH₃CHOO (в скобках указаны переходные состояния для данных каналов реакций в соответствии с рис. 1)

Колебательная энергия молекул, ккал/моль	CH ₃ CH ₃ CHO+ + OH (ВПС3)	Ацетальдегид + + метанол (ПС6)	Пропальдегид+ + H ₂ O (ПС4)	Ацетон + + H ₂ O (ПС5)	syn-CH ₃ CHOO + + CH ₄ (ΠC1)	anti-CH ₃ CHOO + + CH ₄ (ΠC2)
100	99.8	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
125	99.3	0.0	0.2	0.5	0.0	0.0
150	98.3	0.3	0.6	0.8	0.0	0.0
175	96.4	1.0	1.3	1.3	0.0	0.0
200	93.6	2.4	2.2	1.7	0.1	0.0
225	87.5	5.3	4.1	2.7	0.3	0.1
250	79.7	9.6	6.3	3.7	0.5	0.2
275	70.0	15.9	8.6	4.5	0.7	0.3
300	60.5	22.5	10.4	5.1	1.0	0.5

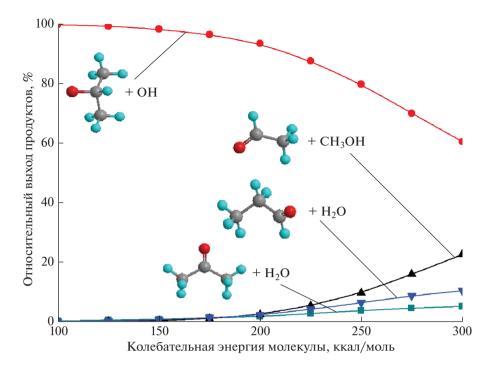


Рис. 3. Относительный выход продуктов реакции диссоциации промежуточного изомера CH₃CH₃CHOOH, рассчитанный согласно схеме, представленной на рис. 2, где в качестве исходной точки начала реакции взят данный изомер. Значения энергий по оси абсцисс приведены относительно энергии изомера CH₃CH₃CHOOH.

Вполне возможно, что молекулы в верхних слоях атмосферы обладают большой внутренней энергией из-за интенсивного УФ-излучения, которое может как колебательно возбудить молекулы ниже порога диссоциации, так и ионизировать их, создавая плазму. Последующая рекомбинация катионов и электронов в плазме создает "горячие" колебательно-возбужденные молекулы. При столкновениях энергия колебательных возбуждений молекул переходит в поступательную энергию. Поэтому исходные молекулы СН₄ и СН₃СНОО изначально обладают высокой кинетической энергией. В ходе рассматриваемой нами реакции предполагается, что все упомянутые энергии аккумулируются во внутреннюю энергию интермедиата СН₃СН₃СНООН, позволяя ему в сумме иметь большую величину внутренней энергии.

Таким образом, при столкновении молекулы метана с интермедиатом Криге CH_3CHOO в условиях верхней атмосферы протекает химическая реакция, в результате которой образуются радикалы OH и CH_3 , атомарный водород, ацетальдегид и ацетон. При достаточно высоких значениях внутренней энергии становится возможным образование пропальдегида, метилового спирта и воды.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стремительный рост выбросов метана в атмосферу, наблюдаемый в последние годы, особенно в приполярных широтах, создает высокую вероятность его попадания в стратосферу и мезосферу посредством грозовых штормов и полярных вихрей, интенсивно перемешивающих атмосферу в верхних широтах. Метан в верхней атмосфере не только создает хорошо известный парниковый эффект, но и активно изменяет химический состав атмосферы, меняя ее физико-химические свойства.

В настоящей работе было показано, что в условиях верхней атмосферы Земли столкновение молекул метана и интермедиатов Криге СН₃СНОО приводит к химической реакции, в результате которой образуются радикалы ОН и СН₃, атомарный водород, ацетон, ацетальдегид, и в меньших количествах — пропальдегид, метиловый спирт и вода. Радикалы ОН являются основными "очистителями" атмосферы от антропогенных загрязнителей, участвуют в большом количестве физикохимических процессов в атмосфере Земли, запуская каскады циклических вторичных реакций, включая образование атомарного кислорода, НО₂, NO₂, перекиси водорода и др. [45—48]. Поскольку спектр излучения и поглощения радикалов ОН на вра-

щательных переходах включает СВЧ-диапазон [49, 50], то они также принимают активное участие в ослаблении радиосигналов глобальных навигационных спутниковых систем [51–53].

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер № АААА-А19-119010990034-5) и при финансовой поддержке Министерства науки и технологии Тайваня (грант MOST 109-2111-М-001-001), Академии наук Тайваня (грант AS-TP-107-М10) и проекта поддержки высшего образования и развития университета Ченг Кунг Министерством образования Тайваня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II, and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Eds. Core Writing Team, Pachauri R.K., Meyer L.A. Geneva: IPCC, 2014.
- 2. *Nair P.R., Kavitha M.* // Intern. J. Remote Sens. 2020. V. 41. № 21. P. 8380.
- 3. *Choi W., Kim S., Grant W.B. et al.* // J. Geophys. Res. 2002. V. 107. № D24. 8209.
- 4. *Sharifi M., Kong F., Chin S.L. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 38. P. 9405.
- Criegee R., Wenner G. // Just. Lieb. Ann. Chem. 1949.
 V. 564. № 1. P. 9.
- 6. *Kanakidou M., Seinfeld J.H., Pandis S.N. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. № 4. P. 1053.
- 7. Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2009. V. 9. № 14. P. 5155.
- 8. Chao W., Hsieh J.T., Chang C.H. et al. // Science. 2015. V. 347. № 6223. P. 751.
- 9. *Long B., Bao J.L., Truhlar D.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 43. P. 14409.
- 10. *Taatjes C.A., Welz O., Eskola A.J. et al.* // Science. 2013. V. 340. № 6129. P. 177.
- 11. *Sheps L., Scully A.M., Au K.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 16. № 48. P. 26701.
- 12. *Welz O., Eskola A.J., Sheps L. et al.* // Ang. Chem. Intern. Ed. 2014. V. 53. № 18. P. 4547.
- 13. *Foreman E.S., Kapnas K.M., Murray C.* // Ang. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 35. P. 10419.
- 14. Chhantyal-Pun R., McGillen M.R., Beames J.M. et al. // Ang. Chem. Intern. Ed. 2017. V. 56. № 31. P. 9044.
- 15. *Taatjes C.A.*, *Khan M.A.H.*, *Eskola A.J. et al.* // Env. Sci. Techn. 2019. V. 53. № 3. P. 1245.
- 16. *Taatjes C.A.*, *Shallcross D.E.*, *Percival C.J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 5. P. 1704.
- 17. *Khan M., Percival C., Caravan R. et al.* // Env. Sci. Proc. Imp. 2018. V. 20. № 3. P. 437.
- 18. *Herron J.T., Martinez R.I., Huie R.E.* // Intern. J. Chem. Kinet. 1982. V. 14. № 3. P. 201.

- 19. Дьяков Ю.А., Адамсон С.О., Ванг П.К. и др. // Химическая физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 68.
- 20. *Wang Z., Dyakov Y.A., Bu Y.* // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. № 5. P. 1085.
- 21. *Zhou X.H.*, *Liu Y.Q.*, *Dong W.R. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. № 17. P. 4817.
- 22. *Wang X.H.*, *Bowman J.M.* // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. № 17. P. 3359.
- 23. *Kidwell N.M.*, *Li H.W.*, *Wang X.H. et al.* // Nature Chem. 2016. V. 8. № 5. P. 509.
- 24. *Fang Y., Liu F., Barber V.P. et al.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. № 6. 061102.
- 25. *Nguyen T.L.*, *McCaslin L.*, *McCarthy M.C. et al.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 13. 131102.
- 26. Lin M.F., Tseng C.M., Dyakov Y.A. et al. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 24. 241104.
- Dyakov Y.A., Ho Y.C., Hsu W.H. et al. // Chem. Phys. 2018. V. 515. P. 543.
- 28. Dyakov Y.A., Toliautas S., Trakhtenberg L.I. et al. // Chem. Phys. 2018. V. 515. P. 672.
- 29. Дьяков Ю.А., Пузанков А.А., Адамсон С.О. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 3.
- 30. *Dyakov Y.A., Adamson S.O., Golubkov G.V. et al.* // Proc. SPIE Intern. Soc. Opt. Eng. 2019. V. 11322. 113221Q.
- 31. *Eyring H., Lin S.H., Lin S.M.* Basic Chemical Kinetics. N.Y.: JohnWiley & Sons, 1980.
- 32. *Robinson P.J., Holbrook K.A.* Unimolecular Reactions. New York: Wiley, 1972.
- 33. Steinfeld J.I., Francisco J.S., Hase W.L. Chemical kinetics and dynamics. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999.
- 34. *Zyubina T.S., Dyakov Y.A., Lin S.H. et al.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. № 13. 134320.
- 35. *Mebel A.M., Zyubina T.S., Dyakov Y.A. et al.* // Intern. J. Quant. Chem. 2005. V. 102. № 5. P. 506.
- 36. *Wang Q.Q.*, *Wu D.*, *Jin M.X. et al.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. № 20. 204302.
- 37. *Wang Q.Q.*, *Wu D.*, *Jin M.X. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 27. P. 11805.
- 38. Wang Q.Q., Dyakov Y.A., Wu D. et al. // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 586. P. 21.
- 39. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 09. Rev. A.02. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.

- 40. *Hsu H.C.*, *Tsai M.T.*, *Dyakov Y.A. et al.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. № 5. 054311.
- 41. *Hsu H.C., Tsai M.T., Dyakov Y.A. et al.* // Intern. Rev. Phys. Chem. 2012. V. 31. P. 201.
- 42. *Tseng C.M.*, *Dyakov Y.A.*, *Huang C.L. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 28. P. 8760.
- 43. *Dyakov Y.A., Bagchi A., Lee Y.T. et al.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 1. 014305.
- 44. *Tseng C.M.*, *Dyakov Y.A.*, *Huang H.C. et al.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. № 7. 074307.
- 45. Levy H. // Science. 1971. V. 173. № 3992. P. 141.
- 46. *Lelieveld J., Dentener F., Peters W. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. № 9–10. P. 2337.

- 47. *Mauldin R.L., Berndt T., Sipila M. et al.* // Nature. 2012. V. 488. № 7410. P. 193.
- 48. *Vereecken L., Harder H., Novelli A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 42. P. 14682.
- 49. *Голубков Г.В., Манжелий М.И., Лушников А.А.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 101.
- 50. Адамсон С.О., Харлампиди Д.Д., Голубков Г.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 20.
- Голубков Г.В., Манжелий М.И., Берлин А.А. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 1. С. 5.
- 52. *Kuverova V.V.*, *Adamson S.O.*, *Berlin A.A. et al.* // Adv. Space Res. 2019. V. 64. № 10. P. 1876.
- 53. Голубков Г.В., Манжелий М.И., Берлин А.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 86.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 544.421.081.7: 544.421.032.76

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ БЕНЗОЛА С АТОМАРНЫМ ФТОРОМ МЕТОДОМ КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ

© 2021 г. Е. С. Васильев¹, Н. Д. Волков¹, Г. В. Карпов¹, И. И. Морозов^{1*}, Д. Р. Нигматуллин¹, Е. А. Сайгина³, С. А. Савилов², С. Я. Уманский¹, Н. И. Бутковская¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия
 ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
 ³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия *E-mail: igormrzy@gmail.com

Поступила в редакцию 18.03.2021; после доработки 14.04.2021; принята в печать 20.04.2021

Методом конкурирующих реакций изучена кинетика реакции фтора с бензолом при температуре $T=293~\rm K$. Исследования проводили в проточном реакторе низкого давления с масс-спектрометрическим детектированием реагентов и продуктов реакции. В качестве конкурирующих реакций использованы реакции атомов фтора с циклогексаном, трифторуксусной и трихлоруксусными кислотами. Впервые определены соотношения констант скорости бензола и этих конкурирующих реакций с атомарным фтором. На основе полученных экспериментальных данных и известных из литературы констант скорости реакций рассчитана величина константы скорости реакции атомов фтора с бензолом: k_1 (293 K) = $(2.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-10}~\rm cm^3 \cdot$ молекула $^{-1} \cdot c^{-1}$.

Ключевые слова: бензол, фтор, константа скорости реакции, масс-спектрометрия.

DOI: 10.31857/S0207401X21100125

1. ВВЕДЕНИЕ

Бензол относится к одному из наиболее распространенных в промышленности классов химических веществ. В 2019 г. в России было произведено порядка 1500 тыс. т бензола. Некоторая часть его попадает в окружающую среду вследствие техногенных аварий. при испарении растворителей и другими способами. Известно, что бензол и его производные токсичны и негативно влияют на окружающую среду и животный мир. Бензол воздействует на организм человека через неповрежденную кожу, при вдыхании его паров способен вызвать лейкемию и анемию [1, 2]. Поэтому вопросы трансформации бензола в атмосфере представляют значительный интерес. Установить продукты его трансформации в атмосфере очень важно, так как они также могут быть токсичными.

Окисление органических соединений в атмосфере в основном инициируется гидроксильным радикалом, атомами галогенов и нечетным кислородом. Первичная стадия окисления бензола в атмосфере имеет вид

$$C_6H_6 + OH' \rightarrow C_6H_5' + H_2O.$$

В ходе этой стадии образуются фенильные радикалы, которые затем вступают в реакцию с молекулярным кислородом атмосферы. Эта реакция чрезвычайно важна для построения моделей изменения климата:

$$C_6H_5^{\bullet} + O_2 \rightarrow \Pi$$
родукты,

а чтобы изучить ее, необходимо иметь стабильный источник фенильного радикала. Таким источником могут быть реакции бензола с атомарным фтором. В работах [3—5] были определены константы скорости и механизмы реакций бензола с атомами фтора, но их результаты частично противоречат друг другу. В нашей работе [6] с использованием метода конкурирующих реакций была определена константа скорости реакции атомов фтора с бензолом:

$$k_1 = (2.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}.$$

Метан использовали в качестве вещества-конкурента. Оказалось, что значение k_1 существенно отличается от литературных данных. Для установления причины возможных расхождений было решено провести дополнительные исследования кинетики реакций атомов фтора с бензолом, используя в качестве конкурирующих реакций

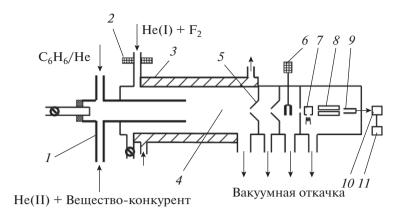


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – инжектор, 2 – разрядная труба, 3 – термостатируемая рубашка, 4 – зона реакции, 5 – напускной конус масс-спектрометра, 6 – модулятор пучка, 7 – ионный источник, 8 – электроды квадрупольного масс-спектрометра, 9 – электронный умножитель, 10 – усилитель тока, 11 – Π K.

реакции атомов фтора с трихлоруксусной и трифторуксусной кислотами и циклогексаном.

Реакция атомов фтора с бензолом (k_1) может протекать по двум каналам: в одном — образуется фенильный радикал (Ia), а в другом — происходит замещение атома водорода на атом фтора в бензольном кольце (Iб). Представим возможную схему этой реакции:

$$F' + C_6H_6 \rightarrow HF + C_6H_5',$$
 (Ia) $\Delta H_R^{\circ} = -108.4 \text{ кДж/моль},$

$$\rightarrow$$
 H' + C₆H₅F, $\Delta H_R^{\circ} = -53.2 \text{ кДж/моль},$ (I6)

$$F' + Kонкурент \rightarrow Продукты,$$
 (II)

$$F' + CF_3COOH \rightarrow HF + CF_3COO',$$
 (IIa) $\Delta H_R^\circ = -93.3 \text{ кДж/моль},$

$$F' + CCl_3COOH \rightarrow HF + CCl_3COO',$$
 (II6) $\Delta H_R^{\circ} = -99.4 \text{ кДж/моль},$

$$F' + CCl_3COOH \rightarrow FCl + CCl_2COOH,$$
 (IIB) $\Delta H_R^{\circ} = 7 \text{ кДж/моль},$

$$F' + c - C_6 H_{12} \rightarrow HF + c - C_6 H_{11}',$$
 (IIr) $\Delta H_R^{\circ} = -169.9 \text{ кДж/моль}.$

В настоящей работе в качестве веществ-конкурентов использовались: трихлоруксусная кислота (ТХК), трифторуксусная кислота (ТФК) и циклогексан, для которых константы скорости реакций с атомами фтора установлены.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектрометрия с модулированным молекулярным пучком была применена для детектирования реагентов и продуктов реакции, включая свободные радикалы. Кинетику и механизм реакции атома фтора с бензолом изучали методом конкурирующих реакций в проточном реакторе при температуре 293 К и давлении 1 мбар. Подробно экспериментальная установка описана в работах [6, 7]. Здесь приведем краткое описание экспериментальной установки и методики проведения опытов. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Проточный цилиндрический реактор из пирекса имел длину 50 см и внутренний диаметр 2.3 см. Атомы фтора получали в высокочастотном разряде из смеси F2 и He (избыток Не – более 99%). Степень диссоциации фтора составляла ~97%, при этом концентрация атомов была $\sim 25 \cdot 10^{12}$ атом \cdot см⁻³. По трубке реактора регулируемый поток газа-носителя гелия в смеси с атомами фтора подавался реакционную зону. Вдоль оси реактора располагалась цилиндрическая трубка диаметром 1.7 см, по которой в реактор вводилась газовая смесь, состоящая из бензола и реагента конкурирующей реакции. Типичная скорость газового потока в реакторе составляла 2.7 м/c, общее давление в реакторе -1.0 мбар. Разрядная кварцевая трубка (2) помещалась в 40 см от напускного сопла масс-спектрометра. Внутри разрядной трубки из пирекса находилась цилиндрическая вставка из синтетического сапфира (Al_2O_3) , которая значительно снижала гибель атомов фтора на поверхности разрядной трубки.

Для приготовления смесей реагентов использовали гелий марки 6.0 (99.9999%), трихлоруксусная кислота, трифторуксусная кислота и циклогексан. В табл. 1 приведены концентрации и чистота реагентов, используемых в экспериментах. Реактивы применяли без предварительной очистки. Три-

Реагент	Концентрация в Не, %	Производитель; чистота реагента
Гелий	100	ООО "НИИ КМ марка 6.0; 99.9999%
Бензол	8.8	АО "Экос-1", ХЧ; 99.8%
Циклогексан	5.6	Sigma-Aldrich; 99%
Трифторуксусная кислота	3.7	Sigma-Aldrich; >97%
Трихлоруксусная кислота	кристаллы	Sigma-Aldrich; >97%
Фтор	5	ИПХФ РАН; 98%

Таблица 1. Концентрации и чистота реагентов, используемых при проведении реакций в проточном реакторе

хлоруксусную кислоту вводили в реактор с помощью продувки потоком гелия кристаллов кислоты. Бензол подавался по отдельной линии из колбы, в которой он хранился. При подаче в реактор происходило смешивание потоков бензола и одного веществ-конкурентов. Концентрации ществ, подаваемых в реактор, определяли по скорости падения давления в колбе определенного объема. Давление в реакторе измеряли мембранным манометром MKS Baratron модель 122A (США). Отбор пробы из реакционной зоны в масс-спектрометр осуществляли в виде модулированного молекулярного пучка. Система его формирования состояла из сопла и сепаратора. Пучок модулировался в камере между сепаратором и входной диафрагмой ионного источника масс-спектрометра.

Для откачки камеры между соплом и сепаратором использовались паромасляные диффузионные насосы вакуумных агрегатов ВА-05 и ВА-01. Ионизация реагентов и продуктов реакции производилась электронным ударом. Энергия электронов регулировалась в пределах 12-100 эВ. Электронный ток устанавливали в диапазоне 0-2 мА. Детектирование ионов проводили при помощи квадрупольного масс-спектрометра МС7303 (Россия). Система регистрации включала в себя: вторичный электронный умножитель, синхронный детектор (Princeton Applied Research, модель 124A, США), соединенный с персональным компьютером. Предел детектирования бензола и веществреагентов составлял $\sim 10^{10}$ молекул · см $^{-3}$ при накоплении сигнала в течение 300 с.

Методика кинетических измерений

Бензол и вещество-конкурент в определенных концентрациях в смесях с избытком газа-носителя гелия поступали в зону реакции. По расходу обоих веществ в реакции определяли отношение констант скоростей исследуемой реакции (k_1) и конкурирующей реакции (k_2) согласно уравнению:

$$\ln\left(\frac{[C_{6}H_{6}]_{0}}{[C_{6}H_{6}]}\right) / \ln\left(\frac{[Kohkypeht]_{0}}{[Kohkypeht]}\right) = (k_{1}/k_{2})_{9kcn}, (1)$$

где $[C_6H_6]_0$, $[Конкурент]_0$ и $[C_6H_6]$, [Конкурент] – концентрации исследуемого вещества и вещества-

конкурента в реакциях без атомарного фтора и после ввода его в реакционную смесь, k_1 — константа скорости реакции бензола с атомарным фтором, k_2 — константа скорости реакции конкурирующего вещества с атомарным фтором, $(k_1/k_2)_{_{\rm эксп}}$ — экспериментально определенное отношение константы скорости реакции бензола с атомарным фтором к константе скорости реакции конкурирующего вещества с атомарным фтором. Использованный метод конкурирующих реакций позволяет сравнить результаты, полученные различными экспериментальными методиками.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖЛЕНИЕ

Определение масс-спектра бензола

Выбор веществ-конкурентов должен отвечает двум критериям:

- 1. Масс-спектры исследуемых веществ не должны перекрываться.
- 2. Величины констант скорости реакции исследуемого вещества и веществ-конкурентов должны не сильно отличаться друг от друга.

В предварительных опытах было проведено измерение масс-спектра бензола при ионизации электронным ударом, который сравнивался со спектром, известным из базы данных NIST [8]. Энергия электронов составила 70 эВ. Напуск реагентов в смеси с гелием и продуктов реакции, включая свободные радикалы, в ионный источник массспектрометра осуществляли в виде молекулярного пучка, что обеспечивало минимальное влияние гетерогенных процессов на стенках электродов ионного источника. Оба спектра представлены на рис. 2 для диапазона значений m/z = 30-90, в котором расположены 20 наиболее интенсивных пиков. Полученный нами масс-спектр оказался подобен спектру NIST. В обоих масс-спектрах присутствует наиболее интенсивный молекулярный пик с m/z = 78.

Определение k_1 с использованием реакций атомов фтора с реагентами-конкурентами

Конкурирующие реакции были подобраны так, чтобы бензол можно было бы детектировать

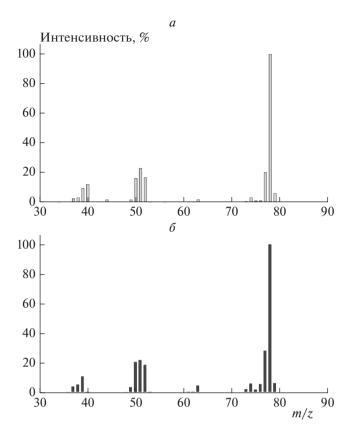


Рис. 2. Масс-спектры бензола, полученного при напуске в виде молекулярного пучка в Φ ИЦ $X\Phi$ РАН (a) и из базы данных NIST (δ).

по линии с m/z=78, а молекул конкурентов — по наиболее интенсивной линии масс-спектра. На рис. 3. приведены совместные масс-спектры бензола и ТХК (a), бензола и ТФК (δ), бензола и циклогексана (a). Из этих рисунков видно, что основные линии масс-спектров этих соединений не пересекаются с линиями бензола, поэтому расход веществ детектировался по следующим линиям масс-спектров: бензол — на молекулярной линии с m/z=78, циклогексан — на молекулярной линии с m/z=84, ТФК и ТХК — на линиях осколков СООН⁺ с m/z=45.

Кинетические эксперименты

Реакции изучались в проточном реакторе при температуре 293 К и давлении 1 мбар: определяли концентрации бензола и вещества-конкурента в отсутствие атомов фтора и в реакции с атомами. При различной подаче реагентов производили несколько десятков таких измерений.

Отношение констант $k_1/k_2 = (k_1/k_2)_{_{3\text{ксп}}}$ определено из наклона прямой линии, полученного в результате линейного регрессионного анализа, согласно уравнению (1):

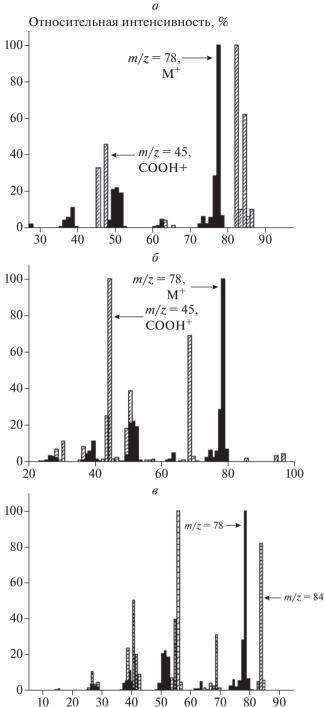


Рис. 3. Масс-спектры бензола и ТХК (a), ТФК (δ) и цикогексана (a).

$$k_1 = (k_1/k_2)_{\text{aver}} k_2,$$
 (2)

m/z

где k_1 — константа скорости реакции бензола с атомарным фтором, k_2 — константа скорости реакции конкурирующего вещества с атомарным фтором, $(k_1/k_2)_{3$ ксп — экспериментально опреде-

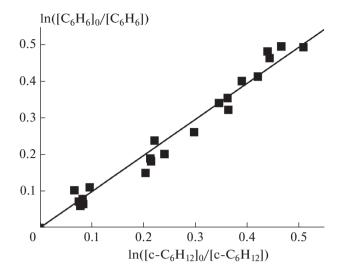


Рис. 4. Зависимость глубины превращения бензола в реакции с атомарным фтором по отношению к глубине превращения циклогексана в реакциях с атомарным фтором.

ленное отношение константы скорости реакции бензола с атомарным фтором к константе скорости реакции конкурирующего вещества с атомарным фтором. Зависимость глубины превращения бензола в реакции с атомарным фтором по отношению к глубине превращения циклогексана в реакциях с атомарным фтором представлена на рис. 4.

Одним из продуктов реакции бензола и атомарного фтора является фторбензол. Это подтверждается тем, что в масс-спектрометре во время проведения эксперимента были зарегистрированы пики, которые соответствуют определенному нами ранее спектру фторбензола. При подаче бензола в отсутствие атомарного фтора не удалось зарегистрировать наличие фторбензола в проточном реакторе. Из данных, приведенных на рис. 4, получено следующее отношение: $(k_1/k_2)_{3 \text{ксп}} = 0.99 \pm 0.04$. Используя значение константы скорости реакции атомов фтора с циклогексаном $k_2 = 1.3 \cdot 10^{-10} \, \text{см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ [9], получаем величину константы скорости реакции атомов фтора с бензолом:

$$k_1 = (1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}.$$

Зависимость глубины превращения бензола в реакции с атомарным фтором по отношению к глубине превращения трихлоруксусной кислоты в реакциях с атомарным фтором представлена на рис. 5. Из данных, приведенных на рис. 5, получено следующее отношение: $(k_1/k_2)_{\text{эксп}} = 5.4 \pm 0.2$.

Используя значение константы скорости реакции атомов фтора с трихлоруксусной кислотой $k_2 = (4.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-11} \, \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{молекулa}^{-1} \cdot \mathrm{c}^{-1} \, [10],$ получаем величину константы скорости реакции

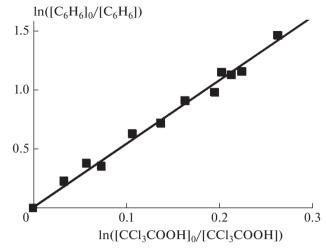


Рис. 5. Зависимость глубины превращения бензола в реакции с атомарным фтором по отношению к глубине превращения трихлоруксусной кислоты в реакциях с атомарным фтором.

атомов фтора с бензолом: $k_1 = (2.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-10}$ см $^3 \cdot$ молекула $^{-1} \cdot$ с $^{-1} \cdot$ Зависимость глубины превращения бензола в реакции с атомарным фтором по отношению к глубине превращения трифторуксусной кислоты в реакциях с атомарным фтором представлена на рис. 6. Из данных, приведенных на рис. 6, получено следующее отношение: $(k_1/k_2)_{_{\rm ЭКСП}} = 3.5 \pm 0.4$. Используя значение константы скорости реакции атомов фтора с трифторуксусной кислотой $k_2 = (4.72 \pm 1.08) \cdot 10^{-11}$ см $^3 \cdot$ молекул $^{-1} \cdot$ с $^{-1} [10]$, получаем величину константы скорости реакции атомов фтора с бензолом: $k_1 = (1.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-10}$ см $^3 \cdot$ молекул $^{-1} \cdot$ с $^{-1} \cdot$

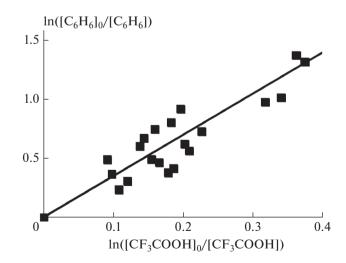


Рис. 6. Зависимость глубины превращения бензола в реакции с атомарным фтором по отношению к глубине превращения трифторуксусной кислоты в реакциях с атомарным фтором.

