-

# Том 40, номер 5, 2021

-

Строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия	
Полуянов Л.В., Ушаков В.Г.	
Синглет-триплетное взаимодействие термов ${}^{1}\Pi$ и ${}^{3}\Sigma^{-}$ в линейных трехатомных молекулах	3
Винтайкин И.Б., Голяк И.С., Королев П.А., Морозов А.Н., Табалин С.Е., Тимашова Л.Н.	
Применение статического ИК-фурье-спектрометра для регистрации химических соединений в открытой атмосфере	9
Влияние внешних факторов на физико-химические превращения	
Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С.	
Моделирование низкочастотного механического воздействия на жидкофазную реакцию с временно́й неустойчивостью и ассоциацией молекул реагентов	17
Кинетика и механизм химических реакций, катализ	
Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Шварцберг В.М., Большова Т.А., Князьков Д.А., Трубачев С.А.	
Механизм реакций химически активных ингибиторов горения в пламёнах	22
Тавадян Л.А., Мартоян Г.А.	
Ценностное численное выявление и анализ критических состояний химических реакционных систем	36
Физические методы исследования химических реакций	
Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Фокин И.Г.	
Новые некаталитические методы переработки углеводородных газов	46
Химическая физика атмосферных явлений	
Зеленов В.В., Апарина Е.В.	
Вопрос о механизме захвата О3 на покрытии из метановой сажи	55
Дьяков Ю.А., Адамсон С.О., Ванг П.К., Голубков Г.В., Ольхов О.А., Песков В.Д., Родионов И.Д., Родионова И.П., Родионов А.И., Шаповалов В.Л., Шестаков Д.В., Голубков М.Г.	
Изомеризация и распад интермедиата Криге CH <sub>3</sub> CHOO в верхней атмосфере Земли	68
Клименко М.В., Клименко В.В., Ратовский К.Г., Ясюкевич А.С.	
Запаздывание отклика глобального электронного содержания и электронной концентрации на различных высотах на 27-дневные вариации солнечной активности	75

Клопова А.И., Лебле С.Б., Карпов И.В.	
Проекционные операторы для идентификации планетарных волн Россби и Пуанкаре в атмосфере	81
Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н.	
Влияние частиц слоя Юнге на скорость разрушения озона в нижней стратосфере	86
Толмачева А.В., Григорьев Г.И.	
Политропические процессы в нижней термосфере	91

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2021, том 40, № 5, с. 3–8

# СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 539.194

# СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕРМОВ <sup>1</sup>Π И <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> В ЛИНЕЙНЫХ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

© 2021 г. Л. В. Полуянов<sup>1</sup>, В. Г. Ушаков<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия \*E-mail: uvg@icp.ac.ru Поступила в редакцию 24.07.2020;

после доработки 04.08.2020; принята в печать 20.08.2020

В работе получена вибронная матрица, описывающая синглет-триплетное взаимодействие термов <sup>1</sup>П и <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> в линейных трехатомных молекулах. Анализ проведен с учетом спин-орбитального взаимодействия в электронном гамильтониане и основан на использовании его свойств симметрии. Показано, что операторы симметрии электронного гамильтониана содержат как пространственные операции (действующие на координаты электронов), так и матричные (действующие на электронные спины). В работе учитываются только деформационные  $\pi$ -моды, и полученная вибронная матрица 5×5 фактически описывает релятивистский псевдо-эффект Реннера ( ${}^{1}\Pi + {}^{3}\Sigma^{-}$ )× $\pi$ . Собственные значения вибронной матрицы (т.е. поверхности потенциальной энергии) являются инвариантами группы  $C_{\infty v}$ . Вибронная матрица содержит пять параметров, имеющих электростатическое происхождение, и пять параметров, обусловленных спин-орбитальным взаимодействием.

*Ключевые слова:* спин-орбитальное взаимодействие, релятивистский псевдо-эффект Реннера, группа симметрии, пространственно-матричные операторы симметрии, электронный гамильтониан, ряд Тейлора, вибронная матрица, вибронные операторы симметрии.

DOI: 10.31857/S0207401X21050101

## введение

Потенциальные поверхности электронных состояний, имеющих различную пространственную симметрию и мультиплетность, могут пересекаться в симметричных конфигурациях молекулы. При учете спин-орбитального взаимодействия молекулярный спин и проекция орбитального углового момента на молекулярную ось (в случае линейных молекул) не сохраняются, и упомянутые электронные состояния взаимодействуют. В результате поведение потенциальных поверхностей и характер вырождения в окрестности пересечения нерелятивистских термов качественным образом изменяются [1–4].

В данной работе мы рассматриваем модель взаимодействия изолированных по энергии термов <sup>1</sup>П и <sup>3</sup> $\Sigma^-$  в линейных трехатомных молекулах, учитывающую спин-орбитальное взаимодействие и описывающую зависимость потенциальных поверхностей от деформационных  $\pi$ -мод [5]. Целью работы было определение общего вида вибронной матрицы. Структура этой матрицы и правила отбора для матричных элементов определяются только свойствами симметрии системы и соответствующими квантовыми числами [6]. Это обстоятельство позволяет упростить анализ, заменив реальную молекулу модельной системой с такой же молекулярной симметрией. В нашей работе мы применяем двухэлектронную модель со специальным выбором диабатических базисных функций, описанных ниже. Полученная в результате двухэлектронная модель взаимодействия термов <sup>1</sup>П и <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> может быть применена и к многоэлектронным линейным трехатомным молекулам с четным числом электронов. При этом вибронные матрицы для различных конкретных молекул отличаются только значениями входящих в эти матрицы постоянных параметров [7].

Рассматриваемая в работе модель спин-орбитального взаимодействия термов <sup>1</sup>П и <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> в пренебрежении взаимодействием с другими электронными состояниями молекулы описывает релятивистский псевдо-эффект Реннера (<sup>1</sup>П +<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>)× $\pi$ . Полученная вибронная матрица может быть применена к изучению интеркомбинационных переходов типа <sup>1</sup>П  $\leftrightarrows$  <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> в линейных трехатомных молекулах XCN (X = Cl, Br, I) [8]. (1)

# ДВУХЭЛЕКТРОННЫЙ ГАМИЛЬТОНИАН И ЕГО СИММЕТРИЯ

Основным релятивистским эффектом в реннеровских системах является спин-орбитальное взаимодействие. С учетом последнего электронный гамильтониан представляем в виде суммы двух операторов – электростатического гамильтониана  $\hat{H}_{es}$  и гамильтониана спин-орбитального взаимодействия  $\hat{H}_{so}$  [6, 7, 9, 10]:

 $\hat{H} = \hat{H}_{es} + \hat{H}_{so},$ 

где

$$\hat{H}_{es} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \sum_{\alpha=1}^{5} \sum_{k=1}^{2} \frac{eZ_{\alpha}}{R_{k\alpha}} + \frac{e^2}{R_{12}}$$
(2)

И

$$\hat{H}_{so} = -ig\mu^{2}\sum_{k,\infty} \frac{Z_{\infty}}{R_{k\infty}^{3}} \hat{\mathbf{S}}_{k} \left[ \mathbf{R}_{k\infty} \times \nabla_{k} \right] + \frac{ig\mu^{2}}{2R_{12}^{3}} \times \left\{ \mathbf{S}_{1} \left[ \mathbf{R}_{12} \left( \nabla_{1} - 2\nabla_{2} \right) \right] + \mathbf{S}_{2} \left[ \mathbf{R}_{21} \left( \nabla_{2} - 2\nabla_{1} \right) \right] \right\}.$$
(3)

В формулах (2) и (3) номера ядер обозначены индексом "æ", номера электронов – индексом "k", либо числами 1 и 2;  $\mathbf{R}_{kae} = \mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{ae}$ ,  $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$ ; g = 2.0023 - g-фактор свободного электрона,  $\mu = e\hbar/2m_ec$  – магнетон Бора.