Вещество-конкурент	$(k_1/k_2)_{_{9\text{KC}\Pi}}$	k_1 , $10^{-10}\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{monekyna}^{-1}\cdot\mathrm{c}^{-1}$
Циклогексан	0.99 ± 0.04	1.3 ± 0.4
		(настоящая работа)
Трихлоруксусная кислота	5.4 ± 0.2	2.3 ± 0.4
		(настоящая работа)
Трифторуксусная кислота	3.5 ± 0.4	1.7 ± 0.8
		(настоящая работа)
Метан	4.4 ± 0.3	2.7 ± 0.5 [6]
Абсолютное измерение	_	0.5 ± 0.1 [5]
Метан	_	0.97 [3]

Tаблица 2. Отношения константы скорости реакции атомов фтора с бензолом к константе скорости реакции атомов фтора с веществом-конкурентом, $(k_1/k_2)_{3\text{ксn}}$, и рассчитанные значения константы скорости k_1 этих реакций

$$k_{\rm cp} = (2.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}.$$

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Масс-спектральным методом изучена кинетика реакции фтора с бензолом при температуре T== 293 К с использованием метода конкурирующих реакций. Реакция изучена в проточном реакторе низкого давления. В качестве конкурирующих реакций использовались реакции атомов фтора с циклогексаном, трифторуксусной и трихлоруксусными кислотами. Впервые определены соотношения констант скорости исследуемой и этих конкурирующих реакций. На основе полученных данных рассчитана средняя константа скорости реакции атомов фтора с бензолом: $k_{\rm cp}$ (293 K) = (2.0 ± 0.6) · $\cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. В продуктах реакции зарегистрирован фторбензол. Следует отметить, что настоящая работа продолжает систематические исследования ФИЦ ХФ РАН влияния органических загрязнителей на окружающую среду в водной [11-13] и газовой [10, 14] средах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер AAAA-A20-120021390044-2) и поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (№ 19-05-50076 — Микромир).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruckner J.V., Anand S.S., Warren D.A. // Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. 7th

- edition. Ch. 24. Ed. Klaasen C.D. N.Y.: McGraw Hill Medical, 2008. P. 1007.
- Омельяненко Л.М., Сенкевич Н.А. Клиника и профилактика отравлений бензолом. М.: Медгиз, 1957.
- 3. *Smith D.J.*, *Setser D.W.*, *Kim K.C. et al.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 9. P. 898; https://doi.org/10.1021/j100524a019
- 4. *Moehlmann J.G., McDonald J.D.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 8. P. 3061; https://doi.org/10.1063/1.430904
- Ebrecht J., Hack W., Wagner H.G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 5. P. 619; https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930520
- 6. Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В. и др. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 10. С. 1484; https://doi.org/10.31857/S0044453720100295
- 7. *Васильев Е.С., Морозов И.И., Хак В. и др.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 6. С. 859.
- 8. "Mass Spectra" in NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69 / Eds. Linstron P.J., Mallard W.G. Gaithersburg MD: National Institute of Standards and Technology, 2018.
- Pearson R.K., Cowles J.O., Hermann G.L. et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1973. V. 9. P. 723; https://doi.org/10.1109/JQE.1973.1077725
- Vasiliev E.S., Morozov I.I., Karpov G.V. // Intern. J. Chem. Kinet. 2019. V. 51. P. 909; https://doi.org/10.1002/kin.21319
- 11. *Васильев Е.С., Карпов Г.В., Волков Н.Д. и др. //* Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 17; https://doi.org/10.31857/S0207401X20120171
- 12. *Карпов Г.В., Виноградова О.А., Васильев Е.С. и др. //* Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 26; https://doi.org/10.1134/S0207401X18070087
- 13. *Карпов Г.В., Васильев Е.С., Волков Н.Д. и др. //* Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 40; https://doi.org/10.31857/S0207401X20100076
- 14. Дьяков Ю.А., Пузанков А.А., Адамсон С.О. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 3; https://doi.org/10.31857/S0207401X20100040

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УЛК 541.127

ФОТОЛИЗ СМЕСИ $C_2H_2F_2Br_2$ с O_2 В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ КИСЛОРОДА 1—3.5 Торр

© 2021 г. И. К. Ларин¹, Т. И. Белякова¹, Н. А. Мессинева^{1**}, А. И. Спасский¹, Е. М. Трофимова^{1*}

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

*E-mail: eltrofimova@yandex.ru

**E-mail: nat-messineva@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.05.2021:

послупила в редакцию 08.03.2021; после доработки 19.05.2021; принята в печать 20.05.2021

На длине волны $\lambda=253.7$ нм проведен фотолиз смеси $C_2H_2F_2Br_2$ с кислородом при давлениях последнего от 1 до 3.5 Торр. Показано, что в этих условиях при распаде одной молекулы $C_2H_2F_2Br_2$ образуется только один атом брома. На длинах волн 230, 240 и 250 нм определены сечения поглощения одного из продуктов фотолиза — радикала $C_2F_2BrO_2$.

Ключевые слова: фотолиз, механизм фотолиза, сечения поглощения, тушение пожаров.

DOI: 10.31857/S0207401X21100101

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в работе [1] нами был изучен фотолиз $C_2H_2F_2Br_2$ в диапазоне давлений от 4 до 30 Торр в смеси с кислородом при давлениях последнего от 12 до 500 Торр. Интерес к данному углеводороду, содержащему атомы брома, был вызван тем, что он является водородсодержащим аналогом $C_2F_4Br_2$ (галон 2402). Последний все еще применяется при тушении особо сложных пожаров в ряде стран, несмотря на высокие значения озонразрушающего потенциала (ОРП = 8) и потенциала глобального потепления (ПГП = 1860) [2]. Константа скорости реакции $C_2F_4Br_2$ с радикалом ОН не превышает величины $1.5 \cdot 10^{-16}$ см 3 · молекула $^1 \cdot c^{-1}$ [3], что дает для времени жизни величину, равную около 200 лет.

Данная работа есть продолжение начатого в [1] исследования фотолиза $C_2H_2F_2Br_2$. Преимуществом данного вещества по сравнению с $C_2F_4Br_2$ является то, что его ОРП составляет 0.7-1.5 [2]. Такое низкое значение ОРП объясняется тем, что в его состав входят атомы водорода, обеспечивающие его разрушение в тропосфере в реакции с радикалом ОН. Константа скорости этой реакции при температуре 298 К составляет $2.46 \cdot 10^{-14}$ см $^3 \cdot$ молекула $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ [4], что дает для времени жизни $C_2H_2F_2Br_2$ в атмосфере величину, на два порядка меньшую, чем для $C_2F_4Br_2$.

В отличие от [1], исследование в данной работе проводилось при давлениях кислорода, не превышающих 3.5 Торр, что позволило получить дополнительные результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составление смесей $C_2H_2F_2Br_2$ с O_2 проводили в вакуумной установке из молибденового стекла с запорными вентилями из стеклянных и тефлоновых деталей. Кислород марки "ч" хранили в стеклянной колбе, а жидкий $C_2H_2F_2Br_2$ — в ампулах, изолированных от света.

Оптическая установка состояла из кварцевой кюветы диаметром 4 см и длиной 10 см и ртутной лампы низкого давления мощностью 8 Ватт, служившей источником излучения с $\lambda=253.7$ нм. Для записи спектров абсорбции исследуемых веществ в ультрафиолетовой и видимой областях использовали спектрофотометр Specord M-40 фирмы "Carl Zeiss" (Германия). Кинетику фотолиза $C_2H_2F_2Br_2$ изучали путем измерения оптической плотности исследуемой смеси при различных временах облучения в области поглощения исходного вещества и на длине волны 416 нм, соответствующей максимуму поглощения молекулярного брома.

Для определения интенсивности лампы (*I*) при данных условиях облучения были проведены опыты с HBr, для которого квантовый выход фо-

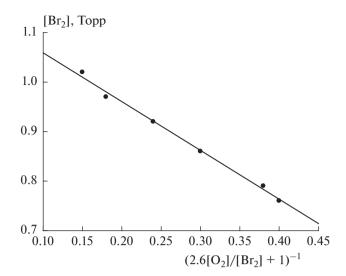


Рис. 1. График зависимости $d[Br_2]$ от $(2.6[O_2]/[Br_2]+1)^{-1}$ при давлении хладона 20 Торр и времени облучения 1800 с.

толиза (ф) при облучении светом с $\lambda=253.7$ нм как по атомам водорода, так и по атомам брома равен единице. Интенсивность лампы оказалась равной $(1.9\pm0.2)\cdot10^{15}$ квантов/см $^2\cdot$ с. Более подробно установка для изучения фотолиза хладонов и методика эксперимента описана в работе [5].

Ранее для интерпретации экспериментальных данных, полученных нами при фотолизе $C_2H_2F_2Br_2$ в смеси с кислородом при давлениях кислорода, превышающих 12 Торр, мы предложили следующую схему фотолиза $C_2H_2F_2Br_2$ на длине волны 253.7нм [1]:

$$C_2H_2F_2Br_2 + hv \rightarrow C_2H_2F_2Br^{**} + Br^{*},$$
 (0)

$$C_2H_2F_2Br^{**} \to C_2H_2F_2 + Br^{*},$$
 (I)

$$C_2H_2F_2Br^{**} + O_2 \rightarrow C_2H_2F_2Br^{*} + O_2,$$
 (II)

$$C_2H_2F_2Br' + Br_2 \rightarrow C_2H_2F_2Br_2 + Br',$$
 (III)

$$C_2H_2F_2Br' + O_2 \rightarrow C_2H_2F_2BrO_2',$$
 (IV)

$$Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M.$$
 (V)

Метод полустационарных концентраций, разработанный академиком Н.Н. Семёновым [6], позволяет получить следующее выражение для скорости образования молекулярного брома:

$$d[Br_2]/dt = \sigma_{\pi} I[C_2 H_2 F_2 Br_2] \times \times (1 - \alpha k_{III} [Br_2] / (k_{IV} [O_2] + k_{III} [Br_2]),$$
(1)

где $\alpha = k_{\rm II}[{\rm O}_2]/(k_{\rm I} + k_{\rm II}[{\rm O}_2])$, а $\sigma_{\rm A}$ — сечение диссоциации.

Ранее было нами показано [1], что при достаточно больших давлениях кислорода квантовый

выход фотолиза $C_2H_2F_2Br_2$ равен единице, т.е. образования второго атома брома в реакции (I) не происходит. В данном исследовании мы провели фотолиз при давлениях кислорода в диапазоне 1-3.5 Торр в предположении, что, возможно, в этих условиях реакция (I) будет конкурировать с реакцией (II).

В работе [1] определено, что отношение констант $k_{\rm IV}/k_{\rm III}$ равно 2.6, поэтому выражение (1) можно представить в следующем виде:

$$d[Br_2]/dt = \sigma_{\pi} I[C_2 H_2 F_2 Br_2](1 - \alpha \beta), \qquad (2)$$

где $\beta = (2.6[O_2]/[Br_2] + 1)^{-1}$.

При времени облучения 1800 с выражение (2) будет иметь следующий вид:

$$d[Br_2] = \sigma_{\pi} I[C_2 H_2 F_2 Br_2] \cdot 1.8 \cdot \cdot 10^3 [1 - \alpha/(2.6[O_2]/[Br_2] + 1)].$$
(3)

На рис. 1 представлена зависимость d [Br₂] от $(2.6[O_2]/[Br_2]+1)^{-1}$ при давлении $C_2H_2F_2Br$, равном 20 Торр, и времени облучения 1800 с. Из тангенса угла наклона этого графика был рассчитан коэффициент $\alpha = k_{\Pi}[O_2]/(k_1 + k_{\Pi}[O_2])$. Он составил величину, равную 0.98 ± 0.3 .

Нами также был проведен фотолиз смеси 1 Торр кислорода и 18 Торр $C_2H_2F_2Br_2$. Полученные нами кинетические кривые изменения оптической плотности на длинах волн от 230 до 245 нм имели необычную форму (см. рис. 2a и δ).

Мы предположили, что такое изменение оптической плотности связано с тем, что сечение поглощения радикала $C_2H_2F_2BrO_2$, образующегося в реакции (IV), значительно превосходит сечение поглощения исходного вещества. В точках перегиба на этих графиках оптическая плотность, обусловленная присутствием в оптической кювете исходного вещества (D_R , где $R = C_2H_2F_2Br_2$), становится равной оптической плотности, обусловленной образовавшимся в реакции (IV) перекисным радикалом (D_R , где $R' = C_2H_2F_2BrO_2$).

Закон Ламберта—Бера позволяет получить следующее выражение:

$$[C_2H_2F_2Br_2]\sigma_R = [C_2H_2F_2BrO_2']\sigma_{R'},$$
 (4)

где $\sigma_{R,\;R'}$ — сечение поглощения на соответствующей длине волны.

Зная концентрации хладона и перекисного радикала в точках перегиба кинетических кривых, представленных на рис. 2a и δ , можно найти отношение сечений поглощения $\sigma_{R'}/\sigma_{R}$ в этом диапазоне длин волн.

Выше мы показали, что при низких давлениях кислорода, так же как и при давлениях выше 12 Торр [1], реакцию (I) можно исключить из схемы фотолиза. В этом случае изменение концен-

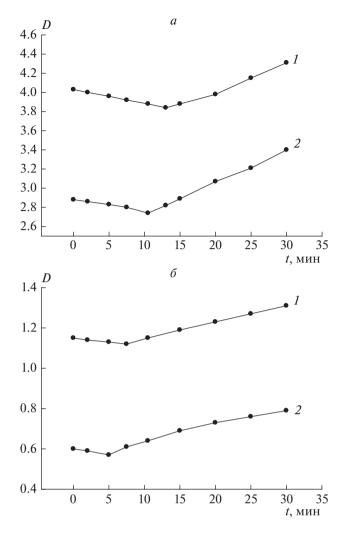


Рис. 2. a — График изменения оптической плотности смеси 1 Торр кислорода и 18 Торр $C_2H_2F_2Br_2$ на длинах волн 231 (I) и 235 нм (2) при облучении ее светом с длиной волны 257.3 нм; δ — то же, что и в случае a, но на длинах волн 240 (I) и 245 нм (2).

траций исходного вещества и продуктов фотолиза в зависимости от времени облучения описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{split} d\left[C_{2}H_{2}F_{2}Br_{2}\right]/dt &= -k_{0}\left[C_{2}H_{2}F_{2}Br_{2}\right] + \\ &+ k_{3}\left[C_{2}H_{2}F_{2}Br^{*}\right]\left[Br_{2}\right], \\ d\left[C_{2}H_{2}F_{2}Br^{*}\right]/dt &= k_{2}\left[C_{2}H_{2}F_{2}Br^{**}\right] - \\ &- k_{4}\left[C_{2}H_{2}F_{2}Br^{*}\right]\left[O_{2}\right] - k_{3}\left[C_{2}H_{2}F_{2}Br^{*}\right]\left[Br_{2}\right], \\ d\left[C_{2}H_{2}F_{2}Br^{**}\right]/dt &= \\ &= k_{0}\left[C_{2}H_{2}F_{2}Br_{2}\right] - k_{2}\left[C_{2}H_{2}F_{2}Br^{**}\right], \end{split}$$

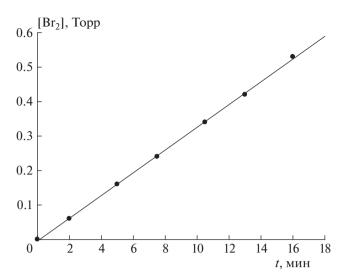


Рис. 3. График зависимости концентрации молекулярного брома от времени облучения смеси 1 Торр кислорода и 18 Торр $C_2H_2F_2Br_2$ светом с длиной волны 257.3 нм.

$$d\left[C_2H_2F_2BrO_2^{\bullet}\right]/dt = k_4\left[C_2H_2F_2Br^{\bullet}\right][O_2].$$

Используя метод полустационарных концентраций, разработанный академиком Н.Н. Семёновым [6], мы получили следующее выражение для концентрации радикала $C_2H_2F_2BrO_2$, позволяющее вычислить эту величину в каждый момент времени облучения:

$$\left[C_{2}H_{2}F_{2}BrO_{2}^{\bullet}\right] =
= k_{0}\left[C_{2}H_{2}F_{2}Br_{2}\right]t\left(1 + k_{3}\left[Br_{2}\right]/k_{4}\left[O_{2}\right]\right)^{-1}.$$
(5)

Отношение k_3/k_4 , равное 0.38, было определено в работе [1]. Концентрация молекулярного брома определялась из значения оптической плотности на длине волны 416 нм. Зависимость этой величины от времени облучения представлена на рис. 3.

Данные, полученные при фотолизе смеси 18 Торр $C_2H_2F_2Br_2$ и 1 Торр кислорода в момент времени, соответствующий точке перегиба ($t_{пер}$) кривых на рис. 2a и δ , приведены в табл. 1. Парциальное давление молекулярного брома взято из графика на рис. 3, парциальное давление израсходованного $C_2H_2F_2Br_2$ считалось равным удвоенному давлению образовавшегося молекулярного брома.

Парциальное давление $C_2H_2F_2BrO_2^{\bullet}$ рассчитывали по формуле (5), сечения поглощения радикала $C_2H_2F_2BrO_2$ — по формуле (4).

Мы не обнаружили литературных данных по сечениям поглощения радикала $C_2H_2F_2BrO_2$ в ультрафиолетовой области спектра [7], с которыми мы могли бы сравнить полученные нами значе-

λ, нм	P_{Br_2} , Topp	$t_{\text{пер}}$, мин	$P_{\rm R}$, Topp	$P_{R'}$, Topp	$\sigma_{R'}/\sigma_{R}$	10^{20} $\sigma_{\rm R}$, см ²	$10^{19}\sigma_{R'}$, см ²
231	0.42	13	17.16 ± 0.02	0.36 ± 0.02	47.7	70 ± 3	334 ± 17
235	0.33	10.5	17.34 ± 0.02	0.29 ± 0.01	59.8	51 ± 2.5	305 ± 15
240	0.24	7.5	17.52 ± 0.03	0.22 ± 0.01	79.6	23 ± 1.2	183 ± 9
245	0.165	5.0	17.67 ± 0.03	0.13 ± 0.01	134	10.5 ± 0.6	141 ± 7

Tаблица 1. Сечения поглощения (см²) радикала $R' = C_2H_2F_2BrO_2$ на длинах волн 231, 235, 240 и 245 нм

ния. Поэтому мы проверили правильность нашего подхода, исследовав зависимость оптической плотности смеси бромметана (CH_3Br) с кислородом на длине волны 240 нм от времени облучения светом с длиной волны 257.3 нм. Бромметан был выбран потому, что как для этого вещества, так и для ра-

дикала $CH_3O_2^{\bullet}$, образующегося при его фотолизе, надежно измерены сечения поглощения в диапазоне длин волн 190—300 нм [8].

Фотолиз CH₃Br можно представить следующими уравнениями:

$$CH_3Br + hv \rightarrow CH_3 + Br',$$
 (VI)

$$CH_3' + O_2 \rightarrow CH_3O_2',$$
 (VII)

$$CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3Br + Br',$$
 (VIII)

$$Br' + Br' + M \rightarrow Br_2 + M.$$
 (IX)

Для приведенной выше схемы фотолиза можно записать следующую систему дифференциальных уравнений:

$$d\left[\mathrm{CH_{3}Br}\right]/dt = -k_{\mathrm{VI}}\left[\mathrm{CH_{3}Br}\right] + k_{\mathrm{VIII}}\left[\mathrm{CH_{3}^{\bullet}}\right]\left[\mathrm{Br_{2}}\right],$$

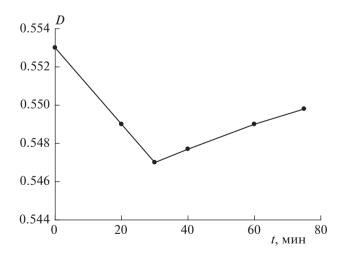


Рис. 4. График зависимости оптической плотности на длине волны 240 нм от времени облучения светом с длиной волны 257.3 нм смеси 40 Торр ${\rm CH_3Br}$ и 2.4 Торр кислорода.

$$d\left[CH_{3}^{\bullet}\right]/dt = k_{VI}\left[CH_{3}Br\right] - k_{VII}\left[CH_{3}^{\bullet}\right]\left[O_{2}\right] - k_{VIII}\left[CH_{3}^{\bullet}\right]\left[Br_{2}\right],$$
$$d\left[CH_{3}O_{2}^{\bullet}\right]/dt = k_{VII}\left[CH_{3}^{\bullet}\right]\left[O_{2}\right].$$

На основании этой системы дифференциальных уравнений можно рассчитать концентрацию перекисного радикала CH_3O_5 :

Это выражение может быть преобразовано к виду

$$\begin{bmatrix} CH_3O_2 \end{bmatrix} = k_{VI} [CH_3Br] \times
\times t (1 + k_{VIII} [Br_2]/k_{VII} [O_2])^{-1}.$$
(7)

Отношение $k_{\rm VI}/k_{\rm VII}$, равное величине 26, было определено нами ранее [5], а концентрация ${\rm Br}_2$ была определена из графика зависимости оптической плотности на длине волны 416 нм от времени облучения.

График зависимости оптической плотности на длине волны 240 нм, D_{240} , от времени облучения при начальном давлении СН₃Вг, равном 40 Торр, и давлении кислорода, равном 2.4 Торр, приведен на рис. 4. Оптическая плотность D_{240} до начала облучения соответствовала начальному давлению СН₃Вг, равному 40 Торр. Облучение смеси приводило к расходованию СН₃Вг и образованию молекулярного брома. В начале облучения D_{240} уменьшалась. При времени облучения 30 мин уменьшение оптической плотности прекращалось, а затем она увеличивалась. Это объяснялось тем, что радикал CH_3O_2 , образующийся в стадии (VII), обладает сечениями поглощения в области длин волн 220-250 нм, значительно превышающими сечения поглощения исходного СН₃Вг [7]. Поэтому уменьшение оптической плотности на этих длинах волн за счет расходования СН₃Вг компенсировалось ее увеличением за счет накопления радикала СН₃О₂.

Парциальное давление образовавшегося к этому времени Br_2 , вычисленное из значения оптической плотности на длине волны 416 нм, равнялось

 (0.25 ± 0.01) Торр. Это означало, что было израсходовано (0.5 ± 0.02) Торр CH_3Br , т.е. в кювете осталось (39.5 ± 0.04) Торр исходного хладона, а парциальное давление CH_3O_2 , образовавшегося к этому времени в реакции (VII), вычисленное по формуле (7), составило (0.41 ± 0.02) Торр.

В момент времени, равный 30 мин, оптическая плотность за счет присутствия в кювете 39.5 Торр $\mathrm{CH_3Br}$ сравнялась с оптической плотностью за счет образовавшегося $\mathrm{CH_3O_2^{\bullet}}$ (0.41 Торр). Это означало, что

$$\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2^*}/\sigma_{\text{CH}_3\text{Br}} = P_{\text{CH}_3\text{Br}}/P_{\text{CH}_3\text{O}_2^*} = 39.5/0.41 = 96 \pm 4.$$

Эта величина хорошо согласуется с отношением $\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2}/\sigma_{\text{CH}_3\text{Br}}$ на длине волны 240 нм, равным 96, которое можно вычислить из значений этих сечений для данной длины волны, приведенных в работе [7]. Нам представляется, что такое хорошее совпадение значения $\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2}/\sigma_{\text{CH}_3\text{Br}}$, полученного нами, с высоконадежными данными, приведенными в работе [7], является доказательством правомочности применения такого подхода и в случае фотолиза $C_2H_2F_2Br_2$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе фотолиз $C_2H_2F_2Br_2$ был проведен нами в диапазоне парциальных давлений кислорода от 1 до 3.5 Торр. Этот диапазон давлений кислорода соответствует атмосферному давлению последнего на высотах от 23 до 31 км над уровнем моря, т.е. в тех областях стратосферы, в которых концентрация озона близка к максимальной [9, стр. 146]. На этих высотах вклад бромного цикла в разрушение озонового слоя составляет от 10 до 25% [9, стр. 124]. В состав молекулы $C_2H_2F_2Br_2$ входят два атома водорода, а именно такие соединения, которые содержат в своем составе атомы водорода, рассматриваются в качестве заменителей CF_3Br и $C_2F_4Br_2$ при тушении пожаров [10].

Фотолиз $C_2F_4Br_2$ (это вещество все еще применяется для ликвидации возгораний [11], несмотря на опасность его для озонового слоя [12]) изучался как теоретически [13], так и экспериментально [14, 15], в то время как литературных данных о фотолизе или пиролизе $C_2H_2F_2Br_2$ мы не обнаружили. В последнее время интенсивно изучается вопрос о применении углеводородов, содержащих атомы брома (хладонов) и атомы водорода, для ликвидации возгораний. Существенным их недостатком является более высокая горючесть по сравнению с хладонами, не содержащими атомов водорода. Поэтому для этих веществ разрабатываются особые приемы тушения пожаров. Например, в работе [16] предложено метать контейнеры, со-

держащие хладоны и инертные разбавители, непосредственно в зону пожара.

Гашение пламени хладонами происходит за счет обрыва цепей химической реакции горения. Это позволяет использовать малое количество хладона, уменьшая тем самым количество ядовитых продуктов его разложения.

В отличие от величины квантового выхода атомов брома при фотолизе $C_2F_4Br_2$, превышающей единицу даже при облучении светом с длиной волны 266 нм [15], квантовый выход атомов брома при фотолизе $C_2H_2F_2Br_2$ на длине волны 253.7 нм при давлениях кислорода от 12 Торр и выше не превышал единицы [1]. В данной работе фотолиз был проведен при давлениях кислорода от 1 до 3.5 Торр. Можно было ожидать, что при низких давлениях кислорода реакция распада возбужденного радикала $C_2H_2F_2Br^**$, приводящая к образованию дополнительного атома брома, будет конкурировать с процессом его дезактивации на молекулах кислорода. Однако и при этих давлениях квантовый выхол атомов брома не превышал единицы. Это является дополнительным преимуществом хладона С₂Н₂F₂Вг₂ перед хладоном $C_2F_4Br_2$ в случае, если эти вещества будут использованы для ликвилации возгорания. Кроме того, снижение квантового выхода атомов брома является важным фактором и для сохранения озонового слоя, так как известно, что длина цепей бромного цикла разрушения озона в нижней стратосфере в десятки раз превышает длину цепей с участием атомов хлора [17].

Можно высказать предположение, что уменьшение квантового выхода атомов брома при фотолизе $C_2H_2F_2Br_2$ по сравнению с $C_2F_4Br_2$ объясняется тем, что в соответствии с работами [18, 19] прочность связи C-Br увеличивается при замене атомов галогенов в молекуле углеводорода, содержащего атомы брома, на атомы водорода. В данной работе мы также определили сечения поглощения радикала $C_2H_2F_2BrO_2^{\bullet}$ на длинах волн 231, 235, 240 и 245 нм.

В течение последних тридцати лет образование перекисных радикалов в результате фотолиза или пиролиза различных органических соединений и последующих реакций этих радикалов с молекулярным кислородом интенсивно изучалось [20—22]. Эти радикалы играют огромную роль в атмосферной химии, участвуя в процессах образования и разрушения различных загрязнителей в тропосфере. Они также влияют на процессы, приводящие к изменению климата, и на времена жизни соединений, разрушающих озоновый слой [23].

Что касается перекисных радикалов, содержащих атомы брома, то мы обнаружили в литературе только одну работу, посвященную исследованию таких реакций [24]. Сечения поглощения пе-

рекисных радикалов, содержащих атомы брома в области длин волн 230—245 нм, по-видимому, были измерены нами впервые.

Если $C_2H_2F_2Br_2$ будет применяться для тушения пожаров, то пиролиз этого соединения, так же как и фотолиз, будет приводить к образованию атомов брома, радикалов $C_2H_2F_2Br$ и продукта взаимодействия последнего с кислородом — перекисного радикала $C_2H_2F_2BrO_2$. Та часть молекул $C_2H_2F_2Br_2$, которая сможет достичь нижней стратосферы, будет распадаться под действием УФизлучения, что также будет приводить к образованию $C_2H_2F_2BrO_2$.

Обращает на себя внимание тот факт, что определенные нами сечения поглощения этого радикала в диапазоне длин волн 231—245 нм в несколько раз превышают сечения поглощения озона на этих длинах волн [25].

выводы

- 1. Показано, что при давлениях кислорода от 1 до 3.5 Торр константа скорости реакции распада возбужденного радикала $C_2H_2F_2Br^**$ с образованием атома брома пренебрежимо мала по сравнению с константой скорости его дезактивации на молекулах кислорода.
- 2. Сделан вывод, что и при этих давлениях, так же как и при давлениях кислорода 12 Торр и выше, образования второго атома брома в реакции распада радикала $C_2H_2F_2Br^*$ не происходит, и квантовый выход фотолиза $C_2H_2F_2Br_2$ с хорошей точностью равен единице.
- 3. Рассчитаны сечения поглощения радикала $C_2H_2F_2BrO_2^{\cdot}$ на длинах волн 231—245 нм с использованием координат точек перегиба на графиках изменения оптической плотности смеси $C_2H_2F_2Br_2$ с кислородом при облучении этой смеси светом с длиной волны 253.7 нм.
- 4. Аналогичным способом с использованием координат точки перегиба на графике изменения оптической плотности смеси CH_3Br с кислородом при облучении этой смеси ($\lambda = 253.7$ нм) рассчитано отношение сечения поглощения радикала
- ${\rm CH_3O_2^{\bullet}}$ к сечению поглощения ${\rm CH_3Br}$ на длине волны 240 нм. Полученный результат прекрасно согласуется с литературными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларин И.К., Белякова Т.И., Мессинева Н.А., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 1.

- 2. Halocarbons: Ozone Depletion and Global Warming Overview. NASA, 2006.
- 3. Burkholder J.B., Wilson R.R., Gierczak T. et al. // J. Geophys. Res. 1991. V. 96. P. 5025.
- 4. Chiorboli C., Piazza R., Tosato M.L., Carassiti V. // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 125. P. 241.
- Белякова Т.И., Ларин И.К., Мессинева Н.А., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // Хим. физика. 2018. Т. 37. С. 78.
- 6. Семёнов Н.Н. Цепные реакции. М.: Наука, 1986.
- 7. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. № 19-5. Pasadena, CA: JPL. Publ., 2015.
- 8. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluat. № 15. Pasadena, CA: California Institute of Technology, 2006.
- 9. *Ларин И.К.* Химическая физика озонового слоя. М.: ГЕОС, 2018.
- 10. *Noto T., Babushok V., Hamins A., Tsang W. //* Combust. and Flame. 1998. V. 112. P. 147.
- 11. *Шебеко Ю.Н.* Флегматизация и ингибирование процессов горения. Юбилейный сборник трудов ВНИИПО. М.: ВНИИПО, 1997. С. 69.
- 12. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. United Nations Environment Programme (UNEP). Monreal, Canada: Halons Technical Options Committee (HTOC), 2006.
- Aqeel A-Hussein, Abbas A-Ali Drea // Basrah J. Sci. (C). 2012. V. 30. P. 132.
- Ларин И.К., Белякова Т.И., Мессинева Н.А., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. С. 1.
- Zou P., McGivern W.S., Sokhabi O., Suits A.G., North S.W.// J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 7149.
- Царёв А.М., Жуйков Д.А. Механика действия перспективных огнетушащих составов в установках пожаротушения стволового типа контейнерной доставки методом метания. Тольяти: Тольяттинский ГУ, 2007. С. 777.
- 17. Ларин И.К. // Хим. физика. 2019. Т. 38. С. 81.
- 18. *Yu-Ran Luom*. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds. CRC Press, 2002. P. 158.
- Szwarc M., Sehon A.H. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 656.
- 20. Ларин И.К. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 1. С. 90.
- Nielsen O.J., Johnson M.S., Wallington T.J., Christensen L.K. // Intern. J. Chem. Kin. 2002. V. 34. P. 283.
- 22. Orlando J.J., Tyndalla G.S. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 6294.
- 23. *Tyndall G.S., Cox R.A., Granier C. et al.* // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 12157.
- Villenave E., Moisan S., Lesclaux R. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 2470.
- Ларин И.К. Химическая физика озонового слоя. М.: ГЕОС, 2018. С. 39.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 577: 541.124

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ. ГЕТЕРОГЕННАЯ СИСТЕМА ЖИДКОСТЬ—ЖИДКОСТЬ

© 2021 г. Н. Г. Самойленко¹, Е. Н. Шатунова¹, К. Г. Шкадинский¹, Б. Л. Корсунский^{1, 2*}, Л. В. Кустова¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия
²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия
*E-mail: kors36@mail.ru

Поступила в редакцию 06.11.2020; после доработки 18.12.2020; принята в печать 21.12.2020

Для единственного высокотемпературного стационарного состояния проточного реактора идеального смешения с гетерогенной реагирующей системой жидкость—жидкость проведены исследования механизма и эволюции колебательных режимов при изменении в широком интервале параметра, определяющего устойчивость стационарного состояния, но не влияющего на его положение. Показано, что из двух возможных механизмов рождения колебаний: "мягкий" и "жесткий", в нашем случае реализуется последний. В области устойчивого фокуса сразу возникают колебания конечной амплитуды. Источником устойчивого предельного цикла (математический образ колебаний) является полуустойчивый предельный цикл.

Ключевые слова: проточный реактор, идеальное смешение, гетерогенная система жидкость—жидкость, экзотермическая реакция, колебания, кинетика.

DOI: 10.31857/S0207401X21080100

ВВЕДЕНИЕ

Изучению колебательных режимов в проточных химических реакторах, математические модели которых представляют собой систему двух дифференциальных уравнений, посвящено значительное количество исследований. Обзор моделей и некоторых полученных результатов выполнен авторами работ [1, 2].