В линейной конфигурации молекулы электронный гамильтониан (1) характеризуется точечной группой симметрии  $C_{\infty v}$ . Операторы этой группы, коммутирующие с гамильтонианом  $\hat{H}$ , имеют вид

$$\hat{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_{1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_{2},$$
(4)

$$\hat{G}_{z}^{\varepsilon} = \hat{C}_{1}(\varepsilon)\hat{C}_{2}(\varepsilon) \begin{pmatrix} e^{i\varepsilon/2} & 0\\ 0 & e^{-i\varepsilon/2} \end{pmatrix}_{1} \begin{pmatrix} e^{i\varepsilon/2} & 0\\ 0 & e^{-i\varepsilon/2} \end{pmatrix}_{2}, \quad (5)$$

$$\hat{Z}_{\sigma} = \hat{\sigma}_{xz}^{(1)} \hat{\sigma}_{xz}^{(2)} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_{1} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_{2}.$$
 (6)

В формулах (4)–(6) индексы "1" и "2" у операторов указывают, на какой электрон в электронном гамильтониане действует данный оператор. Пространственно-матричные двухэлектронные операторы  $\hat{G}_z^{\varepsilon}$  и  $\hat{Z}_{\sigma}$  соответствуют повороту системы координат на угол  $\varepsilon$  вокруг молекулярной оси  $z(\hat{G}_z^{\varepsilon})$  и отражению в плоскости  $xz(\hat{Z}_{\sigma})$ . Они действуют как на координаты электронов, так и на операторы электронных спинов (на матрицы Паули) в электронном гамильтониане  $\hat{H}$ . Помимо этих пространственно-матричных операторов симметрии, электронный гамильтониан  $\hat{H}$  характеризуется еще одним оператором симметрии – антиунитар-

ным оператором обращения времени  $\hat{T}$  [11, 12], коммутирующим с  $\hat{H}$ :

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_2 \widehat{\mathbf{c.c}},\tag{7}$$

где  $\widehat{c.c}$  – оператор комплексного сопряжения. Для рассматриваемой модели с четным числом электронов имеет место соотношение  $\hat{T}^2 = 1$ .

## РАЗЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ГАМИЛЬТОНИАНА В РЯД ТЕЙЛОРА

Разложение электронного гамильтониана в ряд Тейлора по  $\pi$ -модам удобно вести в терминах величин, принадлежащих неприводимым представлениям группы молекулярной симметрии  $C_{\infty v}$  с групповыми операциями (4)–(6). В табл. 1 приведены соответствующие симметризованные комбинации нормальных мод и матриц Паули вплоть до вкладов второго порядка по  $\pi$ -модам. Разложение электростатического гамильтониана в ряд Тейлора имеет вид

$$\hat{H}_{es} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots, \tag{8}$$

где  $\hat{H}_0$  — электростатический гамильтониан линейной молекулы,

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_+(\pi_-)q_+ + \hat{H}_-(\pi_+)q_-, \qquad (9)$$

$$\hat{H}_{2} = \hat{H}_{++} \left( \delta_{-} \right) q_{+}^{2} + \hat{H}_{--} \left( \delta_{+} \right) q_{-}^{2} + \hat{H}_{+-} \left( \sigma^{+} \right) q_{+} q_{-}, \quad (10)$$

 $q_{\pm} = \rho \exp(\pm i \chi)$  — нормальные  $\pi$ -моды, записанные в симметричной комплексной форме.

В терминах симметризованных комбинаций из табл. 1 ряд Тейлора для спин-орбитального взаимодействия выглядит следующим образом:

$$\hat{H}_{so} = \hat{h}_0 + \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \dots, \tag{11}$$

где

$$\hat{h}_{0} = \sum_{k=1,2} \left[ {}^{k} \hat{h}_{+} (\pi_{-}) \hat{\sigma}_{+}^{(k)} + {}^{k} \hat{h}_{-} (\pi_{+}) \hat{\sigma}_{-}^{(k)} + \right. \\ \left. + {}^{k} \hat{h}_{z} (\sigma^{-}) \hat{\sigma}_{z}^{(k)} \right],$$
(12)

$$\hat{h}_{1} = \sum_{k=1,2} \left[ {}^{k} \hat{h}_{+}^{+} (\delta_{-}) q_{+} \hat{\sigma}_{+}^{(k)} + {}^{k} \hat{h}_{-}^{-} (\delta_{+}) q_{-} \hat{\sigma}_{-}^{(k)} + \right. \\ \left. + {}^{k} \hat{h}^{+} \left( \sigma^{+} \right) \left( q_{-} \hat{\sigma}_{+}^{(k)} + q_{+} \hat{\sigma}_{-}^{(k)} \right) + {}^{k} \hat{h}_{-}^{-} \left( \sigma^{-} \right) \times \left. (13) \right. \\ \left. \times \left( q_{-} \hat{\sigma}_{+}^{(k)} - q_{+} \hat{\sigma}_{-}^{(k)} \right) + {}^{k} \hat{h}_{z}^{+} \left( \pi_{-} \right) q_{+} \hat{\sigma}_{z}^{(k)} - {}^{k} \hat{h}_{z}^{-} \left( \pi_{+} \right) q_{-} \hat{\sigma}_{z}^{(k)} \right],$$

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

Порядок	Номера симметризованных комбинаций	Симметрия	Тип нормальной моды и матриц Паули	Симметризованные комбинации
Первый орбитальный	1	π	q	$q_+ = q_x + iq_y, q = q_x - iq_y$
Второй орбитальный	2	$\sigma^+$	qq	$q_+q$
	3	δ	qq	$q_{+}^2, q_{-}^2$
Нулевой спин-орбитальный	4, 5	σ_	σ	$\hat{\sigma}_{z}^{(1)},\hat{\sigma}_{z}^{(2)}$
	6	π	σ	$\hat{\sigma}_{+}^{(1)} = \left(\hat{\sigma}_{y}^{(1)} - i\hat{\sigma}_{x}^{(1)}\right)/2,$
				$\hat{\sigma}_{-}^{(1)} = \left(\hat{\sigma}_{y}^{(1)} + i\hat{\sigma}_{x}^{(1)}\right) / 2$
	7			$\hat{\sigma}_{+}^{(2)} = \left(\hat{\sigma}_{y}^{(2)} - i\hat{\sigma}_{x}^{(2)}\right)/2,$
				$\hat{\sigma}_{-}^{(2)} = \left(\hat{\sigma}_{y}^{(2)} + i\hat{\sigma}_{x}^{(2)}\right) / 2$
Первый спин-орбитальный, <i>k</i> = 1,2	8,9	$\sigma^+$	qσ	$q_{-}\hat{\sigma}_{+}^{(k)} + q_{+}\hat{\sigma}_{-}^{(k)}$
	10, 11	σ_	qσ	$q_{-}\hat{\mathbf{\sigma}}_{+}^{(k)}-q_{+}\hat{\mathbf{\sigma}}_{-}^{(k)}$
	12, 13	π	qσ	$q_+\hat{\sigma}^{(k)}_z, -q\hat{\sigma}^{(k)}_z$
	14, 15	δ	qσ	$q_{+} \hat{\sigma}_{+}^{(k)}, q_{-} \hat{\sigma}_{-}^{(k)}$
Второй спин-орбитальный, k = 1,2	16, 17	σ_	$q^2 \sigma$	$q_+q\hat{\sigma}^{(k)}_z$
	18, 19	π	$q^2 \sigma$	$q_{+}q_{-}\hat{\sigma}_{+}^{(k)},q_{+}q_{-}\hat{\sigma}_{-}^{(k)}$
	20, 21	π	$q^2 \sigma$	$q_{+}^{2}\hat{\mathfrak{o}}_{-}^{(k)}, q_{-}^{2}\hat{\mathfrak{o}}_{+}^{(k)}$
	22, 23	δ	$q^2 \sigma$	$q_+^2\hat{\mathbf{\sigma}}_z^{(k)}, q^2\hat{\mathbf{\sigma}}_z^{(k)}$
	24, 25	Φ	$q^2 \sigma$	$q_{+}^{2}\hat{\sigma}_{+}^{(k)}, q_{-}^{2}\hat{\sigma}_{-}^{(k)}$

Таблица 1. Симметризованные комбинации нормальных мод и матриц Паули

$$\hat{h}_{2} = \sum_{k=1,2} \left\{ \begin{bmatrix} {}^{k}\hat{h}_{+}^{++} \left( \Phi_{-} \right)q_{+}^{2} + {}^{k}\hat{h}_{+}^{--} \left( \pi_{+} \right)q_{-}^{2} + \right. \\ \left. + {}^{k}\hat{h}_{+}^{+-} \left( \pi_{-} \right)q_{+}q_{-} \end{bmatrix} \hat{\sigma}_{+}^{(k)} + \left[ {}^{k}\hat{h}_{-}^{++} \left( \pi_{-} \right)q_{+}^{2} + {}^{k}\hat{h}_{-}^{--} \times \right. \\ \left. \times \left( \Phi_{+} \right)q_{-}^{2} + {}^{k}\hat{h}_{-}^{+-} \left( \pi_{+} \right)q_{+}q_{-} \end{bmatrix} \hat{\sigma}_{-}^{(k)} + \\ \left. + \left[ {}^{k}\hat{h}_{z}^{++} \left( \delta_{-} \right)q_{+}^{2} - {}^{k}\hat{h}_{z}^{--} \left( \delta_{+} \right)q_{-}^{2} + {}^{k}\hat{h}_{z}^{+-} \left( \sigma^{-} \right)q_{+}q_{-} \end{bmatrix} \hat{\sigma}_{z}^{(k)}. \right. \right\}$$

$$\left. \left. \right\}$$

Каждый операторный коэффициент рядов Тейлора (8)—(11) преобразуется по неприводимому представлению и его строчке, которые указаны в качестве аргументов этих коэффициентов. Подчеркнем, что все операторные коэффициенты рядов Тейлора (8)—(11) преобразуются по неприводимым представлениям, которые комплексно сопряжены неприводимым представлениям соответствующих симметризованных комбинаций. В соответствии с [11] данная симметрия оператор-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

ных коэффициентов обеспечивает необходимую инвариантность в группе  $C_{\infty v}$  операторов  $\hat{H}_i$  (*i* = 1,2) и  $\hat{h}_i$  (*j* = 1,2,3).

# ДИАБАТИЧЕСКИЙ БАЗИС ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Ниже мы используем цилиндрические координаты, в которых ось *z* направлена вдоль оси линейной молекулы, *r* — цилиндрический радиус и  $\varphi$  — угол поворота вокруг оси *z*. Введем далее две молекулярные П-орбитали  $P(r, z) \exp(\pm i\varphi)$  и одну  $\Sigma^+$ -орбиталь Q(r, z). Диабатический базис двухэлектронных спин-орбиталей  $\Psi_i$ , *i* = 1,..., 5, записываем в порядке неувеличения проекции на ось *z* полного углового момента  $J_z = L_z + S_z$ :

$$\begin{split} \Psi_{1} &= \frac{1}{2} \Big[ P(1)Q(2)e^{i\phi_{1}} + P(2)Q(1)e^{i\phi_{2}} \Big] (\alpha_{1}\beta_{2} - \alpha_{2}\beta_{1}), \\ \Psi_{2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}P(1)P(2) \Big[ e^{i\phi_{1} - i\phi_{2}} - e^{-i\phi_{1} + i\phi_{2}} \Big] \alpha_{1}\alpha_{2}, \\ \Psi_{3} &= \frac{1}{2}P(1)P(2) \Big[ e^{i\phi_{1} - i\phi_{2}} - e^{-i\phi_{1} + i\phi_{2}} \Big] (\alpha_{1}\beta_{2} + \alpha_{2}\beta_{1}), \\ \Psi_{4} &= \frac{1}{\sqrt{2}}P(1)P(2) \Big[ e^{i\phi_{1} - i\phi_{2}} - e^{-i\phi_{1} + i\phi_{2}} \Big] \beta_{1}\beta_{2}, \\ \Psi_{5} &= \frac{1}{2} \Big[ P(1)Q(2)e^{-i\phi_{1}} + P(2)Q(1)e^{-i\phi_{2}} \Big] (\alpha_{1}\beta_{2} - \alpha_{2}\beta_{1}). \end{split}$$
(15)

Здесь использованы следующие обозначения:

$$P(k) = P(r_k, z_k), \ Q(k) = Q(r_k, z_k), \ k = 1, 2.$$

Для вычисления электронного гамильтониана в представлении диабатического базиса (15) целесообразно найти матричные представления операторов симметрии (4)—(7) с последующим определением вибронных операторов симметрии [5, 13]. С учетом ортогональности и нормированности базисных состояний (15) мы приходим к представленным ниже результатам.

А. Единичный двухэлектронный оператор (4) в базисе (15) приобретает форму единичной матрицы  $5 \times 5$ .

Б. Вибронный оператор поворота вокруг оси z на угол  $\varepsilon$  –

$$\hat{G}_{z}^{vib}(\varepsilon) = \left\| \begin{array}{c} \exp(i\varepsilon) \\ \exp(i\varepsilon) \\ 1 \\ \exp(-i\varepsilon) \\ \exp(-i\varepsilon) \\ \exp(-i\varepsilon) \end{array} \right\| \hat{C}_{q}(\varepsilon), \quad (16)$$

где  $\hat{C}_{q}(\varepsilon)q_{\pm} = \exp(\pm i\varepsilon)q_{\pm}.$ 

В. Вибронный оператор отражения в плоскости *xz* –

$$\hat{Z}_{\sigma}^{vib} = \begin{vmatrix} & & 1 \\ & -1 \\ & 1 \\ & -1 \\ 1 \\ \end{vmatrix} \hat{\sigma}_{q}, \qquad (17)$$

где  $\hat{\sigma}_q q_{\pm} = q_{\mp}$ .

Г. Оператор обращения времени –

$$\hat{T} = \begin{vmatrix} & -1 \\ & 1 \\ & -1 \\ & 1 \\ -1 \end{vmatrix} \widehat{\text{c.c.}}$$
(18)

Вибронная матрица 5×5 гамильтониана должна коммутировать с операторами симметрии (16)—(18). Эти требования уменьшают число независимых параметров, которые остаются в искомой вибронной матрице после применения групповых правил отбора для матричных элементов.

# РЕЛЯТИВИСТСКИЙ ПСЕВДО-ЭФФЕКТ РЕННЕРА $({}^{1}\Pi + {}^{3}\Sigma^{-}) \times \pi$

Правила отбора для электронного гамильтониана в базисе (15) по квантовому числу проекции полного углового момента  $J_z = L_z + S_z$ , а также требования коммутации вибронной матрицы с операторами симметрии (16)–(18) приводят к вибронной матрице следующего вида:

$$\hat{H} = \begin{vmatrix} {}^{1}\Pi + a\rho^{2} & \alpha & \beta q_{-} & \delta q_{-}^{2} & cq_{-}^{2} \\ \alpha & {}^{3}\Sigma^{-} + b\rho^{2} & \gamma q_{-} & \varepsilon q_{-}^{2} & -\delta q_{-}^{2} \\ \beta q_{+} & \gamma q_{+} & {}^{3}\Sigma^{-} + b\rho^{2} & -\gamma q_{-} & \beta q_{-} \\ \delta q_{+}^{2} & \varepsilon q_{+}^{2} & -\gamma q_{+} & {}^{3}\Sigma^{-} + b\rho^{2} & -\alpha \\ cq_{+}^{2} & -\delta q_{+}^{2} & \beta q_{+} & -\alpha & {}^{1}\Pi + a\rho^{2} \end{vmatrix},$$
(19)

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

где  ${}^{1}\Pi, {}^{3}\Sigma^{-}, a, b, c$  — электростатические параметры;  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$  — параметры, обусловленные спинорбитальным взаимодействием. Отметим, что в двухэлектронной модели параметры  $\alpha, \delta, \varepsilon$  оказываются равными нулю, что является специфичным именно для этой модели. Поэтому мы сохраняем эти параметры в вибронной матрице (19), имея в виду приложения этой матрицы к изучению многоэлектронных систем, содержащих тяжелые, существенно релятивистские атомы.

Вибронная матрица (19) представлена в диабатическом базисе (15), функции которого соответствуют определенным значениям проекции полного момента на ось линейной молекулы. При отклонении от линейности, т.е. при  $q_{\pm} \neq 0$ , молекулярной группой симметрии является группа  $C_s$ , содержащая тождественную операцию и операцию отражения в плоскости изогнутой трехатомной молекулы и характеризующаяся неприводимыми представлениями *A*' и *A*". Поэтому при  $q_{\pm} \neq 0$  вибронная матрица приобретает наиболее простой вид в базисе электронных состояний симметрии *A*' и *A*". Этот базис связан с диабатическим базисом (15) унитарным преобразованием подобия, зависящим от пространственного положения (от угла  $\chi$ ) плоскости изогнутой молекулы и имеющим вид [14]

$$\mathbf{\Phi} = \hat{S}^T \mathbf{\Psi},$$

где вектор-столбцы  $\Phi$  и  $\Psi$  связаны транспонированной матрицей  $\hat{S}$ :

$$\hat{S} = \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\chi} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\chi} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\chi} & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\chi} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{+i\chi} & \frac{-1}{\sqrt{2}}e^{+i\chi} & 0 & 0 \\ \frac{-1}{\sqrt{2}}e^{+i\chi} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{+i\chi} \end{vmatrix}.$$