В работе [3] для проточного реактора идеального смешения, в котором протекает простая экзотермическая реакция, впервые проведен систематический анализ возможных фазовых портретов. Авторы [3] исследовали эволюцию типа конкретного стационарного состояния и его устойчивость при изменении параметра, не влияющего на положение состояния, но существенным образом изменяющего его устойчивость. Таким параметром является множитель, стоящий в левой части нестационарного уравнения теплового баланса реактора. В той же работе приведено более тридцати простых фазовых портретов, выделены портреты с устойчивым предельным циклом, являющимся математическим образом термокинетических колебаний. Эта работа стимулировала дальнейшие исследования в этой области [4, 5]. Найдены более сложные фазовые портреты, содержащие два

одновременно существующих предельных цикла, которые являются математическим образом колебательных режимов. Продолжаются исследования колебательных режимов взаимодействия в изотермических химических системах, основы которых заложили Белоусов и Жаботинский [6].

В работах [7, 8] проведены исследования колебательных режимов в неизотермическом проточном реакторе идеального смешения с гомогенной реакционной средой, в которой протекает двухстадийная последовательная реакция. В области множественности стационарных состояний обнаружены автоколебания. Авторами работы [9] в параметрическом пространстве системы определены различные возможные режимы работы реактора идеального смешения, включая области неединственности стационарных состояний и области колебательных режимов. Отметим работу [10], в которой для сложной кинетической схемы (шесть кинетических уравнений) обнаружены как устойчивые колебательные режимы, так и хаотические режимы, когда колебания теряют свою устойчивость. Наконец, упомянем работу [11], в которой подробно исследованы колебательные режимы в реакторе идеального вытеснения.

Значительный интерес представляет исследование реакторов идеального смешения с реакционной гетерогенной средой, поскольку такие реакторы важны в применении их на практике. Математическая модель такого реактора уже описывается системой трех обыкновенных дифференциальных уравнений с простыми начальными условиями.

Интересен также вопрос о механизме возникновения и эволюции колебательных режимов в таком реакторе идеального смешения. Ранее [12] мы исследовали динамическое поведение подобного реактора, в котором протекает бимолекулярная экзотермическая реакция в гетерогенной системе жидкость—жидкость, причем специальное внимание было уделено свойствам стационарных состояний. Настоящая работа выполнена в продолжение работы [12] и связана с изучением механизма возникновения и эволюции колебательных режимов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В проточный реактор идеального смешения поступает приготовленная гетерогенная реакционная система жидкость—жидкость с объемной скоростью q. Дисперсионная среда представляет собой раствор компонента A, а дисперсная фаза — раствор компонента B. Дисперсионная среда экстрагирует компонент B, где он реагирует с компонентом A. Реакция экзотермическая и бимолекулярная. Предполагаем, что реагент A взят в избытке. Поэтому кинетика реакции описывается уравнением псевдопервого порядка, а концентрация реагента A в дисперсионной среде входит в выражение для наблюдаемой константы скорости.

В соответствии с работой [12] введем следующие обозначения: T — температура смеси в реакторе, T_0 — температура теплообменника, $T_{\it EN}$ — температура смеси на входе в реактор, k — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, R универсальная газовая постоянная, O — тепловой эффект реакции, α – коэффициент теплообмена, S — поверхность теплообмена реактора с теплообменником, V – объем реактора, c и ρ – соответственно удельная теплоемкость и плотность реакционной смеси, [ВА] – концентрация реагента В в дисперсионной среде, [В] – его концентрация в дисперсной фазе, $[B_0]$ — его же концентрация на входе в реактор, ε – коэффициент распределения (отношение концентрации реагента В на межфазной поверхности со стороны дисперсионной среды к его концентрации в дисперсной фазе), δ – коэффициент массоотдачи, Σ – удельная поверхность раздела фаз, q — удельный объемный расход,

$$T_* = \left(\alpha \frac{S}{V} T_0 + c\rho \frac{q}{V} T_{EN}\right) \left(\alpha \frac{S}{V} + c\rho \frac{q}{V}\right)^{-1}$$

— масштабная температура. Обозначим выражение во вторых скобках как $(\alpha S/V)_* = \alpha S/V + c \rho q/V$.

Для удобства решения задачи удобно перейти к безразмерным переменным:

$$\eta_{B}^{A} = \frac{[B_{A}]}{[B_{0}]}, \quad \eta_{B} = \frac{[B]}{[B_{0}]}, \quad \theta = \frac{E}{RT_{*}^{2}}(T - T_{*}),$$

$$\tau = tk \exp\left(-\frac{E}{RT_{*}}\right).$$

Тогда подлежащая дальнейшему анализу система дифференциальных уравнений, описывающая динамическое поведение системы, и начальные условия примут вид

$$\frac{\partial \eta_{\rm B}^{\rm A}}{\partial \tau} = -\exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) \eta_{\rm B}^{\rm A} + P\left(\varepsilon \eta_{\rm B} - \eta_{\rm B}^{\rm A}\right) - \frac{1}{\rm Da} \eta_{\rm B}^{\rm A}, (1)$$

$$\frac{\partial \eta_{\rm B}}{\partial \tau} = -P \left(\varepsilon \eta_{\rm B} - \eta_{\rm B}^{\rm A} \right) + \frac{1}{\rm Da} (1 - \eta_{\rm B}), \tag{2}$$

$$\gamma \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta}\right) \eta_{\rm B}^{\rm A} - \frac{1}{\rm Se} \theta; \tag{3}$$

$$\eta_{B}^{A} = (\eta_{B}^{A})_{IN}, \quad \eta_{B} = (\eta_{B})_{IN}, \quad \theta = \theta_{IN}$$

$$\Pi D H \quad \tau = 0.$$
(4)

Здесь индекс "IN" соответствует значениям концентраций реагентов и температуры в начальный момент времени. Также использовались следующие безразмерные параметры:

$$\operatorname{Se} = \frac{1}{(\alpha S/V)_{*}} \frac{Q[\mathrm{B}_{0}]E}{RT_{*}^{2}} k \exp\left(-\frac{E}{RT_{*}}\right),$$

$$\operatorname{Da} = \frac{V}{q} k \exp\left(-\frac{E}{RT_{*}}\right), \quad P = \frac{\delta \Sigma}{k \exp\left\{-E/(RT_{*})\right\}},$$

$$\beta = \frac{RT_{*}}{E}, \quad \gamma = \frac{c\rho}{Q[\mathrm{B}_{0}]} \frac{RT_{*}^{2}}{E}.$$

Параметр γ заслуживает отдельного внимания. Дело в том, что варьирование величины этого параметра без изменения положения стационарного состояния влияет на его устойчивость. Это обстоятельство будет учтено ниже. При выполнении работы использован подход, предложенный в работе [3] и позволяющий анализировать эволюцию колебательной неустойчивости в зависимости от γ.

Система дифференциальных уравнений (1)—(3) с начальными условиями (4) решалась численно по неявной схеме Эйлера первого порядка точности с использованием программы, разработанной авторами представленной работы. В процессе вычислений величина шага по времени подбиралась по заданному алгоритму, учитывающему гради-

енты рассчитываемых значений температуры и концентраций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖЛЕНИЕ

Еще в работе [12] было показано, что рассматриваемый реактор может иметь либо одно, либо три стационарных состояния. При этом единственное стационарное состояние, в зависимости от выбранных параметров, может быть как низкотемпературным, так и высокотемпературным. В данной работе мы исследуем поведение реактора, имеющего единственное стационарное состояние.

Примем следующие (весьма типичные для исследуемого реактора) значения параметров: β = 0.05, Da = 0.1, Se = 1.0, ϵ = 1.0, P = 100. Решая стационарную задачу, т.е. приравнивая нулю производные в системе уравнений (1)—(3), находим также стационарные значения температуры и степеней превращения: θ_{st} = 8.70494693, $\eta_{B_{st}}$ = 0.10928824, $\eta_{B_{st}}^{A}$ = 0.020217065. Согласно данным, полученным в [12], три последних величины соответствуют

ному состоянию. Для анализа механизма возникновения колебательных режимов необходим анализ корней λ_i (i = 1, 2, 3) характеристического ("векового") уравнения для линеаризованной системы (1)—(3)

высокотемпературному единственному стационар-

$$A\lambda^3 + B\lambda^2 + C\lambda + D = 0.$$

где

[13, 14]:

$$A = -1, \quad B = a_{11} + a_{22} + a_{33},$$

$$C = -(a_{11}a_{22} + a_{11}a_{33} + a_{22}a_{33}) + a_{13}a_{31} + a_{23}a_{32} +$$

$$+ a_{12}a_{21}, \quad D = -(a_{13}a_{22}a_{31} + a_{11}a_{23}a_{32} + a_{12}a_{21}a_{33}) +$$

$$+ a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} + a_{11}a_{22}a_{33},$$

$$a_{11} = -\exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) - P - \frac{1}{Da}, \quad a_{12} = \varepsilon P,$$

$$a_{13} = -\frac{1}{(1 + \beta\theta)^{2}} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) \eta_{B}^{A},$$

$$a_{21} = P, \quad a_{22} = -\varepsilon P - \frac{1}{Da}, \quad a_{23} = 0,$$

$$a_{31} = \frac{1}{\gamma} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right), \quad a_{32} = 0,$$

$$a_{33} = \frac{1}{\gamma} \left[\frac{1}{(1 + \beta\theta)^{2}} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) \eta_{B}^{A} - \frac{1}{Se}\right].$$

В данном случае мы имеем вещественное кубическое характеристическое уравнение, которое может иметь три действительных либо один вещественный и два комплексных корня. В зависимости от расположения этих корней на плоскости ком-

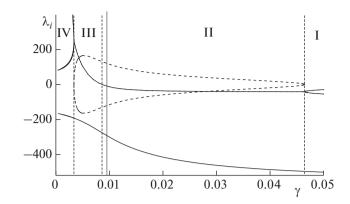


Рис. 1. Эволюция стационарного состояния при изменении γ.

плексного переменного λ возможны различные типы тепловых режимов в реакторе.

На рис. 1 показано, как параметр γ (о его роли сказано выше) влияет на корни характеристического уравнения, а следовательно, и на тип стационарного состояния. Действительные корни и реальная часть комплексных корней изображены сплошными кривыми. Штриховыми кривыми изображены мнимые части комплексных корней. Как видно из рис. 1, можно выделить четыре области, соответствующие различным типам стационарного состояния (римские цифры I—IV). При этом вертикальные штриховые линии разграничивают области с различными типами стационарного состояния.

Область I. Корни характеристического уравнения действительные и отрицательные. Стационарное состояние — устойчивый узел [14, 15].

Область II. Действительный корень и реальная часть комплексных корней отрицательны. Стационарное состояние — устойчивый фокус [14, 15].

Область III. Один действительный корень отрицательный, а реальная часть комплексных корней положительна. Стационарное состояние — седло — неустойчивый фокус [13].

Область IV. Все три корня действительные — два положительные и один отрицательный. Стационарное состояние — седло — неустойчивый узел [13]. Заметим, что это стационарное состояние абсолютно неустойчиво, поэтому оно должно быть окружено устойчивым предельным циклом, на который "наматываются" все траектории.

Возникает вопрос, где и как возникает устойчивый цикл, если он отсутствует в области І. Для этого проведем анализ эволюции стационарного состояния, начиная со значений параметра $\gamma = 0.06$. В области І стационарное состояние — устойчивый узел. При приближении к границе между областью І и областью ІІ устойчивый узел начинает

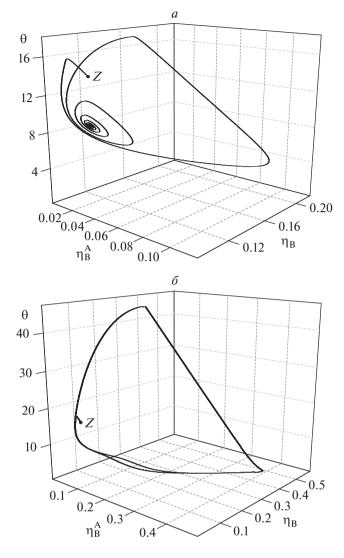


Рис. 2. Фазовые траектории при $\gamma = 0.0095, \ \beta = 0.05, \ P = 100, \ Da = 0.1, \ Se = 1.0: \ a - \theta_{IN} = 13.96, \ \delta - \theta_{IN} = 13.98.$

вырождаться (сближение двух корней). На границе (γ≈ 0.04645) возникает "вырожденное" стационарное состояние с кратными корнями. Интересно, что если приближаться к границе слева, "вырожденное" состояние возникает при кратности мнимых частей комплексных корней. При переходе через границу справа в область II с уменьшением параметра у формируется устойчивый фокус. Как показал численный анализ, при у≈ 0.00954 "жестко" возникают релаксационные колебания конечной амплитуды. Это отмечено в области II сплошной тонкой вертикальной прямой при $\gamma = 0.00954$. Реализуется структура устойчивый фокус — неустойчивый предельный цикл устойчивый предельный цикл, которая сохраняется до границы между областями II и III.

На рис. 2 приведены результаты расчетов для $\gamma = 0.0095$, доказывающие существование неустой-

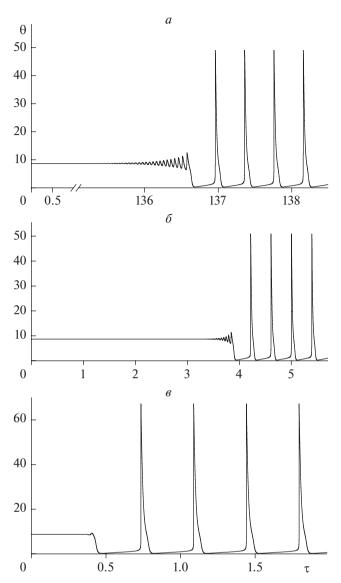


Рис. 3. Характерные траектории выхода реактора на колебательный режим: $a-\gamma=0.00832,\, \delta-\gamma=0.008,\, e-\gamma=0.006.$

чивого предельного цикла. На рис. 2a представлена траектория, выходящая из точки $Z(\theta_{IN}=13.96)$, она "наматывается" на устойчивый фокус. При выходе из точки Z на рис. 2δ ($\theta_{IN}=13.98$) траектория, "разматываясь", приходит к устойчивому предельному циклу.

Итак, образуется следующая структура: устойчивый фокус, окруженный неустойчивым и устойчивым циклами. Источником рождения пары циклов является полуустойчивый цикл, возникающий, по-видимому, из сгущения траекторий.

При переходе через границу в область III ($\gamma \approx 0.00861$) возникает стационарное состояние — седло — неустойчивый фокус. Граница раздела представляет собой вырожденное состояние, ко-

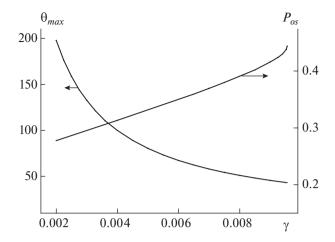


Рис. 4. Зависимости периода колебаний P_{os} и максимальной температуры θ_{max} от параметра γ .

торое характеризуется чисто мнимыми и одним действительным корнями. Устойчивый фокус меняет свою устойчивость за счет неустойчивого предельного цикла, который "садится" на стационарное состояние и исчезает. При выходе же из стационарного состояния траектория, разматываясь, резко выходит на устойчивый предельный цикл. Доказательством этого являются результаты, приведенные на рис. 3. Видно, что с уменьшением параметра γ , во-первых, уменьшается время выхода реактора на колебательный режим, а вовторых, "раскрутка" траектории практически исчезает при малых значениях γ (рис. 3e).

При переходе в область IV ($\gamma \approx 0.00336$) неустойчивый фокус переходит в неустойчивый узел через "вырожденное" состояние с кратными

корнями. Колебания сохраняются и в этой области. На рис. 4 представлены зависимости периода осцилляций P_{os} и максимальной амплитуды θ_{max} цикла от параметра γ . Из этих данных следует, что с уменьшением параметра γ максимальная температура θ_{max} плавно растет. Это связано с тем, что с уменьшением γ увеличивается запас тепла в реакционной системе. Период колебаний P_{os} плавно уменьшается. При численном анализе обнаружено, что на "плавность" изменения характеристик колебаний, возникающих "жестко", не влияет эволюция стационарного состояния.

На рис. 5 представлена структура высокотемпературного колебания при $\gamma = 0.0083$. При этом значении у наблюдается выход из исследуемого стационарного состояния. На этом рисунке сплошная кривая $1 - \theta = f_1(\tau)$, штриховая кривая 2 - $\eta_{\rm B}=f_2(\tau)$ и точечная кривая $\mathcal{J}-\eta_{\rm B}^{\rm A}=f_3(\tau)$. Характер колебаний релаксационный. Из данных этого рисунка следует, что возникшие релаксационные колебания представляют собой ряд последовательных "вспышек". Происходит резкий рост температуры (рис. 5, кривая 1), приводящий к полному выгоранию компонента В, экстрагированного реагентом А (рис. 5, кривая 3), а также к уменьшению концентрации компонента В в реакторе (рис. 5, кривая 2). После воспламенения за время ≈ 0.1 происходит резкое охлаждение реактора и наступает период "депрессии", за который происходит накопление реагентов в фазах, и процесс повторяется.

Приведенные выше данные относятся к высокотемпературному единственному стационарному состоянию. Что касается единственного низкотемпературного стационарного состояния, то при

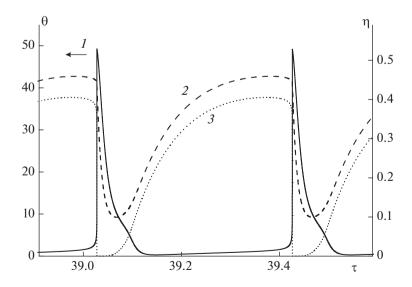


Рис. 5. Структура одного высокотемпературного колебания при Da = 0.1, Se = 1.0, $\epsilon = 1.0$, $\gamma = 0.0083$. Для глубин превращения компонентов — правая вертикальная ось.

изменении параметра γ эволюция стационарного состояния в области единственности происходит по простой схеме: устойчивый фокус \rightarrow устойчивый узел \rightarrow устойчивый фокус и т.д. Колебательная неустойчивость состояний в этом случае при изменении параметра γ не обнаружена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная ранее методика исследования типов стационарных состояний успешно применена для анализа механизма возникновения и эволюции колебательных режимов проточного реактора идеального смешения с реагирующей гетерогенной системой. Зависимость корней характеристического уравнения от параметра у указывает на существование устойчивого предельного цикла, поскольку, например, в области IV стационарное состояние абсолютно неустойчиво. Выходящие из него траектории должны "наматываться" на предельный цикл. Показано, что колебания конечной амплитуды возникают "жестко" в области существования устойчивого фокуса. Доказано, что образование устойчивого предельного цикла (математический образ колебаний) сопровождается образованием неустойчивого предельного цикла.

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационные номера: AAAA-A19-119022690098-3, AAAA-A19-119071190040-5, AAAA-A17-117040610346-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Aris R. Mathematical Modelling. A Chemical Engineerig's Perspective. V. 1. London: Acad. Press, 1999. P. 480.
- 2. *Быков В.И., Цыбенова С.Б.* Нелинейные модели химической кинетики, М.: КРАСАНД, 2018.
- 3. *Vaganov D.A.*, *Samoilenko N.G.*, *Abramov V.G.* // Chem. Eng. Sci. 1978. V. 33. № 8. P. 1131.
- 4. *Sheplev V.S., Treskov S.A., Volokitin E.P.* // Chem. Eng. Sci. 1998. V. 53. № 21. P. 3719.
- 5. Шеплев В.С., Слинько М.Г. // ДАН. 1997. Т. 352. № 6. С. 781.
- 6. *Жаботинский А.М.* // Биофизика. 1964. Т. 9. С. 306.
- 7. Андрианова З.С., Деюн Е.В., Самойленко Н.Г., Кустова Л.В. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 7. С. 87.
- 8. *Андрианова З.С., Деюн Е.В, Кустова Л.В., Самой- ленко Н.Г.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 3. С. 9.
- 9. *Буркина Р.С., Моисеева К.М.* // Хим. физика. 2014. T. 33. № 5. C. 47.
- 10. Olabodé D.L., Miwadinou C.H., Monwanou V.A., Chabi Orou J.B. // Physica D: Nonlinear Phenomena. 2019. V. 386–387. P. 49.
- 11. Шатунова Е.Н., Шкадинский К.Г., Самойленко Н.Г., Корсунский Б.Л. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 28.
- Самойленко Н.Г., Шатунова Е.Н., Шкадинский К.Г., Кустова Л.В., Корсунский Б.Л., Берлин А.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 29.
- 13. *Карлов Н.В., Кириченко Н.А.* Колебания, волны, структуры. М.: Физматлит, 2003. С. 496.
- 14. Арнольд В.И. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: МЦНМО, 2018. С. 343.
- 15. Рабинович М.И., Трубецков Д.И. Введение в теорию колебаний и волн. М.: Наука, 1984. С. 432.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 697.941; 544.47; 544.344; 544.52

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ВОЗДУХА

© 2021 г. И. В. Кумпаненко^{1*}, Н. А. Иванова¹, М. В. Дюбанов¹, О. В. Шаповалова¹, И. Д. Эпинатьев ¹, А. В. Рощин¹

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

*E-mail: ivkumpan@chph.ras.ru
Поступила в редакцию 13.05.2020;
после доработки 08.12.2020;
принята в печать 21.12.2020

Исследовано решение дифференциального кинетического уравнения Ленгмюра-Хиншельвуда (Л–Х), описывающего двухстадийную реакцию фотокаталитического окисления загрязняющих веществ (3B) в воздухе на поверхности гетерогенного катализатора TiO_2 , и разработан основанный на этом исследовании новый подход к обработке экспериментальных данных. Известным решением этого уравнения является уравнение относительно громоздкой неявной функции $F(C_{\rm A},t)=0$, где $C_{\rm A}$ – концентрация 3B в воздухе, t – время. Суть предлагаемого подхода состоит в том, что вместо поиска с помощью различных приближений явной функции, описывающей зависимость концентрации 3B в воздухе C_{Δ} от времени t, для такого описания следует использовать в качестве искусственного приема уже известную, полученную при решении уравнения Л-Х явную функциональную зависимость t от C_{Δ} . Только после окончательной аппроксимации экспериментальных данных с помощью такой функции (подгонки параметров уравнения) следует поменять местами абсциссу и ординату с целью представления результатов в более привычном виде: $C_A = C_A(t)$. Доказано, что исследователи всегда должны вводить в правую часть уравнения $\Pi - X$ поправочный множитель S_c/V_b , который отражает отношение общей площади поверхности катализатора, S_c , к объему замкнутого пространства, V_h (реактора, помещения), в котором проводится очистка от 3В. Выведены формулы для расчета константы равновесия K адсорбционно-десорбционного процесса, константы скорости k_r гетерогенного фотокаталитического окисления (минерализации) ЗВ, а также времени, необходимого для очистки замкнутого пространства от ЗВ до уровня предельно допустимой концентрации различных категорий гигиенических нормативов. Полученные результаты математического исследования применены для анализа экспериментальных зависимостей концентраций 3B в воздухе $C_{\rm A}$ от времени t, как опубликованных в научной литературе (ацетальдегид, толуол, диметилсульфид, ацетон), так и полученных в ходе нашего собственного эксперимента (тетрахлорэтилен, метиленхлорид, третбутилметиловый эфир, изопропанол).

Ключевые слова: гетерогенное фотокаталитическое окисление, загрязняющие вещества, поверхность ${\rm TiO_2}$, кинетическое уравнение Ленгмюра—Хиншельвуда, константы адсорбционно-десорбционного равновесия, константы скорости реакций, время очистки воздуха.

DOI: 10.31857/S0207401X21070049

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения воздуха в замкнутых пространствах (ЗП), к которым относятся жилые, производственные и торговые помещения, офисы, театральные, концертные и спортивные залы, учебные классы и аудитории в школах и университетах и другие ЗП, становится все более актуальной. К замкнутым пространствам с особым режимом появления и циркуляции загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе можно также отнести кабины для водителей (летчиков, капитанов), а так-

же помещения для пассажиров и обслуживающего персонала в различных транспортных средствах [1].

Загрязнение воздуха в ЗП во многих случаях оказалось столь существенным, что для строений с неблагополучной внутренней воздушной средой был предложен специальный термин: "больное здание" (sick building), а ухудшение физического состояния людей, находящихся в нем, объяснялось "синдромом больного здания" (sick building syndrome (SBS)) [2—4]. Основной причиной ухудшения здоровья людей, пребывающих в таких по-

мещениях, является продолжительное вдыхание воздуха, содержащего химически опасные вещества, к которым, прежде всего, следует отнести летучие органические соединения (ЛОС), а также монооксид углерода, оксиды азота и серы.

Загрязнение воздуха в помещениях может происходить либо вследствие выделения ЗВ из строительных элементов (материалов пола, стен, потолка, дверных и оконных конструкций, их покрытий и краски на них) и предметов, находящихся в помещении (мебели, оргтехники), либо за счет испарений/выхлопных газов автотранспорта, поступающих с вентиляционными потоками извне через открытые окна (или принудительную вентиляцию). Концентрация ЗВ в воздухе таких помещений невелика, она составляет несколько среднесуточных предельно допустимых концентраций (ПДК), и их вредное воздействие на человеческий организм объясняется пролонгированием и кумулятивным эффектом [5—7].

Для удаления ЗВ из ЗП был предложен ряд методов, которые грубо можно отнести к двум основным группам в соответствии с механизмами их действия: к группе адсорбции и группе окисления [8] или к их комбинации [9]. К первой группе относятся традиционные методы переноса ЛОС из воздуха в твердую фазу с помощью адсорбентов, например активированного угля [10], биоугля (древесного угля) [11], волокон [12] и т.п. Методы второй группы – группы окисления обеспечивают экономически более эффективное удаление ЛОС, особенно полярных соединений [13]. Фото- и термическое каталитическое окисление составляют основу группы окисления. Реакции термического каталитического окисления протекают при высоких температурах (выше 600°C) и поэтому экономически менее эффективны.

В технологии фотокаталитического окисления используются полупроводниковые наноразмерные катализаторы и УФ-излучение, чтобы минерализовать находящиеся в воздухе органические ЗВ, т.е. превратить их в качестве конечных продуктов в простейшие неорганические соединения, в частности в воду, углекислый газ или продукты типа сульфатов, хлоридов, минеральных кислот [8, 14]. В одной из наших предыдущих работ [15] мы уже рассматривали процесс фотокаталитического окисления некоторых ЗВ, присутствующих в воздухе, на поверхности полупроводникового катализатора (TiO_2). В ходе интегрирования кинетического уравнения, описывающего процесс фотокаталитической деструкции ЗВ, была получена зависимость концентрации ЗВ в воздухе от времени в виде неявной функции (логарифмической или экспоненциальной). Для анализа экспериментальных данных с помощью этой функции нам пришлось принять ряд поправок и допущений, наиболее существенным из которых является модифицирование теоретической зависимости концентрации ЗВ в воздухе от времени приближением двухэкспоненциального разложения первого порядка. Наши исследования в дальнейшем показали, что выведенная неявная функция может быть использована для описания эксперимента без такого упрощающего приближения.

Настоящая статья посвящена выводу уточненной формулы зависимости концентрации загрязняющего вещества в воздухе от времени в процессе его фотокаталитического удаления и анализу с помощью этой формулы наблюдаемых экспериментальных зависимостей.

2. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ЗВ

Первым необходимым шагом в гетерогенном катализе является активация молекулы реагента А при адсорбции на поверхности катализатора. Для активации с помощью УФ-излучения необходимо, чтобы молекулы А предварительно образовали с поверхностью химическую связь с энергией порядка 10—20 ккал/моль, т.е. чтобы имела место обратимая хемосорбция.

Хемосорбция подразумевает образование на поверхности мономолекулярного слоя, а также то, что занятое хемосорбированной молекулой А посадочное место S — сайт (site) с образованием активного поверхностного соединения AS недоступно для оккупации еще одной молекулой. Кроме того, в рассматриваемом нами случае поверхность катализатора должна быть энергетически гомогенной, энергия образующихся связей не должна зависеть от степени заполнения поверхности, при этом образующиеся продукты реакции перемещаются в объем и не могут хемосорбироваться на поверхности.

В настоящей работе для исследования кинетики мономолекулярной конверсии молекул A на активных адсорбционных центрах S на поверхности катализатора под действием УФ-излучения с выделением минерализованных продуктов реакции (МПР), как и в работе [15], была использована модель Ленгмюра—Хиншельвуда (Langmuir—Hinshelwood).

Перейдем теперь к рассмотрению кинетики гетерогенной реакции фотокаталитической деструкции загрязняющего вещества А. В простейшем случае эта реакция состоит из двух стадий. Первая стадия — обратимая хемосорбция молекул А на поверхности S с образованием поверхностных соединений AS. Вторая стадия — необратимый распад промежуточного соединения AS под воздействием УФ-излучения (hv) с образованием МПР.

Ниже приведена схема этой двухступенчатой реакции:

$$A + S \xrightarrow{k_1} AS \xrightarrow{k_r} M\Pi P + S, \tag{1}$$

где k_1 (м 3 · моль $^{-1}$ · мин $^{-1}$) и k_{-1} (мин $^{-1}$) — константы скорости прямой и обратной реакций хемосорбции, k_r (мин $^{-1}$) — константа скорости реакции распада промежуточных соединений AS с удалением МПР и высвобождением посадочных мест катализатора S.

Перейдем к составлению дифференциального кинетического уравнения реакции (1). Введем следующие величины: t (мин) — текущее время; $C_{\rm A}$ (моль/м³) — объемная концентрация молекул загрязняющего вещества A в 3П; $C_{\rm AS}$ (моль/м²) — поверхностная концентрация хемосорбированных молекул A (соединений AS); $C_{\rm S}$ (моль/м²) — поверхностная концентрация свободных посадочных мест S на текущий момент времени; $C_{\rm S}$ (моль/м²) — общая (максимальная) концентрация всех посадочных мест, занятых хемосорбированными частицами и незанятых ими: $C_{\rm S}$ 0 = $C_{\rm AS}$ + $C_{\rm S}$ (постоянная величина); θ — степень заполнения поверхности частицами AS (безразмерная величина):

$$\theta = C_{\rm AS}/C_{\rm S0},\tag{2}$$

 $V_b~({\rm M}^3)$ — суммарный объем ЗП (лабораторного реактора); $S_c~({\rm M}^2)$ — общая площадь поверхности катализатора.

В соответствии со схемой (1) общая скорость двухстадийной реакции убыли загрязняющего вещества A в ЗП зависит только от концентрации $C_{\rm AS}$ [16, 17]. С учетом того, что в отсутствие других процессов бесконечно малое уменьшение количества вещества $\Delta C_{\rm A} V_b$ (моль) в ЗП в результате адсорбции равно бесконечно малому приращению его количества $\Delta C_{\rm AS} S_c$ (моль) на поверхности катализатора ($-\Delta C_{\rm A} V_b = \Delta C_{\rm AS} S_c$), можно записать следующее выражение:

$$-\frac{dC_{A}}{dt} = \frac{dC_{AS}}{dt} \frac{S_c}{V_b} = k_r C_{AS} \frac{S_c}{V_b}.$$
 (3)

Подставив в (3) значение C_{AS} из (2), получим

$$-\frac{dC_{\rm A}}{dt} = k_r \theta C_{\rm S0} \frac{S_c}{V_b}.$$
 (4)

Поправочный коэффициент S_c/V_b в правой части уравнений (3) и (4) часто игнорируется при написании таких формул, однако он абсолютно необходим в силу сказанного выше или хотя бы для того, чтобы привести в соответствие размерности входящих в формулы величин.