При этом преобразованная вибронная матрица не зависит от угла  $\chi$  и имеет блок-диагональный вид (с блоками 2×2 и 3×3):

$$\hat{H} = \hat{S}^{T} \hat{H} \hat{S} = \begin{vmatrix} ^{1}\Pi + (a-c)\rho^{2} & \alpha + \delta\rho^{2} & 0 & 0 & 0 \\ \alpha + \delta\rho^{2} & ^{3}\Sigma^{-} + (b+\varepsilon)\rho^{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & ^{3}\Sigma^{-} + (b-\varepsilon)\rho^{2} & \sqrt{2}\gamma\rho & \alpha - \delta\rho^{2} \\ 0 & 0 & \sqrt{2}\gamma\rho & ^{3}\Sigma^{-} + b\rho^{2} & \sqrt{2}\beta\rho \\ 0 & 0 & \alpha - \delta\rho^{2} & \sqrt{2}\beta\rho & ^{1}\Pi + (a+c)\rho^{2} \end{vmatrix}.$$
(20)

Действуя оператором отражения  $\hat{Z}_{\sigma}$  (уравнение (6)) на функции  $\Phi_k$ , k = 1,...,5, находим, что базисные функции  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  имеют симметрию A'', тогда как состояния  $\Phi_3$ ,  $\Phi_4$  и  $\Phi_5$  характеризуются симметрией A'. Собственные значения (поверхности потенциальной энергии) блока 2 × 2 электронных состояний A'' представляются простыми аналитическими выражениями, в то время как собственные значения блока 3 × 3 электронных состояний A'' являются решениями кубического уравнения и представляются выражениями громоздкого вида, которые мы здесь не приводим.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием вибронная матрица (20) имеет диагональный вид:

$$\hat{H}_{es} = \text{diag} \begin{bmatrix} {}^{1}\Pi + (a-c)\rho^{2}, {}^{3}\Sigma^{-} + b\rho^{2}, {}^{3}\Sigma^{-} + b\rho^{2}, \\ {}^{3}\Sigma^{-} + b\rho^{2}, {}^{-1}\Pi + (a+c)\rho^{2} \end{bmatrix}.$$

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

При этом имеется трехкратно вырожденный по проекции спина уровень орбитальной симметрии *А*":

$$U_{2,3,4}(A'') = {}^{3}\Sigma^{-} + b\rho^{2}, \qquad (21)$$

в то время как двукратно вырожденный в линейной конфигурации П-терм благодаря орбитальному эффекту Реннера расщепляется на два состояния с орбитальной симметрией *A*' и *A*" [8]:

$$U_1(A'') = {}^{1}\Pi + (a-c)\rho^2,$$
  

$$U_5(A') = {}^{1}\Pi + (a+c)\rho^2.$$
(22)

Таким образом, четыре состояния имеют орбитальную симметрию A'' и одно состояние — симметрию A'. При учете спин-орбитального взаимодействия операторы симметрии (5)—(7) необходимо включают в себя матричные факторы, и в системе имеется два состояния спин-орбитальной симметрии A'' и три — A'.

Как следует из соотношений (21) и (22), электростатические уровни энергии системы в линейной конфигурации включают в себя двукратно вырожденный уровень  ${}^{1}\Pi(A',A'')$  и трехкратный

уровень  ${}^{3}\Sigma^{-}(3A'')$ . Спин-орбитальное взаимодействие приводит к частичному снятию вырождения, и в линейной конфигурации имеется два двукратно вырожденных уровня и один однократный уровень:

$$U_{1}(A'') = U_{3}(A') = \frac{1}{2} ({}^{1}\Pi + {}^{3}\Sigma^{-}) + + \sqrt{\frac{1}{4} ({}^{1}\Pi - {}^{3}\Sigma^{-})^{2} + \alpha^{2}},$$

$$U_{2}(A'') = U_{5}(A') = \frac{1}{2} ({}^{1}\Pi + {}^{3}\Sigma^{-}) - - \sqrt{\frac{1}{4} ({}^{1}\Pi - {}^{3}\Sigma^{-})^{2} + \alpha^{2}}, \quad U_{4}(A') = {}^{3}\Sigma^{-}.$$
(23)

При отклонении от линейной конфигурации термы, имеющие в ней значения, определяемые уравнениями (23), расщепляются, и вырождение снимается полностью. При этом потенциальные кривые состояний различной симметрии, A' и A'', могут пересекаться, а состояния одинаковой симметрии могут испытывать квазипересечения. Колебательный угловой момент  $\pi$ -мод обуславливает вращение плоскости молекулы, смешивает состояния симметрий A' и A'' и генерирует неадиабатические переходы между ними в точках вырождения как при  $\rho = 0$ , так и при  $\rho > 0$  [15, 16].

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119071190017-7).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волохов В.М., Полуянов Л.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 9; https://doi.org/10.31857/S0207401X20030140

- Полуянов Л.В., Волохов В.М. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 3; https://doi.org/10.1134/S0207401X18100096
- 3. Полуянов Л.В., Волохов В.М. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 10; https://doi.org/10.7868/S0207401X17110061
- 4. *Ошеров В.И., Полуянов Л.В.* // Теорет. и эксперим. химия. 1978. Т. 14. № 5. С. 590.
- 5. Osherov V.I., Osherov M.V., Poluyanov L.V. // Chem. Phys. Let. 2018. V. 692. P. 232.
- Poluyanov L.V., Domcke W. // Conical Intersections / Eds. Domcke W., Yarkony D.R., Köeppel H. Adv. Ser. Phys. Chem. 2011. V. 17. P. 117.
- Poluyanov L.V., Domcke W. // The Jahn-Teller effect / Eds. Koeppel H., Yarkony D.R., Barentzen H. Springer Ser. Chem. Phys. 2009. V. 97. P. 77.
- 8. *Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969.
- 9. *Ошеров В.И., Полуянов Л.В., Ушаков В.Г.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 3; https://doi.org/10.7868/S0207401X18010107
- 10. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1981.
- 11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974.
- 12. Вигнер Е. Теория групп. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
- Poluyanov L.V., Domcke W. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. P. 114101.
- Koeppel H., Domcke W., Cederbaum L.S. // Ibid. 1981.
   V. 74. № 5. P. 2945.
- Mishra S., Poluyanov L.V., Domcke W. // Ibid. 2007. V. 126. P. 134312.
- Poluyanov L.V., Domcke W. // Chem. Phys. 2004. V. 301. P. 111.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2021, том 40, № 5, с. 9–16

# СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 681.785.574; 543.421.422

# ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИЧЕСКОГО ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРА ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОТКРЫТОЙ АТМОСФЕРЕ

© 2021 г. И. Б. Винтайкин<sup>1, 2</sup>, И. С. Голяк<sup>1, 2\*</sup>, П. А. Королев<sup>2</sup>, А. Н. Морозов<sup>1, 2</sup>, С. Е. Табалин<sup>1, 2</sup>, Л. Н. Тимашова<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия <sup>2</sup>Центр прикладной физики МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия \*E-mail: iliyagol@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2020; после доработки 13.05.2020; принята в печать 20.05.2020

Одной из актуальных задач спектроскопии инфракрасного излучения является дистанционное обнаружение, идентификация и определение наличия загрязняющих веществ в открытой атмосфере. Для решения этой задачи предложено использовать статические ИК-фурье-спектрометры, которые за счет отсутствия подвижных элементов обладают большой стабильностью и небольшими габаритами. Приведено описание разработанного и созданного экспериментального макета статического фурье-спектрометра для регистрации и анализа газовых соединений. Для проверки работоспособности макета проведены эксперименты по регистрации и восстановлению спектров инфракрасного поглощения тестового пленочного имитатора (лавсан) тестовых веществ (метанол, аммиак) в газовой фазе при температурном контрасте 20°C и натурные испытания на открытой трассе при температурном контрасте 5-10°C. Полученные результаты подтверждают возможность применения разработанного макета СФС для регистрации ИК-спектров поглощения химических соединений в открытой атмосфере.

*Ключевые слова:* инфракрасная спектроскопия, статический фурье-спектрометр, панорамный фурье-спектрометр, двумерные интерференционные картины, мониторинг атмосферы. **DOI:** 10.31857/S0207401X21050137

# введение

Для исследования химического состава веществ можно использовать различные методы, которые основаны на регистрации и анализе спектров комбинационного рассеяния света, люминесценции, инфракрасных спектров и т.д. [1-8]. Инфракрасная (ИК) спектроскопия широко применяется для исследования межмолекулярных взаимодействий, исследования структуры и состава химических соединений, в кинетических исследованиях химических реакций и т.д. [9–11]. Одна из задач, которая решается с использованием ИК-спектроскопии, связана с идентификацией химических веществ на открытых трассах наблюдения [9]. При этом анализ химического состава может проводиться как при применении активной подсветки ИК-излучением, так и при пассивном способе измерения — использовании собственного теплового излучения окружающей среды и топографических объектов.