Поскольку концентрация $C_{S\,0}$, объем V_b и площадь поверхности катализатора S_c в конкретном эксперименте величины постоянные, для решения

уравнения (4) требуется определить зависимость θ от C_A . Для этого воспользуемся приближением стационарного состояния для реакции частиц AS на поверхности. Рассмотрим уравнение скорости изменения концентрации C_{AS} , составленное в соответствии со схемой реакции (1):

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = k_1 C_A C_S - k_{-1} C_{AS} - k_r C_{AS}.$$
 (5)

Учитывая (2) и то, что $C_{AS} + C_S = C_{S,0}$, получим

$$C_{AS} = C_{S0}\theta$$
 и $C_S = C_{S0}(1-q)$. (6)

Подставив (6) в правую часть (5), получим окончательное уравнение для скорости изменения концентрации хемосорбированных частиц на поверхности катализатора:

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = k_1 C_A C_{S0} (1 - \theta) - k_{-1} C_{S0} \theta - k_r C_{S0} \theta.$$
 (7)

В приближении стационарного состояния $dC_{\rm AS}/dt=0$ это значит, что концентрация $C_{\rm AS}$ частиц AS на поверхности является постоянной за счет того, что в любой момент времени t в каждый малый его промежуток Δt количество хемосорбированных на поверхности частиц равно количеству их убыли с поверхности за счет реакций десорбции и минерализации. Таким образом, приравнивая нулю правую часть соотношения (7) и делая соответствующие преобразования, получим

$$\theta = \frac{k_{\rm l}C_{\rm A}}{k_{\rm l}C_{\rm A} + k_{-1} + k_{r}}.$$
 (8)

Подставив значение θ из (8) в уравнение (4), получим окончательный вид кинетического уравнения, описывающего убыль загрязняющего вещества A из 3Π :

$$-\frac{dC_{A}}{dt} = k_{r}C_{S0}\frac{S_{c}}{V_{b}}\frac{k_{l}C_{A}}{k_{l}C_{A} + k_{-1} + k_{r}}.$$
 (9)

Проинтегрировав уравнение (9), учитывая, что все входящие в него величины, кроме C_A и t, постоянные, и сделав соответствующие преобразования, получим функциональную зависимость C_A от t, заданную в неявной форме:

$$\ln \frac{C_{A}}{C_{A0}} + \frac{k_{1}C_{A0}}{k_{-1} + k_{r}} \left(\frac{C_{A}}{C_{A0}} - 1\right) + \frac{k_{1}k_{r}C_{S0}S_{c}}{(k_{-1} + k_{r})V_{b}}t = 0, \quad (10)$$

где $C_{\rm A0}$ (моль/м³) — концентрация $C_{\rm A}$ в начальный момент времени.

Для анализа такого уравнения в нашей предыдущей работе [15] мы перешли к его экспоненциальному представлению, модифицировав приближением двухэкспоненциального разложения первого порядка и добавив ряд поправочных коэффициентов для повышения точности описания экспериментальных данных. Однако дальнейшие исследования этого уравнения показали, что существует более простой метод описания на его основе экспериментальных зависимостей C_A от t. Суть предлагаемого подхода состоит в том, что вместо поиска с помощью различных приближений явной функции $C_A(t)$ для описания этих зависимостей в качестве искусственного приема следует использовать явную функциональную зависимость t от C_A . И только после окончательной аппроксимации экспериментальных данных такой функцией (подгонки параметров уравнения) следует поменять местами абсциссу и ординату с целью презентации результата в более привычном виде. Ниже этот метод будет продемонстрирован на конкретных примерах.

Представим функцию (10) в виде зависимости t от $C_{\rm A}$:

$$t = -\frac{V_b(k_{-1} + k_r)}{S_c k_1 k_r C_{S0}} \left[\ln \frac{C_A}{C_{A0}} + \frac{k_1 C_{A0}}{k_{-1} + k_r} \left(\frac{C_A}{C_{A0}} - 1 \right) \right]. \quad (11)$$

Если обозначить группы величин в этом уравнении через

$$t_c = \frac{V_b(k_{-1} + k_r)}{S_c k_1 k_r C_{S0}}, \quad m = \frac{k_1 C_{A0}}{k_{-1} + k_r}, \quad x = \frac{C_A}{C_{A0}},$$
 (12)

то оно примет вид:

$$t = -t_c [\ln x + m(x - 1)], \tag{13}$$

где t_c и m — постоянные, а t и x — переменные, являющиеся в данном случае функцией и аргументом соответственно.

Аппроксимация экспериментальных зависимостей C_A от t (в рамках нашего искусственного приема зависимостей t от C_A) функцией (13) дает возможность определить параметры t_c и m. Отметим, что входящие в формулы для этих параметров постоянные величины: V_b , S_c , C_{S0} , C_{A0} , в принципе, могут быть определены опытным путем заранее. Неизвестными заранее следует считать три параметра: k_1 , k_{-1} и k_r .

Для определения этих параметров можно составить систему из трех уравнений с тремя неизвестными, два из которых (уравнений) являются соотношениями из (12), а третье — выражением для константы равновесия $K = k_1/k_{-1}$ (м³ моль $^{-1}$) процесса адсорбции—десорбции, показанного на схеме (1), при условии отсутствия превращения частиц AS в МПР с константой скорости k_r . Предположительно такой процесс можно осуществить, отключив облучение катализатора УФсветом. В этом случае система уравнений будет иметь вид

$$t_c = \frac{V_b(k_{-1} + k_r)}{S_c k_1 k_r C_{S0}}, \quad m = \frac{k_1 C_{A0}}{k_{-1} + k_r}, \quad K = \frac{k_1}{k_{-1}},$$
 (14)

а ее решение относительно k_1, k_{-1} и k_r будет выглядеть следующим образом:

$$k_{1} = \frac{KV_{b}C_{A0}}{t_{c}S_{c}C_{S0}(KC_{A0}/m - 1)},$$

$$k_{-1} = \frac{V_{b}C_{A0}}{t_{c}S_{c}C_{S0}(KC_{A0}/m - 1)}, \quad k_{r} = \frac{V_{b}C_{A0}}{t_{c}S_{c}C_{S0}}.$$
(15)

Однако использование системы (14), в частности последнего уравнения в ней, для константы равновесия, определенной в эксперименте с отсутствующим УФ-облучением, с целью расчета параметров k_1 , k_{-1} и k_r реакции (1) возможно лишь при наличии доказательств, что прямой и обратный процессы с константами скорости k_1 и k_{-1} при наличии или отсутствии УФ-излучения идентичны. Насколько нам известно из анализа научной литературы, такие исследования до сих пор не проводились.

Возможен другой способ обработки результатов аппроксимации экспериментальных данных уравнением (13) при наличии упрощающих допущений. Если предположить, что лимитирующей стадией двухступенчатой реакции (1) является распад хемосорбированных частиц AS на поверхности, а это в большинстве случаев наблюдается, тогда $k_r \ll k_{-1}$ [15, 16], и для определения констант K и k_r реакции (1), как следует из (14), можно использовать систему только из двух уравнений:

$$t_c = \frac{V_b}{S_c K k_r C_{S0}}, \quad m = K C_{A0}.$$
 (16)

В этой системе число уравнений равно числу неизвестных, и она может быть использована для расчета значений константы равновесия K и константы скорости k_r реакции распада частиц AS на поверхности катализатора:

$$K = \frac{m}{C_{A0}}, \quad k_r = \frac{V_b C_{A0}}{S_c t_c C_{S0} m}.$$
 (17)

В следующем разделе с помощью уравнения (13) с параметрами из (12) будут аппроксимированы как взятые из литературных источников, так и наши собственные зависимости, полученные на установке, описанной нами ранее в работе [15]. Определенные параметры подгонки t_c и m будут по возможности использованы для расчета констант равновесия реакции (1). Константы скорости k_r изза отсутствия некоторых исходных данных мы, к сожалению, пока рассчитать не сможем.

3. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЗВ В ВОЗДУХЕ ОТ ВРЕМЕНИ

Разработанный нами новый подход к анализу экспериментальных зависимостей концентрации ЗВ в воздухе от времени, представленный выше, был применен для описания таких зависимостей, как взятых из научных публикаций, так и полу-

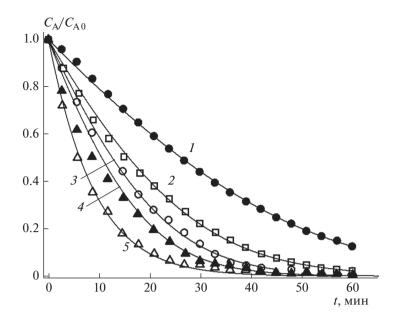


Рис. 1. Зависимости $C_A/C_{A\ 0}$ от t для ФКО ацетальдегида на различных катализаторах: 1 (●) - Ag/TiO $_2$, 2 (□) - TNT, 3 (○) - Pt/TiO $_2$, 4 (▲) - DNT, 5 (△) - NP@DNT [20]. Кривые рассчитаны по результатам аппроксимации по формуле (13).

ченных в ходе наших собственных исследований. Некоторые из указанных зависимостей (для диметилсульфида и ацетона), экспериментально измеренных в работах [18, 19], мы уже анализировали ранее [15] в приближении двухэкспоненциального разложения первого порядка, а сейчас такой анализ будет проведен с помощью подхода, описанного в предыдущем разделе.

Фотокаталитическое окисление ацетальдегида

Исследование фотокаталитического окисления (ФКО) ацетальдегида проводилось [20] в проточном цилиндрическом реакторе, в котором катализатор наносился на подложку, расположенную перпендикулярно оси цилиндра [21]; УФ-облучение катализатора осуществлялось через окошко, находящееся в торце цилиндра. Реактор размещался в установке рециркуляционного типа, позволяющей непрерывно пропускать через него один и тот же объем воздуха (равный объему реактора, дополненному объемом трубопроводов) вместе с находящимися в нем исходным ЗВ и продуктами его окисления. Из воздушного потока, выходящего из реактора, периодически отбирались пробы, которые поступали на газовый хроматограф для анализа их состава.

В экспериментах с ацетальдегидом в качестве катализаторов использовали [20]:

- TNT - пленки, изготовленные по технологии TiO₂-нанотрубок [22];

- DNT пленки из свободностоящих TiO_2 нанотрубок с двумя открытыми концами (free-standing doubly open-ended TiO_2 nanotubes);
- NP@DNT пленки DNT с дополнительно нанесенными наночастицами (NP) TiO₂;
- Ag/TiO $_2$ наночастицы TiO $_2$ (коммерческая марка P25; далее, если не указано иное, имеется в виду именно эта марка TiO $_2$), модифицированные путем нанесения серебра фотодепозиционным методом (УФ-облучение суспензии TiO $_2$ марки P25 в водном растворе AgNO $_3$);
- Pt/TiO_2 наночастицы TiO_2 , модифицированные путем нанесения платины (УФ-облучение суспензии P25 в водном растворе H_2PtCl_6).

Приведенные в [20, 21] зависимости C_A от t были нами пересчитаны в зависимости $C_A/C_{A\ 0}$ от t. Эти данные представлены в виде кружков, треугольников и квадратов на рис. 1. Показанные зависимости были аппроксимированы функцией (13), с помощью которой рассчитывались кривые, которые также показаны на рис. 1. Определенные в результате аппроксимации значения параметров t_c и m вместе с коэффициентами детерминации R^2 процесса подгонки даны в табл. 1. Там же приведены начальные значения концентраций $3B\ C_{A\ 0}$, необходимые для дальнейших расчетов констант реакции (1), которые были пересчитаны из представленных авторами [20] значений в единицах ррту в значения в моль/ M^3 .

Из рис. 1, а также из сравнения величин коэффициентов детерминации R^2 в табл. 1 видно, что качество аппроксимации при переходе от кривой I

 $Ta\deltaлица\ I.$ Значения параметров t_c и m, полученные в результате аппроксимации экспериментальных зависимостей $C_A/C_{A\,0}$

		0T	от t уравнением (13), а также рассчитанные значения константы реакции (1)	акже рассч	итанные зн	начения к	онстанть	і реакции (1)			
Номер кривой	3B	Ссылки	Катализатор	$C_{ m A0},$ MOJIb $/{ m M}^3$	$t_{c,\; m MMH}$	w	R^2	K , $M^3/MOJIb$	$\Pi AK_{\mathrm{p.3}}$, $_{\mathrm{MI}/\mathrm{M}^3}$	$\Pi Д K_{\mathrm{p.3}},$ мг/м 3	<i>t</i> пдк _{р.з} , мин	<i>t</i> пдк _{р.3} , мин
I			Ag/TiO ₂	0.001815	16.265	1.838	0.9994	1012.67			73.1	176
2			TNT	0.001948	11.767	1.313	0.9991	674.02			48.0	122
E	ацетальдегид	[20–22]	Pt/TiO ₂	0.001815	9.210	1.355	0.9933	746.56	5.0^{a}	0.01^{6}	37.2	95.2
4			DNT	0.001824	8.102	1.213	0.9620	665.02			31.7	82.7
5			NP@DNT	0.001794	8.0327	0.155	0.9018	86.40			23.3	73.3
9			NP@TNT	0.000739	16.963	0.338	9966.0	457.37			92.9	86.0
7		[30]	TNT	0.000777	14.288	0.295	0.9893	379.666	90 05	9) 0	6.40	72.5
8	10019001	[70]	DNT	0.000768	9.202	0.738	0.9989	960.94	50.05	0.0	5.19	50.6
6			NP@DNT	0.000741	7.932	0.637	0.9922	859.65			3.82	42.6
10			Р25, 1-й опыт	0.008076	362.68	0.129	0.9960	15.973			879	3218
11	диметилсульфид	[18]	Р25, 2-й опыт	0.008486	785.24	0.106	0.9884	12.491	50.0^{6}	0.08^{6}	1925	8869
12			Р25, 3-й опыт	0.007889	2254.6	0.0817	0.9991	10.356			5312	19845
13	ацетон	[61]	ТіО ₂ , нанесенный на подложку	0.005752	35.810	7.099	0.9983	1234.18	200:0a	0.35^{6}	120	200
14	тетрахлорэтилен			0.02313	22.606	0.281	0.9991	12.147	30*/10**	0.5*/0.06***	140.8	208.5
15	метиленхлорид		THO COURT	0.02375	17.748	0.0744	6866.0	3.1321	**05/*001	98.8	6.99	8.76
91	третбутилметиловый эфир	[15]	TiO ₂ /Al ₂ O ₃	0.02499	11.391	0.510	0.9979	20.406	300*/100**	0.5^{6}	40.77	101.39
17	изопропанол			0.02408	7.550	1.198	0.9937	49.742	20.04	$_{9}$ 9.0	34.14	67.84
а ГН 2.2 б ГН 2.1.(в ГН 2.2.: * В числи	a ГН 2.2.5.3532-18. 6 ГН 2.1.6.3492-17. 8 ГН 2.2.5.686-98. * В энаменателе — среднесменное (**) и среднесуточное (***) значения.	ное разовое	значение, в знаменател	е — среднес	менное (**)	и средне	суточное (***) значен	ІИЯ.			

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 10 2021 к кривой 5 постепенно падает, хотя и остается достаточно высоким: во всех случаях $R^2 > 0.9$.

Самая низкая величина R^2 наблюдается для кривой, относящейся к самому активному катализатору - NP@DNT, что объясняется деталями процесса аппроксимации и особенностями хода кривых зависимостей $C_{\rm A}/C_{\rm A\,0}$ от t в интервале больших времен протекающего процесса. Напомним, что аппроксимация проводилась для функции t от $C_{\rm A}/C_{\rm A\,0}$, а не для $C_{\rm A}/C_{\rm A\,0}$ от t, как это обычно принято. Особенностью кривой зависимости t от $C_{\rm A}/C_{\rm A~0}$ при малых значениях $C_{\rm A}/C_{\rm A~0}$ (больших временах t) является почти вертикальный ход этой кривой, когда экспериментальные точки, расположенные практически рядом с нею, дают большой разброс в направлении оси ординат. В результате "хорошая" подгонка наблюдалась при больших значениях t за счет снижения ее качества в остальных интервалах t. Чтобы ослабить этот эффект, мы в процессе аппроксимации экспериментальных зависимостей процесса ФКО с катализатором NP@DNT (кривая 5) формулой (13) уменьшали соответствующим образом "вес" таких точек в процессе подгонки при больших временах. В случае аппроксимации экспериментальных зависимостей ФКО с катализатором DNT (кривая 4) нами такой прием не применялся, результатом чего стало относительно сильное отклонение теоретической кривой от экспериментальной в области малых времен при хорошей сходимости теории и эксперимента при больших временах.

Из рис. 1 уже видно, что скорость реакции ФКО в ряду катализаторов $I \rightarrow 5$ растет. Это наблюдение подтверждается тем, что величина t_c , приведенная в табл. 1, являющаяся согласно (16) величиной, обратной константе скорости реакции k_r (в соответствии с (3)), в этом же ряду закономерно падает.

Из формул (17) следует, что константа равновесия процесса легко может быть рассчитана, если известны начальная концентрация 3B в реакторе — C_{A0} и константа m, полученная в ходе аппроксимации экспериментальной зависимости теоретической. Такой расчет мы выполнили, и полученные значения K представлены в табл. 1.

К сожалению, аналогичный расчет для константы скорости k_r мы не можем выполнить из-за отсутствия некоторых исходных данных. Из (17) следует, что для расчета k_r у нас уже имеются значения V_b (200 мл [20]), $C_{\rm A\,0}$, t_c и m. Величины трех последних параметров приведены в табл. 1. Однако у нас отсутствуют данные о величинах S_c и $C_{\rm S\,0}$, первая из которых, в принципе, может быть определена, например методом БЭТ. Что же касается величины $C_{\rm S\,0}$, то она может быть определена путем измерения максимальной плотности адсорб-

ции (adsorption density), т.е. максимального числа данных молекул (или молей вещества), которые могут адсорбироваться на единице площади рассматриваемого катализатора [23]. Данное измерение следует проводить при выключенном УФ-облучателе (подробнее об этом см. ниже). Здесь, правда, следует подчеркнуть, и выше мы об этом уже говорили, что даже измерив эти величины, исследователи, как правило, предпочитают указывать для S_c лишь ее удельное значение (например, в единицах M^2/Γ), хотя с точки зрения обработки экспериментальных кинетических данных важно знать не просто удельную поверхность катализатора, а его общую (суммарную) поверхность, участвующую в реакции, точно так же, как и суммарный объем реактора, в котором катализатор находится.

Формулу (13), если в ней согласно (12) заменить x на $C_A/C_{A\,0}$, можно использовать для расчета времени $t_{\Pi J K}$ очистки 3Π от 3B до значений $\Pi J K$ $C_A = C_{\Pi J K}$ (моль/м³):

$$t_{\Pi \Pi K} = -t_c \left[\ln \frac{C_{\Pi \Pi K}}{C_{A0}} + m \left(\frac{C_{\Pi \Pi K}}{C_{A0}} - 1 \right) \right]. \tag{18}$$

Здесь следует подчеркнуть, что в соответствии с гигиеническими нормативами, действующими в Российской Федерации, существуют несколько категорий ПДК. Перечислим их в порядке ослабления жесткости требований: в атмосферном воздухе городских и сельских поселений среднесуточная — ПДК $_{\rm np}$, а в воздухе рабочей зоны — ПДК $_{\rm p,3}$.

Для ацетальдегида в гигиенических нормативах ГН 2.1.6.3492-17 приведена только ПДК_{м.р} = $=0.01~\rm Mг/m^3$, а в нормативах ГН 2.2.5.3532-18 — ПДК_{р.з} = $5~\rm Mг/m^3$. Для удобства значения ПДК всех изученных нами соединений приведены в табл. 1. Для нужд наших расчетов мы также представили эти величины в других единицах: ПДК_{м.р} = $=2.27\cdot 10^{-7}~\rm моль/m^3$ и ПДК_{р.з} = $1.135\cdot 10^{-4}~\rm моль/m^3$.

С помощью формулы (18) были рассчитаны времена достижения в ходе очистки ПДК двух категорий: $t_{\Pi Д K_{\text{м.р.}}}$ (мин) и $t_{\Pi Д K_{\text{р.з.}}}$ (мин), значения которых представлены в табл. 1. Анализируя полученные данные, можно видеть, что с ростом активности катализатора в ряду кривых $1 \to 5$ на рис. 1 и в табл. 1 величины $t_{\Pi Д K_{\text{м.р.}}}$ и $t_{\Pi Д K_{\text{р.з.}}}$ закономерно падают.

Учитывая, что объем реактора в работе [20] составлял всего 200 мл, может возникнуть вопрос: почему очистка длится "так долго"? Объяснение может быть только одно — в реакции участвует слишком мало катализатора. Выше мы уже говорили о том, что исследователи предпочитают не указывать общее количество катализатора, используемого в реакторе в ходе опыта. По косвенным данным из работы [20] следует, что это количество небольшое: говорится, что из катализаторов

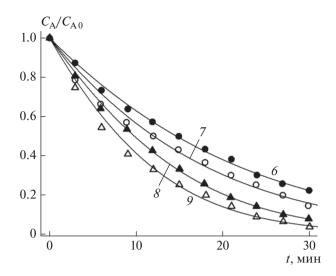


Рис. 2. Зависимости $C_{\rm A}/C_{\rm A~0}$ от t для ФКО толуола на различных катализаторах: 6 (\bullet) — NP@TNT, 7 (\bigcirc) — TNT, 8 (\triangle) — DNT, 9 (\triangle) — NP@DNT [20]. Кривые рассчитаны по результатам аппроксимации по формуле (13).

NP@DNT, DNT, NP@TNT и TNT были приготовлены пленки размером 1 см², о толщине пленок ничего не сказано. Если рассматривать нанопорошок TiO₂ марки P25, то при его насыпной плотности 130 г/л и толщине пленки 1 мм (что явно завышено) общая масса такого катализатора составляет всего 13 мг. Реально же речь может идти о гораздо меньших количествах. В соответствии с данными из [22] толщина TNT-пленок не превышает 500 нм. При такой толщине масса катализатора может составить около 0.007 мг, и таким незначительным количеством катализатора объясняются большие времена очистки сосуда с объемом в 200 мл.

Фотокаталитическое окисление толуола

Данные для построения экспериментальных зависимостей $C_{\rm A}/C_{\rm A\,0}$ от t в ходе ФКО толуола были взяты нами из [20], так же как и аналогичные данные для ацетальдегида, рассмотренные в предыдущем подразделе. Они были получены авторами работы [20] на той же самой установке с реактором и с теми же самыми катализаторами, что и данные для ацетальдегида. Поэтому мы не будем здесь останавливаться на рассмотрении проведенного эксперимента и сразу перейдем к описанию его результатов.

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости $C_{\rm A}/C_{\rm A~0}$ от t, полученные [20] в процессе ФКО толуола на катализаторах NP@TNT, TNT, DNT и NP@DNT. Для удобства читателя нумерация кривых на рисунках — сквозная по всей статье и совпадает с их нумерацией в табл. 1.

Экспериментальные зависимости были аппроксимированы формулой (13). Значения параметров подгонки t_c и m, так же как и коэффициентов детерминации R^2 , приведены в табл. 1. Из рис. 2, а также из сравнения величин коэффициентов детерминации R^2 видно, что качество аппроксимации удовлетворительное: все значения $R^2 > 0.9$, а три из них — больше 0.99.

Используя величины $C_{A\,0}$, t_c и m, мы рассчитали константы равновесия реакции (1), а также времена, за которые данный катализатор (его количество неизвестно, подробнее об этом см. в предыдущем подразделе) очистит объем реактора (200 мл) от 3В до уровня различных ПДК.

Для толуола в вышеупомянутых гигиенических нормативах приведены следующие значения:

 $\Pi \Pi K_{\text{м.р}} = 0.6 \text{ мг/м}^3 - \text{максимальная разовая в атмосферном воздухе городских и сельских поселений (ГН 2.1.6.3492-17);$

 $\Pi \coprod K_{c.c}^{p.3} = 50 \text{ мг/м}^3 - \text{среднесменная в рабочей зоне (ГН 2.2.5.3532-18);}$

 $\Pi Д K_{\text{м.p}}^{\text{р.3}} = 150 \text{ мг/м}^3 - \text{максимальная разовая в рабочей зоне (ГН 2.2.5.3532-18).}$

Как видно, две различные ПДК в рабочей зоне различаются между собой в три раза, и обе на два порядка больше Π ДК $_{\text{м.р}}$ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений.

В необходимых для наших расчетов единицах некоторые из этих ПДК имеют следующие значения:

$$\Pi \coprod K_{M,D} = 6.51 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^3,$$

$$\Pi \coprod K_{c,c}^{p,3} = 5.426 \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^3.$$

Мы рассчитали времена $t_{\Pi J K_{cc}^{p,3}}$ (в табл. 1 обозначено как $t_{\Pi J K_{p,3}}$) и $t_{\Pi J K_{M,p}}$ для всех катализаторов. Эти данные представлены в табл. 1. Видно, что время $t_{\Pi J K_{p,3}}$ на порядок меньше, чем время $t_{\Pi J K_{M,p}}$ для всех катализаторов, т.е., как и следовало ожидать, очистка воздуха до норм рабочей зоны занимает существенно меньше времени, чем очистка до норм атмосферного воздуха городских и сельских поселений. Думаем, и здесь расчеты не нужны, что для $t_{\Pi J K_{M,p}}$ и $t_{\Pi J K_{M,p}}$ такое различие еще значительнее. Наблюдаемые факты к качеству катализаторов имеют малое отношение, и их можно объяснить непонятной для нас, установленной Главным государственным санитарным врачом РФ большой разницей (два порядка) между $\Pi J K$ двух категорий.

Фотокаталитическое окисление диметилсульфида

Экспериментальные зависимости концентрации ЗВ в воздухе от времени, представленные в этом и следующем подразделах, взяты из литературных источников [18, 19] и уже анализировались в нашей предыдущей публикации [15]. Поскольку реакторы и установки для проведения экспериментов кратко нами уже описывались и обсуждались в [15], мы на этом детально останавливаться не будем и перейдем к результатам.

Напомним лишь, что эксперимент проводился с целью оценки зависимости активности катализатора от времени его работы в цилиндрическом проточном реакторе (общий объем с подводящими путями циклической петли равен $V_b = 1067$ мл), находящемся в рециркуляционной установке, в присутствии катализатора TiO_2 (масса 25-50 мг).

На рис. 3 представлены кривые экспериментальных зависимостей $C_{\rm A}/C_{\rm A\,0}$ от t для ФКО диметилсульфида на катализаторе ${\rm TiO_2}$, нанесенном на поверхность боросиликатного стекла круглой формы [18], полученные в ходе трех последовательных опытов. Показаны кривые для свежеприготовленного (исходного) катализатора, полученные в результате проведенных подряд 1-го, 2-го и 3-го экспериментов.

Экспериментальные зависимости были аппроксимированы формулой (13). Значения параметров подгонки t_c и m, так же как и коэффициентов детерминации R^2 , приведены в табл. 1. Из рис. 3 и из сравнения величин коэффициентов детерминации R^2 видно, что качество аппроксимации удовлетворительное: все значения $R^2 > 0.988$. Некоторые систематические отклонения хода теоретических кривых от экспериментальных могут быть объяснены тем, что сам катализатор в процессе опыта дезактивируется, а это теорией не учтено.

Для проведения некоторых дальнейших расчетов нам необходимо знать значения ПДК диметилсульфида в воздухе:

ПДК_{м.р} =
$$0.08 \text{ мг/м}^3$$
 (ГН $2.1.6.3492-17$),

$$\Pi \coprod K_{p,3} = 50 \text{ мг/м}^3 (\Gamma H 2.2.5.686-98),$$

или в удобных для нас единицах

$$\Pi \coprod K_{M,D} = 1.2875 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^3,$$

$$\Pi \coprod K_{p,3} = 8.047 \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^3.$$

С помощью величин $C_{A\,0}$, t_c и m, приведенных в табл. 1, были рассчитаны значения константы равновесия K и времена очистки $t_{\Pi JK_{p,3}}$ и $t_{\Pi JK_{m,p}}$ объема реактора с помощью катализатора TiO_2 до уровня ΠJK [18]. Видно, что по сравнению с предыдущими рассмотренными системами очистка от диметилсульфида 3Π в условиях, описанных в статье [18], занимает на один-два порядка больше времени: она может длиться для свежеприго-

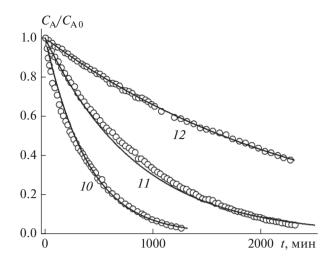


Рис. 3. Зависимости $C_{\rm A}/C_{\rm A\,0}$ от t для ФКО диметилсульфида на катализаторе TiO $_2$ марки P25: 10-1-й опыт, исходный катализатор; 11-2-й опыт, катализатор после 1-го опыта; 12-3-й опыт, катализатор после 2-го опыта [18]. Кривые рассчитаны по результатам аппроксимации по формуле (13).

товленного катализатора с целью очистки до уровней $\Pi Д K_{p,3}$ и $\Pi Д K_{M,p}$ 15 ч и 2.25 сут соответственно. Что же касается катализатора, частично дезактивированного двумя предыдущими "прогонами", то очистка до вышеозначенных уровней займет от 3.7 сут до 2 нед. Из наблюдаемых особенностей эксперимента отметим также монотонное снижение значения константы равновесия K процесса (1) при дезактивации катализатора, что вполне предсказуемо.

В работе [18], которая стала одним из исключительных случаев, авторы указали и объем реактора, в котором проводилось Φ KO, и массу (приблизительно) катализатора. Мы решили воспользоваться этим случаем, чтобы продемонстрировать возможности нашего подхода для оценочного расчета константы скорости k_r реакции (1). Из дальнейшего будет видно, что полученные результаты этого расчета именно оценочные.

Из формулы (17) следует, что необходимые для расчета k_r величины $C_{\rm A\,0}$, t_c и m уже рассчитаны и содержатся в табл. 1. Оставшиеся три величины либо известны ($V_b=1.067\cdot 10^{-3}~{\rm M}^3$), либо могут быть рассчитаны (S_c) или оценены ($C_{\rm S\,0}$) из данных, представленных в работе [18].

Для расчета (оценки) S_c предположим, что авторы работы [18] при проведении эксперимента использовали 50 мг = 0.05 г катализатора (верхняя граница приведенного ими интервала). Тогда для общеизвестной величины удельной поверхности катализатора ${\rm TiO}_2$, равной ${\rm 50~m^2/r}$, общая площадь его поверхности составляет $S_c = 0.05 \cdot {\rm 50} = 2.5~{\rm m^2}$.

Катализаторы	Загрязняющее вещество	k_r , мин $^{-1}$
Катализатор TiO ₂ марки P25 [18]	ДМС, 1-й опыт	0.05143
	ДМС, 2-й опыт	0.03038
	ДМС, 3-й опыт	0.01276
Катализатор TiO ₂ марки Hombikat UV100 [19]	ацетон	0.01765

 $\mathit{Таблица}\ 2$. Константы скорости k_r реакции (1) для ФКО ЛОС на поверхности катализатора TiO_2

Необходимую для определения $C_{\rm S~0}$ адсорбционную плотность в процессе адсорбции диметилсульфида на поверхности катализатора ${\rm TiO_2}$ нам найти не удалось. Поэтому мы взяли в качестве оценочной величину, полученную для молекулацетона, схожего с молекулами диметилсульфида по строению и размеру.

В работе [23] исследовалась адсорбция в темноте до насыщения ацетона на поверхности свежеприготовленного катализатора ${\rm TiO_2}$. Оказалось, что на поверхности адсорбировалось 4.16 мг ацетона на 1 г катализатора. Учитывая, что удельная поверхность ${\rm TiO_2}$ составляет 50 м²/г, адсорбционная плотность равна 4.16/50 = 0.0832 мг/м². А, значит, для ацетона (M = 58080 мг/моль) $C_{\rm S\,0} = 0.0832/58080 = 1.4325 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

Предположив в качестве оценки, что для диметилсульфида адсорбционная плотность также равна $C_{S\,0}=1.4325\cdot 10^{-6}$ моль/м², можно, в соответствии с формулой (17), рассчитать константы скорости k_r реакции (1) для ФКО диметилсульфида на свежеприготовленном и частично дезак-

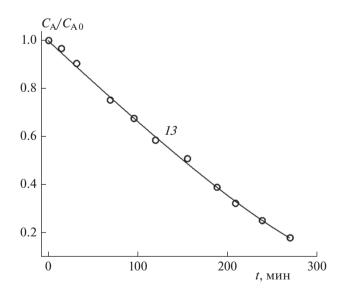


Рис. 4. Зависимость $C_{\rm A}/C_{\rm A~0}$ от t для ФКО ацетона на катализаторе TiO₂, нанесенном на подложку [19]. Кривая 13 рассчитана по результатам аппроксимации по формуле (13).