Спектры ИК-излучения обычно регистрируются с применением динамических фурье-спектрорадиометров (ФСР) [9]. При этом ФСР, как правило, разрабатываются для работы в окнах прозрачности атмосферы. Наиболее перспективным является спектральный диапазон 7–13 мкм, для которого совмещены окно прозрачности атмосферы и максимум собственного излучения тел при естественных температурах атмосферы.

В настоящее время применяются серийно выпускаемые ФСР: JSLSCAD (ERDEC, США), RAM 2000 (EDO Corp., США), EM 27 (Bruker, Германия), ПХРДД-2 и ПХРДД-3 (ЦПФ МГТУ, Россия). Эти спектрорадиометры представляют собой одноканальные системы, работающие в небольшом угловом поле.

Также усилия разработчиков направлены на создание панорамных ИК-ФСР, позволяющих единовременно, за один скан или путем построчного сканирования, создать картину распределения облака исследуемого вещества в пространстве. Путем совмещения видео, тепловизионного и спектрального каналов и совместной обработки данных разрабатываются гиперспектральные приборы. Среди панорамных ИК-ФСР можно выделить приборы: PORTHOS (Block Engineering, США), HyperCam (Telops, Канада), iMCAD (Mesh Inc., США), SIGIS2 и HI90 (Bruker, Германия, США), ПХРДД-4 (ЦПФ МГТУ, Россия).

Альтернативой использованию динамических фурье-спектрометров (ДФС) может стать применение статических фурье-спектрометров (СФС), в которых развертка интерференционной картины осуществляется в пространстве, а не во времени. Разработка таких спектрометров стала возможна с появлением многоэлементных фотоприемных устройств, в качестве которых могут использоваться микроболометрические матрицы, работающие при комнатной температуре. Фоточувствительный материал в таких приемниках — аморфный кремний ( $\alpha$ -Si) или оксид ванадия. Другим вариантом является применение охлаждаемых до температуры жидкого азота криогенных матриц на основе тройного соединения кадмий—ртуть—теллур.

Разработке экспериментальных макетов СФС посвящены работы [12–17]. Для построения макета СФС может использоваться схема на основе двухзеркального интерферометра [12], интерферометра Маха–Цандера (Mach–Zehnder) [13], двулучепреломляющего интерферометра [14], статического интерферометра Майкельсона (Michelson) [15–17]. В настоящей работе представлен макет статического фурье-спектрометра на основе интерферометра Майкельсона [15–17], предназначенный для регистрации ИК-спектров поглощения газов в открытой атмосфере.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МАКЕТ

Макет статического фурье-спектрометра построен на базе интерферометра Майкельсона, в котором за счет взаимного наклона зеркал возникает разность хода лучей в двух плечах интерферометра, что приводит к формированию интерференционной картины.

Оптическая схема разработанного экспериментального макета показана на рис. 1 и состоит из осветительной системы 1, которая предназначена для формирования потока излучения на входе статического интерферометра 2, и проекционного объектива З, который формирует изображение двумерной интерференционной картины в плоскости фотоприемного устройства (ФПУ) 4. Система была рассчитана так, что в вертикальном сечении происходит формирование интерференционной картины, а в горизонтальном – она обеспечивает регистрацию излучения в восьми секторах с угловым полем каждого сектора 3 × 1.8 град. Таким образом, система обеспечивает одновременную регистрацию сигнала в угловом поле 3 × 14 град, что дает возможность в режиме реального времени осуществлять пространственное слежение за

исследуемым объектом, а макет отнести к классу панорамных фурье-спектрометров.

Осветительная система 1 состоит из трех цилиндрических линз и одного зеркала, которое позволяет изменять направления оптической оси системы. В вертикальном сечении осветительная система 1 работает как телескоп с коэффициентом углового увеличения равным трем, а оптическую силу имеют линзы 1.1, 1.2 (рис. 1). Входной угловой размер источника — 3 град. В горизонтальном сечении, в котором осуществляется пространственное сканирование по восьми секторам, оптическую силу имеет линза 1.3 (рис. 1).

Светоделитель 2.3 и опорные зеркала 2.1, 2.2 являются основными элементами интерферометра 2 и предназначены для формирования двумерной интерференционной картины. Светоделитель 2.3 включает в себя компенсатор, который предназначен для выравнивания оптической разности хода интерферирующих пучков разных длин волн.

Излучение, входящее в интерферометр, делится светоделителем 2.3 на два когерентных потока: отраженный и прошедший. Отраженный пучок падает на зеркало 2.1, отражается от него и идет под небольшим углом в обратном направлении. После прохождения через светоделитель 2.3 отраженный пучок направляется проекционным объективом 3 на матричный приемник излучения. Проекционный объектив состоит из пяти сферических линз.

Прошедший поток отражается от юстируемого зеркала 2.2 и направляется назад на светоделитель 2.3. После отражения на нем излучение также направляется проекционным объективом 3 на матричный приемник 4. Таким образом, на зеркалах интерферометра 2.1, 2.2 формируется двумерная интерференционная картина, которая с помощью проекционного объектива 3 переносится в плоскость ФПУ 4 (микроболометрического приемника). В вертикальной плоскости матрицы происходит развертка интерферограммы, а в горизонтальной — распределение угловых полей по восьми сечениям, где каждому сечению сопоставляется 60 строк ФПУ.

Период интерференционной картины и число регистрируемых интерференционных полос определяются суммарным значением угла наклона зеркал. Максимальное спектральное разрешение δv статического фурье-спектрометра определяется числом регистрируемых интерференционных полос на ФПУ [18, 19] и вычисляется как

$$\delta v = \frac{v}{R_0},$$

где  $R_0$  — разрешающая способность,  $\nu$  — волновое число.



**Рис. 1.** Оптическая схема статического фурье-спектрометра: *1* – осветительная система (линзы *1.1–1.3*), *2* – статический интерферометр (*2.1*, *2.2* – опорные зеркала, *2.3* – светоделитель), *3* – проекционный объектив, *4* – плоскость ФПУ (микроболометрическая матрица).

Регистрация интерференционной картины осуществляется с использованием матричного микроболометрического приемника XTM640 фирмы Xenics (Бельгия) с форматом изображения 640 × 480, что обеспечивает спектральное разрешение при регистрации двухсторонней интерференционной картины, равное 10 см<sup>-1</sup>. В настоящее время применяются микроболометрические приемники с числом элементов 1024 × 768 (Atom 1024 фирмы Sofradir, Франция). Их использование в СФС в качестве регистрирующего элемента позволит увеличить спектральное разрешение почти в два раза, до 6 см<sup>-1</sup>.

Углы наклона  $\alpha$  отражающих граней интерферометра рассчитывались по следующей формуле при условии, что на ширину одной полосы приходятся не менее двух фоточувствительных элементов при  $\nu = 1400$  см<sup>-1</sup>:

$$\alpha = \lambda/4ml = 0.8^{\circ},$$

где: l — размер фоточувствительного элемента; m — коэффициент, учитывающий критерий восстановления интерференционных полос в соответствии с теоремой Котельникова, равный 2.

Максимальный угол расходимости пучка лучей на входе в интерферометр ограничен следующим соотношением [18, 19]:

$$\varphi \leq \sqrt{2/R_0},$$

где  $R_0$  — теоретическая разрешающая способность фурье-спектрометра. При спектральном разрешении 10 см<sup>-1</sup> значение максимального угла равняется ±6°. Основные характеристики разработанного макета и используемого микроболометрического приемника (ФПУ) приведены в табл. 1, 2.

Параметр	Значение параметра
Рабочий спектральный диапазон, мкм	8–13
Спектральное разрешение, см <sup>-1</sup>	10
Поле зрения в горизонтальном сечении, град	14
Поле зрения в вертикальном сечении, град	3

Таблица 1. Технические параметры ИК-СФС

#### ВИНТАЙКИН и др.

Параметр	Значение параметра
Материал фоточувствительного элемента	α-Si
Спектральный диапазон, мкм	8-14
Размер элемента, мкм	17
Число элементов (формат изображения), пиксель	$640 \times 480$
Температурная чувствительность (NETD), мК	80
Частота измерений, Гц	50

Таблица 2. Технические параметры матричного ФПУ

*Примечание*: Температурная чувствительность (NETD, Noise Equivalent Temperature Difference) равная минимальной эквивалентной шуму разности температур.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С применением разработанного макета СФС были получены тестовые двумерные интерференционные картины излучения абсолютно черного тела (АЧТ) и зарегистрированы спектры поглощения веществ в газообразной фазе. Пример регистрируемой интерференционной картины излучения АЧТ приведен на рис. 2. Полученная интерференционная картина приведена после процедуры устранения неравномерности фоновой засветки. На рис. 2 фотоприемная матрица развернута на 90° по отношению к реальному физическому ее расположению в СФС.