тивированном катализаторах TiO_2 . Рассчитанные значения констант представлены в табл. 2.

Отметим, что мы специально не включили данные константы в общую табл. 1, так как эти величины оценочные, основанные на предположении о равенстве адсорбционных плотностей диметилсульфида и ацетона, что, конечно же, не совсем так. При получении истинных значений адсорбционной плотности диметилсульфида на поверхности TiO_2 пересчитать значения k_r с помощью формулы (17) не составит труда.

Из табл. 2 видно, что, как и следовало ожидать, с падением активности катализатора в ряду серии из трех опытов величина k_r монотонно уменьшается.

Фотокаталитическое окисление паров ацетона

Эксперимент по очистке воздуха от паров ацетона методом гетерогенного Φ KO на нанесенном катализаторе TiO_2 (коммерческая марка Hombikat UV100) проводился в закрытом боксе объемом 190 л [19]. Воздух, содержащий пары ацетона, прокачивался через находящийся внутри бокса реактор, в который помещались нанесенный на ячеистую подложку катализатор и У Φ -лампа, облучающая катализатор.

На рис. 4 показана зависимость $C_{\rm A}/C_{\rm A\,0}$ от t для ФКО ацетона на катализаторе ${\rm TiO_2}$, нанесенном на подложку. Экспериментальная зависимость была аппроксимирована формулой (13). Параметры подгонки t_c и m, так же как и коэффициент детерминации R^2 , приведены в табл. 1.

Из рис. 4 видно, что качество аппроксимации хорошее. Это подтверждается величиной $R^2 = 0.9983$. Хотя эта зависимость выглядит как прямая, она аппроксимируется формулой (13), которой также прекрасно описываются ниспадающие кривые и в которую входят всего два подгоночных параметра.

С помощью величин $C_{\rm A\,0}$, t_c и m были рассчитаны константа равновесия K реакции (1), а также времена $t_{\Pi \rm JK_{p,3}}$ и $t_{\Pi \rm JK_{m,p}}$, за которые данный катализатор очистит объем бокса (190 л) от 3В до уровня различных $\Pi \rm JK$. Времена очистки от ацетона ($t_{\Pi \rm JK_{p,3}}=120$ мин и $t_{\Pi \rm JK_{m,p}}=500$ мин) оказа-

лись не столь большими, как времена очистки от диметилсульфида, хотя очистке подвергался гораздо больший объем (120 л против 1.067 л). Впрочем, сравнение методов очистки от различных 3В в разных условиях не входило в наши планы.

Для ацетона в гигиенических нормативах приведены следующие значения:

ПДК
$$_{\text{м.р}} = 0.35 \text{ мг/м}^3$$
 (ГН 2.1.6.3492-17),

 $\Pi \coprod K_{p,3} = 200 \text{ мг/м}^3 (\Gamma H 2.2.5.3532-18) - \text{сред-}$

или при переходе к единицам наших расчетов

$$\Pi \coprod K_{M,D} = 6.026 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^3$$
,

$$\Pi \coprod K_{p,3} = 3.444 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3.$$

Именно эти величины мы использовали в наших расчетах.

К сожалению, авторы работы [19] не указали, каков вес катализатора, использованного в ходе очистки воздуха в боксе именно в данном реакторе, который применялся в системе статического типа, в частности для получения зависимости, приведенной на рис. 4. Но если предположить, что этот вес примерно совпадает с указанным авторами весом в 0.5 г катализатора в реакторе другого типа, то можно попытаться оценить константу скорости реакции k_r по схеме (1) для данного случая.

Как мы уже отмечали в предыдущем подразделе, посвященном ФКО диметилсульфида, необходимые для расчета k_r величины $C_{\rm A~0}$, t_c и m уже рассчитаны и содержатся в табл. 1. Оставшиеся три величины либо известны ($V_b = 0.19~{\rm m}^3$), либо могут быть рассчитаны (S_c) или оценены ($C_{\rm S~0}$) из данных, представленных в работе [19].

Величину S_c можно оценить, использовав указанное авторами работы [19] значение удельной поверхности катализатора (340 м²/г) и умножив его на предполагаемую нами массу катализатора (0.5 г). Таким образом, получаем $S_c = 170$ м².

В предыдущем подразделе мы уже упоминали об адсорбционной плотности ацетона, которая определена в работе [23] и в необходимых для наших расчетов единицах равна $C_{\rm S\,0}=1.4325\cdot 10^{-6}\,{\rm моль/м^2}.$ С помощью этих данных, а также величин, указанных в табл. 1, было рассчитано значение k_r , которое приведено в табл. 2. Напомним еще раз, что в этой таблице приведены только оценочные данные, и их сопоставление с другими данными, тоже оценочными, не было нашей целью.

Фотокаталитическое окисление некоторых органических загрязнителей

В этом подразделе статьи с помощью предложенного подхода исследуются наши собственные экспериментальные данные. Экспериментальные зависимости концентраций некоторых загрязня-

ющих веществ в воздухе в ЗП от времени в ходе их ФКО на аэрозольном катализаторе определялись нами на установке, описанной нами ранее [15]. Отметим, что аэрозольная форма катализатора наиболее эффективна при ликвидации последствий выброса ЗВ в замкнутом помещении, так как позволяет запустить процесс очистки одновременно во всех местах, куда проникает аэрозоль при наличии УФ-облучения. Именно поэтому мы уделяем ее исследованию так много внимания.

В настоящей работе, как и в [15], генерация аэрозольного облака TiO_2 происходит в результате процесса окисления водой ультрадисперсного порошка активированного металлического алюминия, присутствующего в смеси с нанопорошком диоксида титана [24, 25]. Такой способ постановки аэрозоля экономически и ситуационно эффективен, хотя, конечно, сам процесс слабо изучен и состав самого аэрозоля не исследовался. Тем не менее мы применили такой аэрозоль (обозначим его условно как TiO_2/Al_2O_3) в качестве катализатора Φ KO изопропанола, метиленхлорида, тетрахлорэтилена и третбутилметилового эфира.

Не останавливаясь здесь на описании самого эксперимента (детально он описан для ФКО трихдорэтилена в [15]), сразу перейдем к представлению полученных результатов, их обработке и обсуждению. На рис. 5 показаны измеренные в ходе экспериментов кривые зависимостей $C_{\rm A}/C_{\rm A0}$ от t для ФКО четырех вышеперечисленных ЛОС. Экспериментальные зависимости были аппроксимированы формулой (13). Значения параметров подгонки t_c и m, так же как и коэффициентов детерминации R^2 , приведены в табл. 1. Из рис. 5 и сравнения величин коэффициентов детерминации R^2 видно, что качество аппроксимации хорошее: все значения $R^2 > 0.99$.

Необходимые для проведения дальнейших расчетов значения ПДК всех изученных ЛОС, а также ссылки на нормативные документы приведены в таблице и в примечаниях к ней. С помощью величин $C_{\rm A\,0},\,t_{\rm c}$ и m, приведенных в табл. 1, были рассчитаны значения констант равновесия K и времен очистки $t_{\rm ПДK_{\rm p,3}}$ и $t_{\rm ПДK_{\rm M,p}}$ объема реакционного бокса от перечисленных ЛОС с помощью аэрозольного катализатора ${\rm TiO_2/Al_2O_3}$ до уровня ${\rm ПДK}$.

Анализ представленных в табл. 1 данных показывает некоторое отклонение поведения метиленхлорида в ряду остальных ЛОС. На рис. 5 нумерация кривых 14-17 увеличивается симбатно со скоростью очистки, которую визуально можно оценить по крутизне падения кривых при увеличении времени t. В том же самом ряду $3B \times 14-17$ наблюдается рост константы равновесия и падение времени очистки до значений ПДК, что вполне логично. Однако, как видно из

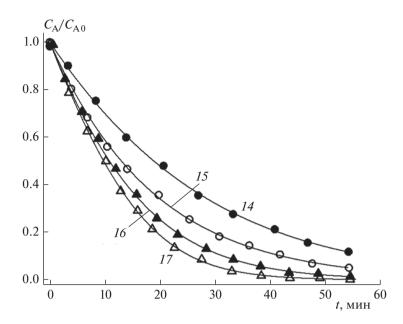


Рис. 5. Зависимости $C_{\rm A}/C_{\rm A\,0}$ от t для ФКО ЛОС на аэрозольном катализаторе ${\rm TiO_2/Al_2O_3}$ [15]. Представлены зависимости для: 14 (\bullet) — тетрахлорэтилена, 15 (\bigcirc) — метиленхлорида, 16 (\blacktriangle) — третбутилметилового эфира и 17 (\triangle) — изопропанола. Кривые рассчитаны по результатам аппроксимации по формуле (13).

табл. 1, такая "симбатность" поведения не характерна для метиленхлорида (№ 15): константа равновесия ($K = 3.1321 \text{ м}^3/\text{моль}$) и время очистки до ПДК воздуха в городских и сельских поселениях ($t_{\Pi Д K_{M,p}} = 97.8 \text{ мин}$) слишком малы в этом ряду. К сожалению, мы объяснения этому факту пока не нашли.

Отметим также, что времена очистки с помощью аэрозольного катализатора примерно одного порядка с временами очистки на нанесенных катализаторах, однако, как мы уже отмечали выше, аэрозольный катализатор "срабатывает" во всех точках пространства, куда он проникает, и это — его преимущество.

выводы

- 1. Исследовано решение дифференциального кинетического уравнения убыли загрязняющих веществ из воздуха в процессе их фотокаталитического окисления на поверхности гетерогенного катализатора (уравнение Ленгмюра—Хиншельвуда) и разработан новый подход к обработке на его основе экспериментальных результатов.
- 2. Суть предлагаемого подхода состоит в том, что вместо поиска с помощью различных приближений явной функции, описывающей зависимость концентрации 3В в воздухе $C_{\rm A}$ от времени t, для такого описания в качестве искусственного приема следует использовать полученную при решении уравнения Ленгмюра—Хиншельвуда явную функциональную зависимость t от $C_{\rm A}$, и

только после окончательной аппроксимации экспериментальных данных с помощью такой функции (подгонки параметров уравнения) менять местами абсциссу и ординату с целью представления результатов в более привычном виде.

- 3. Доказана абсолютная необходимость введения в правую часть уравнения Ленгмюра—Хиншельвуда поправочного множителя S_c/V_b , отражающего отношение общей активной площади катализатора к объему замкнутого пространства (реактора, помещения), в котором проводится очистка от 3В.
- 4. Выведены формулы для расчета константы равновесия K адсорбционно-десорбционного процесса, а также константы скорости k_r гетерогенного фотокаталитического окисления (минерализации) 3В.
- 5. Выведены формулы для расчета времени, необходимого для очистки замкнутого пространства от 3В до уровня ПДК различных категорий гигиенических нормативов.
- 6. Результаты математического исследования применены для анализа экспериментальных зависимостей концентраций ЗВ в воздухе $C_{\rm A}$ от времени t, взятых из научной литературы (ацетальдегид, толуол, диметилсульфид, ацетон) и полученных в ходе нашего собственного эксперимента (тетрахлорэтилен, метиленхлорид, третбутил метиловый эфир, изопропанол).
- 7. Для всех изученных соединений на основе экспериментальных данных рассчитаны константы равновесия K, а также времена достиже-

ния в ходе очистки с помощью предложенных очистных систем и катализаторов уровней среднесменной ПДК рабочей зоны и максимальной разовой ПДК в атмосферном воздухе городских и сельских поселений.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15. Номер государственной регистрации ЦИТИС: AAAA-A17-117091220076-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sun Y., Fang L., Wyon D.P. et al. // Build. Environ. 2008. V. 43. P. 258; https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2006.06.036
- Gallego E., Roca X., Perales J.F., Guardino X. // J. Environ. Sci. 2009. V. 21. P. 333; https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62273-1
- 3. *Yu H., Zhang K., Rossi C.* // Indoor Built Environ. 2007. V. 16. № 6. P. 529; https://doi.org/10.1177/1420326X07083513
- Huang Y., Ho S.S.H., Lu Y. et al. // Molecules. 2016.
 V. 21. № 1. P. 56; https://doi.org/10.3390/molecules21010056
- 5. *Venn A.J.*, *Cooper M.*, *Antoniak M. et al.* // Thorax. 2003. V. 58. № 11. P. 955; https://doi.org/10.1136/thorax.58.11.955
- 6. *Marć M., Śmiełowska M., Namieśnik J., Zabiegała B.* // Environ. Sci. Pollut. Res. Intern. 2018. V. 25. № 3. P. 2065; https://doi.org/10.1007/s11356-017-0839-8
- 7. *Будович В.Л., Полотнюк Е.Б.* // Хим. безопасность. 2019. Т. 3. № 1. С. 7; https://doi.org/10.25514/CHS.2019.1.15000
- 8. *Yang C., Miao G., Pi Y. et al.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 370. P. 1128; https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.232
- Li M., Lu B., Ke Q.-F., Guo Y.-J., Guo Y.-P. // J. Hazard. Mater. 2017. V. 333. P. 88; https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.019
- González-García P. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2018. V. 82. P. 1393; https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117

- Spokas K.A., Novak J.M., Stewart C.E. et al. // Chemosphere. 2011. V. 85. P. 869; https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.108
- Zhang X., Gao B., Creamer A.E., Cao C., Li Y. // J. Hazard. Mater. 2017. V. 338. P. 102; https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013
- Zhang Z., Chen J., Gao Y. et al. // J. Clean. Prod. 2018.
 V. 185. P. 266; https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.037
- 14. *Mo J., Zhang Y., Xu Q., Lamson J.J., Zhao R.* // Atmos. Environ. 2009. V. 43. P. 2229; https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.034
- 15. *Кумпаненко И.В., Рощин А.В., Иванова Н.А. и др. //* Хим, физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 25.
- Davis M.E., Davis R.J. // Heterogeneous Catalysis. N.Y.: Dover Publications, Inc. Mineola, 2012. P. 148.
- 17. *Hagen J.* // Industrial Catalysis: A Practical Approach. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2015. P. 105; https://doi.org/10.1002/9783527684625.ch5
- González-Garcia N., Ayllón J.A., Doménech X., Peral J. // Appl. Catal., B. 2004. V. 52. № 1. P. 69; https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.03.016
- 19. *Vorontsov A.V., Savinova E.N., Barannik G.B., Troitsky V.N., Parmon V.N.* // Catal. Today. 1997.
 V. 39. № 3. P. 207;
 https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00102-8
- Weon S., Choi J., Park T., Choi W. // Appl. Catal., B. 2017. V. 205. P. 386; https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.048
- 21. *Weon S., Choi W.* // Environ. Sci. Technol. 2016. V. 50. № 5. P. 2556; https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05418
- 22. *Roy P., Berger S., Schmuki P. //* Angew. Chem. Intern. Ed. 2011. V. 50. № 13. P. 2904; https://doi.org/10.1002/anie.201001374
- 23. *Alberici R.M.*, *Jardim W.F.* // Appl. Catal., B. 1997. V. 14. № 1–2. P. 55; https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00012-X
- 24. *Кумпаненко И.В., Рощин А.В., Блошенко А.В. и др. //* Хим. физика. 2015. Т. 34. № 7. С. 69; https://doi.org/10.7868/S0207401X15070080
- 25. *Мазалов Ю.А., Кумпаненко И.В., Рощин А.В. и др.* Способ получения аэрозоля и аэрозольный генератор. Патент РФ 2254314 // Б.И. 2005. № 17; http://www.fips.ru

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УЛК 551.51

БОРТОВАЯ АППАРАТУРА МАЛОГО СПУТНИКА ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ АТМОСФЕРЫ И ИОНОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

© 2021 г. А. И. Родионов¹, И. Д. Родионов¹, И. П. Родионова¹, С. Я. Уманский¹, Д. В. Шестаков¹, В. В. Егоров², А. П. Калинин³*

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

²Институт космических исследований Российской академии наук, Москва, Россия ³Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, Россия *E-mail: kalinin@ipmnet.ru

> Поступила в редакцию 02.03.2021; после доработки 07.04.2021; принята в печать 20.04.2021

Одной из важнейших задач химической физики атмосферы является оперативный мониторинг текущего состояния атмосферы и ионосферы, результаты которого важны для исследования солнечноземных связей и решения многих прикладных задач. В настоящей работе представлена концепция формирования комплекса научной аппаратуры, предлагаемого для размещения на малом спутнике. Бортовой комплекс предназначен для мониторинга широкого круга объектов: солнечного диска, лимба Земли, транзиентных явлений, состояния озонового слоя, поверхности Земли и др. Подробно описаны тактико-технические характеристики приборного состава комплекса, включающего: УФ-телескоп Солнца, ультраспектрометр лимба Земли, УФ-датчик озонового слоя Земли, гиперспектрометр атмосферы и поверхности Земли, а также УФ-С-сенсор транзиентных световых явлений.

Ключевые слова: малый спутник, УФ-С-сенсор, гиперспектрометр, лимб Земли, спектры излучения, транзиентные явления, предвестники катастроф.

DOI: 10.31857/S0207401X21100113

1. ВВЕДЕНИЕ

Глобальные изменения экологического состояния биосферы, вызывающие в последние десятилетия все более частые катастрофические явления, требуют постоянного мониторинга Земли и околоземного пространства. Эффективным инструментом такого наблюдения являются спутниковые измерения, позволяющие оперативно контролировать состояние геосферы, термосферы и космической погоды. Одной из ключевых задач является оперативный мониторинг состояния атмосферы и ионосферы, результаты которого важны для исследования солнечно-земных связей [1-4]. Ее решение преследует достижение как научных, так и практических целей. К научным следует отнести определение заряда, состава и температуры термосферы [5, 6]. Это включает проверку новых научных гипотез структуры Земли, оценку влияния высокоэнергетических процессов, протекающих на Солнце, на процессы в лимбе Земли и спектральные сигнатуры подспутниковой поверхности. К ним также относится определение пространственного и временного распределения поля спектральной энергетической яркости лимба Земли. В настоящее время активно используются спутники для мониторинга озонового слоя планеты, фиксации различных гео-, био- и химических предвестников землетрясений [7] и нарушений связи [8], влияния космической погоды на здоровье населения [9], а также исследования транзиентных явлений.

Практическая реализация спутникового мониторинга состояния лимба Земли предполагает создание комплекса научной аппаратуры (КНА) с использованием сенсоров различных спектральных диапазонов (от ультрафиолетового до инфракрасного) [10]. Цель настоящей работы — изложение концепции формирования комплекса научной аппаратуры спутника, описание приборов различного спектрального диапазона, входящих в комплекс, и их технических характеристик.

2. ОБЪЕКТЫ ЗОНДИРОВАНИЯ

Лимб Земли

Светящийся лимб образован двумя слоями светящегося газа на высотах около 100 и 250 км над Землей. Источником свечения являются пе-

реходы между состояниями атомов, молекул и радикалов, возбужденных в дневное время солнечным излучением. Характерные значения интегральной светимости слоя составляют доли мкВт/см² · ср · мкм. Свечение наблюдается в ультрафиолетовом (УФ), видимом (ВИД) и инфракрасном (ИК) диапазонах. При этом в ИК-диапазоне, начиная с 2 мкм в сторону длинноволнового излучения, существенный вклад в свечение начинает вносить тепловое излучение Земли, маскирующее собственно процессы в лимбе. Поэтому для решения указанных задач интерес представляет анализ процессов в диапазоне длин волн 500—1300 нм.

При возникновении на Земле слабой акустической волны, вызванной малыми смещениями земной коры (одними из предвестников землетрясений), смерчем или сильным взрывом, происходит распространение звуковой волны в направлении космического пространства. Поскольку при достижении 100 км высоты плотность воздуха падает приблизительно в 10^6 раз, то, соответственно, растет и амплитуда волны, которая из звуковой переходит в ударную волну. Ударная волна, проходя по светящемуся слою, вызывает нарушение существующего здесь квазилокального равновесия, которое включает механизмы релаксации к новому равновесию за фронтом ударной волны. Такая релаксация в верхней атмосфере сопровождается процессами излучения светящихся компонент лимба. В результате формируются свечения: в ночное время (ночной лимб), в переходной период и в дневное время суток. Характерные значения интегральных интенсивностей свечения газовых компонент отличаются незначительно, однако в дневное время некоторые из линий излучения лимба становится более заметными. Свечение в основном обусловлено излучением радикала ОН в видимой области спектра и в ближнем ИК-диапазоне. Кроме того, в спектрах имеются линии атомов кислорода, натрия, лития, водорода, ионов азота и др. Анализ спектров свечений лимба с учетом их пространственно-временной структуры является основой прогноза землетрясений по их предвестникам и наблюдениям катастрофических явлений типа землетрясений, взрывов, смерчей и т.д.

Несмотря на относительно малый вклад в интегральное свечение, все эти линии определяются тонкими процессами взаимодействия атмосферы с приземным слоем и космическими воздействиями. Заметим, что за авроральные свечения ответственны линии атомарного кислорода на длине волны 557.7 нм, интенсивность свечения которого по порядку величины может приближаться к интегральной интенсивности свечения гидроксила. Это обеспечивает потенциальную информативность линий не только гидроксила, но и линий

атомарного и молекулярного кислорода, азота и других компонент.

Свечения в видимой области спектра и ближнем ИК-диапазоне интересны тем, что они не коррелируют с собственным тепловым излучением Земли. Их сигналы по сравнению с ним невелики, однако они разделены по спектру с фоном Земли и, тем самым, доступны для гиперспектрального зондирования. Ширины атомарных линий достаточно малы (порядка 1 Å), что представляется удобным с точки зрения фильтрации изучаемой компоненты от остального излучения. Спектр гидроксила состоит из вращательно-колебательных полос и носит диффузный характер.

Солнечный диск

Вспышки на Солнце приводят к усилению УФ-радиации, что повышает температуру и плотность термосферы. Для оценки влияния высокоэнергетических солнечных выбросов на процессы в лимбе Земли, спектральные сигнатуры подспутниковой поверхности и состояние здоровья населения в состав КНА должен входить УФ-телескоп Солнца. При этом аппаратура телескопа должна в режиме реального времени обеспечивать селекцию ложных прогнозов, вызванных высокоэнергетическими процессами на Солнце.

Озоновый слой

Состояние озонового слоя определяет квазистационарное состояние лимба Земли, поскольку именно реакции озона с водородом определяют излучение лимба. Поэтому для прогноза по состоянию лимба явлений, связанных с динамикой "озоновых дыр", необходимо одновременно контролировать и состояние озонового слоя, причем контроль можно осуществлять при изучении отраженного от Земли солнечного света в УФ-Слиапазоне.

Атмосфера Земли и земная поверхность

Состояние озонового слоя, солнечная активность и процессы, происходящие в земной коре, оказывают существенное влияние на атмосферу и биосферу. Изменения состояния атмосферы, биосферы и геосферы эффективно регистрируются средствами гиперспектрального дистанционного зондирования Земли [11, 12], которые широко используются в исследовании процессов горения и взрыва [13—15]. В основе такого дистанционного зондирования лежит предположение о соответствии между регистрируемым гиперспектральным сигналом и биохимическим составом зондируемого объекта.

Сенсор	Спектральный диапазон, нм	Число спектральных каналов	Спектральное разрешение, нм	Угловое поле зрения, град
Ультраспектрометр лимба Земли	550-650	1000	0.1	6
	700-1100	400		
УФ-телескоп Солнца	10-120	100	0.1-0.2	2
УФ-гиперспектометр озонового слоя Земли	200-400	100	0.3	60
Гиперспектрометр атмосферы и поверхности Земли	400-1600	500	0.3	6
УФ-С сенсор транзиентных явлений	250	1	10	120

Таблица 1. Тактико-технические характеристики комплекса научной аппаратуры

Измеряемыми характеристиками здесь являются зависимость коэффициента рассеяния излучения Солнца атмосферой и поверхностью Земли от физико-химических параметров зондируемых объектов и их пространственной координаты, а также значения длины волны регистрируемого отраженного излучения и его поляризации. Высокая чувствительность коэффициентов рассеяния разнородных объектов к частоте и поляризации подсвечивающего излучения выделяет гиперспектральный метод среди других методов изучения поверхности Земли. Данные гиперспектральных измерений используются для решения таких сложных задач, как детектирование малых объектов, идентификация состава объектов атмосферы и земной поверхности и происходящих в них процессов, выделение различий между очень близкими классами предметов, оценки биохимических и геофизических параметров и т.п. Только гиперспектральные измерения могут выявить малые спектральные различия между отдельными элементами атмосферы и земной поверхности и служить индикатором интересующих объектов и процессов.

Транзиентные световые явления

Исследование вспышек излучения в верхней атмосфере Земли, возникающих при электрических разрядах, а также связи этих вспышек с потоками заряженных частиц в околоземном космическом пространстве важны как с научной, так и практической точки зрения. Эти явления получили название "транзиентные световые явления" (ТСЯ). Подробные сведения об этих явлениях можно найти в работе [16]. В статье отмечается важность транзиентных исследований, так как число разрядов и выделяемая в этих разрядах энергия настолько велики, что можно ожидать определенные связи между явлением разрядов и другими геофизическими явлениями.

3. СОСТАВ БОРТОВОГО КОМПЛЕКСА НАУЧНОЙ АППАРАТУРЫ И ЕЕ ТАКТИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В состав комплекса научной аппаратуры включены следующие сенсоры: ультраспектрометр лимба Земли, УФ-телескоп Солнца, УФ-датчик озонового слоя Земли, гиперспектрометр атмосферы и поверхности Земли, а также УФ-Ссенсор ТСЯ. Их тактико-технические характеристики приведены в табл. 1.

Ультраспектрометр для мониторинга состояния лимба

Аппаратура для мониторинга лимба Земли должна обеспечить информацию о пространственно-временном распределении поля спектральной энергетической яркости лимба Земли с ультраспектральным разрешением 0.1 нм в диапазоне длин волн 500-1300 нм. Спектральные линии атомарных газов в условиях разреженной атмосферы достаточно узки и в них сосредоточена вся энергия излучения этих газовых компонент. Практически единственным способом спектральной фильтрации таких линий в данных условиях является использование перестраиваемых фильтров Фабри-Перо [17]. Разрешение по спектру в этом случае может достигать значения 0.1 нм и выше. В то же время данный фильтр позволяет сохранить двумерное изображение и максимально использовать поток фотонов от лимба. Согласно сложившейся классификации аппаратура с таким спектральным разрешением называется ультраспектральной.

Спектральные линии гидроксила образуют вращательно-колебательные полосы [18], по которым распределена энергия излучения. При локальном термодинамическом равновесии она распределяется по линиям полосы в определенном статистическими законами порядке. Нарушение локального термодинамического равновесия приводит к изменению распределения энергии между линиями радикала ОН. Поэтому наблюдаемая



Рис. 1. Внешний вид ВКЧД.

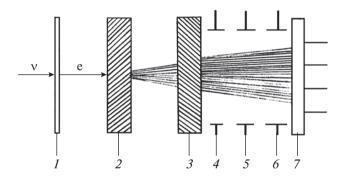


Рис. 2. Блок-схема ВКЧД: 1 – фотокатод; 2, 3 – МКП; 4–6 – корректирующие электроды; 7 – коллектор.

корреляция между компонентами свечения линий гидроксила в зависимости от пространственного положения точки наблюдения и пространственной сигнатуры коэффициента корреляции является явным признаком экстремальных процессов. Уровень спектральной селекции подбирается из условия разрешения спектральных линий.

В случае предельно малых интенсивностей свечения требуется их регистрация в режиме счета отдельных фотонов. Обычно применяемые $\Pi 3C$ -матрицы¹⁾ не позволяют обеспечить такой режим. В данном случае предлагается другой подход, основанный на использовании принципиально новых фотоэлектронных умножителей ($\Phi \Im Y$) с двумерным пространственным разрешением и примерно в 10^6 раз меньшим уровнем шумов в расчете

на элемент пространственного разрешения. Это — так называемый время-координатно-чувствительный детектор (ВКЧД) [19, 20], внешний вид которого представлен на рис. 1. Подробную информацию о сенсорах на микроканальных пластинах можно найти в работах [21, 22].

Приведем краткое описание работы ВКЧД, блок-схема которого представлена на рис. 2. Выбитый из фотокатода 1 фотоэлектрон попадает на сборку из микроканальных пластин (МКП) 2, 3, где на основе электронной лавины происходит размножение электронов. На выходе из второй МКП лавина электронов проходит систему корректирующих линз 4-6 и попадает на коллектор 7. Коллектор имеет сложную конструкцию [20]. Она может быть представлена в виде системы квадрантов, где клинья полосатой или более сложной формы позволяют определять центр электронной лавины. Этот центр соответствует координате попавшего на фотокатод фотона. Таким образом, формируется изображение, аналогичное изображению на матрице, обычно используемой в таких случаях.

Повышение информативности сенсоров КНА за счет использования ВКЧД позволяет значительно увеличить чувствительность детектирования. Действительно, использование узкополосных фильтров высокого спектрального разрешения (перестраиваемых фильтров Фабри-Перо) требует применения детекторов слабых сигналов, работающих в режиме счета фотонов. Эта проблема с успехом решается с использованием ВКЧД. Данный сенсор, характеристики которого представлены в табл. 1, предназначен для прогнозирования изменения состояния объектов биосферы по локальным нарушениям химической кинетики малых компонент в лимбе Земли, диагностируемым по соотношениям свечений различных компонент молекул и атомов лимба в его пространственной точке. Кроме того, по этим данным могут проводиться оценки влияния высокоэнергетических процессов на Солнце на процессы в лимбе Земли и спектральные сигнатуры подспутниковой поверхности. УФ-телескоп в режиме реального времени должен проводить селекцию ложных прогнозов, вызванных высокоэнергетическими процессами на Солнце.

В свою очередь датчик должен обеспечивать изображение солнечного диска с разрешением не хуже 100 точек по диску в спектральном диапазоне длин волн 10—120 нм. Математическая обработка изображений должна определять вспышки по гиперспектральным изображениям солнечного диска и выявлять корреляцию вспышек с особенностями гиперспектральных измерений. В качестве диспергирующего устройства датчика применяется фильтр Фабри—Перо, а детектором служит ВКЧД.

¹⁾ Прибор с зарядовой связью (ПЗС).

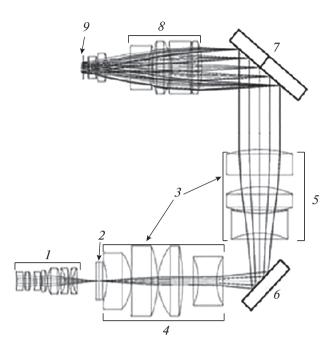


Рис. 3. Оптическая схема гиперспектрометра для ближнего ИК-диапазона 900—1700 нм.

УФ-гиперспектрометр для мониторинга озонового слоя Земли

Начиная с 70-х годов прошлого века, исследования озонового слоя, аэрозолей и газовых составляющих в атмосфере проводились с помощью различных сенсоров: Backscatter UltraViolet Instrument (SBUV/2) — на спутниках серии NOAA, Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) — на спутниках Nimbus-7 в 1978—1993 гг., Meteor-3 в 1992—1994 гг. и Earth Probe в 1996—2005 гг.; Global Ozone Monitoring Experiment (GOME) — на борту ERS-2 в 1995 г.; Ozone Monitoring Instrument (OMI) — на космической платформе Aura в 2004 г. Все указанные сенсоры проводили измерения как в ультрафиолетовом, так и в видимом диапазоне. Наибольший объем данных был получен сенсором TOMS [23].