Приведенная интерференционная картина имеет ярко выраженный максимум, положение которого соответствует 320-му элементу ФПУ. Искривления формы интерференционных полос не наблюдается, что указывает на отсутствие перекосов в оптической системе и оптических искажений [20, 21].

На рис. 3 показана интерферограмма, полученная при регистрации излучения АЧТ. Она рассчита-



**Рис. 2.** Пример регистрируемой двумерной интерференционной картины излучения АЧТ. Числа по осям – номера элементов ФПУ.

на путем суммирования 60-ти центральных строк в интерференционной картине приведенной на рис. 2. Интерферограмма имеет симметричный вид с выраженным центральным максимумом, который соответствует нулевой оптической разности хода, и уменьшающейся амплитудой сигнала при увеличении разности хода между плечами интерферометра. Рассчитанное значение отношения сигнал/шум для приведенной интерферограммы равно 494.

Анализ веществ часто проводится при небольшом температурном контрасте и на больших расстояниях, когда уровень шума сопоставим с уровнем сигнала. Для увеличения отношения сигнал/шум проводилось дополнительное усреднение изображений по 50-ти кадрам, что позволяло увеличить отношение сигнал/шум в несколько раз. Так, при дополнительном усреднении по 50-ти интерферограммам излучения АЧТ, значение отношения сигнал/шум возрастает до 1460.

С помощью разработанного экспериментального макета СФС были зарегистрированы спектры пропускания лавсана и тестовых веществ в газообразной фазе. Эксперименты по регистрации спектров поглощения газов проводились в газовой камере при температурном контрасте 20°С, время регистрации интерференционной картины – 2 с.

Для получения ИК-спектров использовалось дискретное фурье-преобразование [22, 23] без применения фазовой коррекции [9]. Далее осуществлялась нормировка спектров на фоновую составляющую.

Для подтверждения правильности получения и восстановления ИК-спектров поглощения, зарегистрированных с помощью экспериментального макета СФС, осуществляется сравнение с эталонными ИК-спектрами, снятыми на ДФС. Спектральное разрешение ДФС составляло  $\delta v = 4$  см<sup>-1</sup>.

На рис. 4 представлено сравнение зависимости спектрального коэффициента пропускания, T(v),



Рис. 3. Интерферограмма излучения АЧТ.



**Рис. 4.** Сравнение нормированного экспериментального спектра лавсана (тестовый имитатор), зарегистрированного на СФС (*1*), с эталонным спектром поглощения лавсана из базы данных (*2*).

полиэтилентерефталата (лавсан) (1) при температурном контрасте 20°C с эталонным спектром лавсана из базы данных (2).

Анализ приведенных на рис. 4 спектров показывает, что они не совпадают точно. В экспериментальном спектре лавсана присутствует шумовая компонента и небольшой сдвиг волновых чисел. В полученном спектре поглощения присутствуют характеристические линии при волновых числах 970, 1019 см<sup>-1</sup> и широкая линия при 1113 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют положению линий в эталонном спектре поглощения лавсана. Эти пики указывают на валентные колебания связи С–О, присутствующие в тестовом имитаторе – полиэтилентерефталате. Максимальное значение уровня шума наблюдается в областях длин волн 700–850 см<sup>-1</sup> и

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

 $1100-1200 \text{ см}^{-1}$  и немного уменьшается при приближении к частоте 1000 см<sup>-1</sup>. Среднее значение уровня шума во всем спектре равняется 0.05, а рассчитанное значение отношения сигнал/шум в нормированном спектре лавсана равняется 17.6.

На рис. 5 приведен график спектрального коэффициента пропускания метанола (I) при температурном контрасте 20°С в сравнении с эталонным (2). На графике присутствует основная широкая линия при волновом числе 1060 см<sup>-1</sup>, которая соответствует эталонному. Шумовая компонента немного изменяет вид зарегистрированного спектра, но форма зарегистрированного спектра соответствует форме эталонного. Для спектра поглощения этанола наблюдается похожая ситуация: значение шума оказывается минимальным при 1000 см<sup>-1</sup> и на-



**Рис. 5.** Сравнение нормированного экспериментального спектра метанола, зарегистрированного на СФС (1), с эталонным спектром поглощения метанола из базы данных (2).



**Рис. 6.** Сравнение нормированного экспериментального спектра аммиака, зарегистрированного на СФС (1), с эталонным спектром поглощения аммиака из базы данных (2).

чинает увеличиваться при приближении к краям спектра. Рассчитанное значение отношения сигнал/шум в нормированном спектре метанола составляет 12.5.

График спектрального коэффициента пропускания аммиака (1) при температурном контрасте 20 °С в сравнении с эталонным (2) изображен на рис. 6. В полученном спектре (1) присутствуют две основные линии поглощения при волновых числах 931 и 960 см<sup>-1</sup>, положение которых совпадает с положением линий в эталонном спектре. Спектральная ширина основных линий составляет  $\delta v = 10$  см<sup>-1</sup>, что соответствует расчетному значению спектрального разрешения макета СФС. С использованием разработанного макета ИК-СФС были проведены полевые испытания по обнаружению паров тестовых веществ в открытой атмосфере при наблюдении их на фоне неба и температурном контрасте 5–10°С. Результат дистанционного измерения паров аммиака при распылении 20%-го раствора аммиака приведен на рис. 7. Из этого рисунка видно, что на экспериментальном спектре хорошо просматриваются спектральные линии и полосы паров регистрируемых веществ. Положение основных линий поглощения v = 931 см<sup>-1</sup> и v = 960 см<sup>-1</sup> в зарегистрированном спектре аммиака (*I*) совпадает с положением линий поглощения в эталонном спектре аммиака (*2*).



**Рис.** 7. Сравнение нормированного экспериментального спектра аммиака, измеренного на расстоянии 1000 м (*1*), с эталонным спектром поглощения аммиака из базы данных (*2*).

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описан разработанный экспериментальный макет на базе статического фурьеспектрометра. Макет позволяет регистрировать ИКспектры поглощения в диапазоне 800–1250 см<sup>-1</sup> со спектральным разрешением 10 см<sup>-1</sup>.

С применением разработанного макета зарегистрированы интерференционные картины излучения АЧТ; получены и восстановлены спектры тестового объекта (лавсан) и тестовых химических соединений (метанол и аммиак). Регистрацию тестовых веществ проводили в газовой камере при температурном контрасте 20°С и в открытой атмосфере при контрасте 5-10°С. Проведено сравнение с эталонными ИК-спектрами поглощения веществ, которые были зарегистрированы на спектрометре с лучшим спектральным разрешением, и показано их качественное совпадение. Полученные экспериментальные результаты подтверждают возможность использования разработанного макета СФС для регистрации ИК-спектров поглощения химических соединений при решении задачи мониторинга воздушной среды в открытой атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 19-29-06009 мк).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith E., Dent G.* Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach. Chichester (England): John Wiley & Sons, 2005.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

- Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1972.
- Голяк И.С., Морозов А.Н., Светличный С.И., Табалина А.С., Фуфурин И.Л. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 3.
- Голубков Г.В., Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш., Палкина Л.А., Голубков М.Г. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 10. С. 47.
- Набиев Ш.Ш., Григорьев Г.Ю., Лагутин А.С., Палкина Л.А., Васильев А.А. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 49.
- 6. Голяк Ил.С., Есаков А.А., Васильев Н.С., Морозов А.Н. // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115. № 6. С. 990.
- 7. *Набиев Ш.Ш., Палкина Л.А.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 10. С. 3.
- 8. Неделько В.В., Чуканов Н.В., Корсунский Б.Л., Ларикова Т.С., Чапышев С.В., Захаров В.В. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 36.
- 9. Морозов А.Н., Светличный С.И. Основы фурьеспектрорадиометрии. М.: Наука, 2014.
- Griffiths P.R., De Haseth J.A., Winefordner J.D. Fourier Transform Infrared Spectrometry. 2nd edition. Hoboken, NJ (USA): Wiley, 2007.
- 11. *Kauppinen J., Partanen J.* Fourier Transforms in Spectroscopy. Berlin: John Wiley & Sons, 2001.
- 12. Winters D.G., Schlup P., Bartels R.A. // Opt. Express. 2007. V.15. № 3. P. 1361.
- 13. Junttila M.L., Kauppinen J., Ikonen E. // J. Opt. Soc. Amer. 1991. V. 8. № 9. P. 1457.
- 14. Kudenov M.W., Miskiewicz M.N., Escuti M.J., Dereniak E.L. // Opt. Lett. 2012. V. 37. № 21. P. 4413.
- Schardt M., Murr P.J., Rauscher M.S., Tremmel A.J., Wiesent B.R., Koch A.W. // Opt. Express. 2016. V. 24. № 7. P. 7767.