В работе [24] описан спутниковый видеоспектрометр, предназначенный для мониторинга состояния озонового слоя по измерениям в УФдиапазоне (300—400 нм), захватывающим полосу поглощения Хаггинса (300—360 нм), а также для зондирования других газов в атмосфере Земли в видимом диапазоне (400—800 нм). Детектором служит ПЗС-матрица, по одной координате которой осуществляется развертка по пространству, а по другой — по спектру.

Разработанные нами ранее сенсоры "Скорпион" и "Корона" [11] могут быть использованы для измерения отражающей и поглощающей способности озонового слоя на любой длине волны в УФ-С-диапазоне за счет подбора кристалла и



Рис. 4. Внешний вид гиперспектрометра для ближнего ИК-диапазона 900—1700 нм.

УФ-фильтров в объективе. В предлагаемом новом УФ-гиперспектрометре озонового слоя Земли спектральный диапазон составляет 200—400 нм: в его состав включен спектроделитель, а детекторная секция выполнена на базе ВКЧД. Это позволяет выделять отдельные спектральные линии, существенно увеличивает чувствительность УФ-датчика озонового слоя Земли и уменьшает его временное разрешение. Широкое угловое поле зрения прибора (120°) не требует сканирования по углам, что качественно отличает его конструкцию и работу от сенсора проекта ТОМЅ [23].

Гиперспектрометр для мониторинга атмосферы Земли и земной поверхности

По своей конструкции гиперспектрометр аналогичен сенсорам, описанным в работах [14, 15]. Оптическая система гиперспектрометра, рассчитанного на диапазон длин волн 900-1700 нм, приведена на рис. 3. Она содержит: входной объектив 1, диафрагменный узел 2, коллиматор 3, состоящий из двух секций 4 и 5, которые для уменьшения габаритных размеров гиперспектрометра установлены под углом 90° друг к другу. Между секциями коллиматора размещено зеркало 6. За секцией 5 установлен диспергирующий блок, выполненный в виде дифракционной решетки 7. Далее по ходу лучей установлен выходной объектив δ и фотоприемное устройство 9. На рис. 4 дана фотография гиперспектрометра [25], разработанного в НТЦ "Реагент" для ближнего ИК-диапазона 900-1700 нм.

УФ-С сенсор для исследования транзиентных явлений

Подробный обзор приборов для исследования транзиентных явлений приведен в работе [26]. В случае наблюдения транзиентных явлений целесообразно использовать сенсоры "Скорпион" и "Корона", разработанные в НТЦ "Реагент" [19].

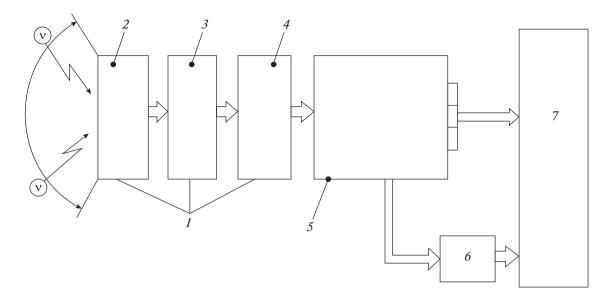


Рис. 5. Функциональная схема монофотонного УФ-С сенсора "Скорпион": 1 — входной объектив, 2 — система линз, 3 — специальные кристаллы с хорошим пропусканием УФ-С-диапазона и подавлением других длин волн, 4 — УФ-фильтр, 5 — монофотонный время-координатно-чувствительный детектор (ВКЧД), 6 — система регистрации времени прихода фотона, 7 — система электроники.

Функциональная схема монофотонного УФ-С-сенсора представлена на рис. 5. Модуль отображения в конструкцию сенсора не включен. В состав устройства входят: входной объектив, детектор, предварительные электронные тракты,



Рис. 6. Внешний вид УФ-С сенсора "Скорпион".

модуль ввода цифровых данных и вывода сигналов управления, модуль вычислителя. Входной объектив состоит из системы линз, специальных кристаллических фильтров с хорошим пропусканием выбранного УФ-С-диапазона (240—260 нм) и подавлением других длин волн. Детектор включает в себя ВКЧД, многоканальный источник высоковольтного питания, зарядочувствительные усилители и стартовый канал. Также имеется система регистрации времени прихода фотона. Внешний вид сенсора "Скорпион" приведен на рис. 6.

Достоинство предлагаемого УФ-С-сенсора заключается в том, что он имеет высокое пространственное разрешение (менее 4 км с высоты орбиты в 500 км) и позволяет получать изображения транзиентных явлений. При этом временное разрешение составляет менее 1 мкс.

4. ИНФОРМАЦИОННАЯ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА КНА

Бортовая вычислительная система (БВС) реализуется как распределенная система из многих компьютеров (процессоров) и выполняет все прикладные задачи, типичные для управления комплексом научной аппаратуры, а также все функции управления космическим аппаратом (КА). Объединение различных вычислительных функций в единую систему с высокой степенью резервирования позволяет осуществить тесное взаимодействие между свободными и закрепленными вычислительными ресурсами для выполнения различных заданий при возникновении сбоев. Свойства "элегантной" деградации БВС обеспе-

чивают живучесть и непрерывность управления КА с длительным (более 10 лет) сроком существования.

Архитектура бортового компьютера соответствует однородной симметричной многокомпьютерной системе и состоит из нескольких (от 3 до 16) идентичных узловых компьютеров, соединенных резервированными линиями связи. Компьютерные модули аппаратно идентичны и различаются выполняемыми ими функциями. Для реализации резервирования одну и ту же функцию обеспечивают, по крайней мере, два компьютера. Каждый модуль работает в режиме последовательной передачи данных на частотах в интервале 500 Мбит/с—3.125 Гбит/с.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемый перспективный проект комплекса научной аппаратуры, предназначенного для размещения на малом космическом аппарате, означает принципиально новый этап разработки спутниковых измерительных систем мониторинга лимба Земли, исследования солнечно-земных связей и слежения за космической погодой. Комплекс представляет собой спутниковую измерительную систему, позволяющую решать как фундаментальные задачи физики околоземного пространства, так и прикладные. При обосновании состава и параметров сенсоров КНА учтены новейшие достижения отечественных и зарубежных разработчиков.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер AAAA-A19-119010990034-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Голубков Г.В., Манжелий М.И., Лушников А.А. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 101.
- Голубков Г.В., Манжелий М.И., Берлин А.А. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 1. С. 5.
- 3. *Kuverova V.V., Adamson S.O., Berlin A.A. et al.* // Adv. Space Res. 2019. V. 64. № 10. P. 1876.
- Дьяков Ю.А., Курдяева Ю.А., Борчевкина О.П. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 56.

- 5. *Stephan A.W., Meier R.R., Paxton L.J.* // J. Geophys. Res. Space Phys. 2008. V. 113. № A1. A09S41.
- 6. *Meier R.R., Growley G., Strickland D.J. et al.* // J. Geophys. Res. Space Phys. 2005. V. 110. № A9. A01301.
- Голубков Г.В., Бычков В.Л., Готовцев В.О. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 51.
- 8. *Su S.Y., Tsai L.C., Liu C.H. et al.* // Adv. Space Res. 2019. V. 64. № 10. P. 2137.
- 9. *Бреус Т.К., Раппопорт С.И.* Магнитные бури: медико-биологические и геофизические аспекты. М.: Сов. спорт, 2003.
- 10. *Исимару А*. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. Пер. с англ. Т. 1. М.: Мир, 1981.
- 11. *Vinogradov A.N., Egorov V.V., Kalinin A.P. et al.* // J. Opt. Techn. 2016. V. 83. № 4. P. 237.
- 12. Vinogradov A.N., Egorov V.V., Kalinin A.P. et al. // J. Opt. Techn. 2017. V. 84. № 10. P. 683.
- 13. *Рубцов Н.М., Калинин А.П., Цветков Г.И. и др. //* Хим. физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 42.
- 14. *Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П. и др. //* Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 53.
- Калинин А.П., Рубцов Н.М., Виноградов А.Н. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 23.
- 16. *Yair Y., Price C., Ziv B. et al.* // Geophys. Res. Lett. 2005. V. 32. № 2. L02801.
- 17. *Zucco M.*, *Pisani M.*, *Caricato M. et al.* // Opt. Express. 2005. V. 22. № 2. P. 1824.
- 18. Адамсон С.О., Харлампиди Д.Д., Голубков Г.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 20.
- Белов А.А., Егоров В.В., Калинин А.П. и др. // Датчики и системы. 2012. № 12. С. 58.
- 20. *Грунтман М.А.* // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 1. С. 14.
- 21. *Han Z.W., Song K.F., Zhang H.J. et al.* // Sensors. 2020. V. 20. № 20. P. 5958.
- 22. *Calvi M.*, *Capelli S.*, *Carniti P. et al.* // J. Instrum. 2020. V. 15. № 10. P10031.
- 23. Seftor C.J., Hsu N.C., Herman J.R. et al. // J. Geophys. Res. Atmos. 1997. V. 102. № D14. P. 16749.
- 24. Доброленский Ю.С., Дзюбан И.А., Иванов Ю.С. и др. // Соврем. пробл. Д33 из космоса. 2018. Т. 15. № 1. С. 75.
- Родионов И.Д., Родионов А.И., Родионова И.П. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 30.
- 26. *Klimov P.A., Kaznacheeva M.A., Khrenov B.A. et al.* // IEEE Geosci. Remote Sens. Lett. 2018. V. 15. № 8. P. 1139.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 681.785.5

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ИНФРАКРАСНОГО ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРА

© 2021 г. И. Л. Фуфурин^{1*}, П. Е. Шлыгин², А. А. Позвонков², И. Б. Винтайкин¹, С. И. Светличный³, Д. А. Бархатов², О. А. Небритова¹, А. Н. Морозов¹

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия ²33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт Министерства обороны Российской Федерации, Вольск-18, Россия ³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия *E-mail: igfil@mail.ru

Поступила в редакцию 18.03.2021; после доработки 13.04.2021; принята в печать 20.04.2021

В работе получена аналитическая зависимость отношения сигнал/шум измеряемых интерферограмм инфракрасного (ИК) фурье-спектрометра от температурного контраста трассы наблюдения, а также физико-химических свойств исследуемого вещества. Получены аналитические зависимости минимально обнаружимых концентраций тестовых веществ от значения температурного контраста. Экспериментально показано, что теоретические оценки минимально обнаружимых концентраций с точностью порядка среднеквадратической ошибки измерения последних соответствуют экспериментальным значениям. Полученные аналитические зависимости позволяют для заданных физико-химических свойств веществ, параметров ИК-фурье-спектрометра и значений температурного контраста оценить минимально обнаружимую концентрацию вещества.

Ключевые слова: фурье-спектрометр, инфракрасная спектроскопия, дистанционное зондирование, обнаружение, идентификация.

DOI: 10.31857/S0207401X21100046

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная оптическая спектроскопия [1] (инфракрасная абсорбционная спектроскопия [2, 3], фотолюминесценция [4, 5], спектроскопия комбинационного рассеяния света [6, 7], терагерцовая спектроскопия [8], спектроскопия диффузного рассеяния [9, 10]) является мощным и общепризнанным методом исследования структуры и строения химических соединений. Для исследования веществ в газовой фазе как в лабораторных, так и натурных условиях наиболее распространенным является метод инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии [11]. Лидирующие позиции по чувствительности идентификации веществ занимают методы масс-спектрометрии [12], что крайне важно, например, для биомедицинских приложений, однако необходимость пробоподготовки и значительное время получения спектра не позволяют применять масс-спектрометры для решения задач экспресс-анализа веществ в газовой фазе.

Метод инфракрасной фурье-спектроскопии обладает рядом преимуществ перед другими

спектроскопическими методами, в которых используется разложение в спектр, обусловленных энергетическими выигрышами (выигрыш Жакино и Фелжетта) [2, 11]. Этот метод получил широкое распространение для рутинных лабораторных исследований [13]. Высокая светосила метода позволяет создавать инфракрасные фурье-спектрорадиометры (ИК-ФСР), позволяющие по собственному тепловому излучению вещества зарегистрировать его инфракрасные спектры и, как следствие, провести обнаружение и идентификацию веществ [2, 14, 15]. Дистанционное зондирование является универсальным методом исследования поверхности Земли [16]. Метод дистанционной локации химических соединений с помощью ИК-фурье-спектроскопии позволяет исследовать атмосферные трассы протяженностью до нескольких километров, однако условия метеонаблюдений оказываются определяющими для чувствительности метода наблюдения [17].

Применение инфракрасных фурье-спектрорадиометров принципиально ограничено эффективностью трассы регистрации спектров, что в

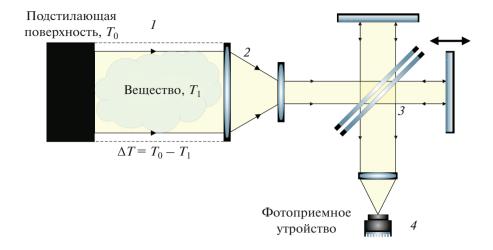


Рис. 1. Принципиальная схема регистрации спектров поглощения исследуемых веществ.

конечном счете определяет чувствительность метода идентификации [2, 18]. Знание минимально необходимого температурного контраста трассы наблюдения для обнаружения и идентификации веществ с заданными физико-химическими свойствами позволит рассчитать параметры ИК-ФСР для требуемых условий измерений. С другой стороны, зная технические характеристики основных ответственных элементов фурье-спектрометра, такие как обнаружительная способность фотоприемника, скорость сканирования и другие, а также физикохимические характеристики вещества (инфракрасный спектр для заданной концентрации, молярная масса, сечение поглощения на заданной длине волны), можно оценить минимально необходимый температурный контраст для идентификации вещества заданной концентрации.

В настоящей статье рассмотрена математическая модель переноса инфракрасного излучения в среде. С учетом данных о форме и положении спектральных линий исследуемого вещества, температурном контрасте трассы наблюдения, а также технических характеристик ИК-ФСР получены оценки для отношения сигнал/шум в регистрируемых спектрах, что напрямую определяет чувствительность метода идентификации. Приведены данные лабораторных и натурных экспериментов для оценки предложенных моделей.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим схему регистрации спектров пропускания исследуемого вещества, приведенную на рис. 1. Подстилающая поверхность, излучающая как абсолютно черное тело при температуре T_0 , представляет собой термостабилизированный источник инфракрасного излучения. Исследуемое вещество при температуре T_1 равномерно заполняет весь объем газовой камеры I (рис. 1). По-

сле прохождения через исследуемое вещество и через согласующую оптику 2 излучение попадает в интерферометр Майкельсона 3, являющийся ключевым узлом ИК-ФСР. После модуляции ИК-излучение попадает на фотоприемник 4.

Температурный контраст трассы наблюдения $\Delta T = T_0 - T_1$ представляет собой разность температур подстилающей поверхности, T_0 , и исследуемого вещества, T_1 , и является интегральной характеристикой потока энергии, который после прохождения через исследуемое вещество попадает в интерферометр, а затем — на фотоприемное устройство.

Запишем уравнение переноса инфракрасного излучения для схемы, показанной на рис. 1:

$$B(v) = P(T_0, v)e^{-D(v)} + P(T_1, v)(1 - e^{-D(v)}), \qquad (1)$$

где B(v) — регистрируемый спектр мощности инфракрасного излучения, D(v) — оптическая плотность исследуемого вещества, P(T, v) — функция Планка энергетической светимости абсолютно черного тела. Выражение для спектрального коэффициента пропускания вещества из (1) запишется в виде [18]:

$$\tau(v) = e^{-D(v)} = \frac{B(v) - P(T_1, v)}{P(T_0, v) - P(T_1, v)}.$$
 (2)

Тогда формула для определения отношения сигнал/шум η в зарегистрированном спектре запишется в следующем виде [2]:

$$\eta = \frac{\Delta P}{\delta B}, \quad \tau(v) = e^{-D(v)} = 1 - \frac{1}{n},$$
(3)

где δB — среднеквадратичный шум в спектре, ΔP = $= P(T_0, v) - P(T_1, v)$ — полезный сигнал в спектре. С учетом (2) и (3), а также уравнения Менделеева—Клапейрона концентрацию вещества, соот-

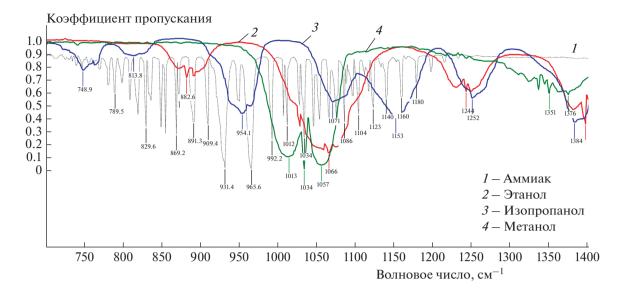


Рис. 2. Спектры пропускания этанола, метанола, изопропанола и аммиака в спектральном окне прозрачности атмосферы при $700-1400 \, \mathrm{cm}^{-1}$.

ветствующую измеренному спектру с отношением сигнал/шум η, можно записать как

$$C = -\frac{\mu}{\sigma N_A} \ln\left(1 - \frac{1}{\eta}\right),\tag{4}$$

где C — массовая концентрация исследуемого вещества, σ — сечение поглощения вещества на заданной длине волны, N_A — число Авогадро, μ — молярная масса вещества.

Положение и ширина спектральных линий являются характерными признаками каждого отдельного вещества. Далее рассмотрим отношение сигнал/шум в заданной спектральной полосе частот. На рис. 2 приведены спектры пропускания некоторых тестовых летучих веществ, рассмотренных в настоящей работе. Данные получены из открытой базы данных NIST [19].

Среднеквадратичное значение шума, δW , в полосе частот в измеренной интерферограмме фурье-спектрометра определяется как

$$\delta W = \frac{\left(S_{\Phi\Pi Y}\Delta f\right)^{1/2}}{D^*},$$

где $S_{\Phi\Pi Y}$ — площадь чувствительной площадки фотоприемного устройства, Δf — полоса частотного диапазона полезного сигнала, $\Delta f = 2V\Delta v$, V — скорость движения зеркала интерферометра, Δv — ширина диапазона спектра (спектральной линии), D^* — обнаружительная способность фотоприемника. С учетом зависимости полосы частот от ширины спектральной линии значение среднеквадратического шума можно представить в следующем виде:

$$\delta W = \frac{\left(S_{\Phi\Pi Y} \cdot 2V\Delta \nu\right)^{1/2}}{D^*}.$$
 (5)

Выражение для мощности полезного сигнала, ΔW , излучаемой в спектральной полосе Δv , имеет вид

$$\Delta W = \Delta P \Delta \nu \alpha_{\text{ont}} \beta_{\lambda} S_{\Phi \Pi Y} \frac{\Omega}{2\pi}.$$

Тогда формулу для определения отношения сигнал/шум в зарегистрированной интерферограмме, SNR (Signal-to-Noise Ratio), можно записать в следующем виде:

$$SNR = \frac{\Delta P \alpha_{\text{onr}} \beta_{\lambda} \Omega D^* (S_{\Phi \Pi Y} \Delta v)^{1/2}}{2\pi (2V)^{1/2}},$$
 (6)

где $\alpha_{\text{опт}}$ — среднее значение пропускания интерферометра в целом, β_{λ} — среднее значение спектральной чувствительности фотоприемника, Ω — угол видимости (Field of View) фотоприемника. При оптимальном выборе шага интерферограммы, согласно теореме Котельникова, отношение сигнал/шум в интерферограмме и в спектре связаны как $\eta = SNR/(2N)^{1/2}$, где N — число точек в интерферограмме, минимально необходимых для построения спектра заданного спектрального разрешения.

Таким образом, зная параметры фотоприемника, интерферометра, значения температурного контраста трассы наблюдения, а также физикохимические параметры исследуемого вещества, с использованием соотношений (4) и (6) можно оценить минимально обнаружимую концентрацию исследуемого вещества, что является пря-

Елиницы Характеристика Значение измерения Линейный размер площадки фотоприемника 0.1 MM Обнаружительная способность фотоприемника $c M \cdot \Gamma \Pi^{1/2}/B T$ 10^{-10} Скорость движения подвижного зеркала фотоприемника 1.0 см/с 0.7 Среднее значение пропускания интерферометра в целом Среднее значение спектральной чувствительности фотоприемника 0.7 Угловое поле зрения фотоприемника 2×2 град

Таблица 1. Технические характеристики фурье-спектрометра

Таблица 2. Значения сечений поглощения тестовых веществ

Вещество	Волновое число, см ⁻¹	Молекулярное сечение поглощения, 10^{-19} см ²
Аммиак	930	4.65
Аммиак	966	5.84
Метанол	1033	3.15
Этанол	1065	2.59
Изопропанол	1155	1.82

мым признаком чувствительности метода идентификации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПРОВЕРОК

В настоящем разделе приведены результаты экспериментальных исследований в лабораторных и натурных условиях, полученных для открытых атмосферных трасс. Натурные эксперименты проведены в летнее время при условиях, близких к нормальным климатическим. Результаты получены для двух образцов инфракрасных фурье-спектрометров с близкими техническими характеристиками, приведенными в табл. 1.

Результаты лабораторных исследований

Рассмотрим экспериментальные результаты определения отношения сигнал/шум в энергетических спектрах для некоторых тестовых веществ, а также зависимость минимально обнаружимой концентрации вещества от эффективности трассы наблюдения. Все измерения проводились на ИК-фурье-спектрометре, построенном на базе динамического интерферометра Майкельсона, основные технические характеристики которого приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены экспериментально измеренные значения сечений поглощения некоторых веществ.

С помощью двух образцов ИК ФСР, технические характеристики которых приведены в табл. 1, и согласно схеме эксперимента, приведенной на рис. 1, представлены эксперименты по определе-

нию минимально обнаружимых концентраций веществ, а также по экспериментальному определению зависимости отношения сигнал/шум от значения температурного контраста. Температура исследуемого вещества T_1 составляла $\sim\!20\,^{\circ}\mathrm{C}$. Температура подстилающей поверхности T_0 варьировалась для получения требуемого температурного контраста ΔT . На рис. 3 представлены теоретические (метанол, этанол, изопропанол и аммиак) и экспериментальные зависимости (полиэтилентерефталат — ЛАВСАН) приведен-

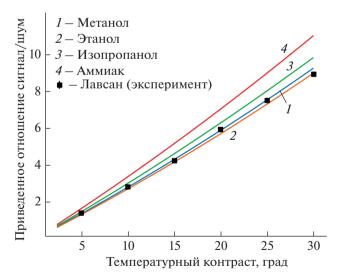


Рис. 3. Зависимость приведенного значения отношения сигнал/шум в спектрах от температурного контраста трассы наблюдения.

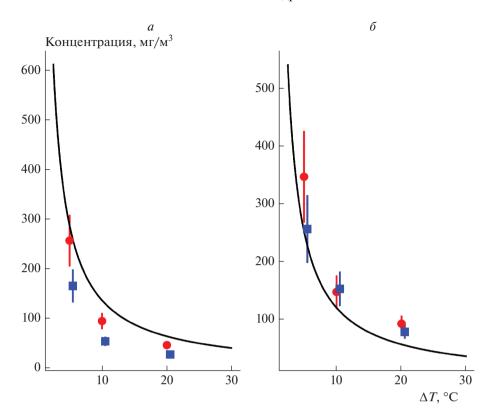


Рис. 4. Теоретические (сплошная кривая) и экспериментальные (\bullet и \blacksquare) зависимости минимально обнаружимой концентрации этанола (a) и изопропанола (δ), полученные с использованием двух образцов Φ CP, от температурного контраста ΔT трассы наблюдения.

ного отношения сигнал/шум $SNR/\sqrt{\Delta v^*}$ (Δv^* — ширина характерной спектральной линии вещества на полувысоте) от значения температурного контраста трассы наблюдения ΔT .

Соответствие теоретических зависимостей экспериментальным для метанола, этанола, изопропанола и лавсана видно из рис. 3. Некоторое несоответствие зависимостей наблюдается для аммиака (NH_3), что обуславливается малой атомной массой вещества и, как следствие, практически на порядок меньшим значением ширины спектральной линии на полувысоте.

На рис. 4 и 5 приведены теоретические и экспериментальные зависимости минимально обнаружимой концентрации от температурного контраста. Из этих рисунков видно соответствие экспериментальных данных расчетным с точностью до среднеквадратичной погрешности измерения концентрации. С учетом (3) ошибки измерения оптической толщины вещества запишутся в виде

$$\delta D = \frac{1}{\eta} (1 + e^{2D})^{1/2}.$$

Тогда с учетом (4) и при условии $\eta \gg 1$ относительная ошибка определения концентрации запишется в виде

$$\frac{\delta C}{C} = \frac{\sqrt{2}}{n}.$$

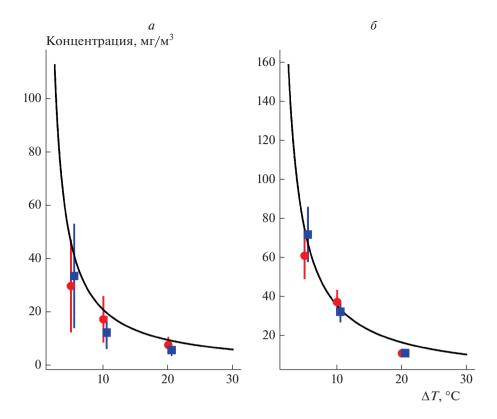
Для случая 1/η ≪ 1 логарифмическую зависимость в (4) можно разложить в ряд Тейлора, а также представить функцию Планка в виде разложения в степенной ряд. Тогда зависимость минимально обнаружимой концентрации вещества от температурного контраста трассы наблюдения запишется в явном виде, наиболее удобном для оценки эффективности практического применения фурьеспектрометров:

$$C(\Delta T) = -\frac{\mu \delta B}{\sigma N_A k} \frac{1}{\Delta T},$$

где δB — среднеквадратическое значение шума в измеряемом спектре, k — постоянная Больцмана.

Результаты натурных экспериментов

Одним из практических приложений полученных зависимостей является их использование при оценке величины минимально обнаружимой концентрации паров веществ конкретным образцом фурье-спектрометра для заданного температурного контраста на трассе зондирования. Физические константы для индицируемого вещества



Puc. 5. To же, что и на рис. 4, но в случае аммиака (*a*) и метанола (δ).

определяются по справочным данным, а среднеквадратическое значение шума в измеряемом спектре для используемого образца фурье-спектрометра определяется экспериментально и является практически постоянной характеристикой спектрометра. Эксперимент проводили в летнее время с использованием водного раствора аммиака, диспергируемого в приземном слое атмосферы с соблюдением равномерности распределения в границах площади поля зрения фурье-спектрометра на каждой из заданных дистанций. Результаты натурного эксперимента в полевых условиях представлены в табл. 3. Мы считаем, что порядка 10% аммиака из 20%-ного водного раствора переходит в паровую фазу при диспергировании в условиях натурного эксперимента. Также мы полагаем, что облако вещества заполняет все угловое поле зрения фурье-спектрометра.

Для оценки эффективного температурного контраста трассы контроля использовался портативный пирометр. Необходимо отметить, что угловое поле пирометра значительно шире, чем у рассматриваемого фурье-спектрометра, поэтому полученные значения температурного контраста являются приближенными.

В табл. 3 показано, что наряду с увеличением площади конического поля зрения ИК ФСР не отмечается ожидаемого увеличения количества обнаруживаемого вещества в той же пропорциональности и сохранения постоянного значения интегральной по площади поля зрения концентрации. Это обстоятельство объясняется положе-

Таблица 3. Результаты натурного эксперимента

Дистанция, км	Количество вещества в поле зрения ФСР, г	, ,	Интегральная концентрация в пересчете на площадь поля зрения ФСР, мг/м ²	Величина температурного контраста на трассе зондирования, °С
0.5	9.5	18	40	28
1.0	162.5	35	170	7
2.0	325.1	70	85	13

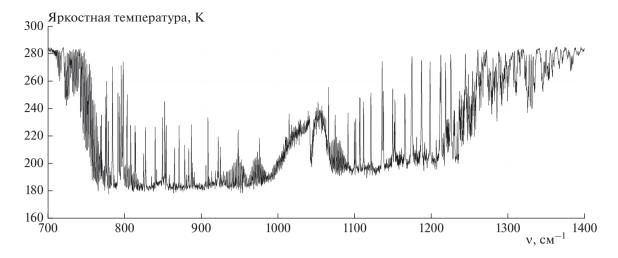


Рис. 6. Яркостная температура излучения безоблачного неба при спектральном разрешении $0.5 \, \mathrm{cm}^{-1}$ и наблюдении "в зенит" [2]; условия наблюдения: $T_{\mathrm{BO3I}} = +12 \, ^{\circ}\mathrm{C}$, относительная влажность -20%.

нием линии визирования относительно линии горизонта при локации облака аммиака. В идеальных условиях угол между осью поля зрения фурье-спектрометра и горизонталью над поверхностью грунта ровной экспериментальной площадки при постоянной высоте места образования модельного облака аммиака должен увеличиваться по мере уменьшения расстояния до него. Соответственно, должен монотонно увеличиваться температурный контраст на трассе наблюдения, а значение минимально обнаруживаемой интегральной концентрации в рамках аналитической зависимости должно уменьшаться.

Зависимость угла места трассы определяется топографическими особенностями профиля рельефа местности в границах экспериментальной площадки по направлению к индицируемому веществу. В реальных условиях величина угла наклона трассы зондирования по отношению к линии горизонта зависит от перепада высот уровня местности в точке расположения фурье-спектрометра и на заданной дистанции от него.

В полевых условиях при выборе трасс с подстилающей поверхностью типа "чистое небо" представление спектра в виде планковской функ-

ции практически невозможно из-за сложного спектра трассы (см., например, рис. 6 [2]).

В табл. 4 для температурного контраста $\Delta T \sim 12-14\,^{\circ}\mathrm{C}$ с учетом равномерного заполнения веществом углового поля зрения ФСР приведены расчетные значения минимально обнаружимых концентраций вещества.

Из табл. 3 и 4 видно соответствие полученных значений интегральных концентраций для протяженности трассы в 2 км. Для остальных типов трасс из-за особенностей рельефа местности и, как следствие, сильного разброса в значениях температурного контраста провести сравнительный анализ не представляется возможным.

С точки зрения дистанционного зондирования лучшими являются трассы типа "чистое небо" при наблюдении в зенит, где разность яркостных температур может достигать величин в 100°С, а следовательно, и резко возрастет чувствительность метода детектирования веществ. Однако наиболее удобными с точки зрения точного определения яркостного зазора являются подстилающие поверхности типа "гранит", "песок", "облачное небо" и т.п. Более того, для этих трасс значимую роль играет применение тепловизионной техники, с помощью которой точность измерения темпера-

Таблица 4. Расчетные данные для натурного эксперимента

Дистанция, км	Количество вещества в поле зрения ФСР, г	Диаметр поля зрения ФСР, м	Интегральная концентрация в пересчете на площадь поля зрения ФСР, мг/м ²
0.5	20.3	18	85
1.0	81.3	35	85
2.0	325.1	70	85

туры в диапазоне 7-12 мкм достигает значения, составляющего 30-50 мК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена экспериментальная методика обнаружения и идентификации веществ с помощью инфракрасной фурье-спектроскопии. Получена теоретическая зависимость отношения сигнал/шум в регистрируемых интерферограммах и спектрах от температурного контраста трассы наблюдения. Полученные зависимости соответствуют экспериментальным значениям. Теоретически получена температурная зависимость минимально обнаружимой концентрации вещества, которая определяется условиями регистрации, техническими характеристиками интерферометра и физико-химическими свойствами вещества. Полученные аналитические зависимости с точностью до ошибки восстановления концентраший соответствуют экспериментальным данным. Получена аппроксимационная зависимость минимально обнаружимой концентрации вещества от температурного контраста трассы наблюдения, что позволяет оценить возможность применения фурье-спектрометров для детектирования заданного количества вещества в определенных условиях наблюдения. В ходе натурных экспериментов получены зависимости обнаруженных интегральных концентраций от длины трассы наблюдения. С учетом топографических особенностей профиля рельефа местности на линии трассы наблюдения показана возможность применения полученных зависимостей для оценки минимально обнаружимых концентраций веществ.

Работа была поддержана Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013—2020 годы (регистрационный номер AAAA-A18-118112290069-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мальцев А.А*. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1980.

- 2. *Морозов А.Н., Светличный С.И.* Основы фурьеспектрорадиометрии. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 2014.
- 3. Armerding W., Spiekermann M., Walter J. et al. // Appl. Opt. 1996. V. 35. P. 4206.
- Бункин Н.Ф., Голяк Иг.С., Голяк Ил.С. и др. // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. "Естественные науки". 2019. № 1. С. 48.
- Наговицын И.А., Чудинова Г.К., Лобанов А.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 8. С. 29; https://doi.org/10.1134/S0207401X18080149
- 6. Винтайкин И.Б., Голяк Ил.С., Голяк Иг.С. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 20; https://doi.org/10.31857/S0207401X20100118
- 7. Бабенко В.А., Бункин Н.Ф., Сычев А.А. // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. Вып. 5. С. 782.
- 8. Gavdush A.A., Chernomyrdin N.V., Malakhov K.M. et al. // J. Biomed. Opt. 2019. V. 24. № 02. P. 1.
- 9. Голяк И.С., Морозов А.Н., Светличный С.И. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 3; https://doi.org/10.1134/S0207401X19070057
- 10. Fufurin I.L., Tabalina A.S., Morozov A.N. et al. // Opt. Eng. 2020. V. 59. № 6. P. 1.
- 11. Вагин В.А., Гершун М.А., Жижин Г.Н., Тарасов К.И. Светосильные спектральные приборы / Под ред. Тарасова К.И. М.: Наука, 1988.
- 12. *Иванов Д.Г., Пеков С.И., Бочаров К.В. и др. //* Хим. физика. 2020. Т. 39 № 6. С. 41; https://doi.org/10.31857/S0207401X20060035
- Apolonski A., Roy S., Lampe R. et al. // Appl. Opt. 2020.
 V. 59. № 17. P. E36.
- 14. Дворук С.К., Кочиков И.В., Морозов А.Н. и др. // Опт. журн. 2000. Т. 67. № 3. С. 37.
- Кочиков И.В., Морозов А.Н., Светличный С.И. и др. // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 106. № 5. С. 743.
- Голубков Г.В., Манжелий М.И., Берлин А.А и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 86; https://doi.org/10.31857/S0207401X21030055
- Зуев В.Е., Зуев В.В. Атмосферная оптика. Т. 8. Дистанционное оптическое зондирование атмосферы. С-Пб.: Гидрометеоиздат, 1992.
- 18. Кочиков И.В., Морозов А.Н., Фуфурин И.Л. // Компьют. опт. 2012. Т. 36. № 4. С. 554.
- 19. *Linstrom P.* NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database. 1997. V. 69.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.43 : 544.723.2 : 543.51

ВРЕМЯЗАВИСИМЫЙ ЗАХВАТ O_3 И NO_2 НА ПОКРЫТИИ ИЗ МЕТАНОВОЙ САЖИ В УСЛОВИЯХ ИХ КОНКУРЕНТНОЙ АДСОРБЦИИ

© 2021 г. В. В. Зеленов^{1*}, Е. В. Апарина¹

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

*E-mail: v.zelenov48@gmail.com Поступила в редакцию 24.02.2021; после доработки 06.04.2021; принята в печать 20.04.2021

С использованием проточного реактора с подвижной вставкой и масс-спектрометрической регистрации установлен и исследован захват O_3 ($6.6 \cdot 10^{12} - 4.3 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$) на покрытии из метановой сажи, предварительно экспонированном к потоку O_2 до полного прекращения его захвата. Исходя из зависимости коэффициента захвата от времени экспозиции и концентрации O_3 , предложено аналитическое представление коэффициента захвата $\gamma(t) = \gamma$ (t = 0) exp($-k_r\theta t$), γ (t = 0) = $\gamma_0/(1 + K_L[O_3])$, выраженное через элементарные параметры, такие как амплитудная величина коэффициента захвата γ_0 , коэффициент Лэнгмюра K_L и константа скорости k_r мономолекулярного распада. Аналитические зависимости получены в предположении механизма захвата, происходящего через реакцию на поверхности с адсорбированной частицей. На основании этих параметров, а также параметров для захвата O_2 и O_3 на свежей поверхности метановой сажи обсуждается модель захвата O_3 и O_2 в условиях их конкурентной адсорбции. Сделаны оценки влияния дополнительного канала стока O_3 на твердых продуктах захвата O_2 на величину коэффициентов захвата и характерное время переработки сажи при типичных приземных концентраций этих газов-реагентов.

Ключевые слова: химия тропосферы, метановая сажа, коэффициент захвата, конкурентная адсорбция, коэффициент Лэнгмюра, константа скорости реакции.

DOI: 10.31857/S0207401X21100137

ВВЕДЕНИЕ

Химический состав атмосферы формируется потоками аэрозолей различного происхождения с земной поверхности и химически активных газовых составляющих, а также их последующими превращениями вследствие химических реакций. Состав этих потоков определяется различными процессами природного и антропогенного происхождения. включающими жизнедеятельность почвенной биоты и морского планктона, лесные пожары, грозовые разряды, сгорание топлив в двигателях внутреннего сгорания и многими другими [1-7]. Малые газовые составляющие NO₂ и О₃ участвуют в процессах окисления органических соединений [8-13], а твердые продукты окисления сажевого аэрозоля характеризуются повышенной токсичностью [14, 15]. К настояшему времени имеется множество данных полевых измерений содержания NO_2 и O_3 в приземном слое тропосферы. Относительное количество NO₂ в экологически чистых местностях вдали от густонаселенных регионов составляет от 1 до 8 ppb а среднее содержание O_3 равно 20-70 ppb [16-19].

Существенное превышение относительных концентраций NO_2 до 50 ppb наблюдается над мегаполисами, при этом содержание озона достигает пиковых значений: 80-100 ppb [16, 19-23].

К настоящему времени уже создан ряд математических моделей, предназначенных для долговременного прогноза химического состава атмосферы [24, 25]. Входными параметрами для этих моделей служат совокупность массовых потоков природных загрязнителей, характерных для данного региона, погодообразующие факторы, такие как динамика воздушных масс и солнечная радиация, а также совокупность кинетических параметров, описывающих взаимодействие отдельных компонентов.

Экспериментальные работы по изучению гетерогенных реакций NO_2 и O_3 с сажами горения топлив достаточно многочисленны [26]. Измерены коэффициенты захвата каждого из этих реагентов при варьировании их концентраций, определены газофазные и твердые продукты их реакции на поверхности саж. Исходя из данных по захвату отдельных газов, был проанализирован совмест-

ный захват газов-реагентов NO_2 и O_3 с учетом их конкурентной адсорбции на бензапирене как представителе полициклических ароматических соединений [27].

Целью данной работы было экспериментальное исследование захвата NO_2 и O_3 как на свежих образцах метановой сажи при варьировании концентрации каждого реагента, так и при последовательной обработке сажи сначала одним реагентом, а затем другим. Полученные результаты позволили получить оценку ряда кинетических параметров захвата на базе общепринятой лэнгмюровской модели конкурентной адсорбции с учетом дополнительного канала стока O_3 на твердых продуктах реакции NO_2 с сажевым покрытием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Исследование захвата газа-реагента NO_2 на свежем сажевом покрытии с последующим захватом O_3 проводили с использованием проточного реактора с подвижным стержнем и масс-спектрометрическим детектированием газофазных реагентов и продуктов методом электронной ионизации [28]. Реактор сопряжен с секторным магнитным масс-спектрометром высокого разрешения. Сажевое покрытие наносили на стержень в пламени диффузионного горения метана без дополнительной подачи окислителя.

В проточном реакторе основной поток гелия протекает по стеклянной трубке, покрытой тефлоновой пленкой марки Teflon FEP, и через регулируемый вентиль откачки. Потоки разбавленных газов-реагентов в гелии подаются в зону контакта с сажевым покрытием через боковые вводы. Стержень из нержавеющей стали с сажевым покрытием перемещается вдоль оси реактора через разделительную стеклянную трубку из компенсирующего объема, в котором он находится до момента начала измерения, в зону контакта. Перемещение стержня проводится с помощью внешнего магнита. Через компенсирующий объем подается дополнительный поток гелия во избежание неконтролируемого диффузионного потока газареагента в обратном направлении и отравления сажевого покрытия до начала измерения. Отбор пробы в масс-спектрометр проводится в виде молекулярного пучка через отверстие диаметром 0.35 мм в вершине напускного конуса, расположенного соосно с трубкой реактора.

Основные параметры реактора

Внутренний диаметр трубки реактора $d_R = 1.3$ см; внешний диаметр стержня из нержавеющей стали $d_r = 0.2$ см; максимальная длина стержня L = 50 см; давление p = 1-2 Торр; скорость потока газа-носителя гелия u = 100-400 см \cdot с $^{-1}$.

Приготовление и состав реакционной смеси

Озон приготавливали из кислорода марки "ОСЧ", перемораживали в пропассивированный фтором бачок из нержавеющей стали и добавляли гелий до давления в 1 атм. Абсолютную концентрацию озона в реакторе определяли на основе материального баланса при полном его переводе в кислород путем нагрева участка трубки подачи. Калибровку масс-спектрометра по кислороду и двуокиси азота проводили в отдельном опыте при известном давлении в реакторе и заданном потоке смеси газа-реагента с гелием. Измерения интенсивностей ионных токов O_3 (m/z = 48), NO_2 (m/z = 46) и O_2 (m/z = 32) проводили при энергии ионизирующих электронов $E_e = 50$ эВ для O_3 и NO_2 и $E_e = 12.5$ эВ для O_2 . В последнем случае исключается вклад осколочного иона O_2^+ из массспектра озона.

Нанесение сажи

Сажу наносили на металлический стержень в пламени метана с использованием лабораторной горелки, присоединенной к газовой магистрали, без дополнительной подачи воздуха. Согласно техническим условиям по содержанию дезодорирующих присадок в бытовом газе присутствуют производные меркаптана в количестве $0.0036 \, \text{г} \cdot \text{м}^{-3}$. Таким образом, в составе сажи могут быть твердые продукты окисления этих присадок. Поверхностная плотность покрытия ρ_m составляла не более $120 \, \text{мкг} \cdot \text{см}^{-2}$ и во всех случаях не превышала величины, при которой необходимо учитывать пористость покрытия [29, 30].

Процедура измерения и обработка данных

При рабочих скоростях потока и давлении в реакторе кинетика расхода газа-реагента при его захвате на сажевом покрытии после его ввода в зону контакта описывается уравнением первого порядка:

$$-d\left[\mathbf{M}(t_c,t)\right]/dt_c = k_w(t)\left[\mathbf{M}(t_c,t)\right],\tag{1}$$

где [M] — концентрация газа-реагента; $t_c = [0, \Delta L/u]$ — время его контакта с покрытием на стержне, введенном в зону контакта реактора на длину ΔL ; u — средняя скорость потока газа-носителя гелия; t — время экспозиции покрытия к потоку газа-реагента. На основании этого уравнения зависимость коэффициента захвата γ от времени экспозиции t при захвате на сажевом покрытии с учетом BET-поверхности описывается уравнением [28]

$$\gamma(t) = \frac{\ln(I^0/I(t))}{t_c} \frac{d_R^2}{c_{\rm M} S_{\rm spec} \rho_m d_r}, \qquad (2)$$

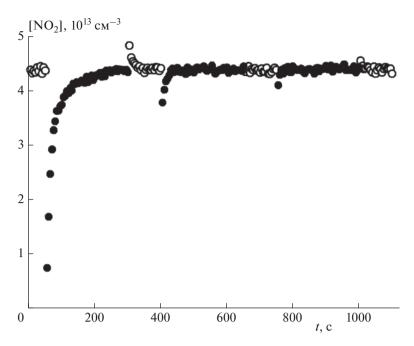


Рис. 1. Предварительная обработка свежего сажевого покрытия реагентом NO₂ при следующих условиях: [NO₂] = $4.4 \cdot 10^{13}$ см⁻³, T = 295 K, давление в реакторе p = 2 Торр, $\Delta L = 40$ см, средняя скорость потока гелия u = 108 см · с⁻¹, масса навески сажи на единичную поверхность стержня $\rho_m = 116$ мкг · см⁻²; ○ — измеряемая концентрация NO₂ в отсутствие стержня с покрытием, \bullet — концентрация NO₂ при вставленном стержне в поток NO₂.

где I^0 и I(t) — интенсивности ионных токов газареагента без введения стержня с покрытием и с введенным стержнем соответственно; $c_{\rm M}$ — средняя молекулярная скорость; $t_c = \Delta L/u$ — время контакта молекул газа-реагента со стержнем, введенным в реактор на длину ΔL ; $S_{spec} = 40 \text{ m}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [28] — удельная поверхность метановой сажи, ρ_m — масса сажи на единицу площади стержня.

Времязависимый захват NO_2 и O_3 на сажевом покрытии

Для предварительной обработки сажи потоком NO₂ стержень со свежим покрытием периодически вводили в поток газа-реагента до полного прекращения его захвата. Условия обработки и временной профиль измеряемой концентрации NO₂ приведен на рис. 1. Соответствующие этому профилю значения времязависимого коэффициента захвата NO₂ на свежей сажевой поверхности, вычисленные по формуле (2), приведены на рис. 2 светлыми символами. Аналогичным образом проводили предварительную обработку покрытия потоком озона для проверки возможного последующего захвата на этой поверхности двуокиси азота. Результат этой процедуры приведен на рис. 3, а значения рассчитанного времязависимого коэффициента захвата приведены на рис. 2 темными символами. Видно, что формы этих зависимостей для обоих газов-реагентов идентичны: наблюдается

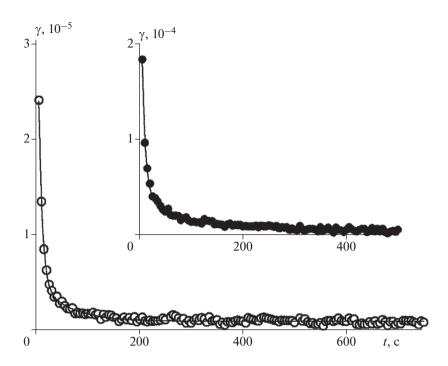
быстрый начальный захват и его последующее медленное уменьшение до практически нулевого значения. Ранее при исследовании захвата О3 на покрытии из метановой сажи была предложена модель захвата, которая описывала такую форму временной зависимости коэффициента захвата [28]. Согласно модели захват протекает по двухстадийному механизму реакции с адсорбированной частицей на поверхности [24, 31]. На первой стадии захвата образуются комплексы адсорбированной молекулы на активных поверхностных центрах с их последующим мономолекулярным распадом. В результате образуются новые, менее реакционно-способные центры, на которых происходит повторный захват по тому же механизму. Исходя из этого представления, времязависимый коэффициент захвата описывается формулой

$$\gamma(t) = \gamma_r \exp(-a_r t) + \gamma_s \exp(-a_s t)[1 - \exp(-a_r t)].$$
 (3) Здесь подстрочные индексы " r " и " s " относятся к первой и второй стадиям захвата соответственно. Результаты аппроксимации коэффициентов захвата (см. рис. 2) по этой формуле приведены в табл. 1.

Параметры, определяющие эту зависимость, представляют собой комбинацию элементарных констант, описывающих процесс захвата:

$$\gamma_r = \gamma_r^0 / (1 + K_L[O_3]), \quad \gamma_s = \gamma_s^0 / (1 + K_L[O_3]), \quad (4)$$

$$a_r = k_{r1}\theta, \quad a_s = k_{r2}\theta, \quad (5)$$



$$\theta = K_L[O_3]/(1 + K_L[O_3]),$$
 (6)

где γ_r^0 , γ_s^0 — амплитудные величины коэффициента захвата; k_{r1} , k_{r2} — константы скорости мономолекулярного распада комплексов, образующихся на первой и второй стадиях захвата; K_L — константа Лэнгмюра, определяющая долю поверхности, занятую адсорбированными молекулами.

Для того чтобы убедиться в идентичности механизмов захвата O_3 и NO_2 , был исследован захват NO_2 на свежем сажевом покрытии и получена зависимость величины коэффициента захвата от времени экспозиции и концентрации NO_2 в диапазоне $1 \cdot 10^{12}$ — $4.4 \cdot 10^{13}$ см⁻³. Экспериментальные зависимости, пример которых приведен на рис. 2, аппроксимировали по формуле (3). Полученная совокупность значений параметров γ , и γ , приведена на рис. 4, а значения параметров α , и α , — на рис. 5. Результат аппроксимации зависимостей этих параметров в соответствии с предложенным механизмом захвата приведен в табл. 2. Здесь же

приведены аналогичные параметры коэффициента захвата O_3 на свежем покрытии из метановой сажи. Коэффициент Лэнгмюра K_L и амплитудная величина коэффициента захвата $\gamma_{r,s}^0$ выражаются через элементарные параметры [28]:

$$K_L = k_a/k_d [z_0], \quad \gamma_{r,s}^0 = a_s k_r/k_d,$$

где $k_a = \alpha_s c_{\rm M}/4$ — константа скорости адсорбции; $0 < \alpha_s < 1$ — коэффициент поверхностной аккомодации; k_d — константа скорости десорбции; $[z_0]$ — поверхностная плотность активных центров; k_r — константа скорости мономолекулярного распада поверхностных комплексов. Исходя их этих представлений, можно говорить об общих закономерностях захвата этих газов-реагентов: близкие по величине коэффициенты Лэнгмюра для первой и второй стадий захвата свидетельствуют о постоянстве адсорбционных характеристик при изменении реакционной способности поверхностных центров. Уменьшение на порядок амплитудной величины коэффициента захвата во второй (мед-

Tаблица~1. Параметры аппроксимации по формуле (3) коэффициента времязависимого захвата NO_2 и O_3 на свежем сажевом покрытии из рис. 2

Газ-реагент	γ_r , 10^{-4}	a_r , c ⁻¹	$\gamma_s, 10^{-5}$	a_s , 10^{-2} c ⁻¹
$[NO_2] = 4.4 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$	0.45 ± 0.1	0.15 ± 0.04	0.61 ± 0.1	1.7 ± 0.1
$[O_3] = 1.6 \cdot 10^{13} \mathrm{cm}^{-3}$	3.5 ± 0.1	0.16 ± 0.07	4 ± 0.2	1.3 ± 0.1

ленной) стадии связано с изменением скорости вторичной реакции.

При исследовании захвата NO_2 (1.4 · 10^{13} см⁻³) на сажевом покрытии, предварительно обработанном потоком О3, установлено практически полное отсутствие захвата с остаточной величиной коэффициента захвата, равной $(6 \pm 2) \cdot 10^{-7}$. Однако поверхность, предварительно обработанная потоком NO₂, остается реакционно-способной к захвату О₃. На рис. 6 приведены результаты вычисления коэффициента захвата О3 при его захвате на поверхности, полученной после обработки потоком NO₂ в тех же условиях, что и в случае рис. 1. Захват исследовался при двух различных концентрациях O_3 на двух одинаковых участках поверхности: на первых 20 см — при $[O_3] = 6.6$ · $\cdot 10^{12} \, \text{см}^{-3}$ до полного прекращения захвата, затем на следующих $20 \text{ см} - \text{при } [O_3] = 4.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Вид зависимости на рис. 6 аналогичен зависимостям на рис. 2, поэтому в предположении того же механизма захвата проведена аппроксимация этих зависимостей по формуле (3) с параметрами из табл. 3. Для сравнения в этой же таблице приведены параметры, определяющие коэффициент захвата O_3 на свежем покрытии. Из экспериментальных значений γ_r , γ_s , a_r , a_s при двух концентрациях O_3 из табл. 3 и их представлений через элементарные параметры K_L , k_r , $\gamma_{r,s}^0$ по формулам (4)—(6) мы получаем оценку этих параметров для захвата O_3 на сажевом покрытии после его обработки потоком NO_2 . Их величины приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С учетом дополнительного расхода озона на твердых продуктах реакции NO_2 его захват в условиях конкурентной адсорбции NO_2 и O_3 можно представить следующей схемой на основе общепринятой лэнгмюровской модели адсорбции:

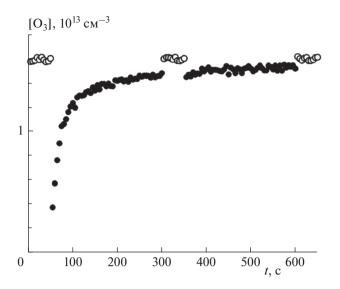


Рис. 3. Предварительная обработка свежего сажевого покрытия реагентом O_3 при следующих условиях: $[O_3] = 1.6 \cdot 10^{13} \, \mathrm{cm}^{-3}, \ T = 295 \, \mathrm{K}$, давление в реакторе $p = 1.2 \, \mathrm{Topp}, \Delta L = 20 \, \mathrm{cm}$, средняя скорость потока гелия $u = 310 \, \mathrm{cm} \cdot \mathrm{c}^{-1}$, масса навески сажи на единичную поверхность стержня $\rho_m = 95 \, \mathrm{mkr} \cdot \mathrm{cm}^{-2}$: \bigcirc — измеряемая концентрация O_3 в отсутствие стержня с покрытием, \bullet — концентрация O_3 при вставленном стержне в поток O_3 .

$$O_{3}(\Gamma) + z_{r}(TB) \xrightarrow{k_{a}} O_{3} \dots z_{r} \xrightarrow{k_{r1}}$$

$$\rightarrow O \dots z_{r}(TB) + O_{2}(\Gamma),$$
(R1)

$$NO_{2}(\Gamma) + z_{r}(TB) \xrightarrow{k_{a}} NO_{2}...z_{r} \xrightarrow{k_{r2}}$$
 $\rightarrow z_{NO_{2}}(TB) + NO(\Gamma)$ и $HONO(\Gamma)$, (R2)

$$O_{3}(\Gamma) + z_{NO_{2}}(TB) \xrightarrow{k_{a}} O_{3} \dots z_{NO_{2}} \xrightarrow{k_{r1}}$$

$$\rightarrow z_{fin}(TB) + O_{2}(\Gamma).$$
(R3)

Газофазные продукты реакций (R1) и (R2) обнаружены ранее в ряде работ [32–36]. Дополни-

Таблица 2. Элементарные параметры, определяющие времязависимый коэффициент захвата в аналитическом представлении по формулам (3), (4)

Адсорбат/адсорбент	K_L^r , 10^{-14} cm ³	k_{r1}, c^{-1}	$\gamma_r, 10^{-4}$
	Первая, быстрая стадия		
О ₃ /сажа [28]	7 ± 1	0.39 ± 0.05	6.6 ± 0.4
NO ₂ /сажа	5.7 ± 0.7	0.22 ± 0.02	1.6 ± 0.2
O_3 /сажа + NO_2	3.5 ± 1	0.2 ± 0.06	1.5 ± 0.2
	Вторая, медленная стадия		
О ₃ /сажа [28]	11 ± 2	2.8 ± 0.1	13 ± 2
NO ₂ /сажа	6.3 ± 1.7	2.6 ± 0.3	2.1 ± 0.3
O_3 /сажа + NO_2	3.0 ± 0.8	2.0 ± 0.5	2.2 ± 0.5

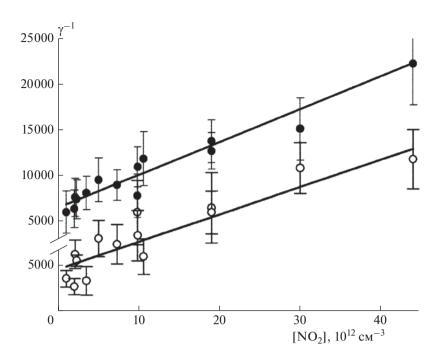


Рис. 4. Параметры γ_r и γ_s времязависимого захвата NO₂ на свежем покрытии из метановой сажи от [NO₂]: ○ — быстрая стадия захвата (масштаб 1 : 1); • — последующая, медленная стадия захвата (масштаб по вертикали 1 : 10). Сплошные прямые — аппроксимация по формуле (4) с параметрами $\gamma_{r,s}^0$ и K_L из табл. 2.

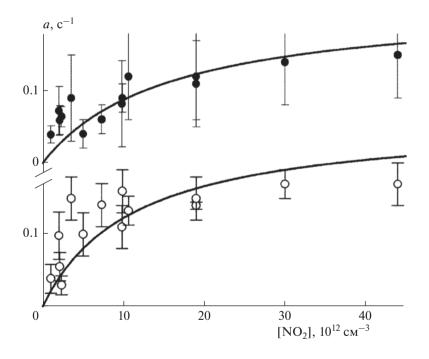


Рис. 5. Параметры a_r и a_s времязависимого захвата NO_2 на свежем покрытии из метановой сажи от $[NO_2]$: ○ — быстрая стадия захвата (масштаб 1:1); • — последующая, медленная стадия захвата (масштаб по вертикали 10:1). Сплошные кривые — аппроксимация по формуле (5) с параметрами k_r и K_L из табл. 2.

тельно в модель включена совокупность элементарных процессов (R3). Они включают обратимую адсорбцию на твердых продуктах реакции

 ${
m NO}_2$, образование комплекса с адсорбированной молекулой и его последующий мономолекулярный распад.

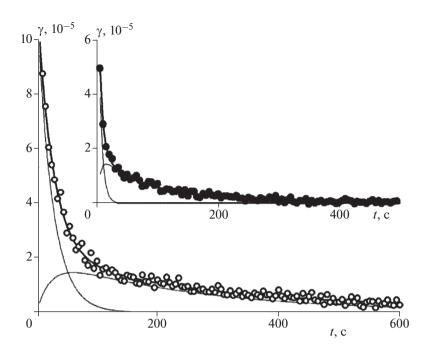


Рис. 6. Времязависимый захват O_3 на сажевом покрытии, предварительно обработанном потоком NO_2 : точки — экспериментальные данные по коэффициенту захвата при исходной концентрации озона $6.6 \cdot 10^{12}$ (○) и $4.3 \cdot 10^{13}$ см⁻³ (●); жирные кривые — аппроксимация по формуле (3) с параметами из табл. 3, тонкие кривые — вклады из первичного и повторного захватов.

В лэнгмюровском представлении конкурентной адсорбции плотность поверхностных центров $[O_3...z_r]$, $[NO_2...z_r]$ и $[O_3...z_{NO_2}]$ определяется долей адсорбированных молекул на исходных центрах z_r , зависящей от концентраций обоих адсорбатов в газовой фазе:

$$[O_3...z_r] = \theta_{O_3}[z_r], [NO_2...z_r] = \theta_{NO_2}[z_r],$$

 $[O_3...z_{NO_2}] = \theta'_{O_3}[z_{NO_2}],$

гле

$$\theta_{O_3} = K_{L,O_3}[O_3]/(1 + K_{L,O_3}[O_3] + K_{L,NO_2}[NO_2]),$$

$$\theta_{NO_2} = \frac{1}{2} \frac{1}{$$

$$\theta'_{O_3} = K'_{L,O_3}[O_3] / (1 + K'_{L,O_3}[O_3] + K_{L,NO_2}[NO_2]).$$

Здесь K_{L,O_3} , K_{L,NO_2} , K'_{L,O_3} — коэффициенты Лэнгмюра для захвата O_3 и NO_2 на свежем сажевом покрытии, а также для захвата O_3 на твердых продуктах реакции NO_2 . Численные значения этих коэффициентов приведены в табл. 2. Расходы O_3 и NO_2 в газовой фазе

$$-V_{p} \frac{d}{dt} [O_{3}] = [J_{R1}(t) + J_{R3}(t)] S_{ef},$$
$$-V_{p} \frac{d}{dt} [NO_{2}] = J_{R2}(t) S_{ef} \theta'_{O_{3}}$$

определяются их реакционными потоками на поверхность:

 $ag{Taблицa}$ 3. Влияние предварительной обработки сажевого покрытия потоком газа-реагента $ext{NO}_2$ на времязависимый захват $ext{O}_3$

Тип покрытия	γ_r , 10^{-4}	a_r , c ⁻¹	$\gamma_s, 10^{-5}$	a_s , 10^{-2} c ⁻¹
	$[O_3] = 6.6 \cdot 10^{12} \mathrm{cm}^{-3}$			
Свежее [28]	4.5 ± 0.3	0.12 ± 0.02	7.5 ± 1.3	1 ± 0.2
Обработанное	1.2 ± 0.1	0.04 ± 0.01	1.9 ± 0.2	0.4 ± 0.1
	$[O_3] = 4.3 \cdot 10^{13} \mathrm{cm}^{-3}$			
Свежее [28]	1.65 ± 0.2	0.29 ± 0.02	2.27 ± 0.48	2.1 ± 0.1
Обработанное	0.58 ± 0.07	0.11 ± 0.02	1.5 ± 0.1	1 ± 0.1

$$J_{R1}(t) = k_{r1}\theta_{O_3}[z_r(t)],$$

$$J_{R2}(t) = k_{r2}\theta_{NO_2}[z_r(t)],$$

$$J_{R3}(t) = k_{r3}\theta'_{O_3}[z_{NO_2}(t)].$$
(8)

Из определения коэффициента захвата газа-реагента как отношения его реакционного потока к его суммарному потоку на единичную поверхность следует его выражение в виде

$$\gamma_{O_3}(t) = 4[J_{R1}(t) + J_{R3}(t)]/c_{O_3}[O_3],$$

$$\gamma_{NO_2}(t) = 4J_{R2}(t)/c_{NO_2}[NO_2].$$
(9)

Реакционные потоки зависят от поверхностной плотности центров адсорбции, которая, в свою очередь, определяется системой уравнений

$$-\frac{d}{dt}[z_r] = (k_{r1}\theta_{O_3} + k_{r2}\theta_{NO_2})[z_r],$$

$$-\frac{d}{dt}[z_{NO_2}] = k_{r3}\theta'_{O_3}[z_{NO_2}] - k_{r2}\theta_{NO_2}[z_r]$$
(10)

с начальными условиями $[z_r(t=0)] = [z_0], [z_{NO_2}(t=0)] = 0$, где $[z_0]$ — исходная плотность активных центров на свежем покрытии. Из решения системы уравнений (10) и подстановки $[z_r(t)]$ и $[z_{NO_2}(t)]$ в (8) следует явный вид реакционных потоков:

$$J_{R1}(t) = a_{O_3}[z_0] \exp(-a_{tot}t),$$

$$J_{R2}(t) = a_{NO_2}[z_0] \exp(-a_{tot}t),$$
(11)

$$J_{R3}(t) = \frac{\dot{a'_{O_3}} a_{NO_2}}{a_{tot} - \dot{a'_{O_3}}} [z_0] \Big[\exp(-\dot{a'_{O_3}} t) - \exp(-a_{tot}t) \Big],$$

и выраженных через них коэффициентов захвата в виде (9). Здесь $a_{O_3} = k_{r1}\theta_{O_3}$, $a_{NO_2} = k_{r2}\theta_{NO_2}$, $a_{tot} = a_{O_3} + a_{NO_2}$, $a'_{O_3} = k_{r3}\theta'_{O_3}$ с численными значениями k_{ri} из табл. 2. Явный вид амплитудного значения коэффициентов захвата определяется формулами

$$\gamma_{O_{3}}^{ampl}(t=0) =
= \gamma_{O_{3}}^{0} / (1 + K_{L,O_{3}}[O_{3}] + K_{L,NO_{2}}[NO_{2}]),
\gamma_{NO_{2}}^{ampl}(t=0) =
= \gamma_{NO_{2}}^{0} / (1 + K_{L,O_{3}}[O_{3}] + K_{L,NO_{2}}[NO_{2}])$$
(12)

с параметрами γ^0 и K_L из табл. 2. Характерное время гетерогенной реакции равно $1/a_{tot}$ в отсутствие

дополнительного стока озона и $1/a'_{O_3}$ — при его наличии. Как и следовало ожидать, в условиях конкурентной адсорбции амплитудные значения коэффициентов захвата O_3 и NO_2 и характерное время реакции будут зависеть от концентрации обоих газов-реагентов. Наличие дополнительного расхода O_3 увеличивает время переработки сажевого субстрата вследствие существования по-

следующей реакции. Степень этого увеличения будет зависеть от соотношения абсолютных концентраций этих адсорбатов. Оценим влияние дополнительного захвата O_3 на характерное время переработки сажи в условиях промышленного региона при типичных приземных концентрациях O_3 (0.3–63 ppb) и NO_2 (4–47 ppb). При этом максимальной концентрации одного из малых составляющих атмосферы соответствует минимальная концентрация другого [22].