- Винтайкин И.Б., Васильев Н.С., Голяк Ил.С., Голяк Иг.С., Есаков А.А., Морозов А.Н., Светличный С.И., Табалин С.Е., Фуфурин И.Л. // Изв. РАН. Энергетика. 2016. № 6. С. 144.
- 17. Васильев Н.С., Голяк Ил.С., Голяк Иг.С., Есаков А.А., Морозов А.Н., Табалин С.Е. // ПТЭ. 2015. № 1. С. 181.
- 18. Белл Р.Дж. Введение в фурье-спектроскопию. Пер. с англ. М.: Мир, 1975.
- 19. *Стюард И.Г.* Введение в фурье-оптику. Пер. с англ. М.: Мир, 1985.
- Балашов А.А. Вагин В.А., Голяк Ил.С., Морозов А.Н., Нестерук И.Н., Хорохорин А.И. // Физические основы приборостроения. 2017. Т. 6. № 3. С. 83.
- 21. Sheahen T.P. // Appl. Opt. 1974. V. 13. № 12. P. 2907.
- Васильев Н.С., Винтайкин И.Б., Голяк Ил.С., Голяк Иг.С., Кочиков И.В., Фуфурин И.Л. // Компьютерная оптика. 2017. Т. 41. № 5. С. 626.
- 23. Глаголев К.В., Голяк Иг.С., Голяк Ил.С., Есаков А.А., Корниенко В.Н., Кочиков И.В., Морозов А.Н., Светличный С.И., Табалин С.Е. // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110. № 3. С. 486.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2021, том 40, № 5, с. 17–21

# ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.128.(1+7) : 534.242

# МОДЕЛИРОВАНИЕ НИЗКОЧАСТОТНОГО МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЖИДКОФАЗНУЮ РЕАКЦИЮ С ВРЕМЕННО́Й НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ И АССОЦИАЦИЕЙ МОЛЕКУЛ РЕАГЕНТОВ

© 2021 г. Т. П. Кулагина<sup>1\*</sup>, Л. П. Смирнов<sup>1</sup>, З. С. Андрианова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\**E-mail: tan@icp.ac.ru* Поступила в редакцию 27.10.2020; после доработки 14.11.2020; принята в печать 20.11.2020

При моделировании низкочастотного механического воздействия на реакцию с временной неустойчивостью и ассоциацией молекул реагентов показано, что выбор амплитуды и частоты воздействия позволяет изменять форму, частоту и амплитуду осцилляций концентраций интермедиатов и тем самым регулировать скорость и выход продуктов реакции. В зависимости, в первую очередь, от амплитуды воздействия возможны три режима осцилляций концентраций интермедиатов: режим хаотических, нерегулярных осцилляций, пульсационный режим и режим прекращения реакции. При совпадении частоты внешнего воздействия с частотой собственных колебаний системы происходит резонансное изменение характеристик осцилляций.

*Ключевые слова:* многостадийная химическая реакция, ассоциация молекул реагентов, низкочастотное механическое воздействие, изменение скорости реакции.

DOI: 10.31857/S0207401X21050083

#### введение

Развитие науки о структурном порядке жидкой среды и изменении этого порядка за счет внешних воздействий различной природы позволяет решить важные фундаментальные и прикладные проблемы химии, биологии и медицины [1–3]. Регулирование кинетики реакции. оптимизация структуры и выхода продуктов реакции с помощью механического воздействия изучаются многими исследователями [4, 5]. При экспериментальном решении проблем управления кинетикой реакции из-за малой инерционности и практической простоты наибольшее внимание привлекает низкочастотное (акустическое или вибрационное) воздействие на реакцию [6, 7]. Хотя значительная часть работ посвящена изучению действия полей высокой частоты [7], обнаружены физико-химические и химические эффекты при низкочастотном (50-100 Гц) механическом воздействии на кинетику химических реакций [6, 8, 9].

Теория явлений, индуцированных звуковыми и вибрационными полями в жидкой реакционной среде, только начинает разрабатываться. В ранних работах при анализе этих явлений роль надмолекулярной структуры среды либо не принимают во внимание [10, 11], либо, используя параметрический метод, кинетику и механизм реакции не рассматривают [12, 13]. Такое положение в области теоретического анализа вибрационно-акустического воздействия на жидкофазную реакцию обусловлено игнорированием до недавнего времени данных о влиянии ассоциации молекул реагентов на реакционную способность последних и кинетику реакций. Между тем ассоциатная структура жидкой среды позволяет изменять скорость химической реакции с помощью механического воздействия относительно небольшой мощности, поскольку прочность вторичных химических связей существенно меньше прочности первичных.

Для изучения явлений, сопровождающих низкочастотное механическое воздействие на химическую реакцию в жидкой фазе, предлагается использовать метод математического моделирования процесса с учетом механизма реакции и современных представлений о структурной организации жидкостей, обусловленной ассоциацией молекул реагентов. В основу модели положены физико-химические данные об ассоциации молекул реагентов в жидкой фазе, о лабильности межмолекулярных связей, о влиянии механических напряжений на энергию активации разрыва этих связей, а также о роли процессов диффузии и эффекта "клетки" на процесс рекомбинации частиц, образованных при разрушении ассоциатов. Наряду со сравнительно простыми кинетическими схемами проанализировано низкочастотное механическое воздействие на реакции со сложным механизмом [5, 14—18]. При анализе явлений, индуцированных низкочастотным механическим полем, показано, что формально простая реакция при ассоциации молекул реагентов превращается в многостадийный процесс. При этом связь константы равновесия ассоциации с внешним давлением описывали уравнением Вант-Гоффа, а также считали, что вторичные химические связи ассоциатов легко разрушаются механически [19, 20].

Цель настоящей работы — моделирование низкочастотного механического воздействия на химическую реакцию с кинетической неустойчивостью из-за наличия в ее механизме автокаталитических элементарных стадий при учете влияния ассоциации на реакционную способность исходного реагента.

#### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ С ВРЕМЕННО́Й НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ

В работе проанализирована модель реакции свободных молекул исходного реагента  $A_1$  с образованием конечных продуктов В и F, включающая в себя две автокаталитические элементарные стадии образования интермедиатов X и Y:

$$A_1 + X \xrightarrow{k_1} 2X, \qquad (1)$$

$$X + Y \xrightarrow{k_2} 2Y, \qquad (2)$$

$$Y \xrightarrow{k_3} B, \qquad (3)$$

$$X \xrightarrow{k_4} F. \tag{4}$$

Эта модель представляет собой модифицированную модель Лотки–Вольтерра (А.J. Lotka, V. Volterra), предложенную ранее для описания изменчивости во времени состава биологической системы типа "хищник–жертва" [20, 21]. Динамика модели применительно к химическим реакциям исследовалась неоднократно, но ассоциация молекул реагентов при этом не принималась в расчет. В предлагаемой работе учитывается, что в жидкой среде из мономера A<sub>1</sub> образуется димер A<sub>2</sub> по обратимой реакции:

$$2A_1 \xleftarrow{K} A_2.$$

Зависимость константы равновесия *К* ассоциации от механического воздействия (давления газа) делает возможным регулирование динамики процесса путем сравнительного небольшого механического воздействия на реакционную систему, поскольку ассоциация молекул происходит за счет вторичных связей, имеющих существенно меньшую прочность по сравнению с первичными химическими связями.

Если в реакции димер непосредственно не участвует, то кинетические уравнения, описывающие динамику системы в отсутствие механического воздействия, имеют вид

$$d[X]/dt = k_1[A_1][X] - k_2[X][Y] - k_4[X],$$
  

$$d[Y]/dt = k_2[X][Y] - k_3[Y],$$
  

$$d[B]/dt = k_3[Y],$$
  

$$d[F]/dt = k_4[X],$$

где [X], [Y], [A<sub>1</sub>], [B], [F] – концентрации этих веществ. В безразмерном виде уравнения для [X] и [Y] записываются как

$$d\alpha/d\tau = \alpha(\lambda - \beta), \ d\beta/d\tau = \beta(\alpha - 1),$$
 (I)

где

$$\alpha = k_2 [\mathbf{X}]/k_3, \quad \beta = k_2 [\mathbf{Y}]/k_3, \\ \lambda = \{k_1 [\mathbf{A}_1] - k_4\}/k_3, \quad \tau = k_3 t.$$

Тривиальное стационарное решение системы уравнений (I) есть  $\alpha^{(0)} = \beta^{(0)} = 0$ . Другое равновесие имеет место при  $\alpha^{(1)} = 1$ ,  $\beta^{(1)} = \lambda$ . Исследование устойчивости второго равновесия системы (I) показало, что концентрации интермедиатов осциллируют с частотой  $\omega_0 = k_3 \lambda^{0.5}$ : движение фазовой точки представляет собой незатухающее вращение вокруг центра. Кинетические уравнения для продуктов реакции записываются как

$$db/d\tau = \beta, \ df/d\tau = \alpha,$$
 (II)

где  $b = k_2[\mathbf{B}]/k_3, f = k_2[\mathbf{F}]/k_4$ .