Для одного из предельных случаев при 0.3 ppb O_3 и 47 ppb NO_2 в зимнее время на базе изложенной выше модели и значений элементарных параметров из табл. 2 оценка дает возрастание характерного времени переработки с 10 мин до 2.8 сут. Однако наличие конкурирующего реагента не влияет на величину амплитудных коэффициентов захвата О₃ и NO₂. Отметим, что оценка изменения характерного времени реакции проводилась для второй, медленной стадии захвата, поскольку именно она определяет максимальное время переработки сажи. При альтернативных условиях: 63 ppb O_3 и 4 ppb NO_2 (летом), характерное время обработки сажи остается малым и возрастает с 4 до 19 мин. Амплитудное же значение коэффициентов захвата обоих газов-реагентов вследствие их конкурентной адсорбции уменьшается в 1.2 раз. Таким образом, наличие дополнительного канала стока озона при его захвате на сажевом покрытии может существенно изменить представление о динамике его захвата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Захват NO₂ на свежем сажевом покрытии протекает по механизму реакции на поверхности с адсорбированной молекулой и аналогичен механизму захвата О₃ на таком же покрытии. Установлено, что сажа, обработанная реагентом NO2 до полного прекращения его захвата, остается реакционноспособной по отношению к О₃. При этом механизм захвата O_3 остается тем же, а захват NO_2 на сажевом покрытии, экспонированном к потоку О₃, пренебрежимо мал. На основе установленного механизма предложено аналитическое описание экспериментальных зависимостей коэффициента захвата от времени экспозиции и концентрации газа-реагента. В результате аппроксимации определены элементарные параметры, описывающие процесс захвата NO2 на свежем сажевом покрытии и захвата О₃ на сажевом покрытии, обработанном потоком NO₂. На базе лэнгмюровского представления о конкурентной адсорбции рассмотрена схема совместного захвата газов-реагентов NO_2 и O_3 на покрытии из сажи с учетом дополнительного канала захвата озона. Получена аналитическая зависимость коэффициентов захвата этих газов-реагентов от времени экспозиции и концентрации обоих адсорбатов. Сделана оценка влияния дополнительного канала захвата O_3 на величину коэффициентов захвата и на характерное время обработки сажи в условиях типичных приземных концентраций NO_2 и O_3 . Полученная оценка показывает ощутимое влияние дополнительного стока озона на динамику процесса его захвата в условиях конкурентной адсорбции.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований Российской академии наук (грант № AAAA-A18-118112290069-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Laj P., J. Klausen J., Bilde M. et al. // Atmos. Environ. 2009. V. 43. P. 5351; https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.020
- Folwer D., Steadman C.E., Stevenson D. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15. P. 13849; https://doi.org/10.5194/acp-15-13849-2015
- Vinken G.C.M., Boersma K.F., Maasakkers J.D., Adon M., Martin R.V. // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14. P. 10363; https://doi.org/10.5194/acp-14-10363-2014
- 4. *Knorr W., Dentener F., Lamarque J-F., Jiang L., Arneth A.* // Atmos. Chem. Phys. 2017. V. 17. P. 9223; https://doi.org/10.5194/acp-17-9223-2017
- DeCaria A.J., Pickering K.E., Stenchikov G.L., Ott L.E. // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. D14303; https://doi.org/10.1029/2004JD005556
- Shen L., Wang H., Kong X. et al. // Atmos. Environ. 2021. V. 246. P. 118152; https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118152
- Kholod N., Evans M., Kuklinski T. // Atmos. Chem. Phys. 2016. V. 16. P. 11267; https://doi.org/10.5194/acp-16-11267-2016
- 8. *Diaz J., Ortiz C., Falcon I., Salvador C., Linares C. //* Atmos. Environ. 2018. V. 187. P. 107; https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.05.059
- Liu H., Liu S., Xue B. et al. // Atmos. Environ. 2018.
 V. 173. P. 223; https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.014
- 10. *Karimi B., Shokrinezhad B.* // Atmos. Environ. 2021. V. 246. P. 118161; https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118161
- 11. *Singh N., Mhawish A., Banerjee T. et al.* // Atmos. Environ. 2021. V. 246. P. 118088; https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118088
- 12. *Ларин И.К.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 44; https://doi.org/10.31857/S0207401X20040111
- 13. *Евстафьева Е.В., Лапченко В.А., Макарова А.С. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 42; https://doi.org/10.1134/S0207401X19110037
- Holder A.L., Carter B.J., Goth-Goldstein R., Lucas D., Koshland C.P. // Atmos. Pollut. Res. 2012. V. 3. P. 25; https://doi.org/10.5094/APR.2012.001
- 15. Зеленов В.В., Апарина Е.В., Козловский В.И. и др. // Хим. Физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 86; https://doi.org/10.1134/S0207401X19010163

- Lin J.-T., McElroy M.B. // Atmos. Environ. 2010. V. 44.
 P. 1726;
 - https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.02.009
- Martins D.K., Najjar R.G., Tzortziou M. et al. // J. Geophys. Res. Atmos. 2016. V. 121. P. 14175; https://doi.org/10.1002/2016JD024998
- Ryan R.G., Rhodes S., Tully M. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2018. V. 18. P. 13969; https://doi.org/10.5194/acp-18-13969-2018
- Jurado X., Reiminger N., Vazquez J. et al. // Atmos. Environ. 2020. V. 221. P. 117087; https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117087
- Wang Y., Dörner S., Donner S. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2019. V. 19. P. 5417; https://doi.org/10.5194/acp-19-5417-2019
- 21. Wang P., Wang T., Ying Q. // Atmos. Environ. 2020. V. 224. P. 117337; https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117337
- 22. *Roberts-Semple D., Song F., Gao Y. //* Atmos. Pollut. Res. 2012. V. 3. P. 247; https://doi.org/10.5094/APR.2012.027
- Oh I., Hwang M-K., Bang J-H. et al. // Atmos. Environ. 2021. V. 244. P. 117907; https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117907
- 24. *Pöschl U., Rudich Y., Ammann M.* // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. P. 5989; www.atmos-chemphys.net/7/5989/2007/
- Shiraiwa M., Garland R.M., Poschl U. // Atmos. Chem. Phys. 2009. V. 9. P. 9571; https://doi.org/10.5194/acp-9-9571-2000
- 26. Burkholder J.B., Sander S.P., Abbatt J. et al. // Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluat № 18. Pasadena: JPL Publ., 2015; http://jpldataeval.jpl.nasa.gov
- Kaiser J.C., Riemer N., Knopf D.A. // Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2011. V. 11. P. 5127; https://doi.org/10.5194/acp-11-4505-2011
- 28. Зеленов В.В., Апарина Е.В. // Хим. физика 2021. T. 40. № 5. C. 55; https://doi.org/10.31857/S0207401X21050149
- 29. *Lelievre S., Bedjanian Yu., Pouvesle N. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 1181; https://doi.org/10.1039/b316895f
- Karagulian F., Rossi M.J. // J. Phys. Chem. A. 2007.
 V. 111. P. 1914; https://doi.org/10.1021/jp0670891
- 31. *Ammann M., Pöschl U., Rudich Y. //* Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 351; https://doi.org/10.1039/b208708a
- 32. *Alcala-Jornod C.*, *van den Bergh H.*, *Rossi M.J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5584; https://doi.org/10.1039/B0072350
- 33. Lelievre S., Bedjanian Yu., Laverdet G., Le Bras G. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 10807; https://doi.org/10.1021/jp0469970
- Aubin D.G., Abbatt J.P.D. // J. Phys. Chem. A. 2007.
 V. 111. P. 6263; https://doi.org/10.1021/jp068884h
- 35. *McCabe J., Abbatt J.P.D.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 111. P. 2120; https://doi.org/10.1021/jp806771q
- 36. *Liu Y., Liu C., Ma J., Ma Q., He H.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 10896; https://doi.org/10.1039/c0cp00402b

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УЛК 535.71

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ НА ВАРИАТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В ИОНОСФЕРЕ В ЯНВАРЕ 2009 ГОДА

© 2021 г. М. В. Клименко^{1*}, К. Г. Ратовский², В. В. Клименко¹, Ф. С. Бессараб¹, Т. В. Суходолов^{1, 3, 4}, Е. В. Розанов^{1, 3, 4}

¹Калининградский филиал Института земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н.В. Пушкова Российской академии наук, Калининград, Россия

²Институт солнечно-земной физики Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия ³Physikalisch-Meteorologisches Observatorium, World Radiation Center, Davos, Switzerland ⁴Institute for Atmospheric and Climate Science, ETH Zurich, Zurich, Switzerland

*E-mail: maksim.klimenko@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2021; после доработки 05.08.2021; принята в печать 20.08.2021

Представлены результаты исследования вариативности электронной концентрации в ионосфере в январе 2009 года. Были рассмотрены вариации электронной концентрации в ионосфере над отдельными станциями и глобального электронного содержания по данным наблюдений и результатам модельных расчетов. Сравнение ионосферной вариабельности, полученной по результатам расчетов с использованием моделей верхней атмосферы (ГСМ ТИП) и всей атмосферы (EAGLE), показало, что атмосферно-ионосферное взаимодействие может играть одну из ключевых ролей в изменчивости ионосферы на средних широтах. В работе также обсуждается вопрос о воспроизведении по модели EAGLE эффектов стратосферного потепления в 2009 году.

Ключевые слова: атмосфера, ионосфера, модель всей атмосферы, глобальное электронное содержание, нейтральный состав верхней атмосферы, внезапное стратосферное потепление.

DOI: 10.31857/S0207401X21100083

1. ВВЕДЕНИЕ

Пространственное распределение и временные вариации параметров ионосферы Земли оказывают существенное влияние на условия прохождения радиосигналов. Поэтому прогноз и диагностика состояния ионосферы представляют собой чрезвычайно важную научную и технологическую проблему [1], которую необходимо решать для бесперебойной работы систем связи воздушных и морских судов, загоризонтной радиолокации и глобальных навигационных систем. В свою очередь, на ионосферу Земли в разной степени влияют солнечная активность [2-4], магнитосферная изменчивость [5-7], а также процессы в нижележащей атмосфере [8-10]. Сравнительный анализ откликов полного электронного содержания на внезапные стратосферные потепления 2005—2013 гг. [11], произошедшие при разных уровнях солнечной активности, показал, что величина отклика определяется скорее типом потепления (сильное или слабое), чем уровнем солнечной активности. Аналогичные наблюдения [12] показали, что отклики полного электронного содержания на внезапные стратосферные потепления в минимуме и

максимуме солнечной активности сопоставимы друг с другом. Этот результат расходится с результатами модельных расчетов, предсказывающими ослабление отклика с возрастанием солнечной активности. Авторы работы [13] на основании результатов модельных расчетов пришли к выводу о том, что во время стратосферного потепления в январе 2009 г. вклад геомагнитных вариаций в изменения верхней термосферы превышал вклад, обусловленный собственно стратосферным потеплением. В работе [14] на основе численного моделирования был сделан вывод о необходимости учета атмосферных возмущений при анализе ионосферных откликов на геомагнитные бури, а результаты численного моделирования [10, 15] подтверждают, что четырехпиковая долготная вариация и вечерний всплеск восточного электрического поля на экваторе являются следствием атмосферно-ионосферного взаимодействия.

В настоящий момент отсутствует полное понимание относительной роли вкладов солнечной, геомагнитной и атмосферной активности в итоговую ионосферную изменчивость. Так, результаты работы [13] показывают доминирующую роль относительно небольших геомагнитных вариаций, тогда как в работе [14] показано, что эффекты экстремальной геомагнитной бури и сильного стратосферного потепления играют сопоставимую роль. Согласно многочисленным оценкам, основанным на данных различных наблюдений с использованием различных методов, вклад изменчивости атмосферы в вариативность электронной концентрации в ионосфере составляет 13—15% для дневной среднеширотной ионосферы [16–18]. До сих пор оценки вклада атмосферы в вариабельность ионосферы, полученные на основе результатов численных моделей, отсутствуют. Такие исследования должны основываться на результатах численных моделей, включающих все слои атмосферы и ионосферу. В настоящий момент несколько таких моделей созданы и развиваются в США [19-21], Канаде [22], Японии [23], Англии [24] и России [25, 26].

В данной статье рассматривается влияние изменчивости атмосферы на вариабельность ионосферы на основе результатов расчетов модели всей атмосферы в период 15—31 января 2009 года. Указанный период выбран по той причине, что в это время практически отсутствовали изменения солнечной активности, а геомагнитная активность оставалась низкой с небольшими вариациями и небольшим возмущением 26 января. Таким образом, цель статьи — решение проблемы оценки вклада атмосферной активности в вариации электронной концентрации в ионосфере.

2. ОПИСАНИЕ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Модель EAGLE (Entire Atmosphere Global Model) представляет собой объединение модели нижней и средней атмосферы HAMMONIA (Hamburg Model of the Neutral and Ionized Atmosphere) [27] и модели верхней атмосферы ГСМ ТИП (глобальная самосогласованная модель термосферы, ионосферы и протоносферы) [28, 29]. Одной из основных проблем при создании модели EAGLE был выбор схемы согласования в области перекрытия высотных сеток моделей HAMMONIA и ГСМ ТИП. Решение этой проблемы представлено в работах [10, 30]. Для проведения численных экспериментов нами был выбран период с 15 по 31 января 2009 г., который характеризовался низкой солнечной ($F_{10.7} \sim 70$) и геомагнитной (за весь период максимальный $K_p < 4$, а средний $K_p = 1$) активностью. Расчеты были выполнены для этого же периода, включающего внезапное стратосферное потепление. В расчетах использовалась "стандартная" волновая активность в модели HAMMONIA и ассимилировались наблюдаемые распределения ветров и температуры на уровнях давления от 850 до 1 гПа.

Дополнительно нами были проведены расчеты с использованием модели ГСМ ТИП при задании постоянных граничных условий на высоте 80 км. Это позволило выявить различия в описании ионосферной вариабельности между моделями ЕAGLE и ГСМ ТИП и тем самым сделать вывод о вкладе атмосферной изменчивости в ионосферную вариативность. Расчеты по моделям EAGLE и ГСМ ТИП проводились при задании постоянной разности потенциалов через полярные шапки и продольных токов второй зоны без учета изменения солнечной и геомагнитной активности в рассматриваемый период. Следует отметить, что это приближение абсолютно адекватно для периода минимума солнечной и геомагнитной активности в январе 2009 года.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Ниже представлены результаты расчетов по моделям EAGLE и ГСМ ТИП и данные наблюдений ионозондов в Иркутске и Калининграде, а также данные наблюдений за глобальным электронным содержанием (ГЭС) и отношением концентраций $n(O)/n(N_2)$ по данным GUVI. На рис. 1 показаны вариации рассчитанного по модели EAGLE и по данным наблюдений временного хода ГЭС за рассматриваемый период: с 15 по 31 января 2009 г. Максимум температуры стратосферного потепления наблюдался 23 января 2009 г. С этого дня согласно результатам расчетов по модели EAGLE и данным наблюдений начинается рост ГЭС вплоть до 27 января. Следует отметить сходство наблюдавшихся и рассчитанных вариаций ГЭС в период 23-25 января, связанных, по-видимому, с влиянием стратосферного потепления. Также согласно расчетам и данным наблюдений можно отметить, что в период 21-31 января происходит усиление полусуточной вариации ГЭС, что детально обсуждалось в работе [31]. Важно также отметить, что наибольшие различия результатов расчетов и данных наблюдений проявляются в среднем ходе ГЭС день ото дня в период с 15 по 21 января и в суточном ходе ГЭС 26 января во время однодневного усиления геомагнитной активности, эффекты которого не учитывались в представленных результатах, полученных по модели EAGLE.

На рис. 2 показаны временные вариации интегрального отношения O/N_2 на разных широтах, полученные по результатам модельных расчетов и по данным наблюдений. Расчет отношения $n(O)/n(N_2)$ по результатам расчетов модели EAGLE проводился на основе методики расчета, используемой при интерпретации данных GUVI [32]. Общими свойствами $n(O)/n(N_2)$ по результатам расчетов и данным наблюдений являются: отрицательные возмущения $n(O)/n(N_2)$ во время потепления (21—

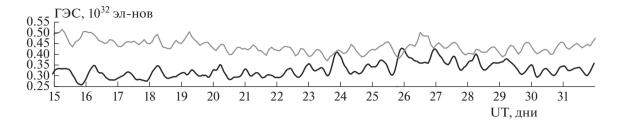


Рис. 1. Вариации ГЭС по результатам расчетов модели EAGLE (черная линия) и по данным наблюдений (серая линия) с 15 по 31 января 2009 г.

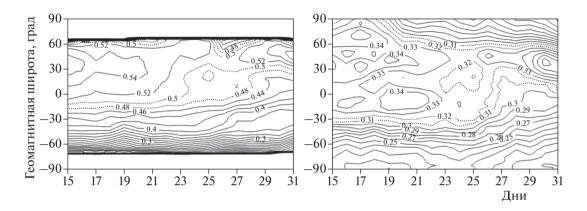


Рис. 2. Вариации дневного широтного распределения $n(O)/n(N_2)$ по результатам расчетов модели EAGLE (справа) и по данным наблюдений GUVI (слева) с 15 по 31 января 2009 г. На обеих картах точечными изолиниями обозначены пространственно-временные интервалы вблизи локальных минимальных значений $n(O)/n(N_2)$ на средних и низких широтах.

25 января), которое, согласно [33], и является основной причиной наблюдавшихся отрицательных возмущений foF2 на средних широтах [34, 35]; положительные возмущения $n(O)/n(N_2)$ на средних широтах после потепления (27—31 января), которые отмечались ранее [36]. Таким образом, модель EAGLE успешно воспроизводит многодневные тенденции (квазипериод ~ 20 дней) возмущений электронного содержания и состава нейтральной атмосферы во время и после внезапного стратосферного потепления 2009 года.

Для оценки вариативности ионосферы в период 15—31 января 2009 г. мы рассмотрели отклонения foF2 от средних значений за этот период над станциями Иркутск и Калининград для всех моментов мирового времени UT. Абсолютные возмущения foF2 представляют собой: $\Delta foF2 = foF2$ (Day, UT) — foF2m(UT), где Day — день января, UT — мировое время, а foF2m(UT) — усредненное значение foF2 за период с 15 по 31 января для данного момента UT. Относительное возмущение foF2 представляет собой: $\delta foF2$ (%) = $100\Delta foF2$ (Day, UT)/foF2m(UT). На рис. 3 показано сравнение вариаций относительных возмущений $\delta foF2$ (%) над станциями Иркутск и Калининград, полученных по результатам расчетов с использованием

моделей EAGLE и ГСМ ТИП, а также по данным наблюдений. В модели ГСМ ТИП учитывается только геомагнитная активность, которая в рассматриваемый период была слабой. В результате относительные вариации δfo F2, полученные по модели ГСМ ТИП, практически незаметны на и по модели EAGLE, учитывающей активность нижележащей атмосферы. Отметим, что разброс значений δfo F2(%) в модели EAGLE близок к наблюдаемому. Правда, это, к сожалению, не означает, что результаты расчетов по модели EAGLE хорошо коррелируют с данными наблюдений. Так, иногда наблюдается корреляция результатов расчетов с данными наблюдений, а иногда – антикорреляция.

Для того чтобы представить результаты качественного сравнения на языке чисел, для станций Калининград и Иркутск были рассчитаны среднеквадратические отклонения $\delta foF2(\%)$, полученных по результатам расчетов с использованием моделей ГСМ ТИП и EAGLE, а также по данным наблюдений, которые показаны в табл. 1. Кроме того, нами были получены коэффициенты корреляции по Пирсону для модельных и наблюдаемых $\delta foF2(\%)$. Согласно табл. 1, наблюдавши-

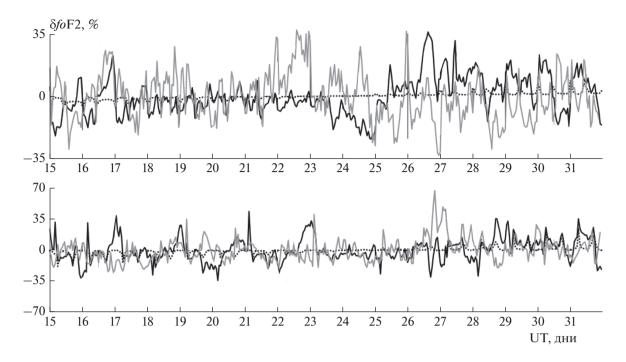


Рис. 3. Временно́е развитие относительных возмущений δ / σ F2 относительно усредненных значений над станциями Иркутск (вверху) и Калининград (внизу). Точечной линией показаны значения δ / σ F2, полученные по результатам расчетов модели ГСМ ТИП, черной сплошной линией — по результатам расчетов модели EAGLE, серой сплошной — по данным наблюдений с 15 по 31 января 2009 г.

еся значения ионосферной вариативности (относительной) для Иркутска и Калининграда близки друг к другу (а вернее, совпадают с точностью до 1%). Модель EAGLE хорошо воспроизводит наблюдавшуюся вариативность, особенно для Иркутска. Напротив, расчет по модели ГСМ ТИП, в которой не учитываются эффекты атмосферной изменчивости, дает на порядок меньшую величину ионосферной вариабельности, полученную по данным наблюдений над обеими станциями. Отсюда можно сделать вывод о несомненно важной роли атмосферной изменчивости в формировании ионосферной вариабельности. Несмотря на близость значений модельной и наблюдаемой интенсивностей возмущений, коэффициенты корреляции между модельными и наблюдаемыми

Таблица 1. Статистическая характеристика (б) относительных возмущений бfoF2(%), представляющая собой среднеквадратичное отклонение бfoF2(%) относительно средних значений над Иркутском и Калининградом, полученное по данным наблюдений и по результатам расчетов моделей ГСМ ТИП и EAGLE

Данные	σ, %		
данные	Калининград	Иркутск	
EAGLE	13	11	
ГСМ ТИП	4	2	
Наблюдения	13	13	

вариациями δ /oF2 имеют низкие значения (не превышают 22%). Таким образом, вопрос воспроизведения вариаций ионосферных параметров, вызванных действием атмосферно-ионосферного и магнитосферно-ионосферного взаимодействий, остается открытым. Решение данного вопроса может быть основано на использовании данных мультиинструментальных обсерваторий околоземного космического пространства [37] совместно с результатами расчетов, полученными с использованием моделей всей атмосферы [10, 31].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье представлены результаты расчетов с использованием модели всей атмосферы (EAGLE), включающей в себя расчет параметров нижней, средней и верхней атмосферы. Показано, что модель EAGLE успешно воспроизводит многодневные тенденции (квазипериод ~20 дней) возмущений электронного содержания и состава нейтральной атмосферы, а также интенсивность вариабельности foF2 на средних широтах во время и после внезапного стратосферного потепления 2009 года. В частности, отмечается уменьшение $n(O)/n(N_2)$ на средних широтах во время стратосферного потепления и его увеличение после стратосферного потепления.

Основной вывод статьи заключается в том, что в период внезапных стратосферных потеплений в

условиях слабой солнечной и геомагнитной активности основной вклад в ионосферную вариативность вносит атмосферная, а не геомагнитная активность. Таким образом, для воспроизведения интенсивности вариабельности foF2 на средних широтах необходимо и достаточно учитывать атмосферно-ионосферное взаимодействие.

Исходные ряды ГЭС получены с использованием системы SIMuRG (https://simurg.iszf.irk.ru/). Авторы выражают благодарность Aerospace Corporation и Johns Hopkins University за спутниковые данные GUVI/TIMED. Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Ангара" (http://ckp-rf.ru/ckp/3056/).

Работа была выполнена при финансовой поддержке грантом Российского научного фонда № 21-17-00208 и Минобрнауки России в части проведения наблюдений, обработки данных и анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Котова Д.С., Оводенко В.Б., Ясюкевич Ю.В. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 87; https://doi.org/10.1134/S0207401X18070129
- 2. *Фаткуллин М.Н.* Геомагнетизм и высокие слои атмосферы. Т. 4. М.: ВИНИТИ, 1978. С. 6.
- 3. Araujo-Pradere E.A., Fuller-Rowell T.J., Codrescu M.V. et al. // Radio Sci. 2005. V. 40. RS5009; https://doi.org/10.1029/2004RS003179
- 4. *Клименко М.В., Клименко В.В., Ратовский К.Г. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 75; https://doi.org/10.31857/S0207401X21050058
- Buonsanto M.J. // Space Science Reviews. 1999. V. 88.
 № 3-4. P. 563; https://doi.org/10.1023/A:1005107532631
- 6. *Ратовский К.Г., Клименко М.В., Ясюкевич Ю.В. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 57; https://doi.org/10.31857/S0207401X20100106
- 7. *Котова Д.С., Захаренкова И.Е., Клименко М.В. и др. //* Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 80; https://doi.org/10.31857/S0207401X20040093
- 8. *Forbes J.M., Palo S.E., Zhang X.* // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2000. V. 62. № 8. P. 685. https://doi.org/10.1016/S1364-6826(00)00029-8
- Yiğit E., Koucká Knížová P., Georgieva K. et al. // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2016. V. 141. P. 1; https://doi.org/10.1016/j.jastp.2016.02.011
- 10. Клименко В.В., Клименко М.В., Бессараб Ф.С. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 86; https://doi.org/10.1134/S0207401X19070070
- 11. Laskar F.I., Pallamraju D., Lakshmi T.V. et al. // Earth, Planets and Space. 2014. V. 66. P. 66; https://doi.org/10.1186/1880-5981-66-94
- Goncharenko L., Chau J.L., Condor P. et al. // Geophys. Res. Lett. 2013. V. 40. P. 4982; https://doi.org/10.1002/grl.50980

- Fuller-Rowell T., Akmaev R., Wu F., Fedrizzi M. et al. // Geophys. Res. Lett. 2011. V. 38. L18104; https://doi.org/10.1029/2011GL048985
- 14. *Pedatella N.M.* // Geophys. Res. Lett. 2016. V. 43. № 18. P. 9383; https://doi.org/10.1002/2016GL070592
- 15. *Klimenko V.V., Klimenko M.V., Bessarab F.S. et al.* // Adv. Space Res. 2019. V. 64. № 10. P. 1854; https://doi.org/10.1016/j.asr.2019.06.029
- *Rishbeth H., Mendillo M.* // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2001. V. 63. P. 1661; https://doi.org/10.1016/S1364-6826(01)00036-0
- 17. Deminov M.G., Deminova G.F., Zherebtsov G.A. et al. // Advances in Space Research. 2011. V. 51. № 5. P. 702; https://doi.org/10.1016/j.asr.2012.09.037
- 18. *Ratovsky K.G., Medvedev A.V., Tolstikov M.V.* // Adv. Space Res. 2015.V. 55. № 8. P. 2041; https://doi.org/10.1016/j.asr.2014.08.001
- 19. *Wang H., Akmaev R.A., Fang T.-W. et al.* // J. Geophys. Res. Space Physics. 2014. V. 119. № 3. P. 2079; https://doi.org/10.1002/2013Ja019481
- 20. *Pedatella N.M., Fang T.W., Jin H. et al.* // J. Geophys. Res. Space Physics. 2016. V. 121. № 7. P. 7204; https://doi.org/10.1002/2016JA022859
- 21. *Liu J.*, *Liu H.*, *Wang W. et al.* // J. Geophys. Res. 2018. V. 123. № 2. P. 1534; https://doi.org/10.1002/2017ja025010
- 22. *Martynenko O.V., Fomichev V.I., Semeniuk K. et al.* // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2014. V. 120. P. 51; https://doi.org/10.1016/j.jastp.2014.08.014
- 23. *Jin H., Miyoshi Y., Pancheva D. et al.* // J. Geophys. Res. 2012. V. 117. A10323; https://doi.org/10.1029/2012JA017650
- 24. *Griffith M.J., Jackson D.R., Griffin D.J. et al.* // J. Space Weather Space Clim. 2020. V. 10. № 19. P. 20; https://doi.org/10.1051/swsc/2020018
- 25. Klimenko M.V., Klimenko V.V., Bessarab F.S. et al. // J. Space Weather Space Clim. 2019. V. 9. № A39; https://doi.org/10.1051/swsc/2019037
- 26. Bessarab F.S., Sukhodolov T.V., Klimenko M.V. et al. // Advances in Space Research. 2021. V. 67. № 1. P. 133; https://doi.org/10.1016/j.asr.2020.10.026
- 27. *Schmidt H., Brasseur G.P., Charron M. et al.* // J. Climate. 2006. V. 19. № 16. P. 3903; https://doi.org/10.1175/jcli3829.1
- 28. *Korenkov Yu.N.*, *Klimenko V.V.*, *Förster M. et al.* // J. Geophys. Res. 1998. V. 103. № A7. P. 14697; https://doi.org/10.1029/98JA00210
- 29. *Клименко М.В., Клименко В.В., Брюханов В.В.* // Геомагнетизм и аэрономия. 2006. Т. 46. № 4. С. 485
- 30. Васильев П.А., Бессараб Ф.С., Карпов И.В. и др. // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2019. Т. 55. № 2. С. 41; https://doi.org/10.31857/S0002-351555241-50

- 31. *Timchenko A.V., Bessarab F.S., Klimenko M.V. et al.* // Curr. Probl. Remote Sensing Earth Space. 2020. V. 17. № 6. P. 167; https://doi.org/10.21046/2070-7401-2020-17-6-167-172
- 32. *Christensen A.B., Paxton L.J., Avery S. et al.* // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. № A12; https://doi.org/10.1029/2003JA009918
- Korenkov Y.N., Klimenko V.V., Klimenko M.V. et al. // J. Geophys. Res. 2012. V. 117. A10309; https://doi.org/10.1029/2012JA018018
- 34. *Pancheva D., Mukhtarov P.* // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2011. V. 73. № 13. P. 1697; https://doi.org/10.1016/j.jastp.2011.03.006
- 35. Polyakova A.S., Chernigovskaya M.A., Perevalova N.P. // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2014. V. 120. P. 15; https://doi.org/10.1016/j.jastp.2014.08.011
- 36. *Yasyukevich A.S.* // J. Geophys. Res. Space Phys. 2018. V. 123. № 4. P. 3027; https://doi.org/10.1002/2017JA024739
- 37. *Борчевкина О.П., Коренькова Н.А., Лещенко В.С. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 80; https://doi.org/10.31857/S0207401X20100039