При математическом моделировании влияния механического воздействия на кинетику жидкофазной реакции рассматривали процесс в открытой системе для случая постоянства суммарной концентрации реагента A:  $[A] = [A_1] + 2[A_2] =$ = Const, т.е. полагали, что  $[A_1] + 2K[A_1]^2 =$  Const.

При анализе модели выбор частоты внешнего воздействия проводили с учетом собственной частоты  $\omega_0$  реакционной системы, полагая, что частоты воздействия  $\omega$  и  $\omega_0$  связаны соотношением  $\omega \tau = n\omega_0 \tau + \Delta$ , где n – кратность величины частоты внешнего воздействия относительно  $\omega_0$ ,  $\Delta$  – сдвиг по фазе  $\omega$  относительно  $\omega_0$ .

Создаваемые в реакционной среде волны растяжения и сжатия приводят к изменению константы равновесия K, выражение для которой в газовой системе в соответствии с законом Вант-Гоффа имеет следующий вид:

$$K(\omega) = K_0 \exp[(-\gamma \sigma \sin(n\omega_0 \tau + \Delta)]],$$

где  $K_0$  — константа равновесия в отсутствие внешнего механического воздействия,  $\sigma$  — максимальная амплитуда напряжения растяжения,  $\gamma$  — структурно-чувствительный коэффициент. Влияние механического сжатия на константу равновесия  $K = k_i/k_{-i}$  в твердом теле из-за малой сжимаемости пренебрежимо мало. В этом отношении жидкость занимает промежуточное положение между газом и твердым телом, т.е. для жидкости мы имеем два предельных случая. Для простоты вычислений в работе полагали, что коэффициент  $\gamma$  одинаков при растяжении и сжатии.

На практике ограничение по частоте воздействия вызвано существованием в кинетике реакций в жидкой фазе так называемого "клеточного эффекта", состояшего в том, что молекулы реагента, образованные при разрушении молекул димера, имеют взаимную ориентацию центров межмолекулярного взаимодействия, более выгодную для ассоциации на стадии сжатия, чем остальные молекулы реагента. При высокой частоте воздействия они не успеют перейти в равновесное состояние. Их повторная ассоциация идет с большей вероятностью, чем ассоциация остальных молекул реагента, и при этом с выделением тепла, что используют в устройствах СВЧ. Простейшую оценку границы применения модели низкочастотного воздействия можно сделать по формуле  $\omega < Dr^{-2}$ , где D – коэффициент диффузии (трансляционной или ориентационной), *г* – размер "клетки" для молекул реагента, образованных при разрушении димера. Более точное определение этой границы возможно с применением формулы Смолуховского.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика уравнений (I) и (II) исследована с помощью компьютерного моделирования для открытой системы, т.е. при условии  $[A] = [A_1] + 2K[A_1]^2 = Const.$  Наиболее интересные кинетические зависимости показаны на рис. 1–4. Приведены кривые зависимости концентраций  $\beta = k_2[Y]/k_3$  от времени  $\tau = k_3 t$ , поскольку кривые зависимостей  $\alpha$  и скорости образования продуктов от  $\tau$  качественно имеют такой же вид со сдвигом вправо.

Без внешнего воздействия в системе устанавливается режим гармонических осцилляций. Ассоциация молекул реагентов отражается на характере кривых: наблюдается совмещение двух гармонических колебаний концентраций интермедиатов. Оно проявляется в том, что максимумы амплитуд осцилляций изменяются во времени по гармоническому закону, причем наиболее резко это наблюдается при больших значениях константы равновесия *K*.

При сравнительно небольшой величине воздействия ( $\gamma \sigma = 2$ ) происходит заметное изменение характера осцилляций: сначала они имеют хаотический, иррегулярный вид (рис. 2), а затем постепенно происходит изменение их формы. При  $\gamma \sigma = 4$  на кинетических кривых концентраций четко видны пульсации: после некоторого перио-



**Рис. 1.** Зависимость концентрации  $\beta$  от времени  $\tau$  при  $\gamma \sigma = 0, K_0 = 5, [A] = 15$  моль ·  $\pi^{-1}, m_1 = 5, m_2 = 0, \Delta = 0.$ 



**Рис. 2.** Зависимость концентрации  $\beta$  от времени  $\tau$  при  $\gamma \sigma = 2, K_0 = 5, [A] = 5$  моль  $\cdot \pi^{-1}, m_1 = 1, m_2 = 5; \omega [c^{-1}] = 0.4k_3, \Delta = 0.$ 

да с практически нулевой амплитудой колебаний концентраций происходит их резкое возбуждение с последующим резким уменьшением амплитуды (рис. 3). Увеличение концентрации реагента [А], параметров  $m_1$  и  $m_2$ , частоты воздействия приводит к уменьшению частоты осцилляций и практическому прекращению реакции (рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость концентрации  $\beta$  от времени  $\tau$  при  $\gamma \sigma = 4$ ,  $K_0 = 5$ , [A] = 5 моль  $\cdot \pi^{-1}$ ,  $m_1 = 5$ ,  $m_2 = 0.5$ ;  $\omega [c^{-1}] = 0.4k_3$ ,  $\Delta = 0$ .



Рис. 4. Зависимость концентраций  $\beta$  от времени  $\tau$  при уб = 2,  $K_0 = 5$ , [A] = 5 моль  $\cdot \pi^{-1}$ ,  $m_1 = 5$ ,  $m_2 = 0.5$ ;  $\omega$  [c<sup>-1</sup>] = 0.4 $k_3$ ,  $\Delta = \pi$ .

При изучении влияния сдвига  $\Delta$  на осцилляции рассматривали случаи, когда  $\Delta = \pi, \pm 0.5\pi$ , поскольку при этих значениях  $\Delta$  меняется характер изменения синус-функции или ее знак. При  $\gamma \sigma = 2$  и сдвиге  $\Delta \neq 0$  осцилляции концентраций первоначально имеют хаотический вид, затем после не-

продолжительного периода времени они приобретают более упорядоченную форму с несколькими зубцами (рис. 4).

Таким образом, внешнее возлействие позволяет управлять кинетикой данной реакции. изменяя частоту и амплитуду колебаний концентраций интермедиатов, вплоть до прекращения реакции. В случае, когда уо мало, начальное состояние временной структуры концентрации интермедиатов является хаотичным. Такой режим не является самоподдерживающимся, и гладкая временная структура медленно релаксирует к более однородному распределению. Если величина σ превышает некоторое критическое значение  $\sigma \geq \sigma_{\kappa p}$ , где  $\sigma_{\rm kp}$  зависит от  $\omega$ , свойства временно́го изменения существенно изменяются. В этом случае начальное состояние приводит к формированию иррегулярных, резко выраженных, изменяющихся со временем структур, и в конце концов иррегулярные осцилляции становятся основными: динамика системы, как показали длительные вычисления, не претерпевает дальнейших изменений.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема выявления механизмов структурообразования в нелинейных системах занимает одно из центральных мест в естественных, технических и гуманитарных науках, так что полученные выводы справедливы для исследования механизма образования временных структур в подобных системах. В частности, важнейшей задачей является прогнозирование динамики этих систем при внешнем периодическом воздействии, которое, в частности, появляется естественным образом в связи с суточными, сезонными и годовыми циклами природных факторов [22].

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Castleman A.W., Wei S. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1994. V. 45. P. 685.
- 2. Kononov L.O. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 46718.
- 3. Sedlák M. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 4329.
- 4. Sonochemistry and Sonoluminescence / Ed. Crum L.A. Boston: Kluwer Acad. Publ., 1999.
- 5. *Смирнов Л.П., Кулагина Т.П. //* Хим. физика. 2017. Т. 36. № 10. С. 55
- 6. *Хозин В.Г.* Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК "Дом печати", 2004.
- 7. *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986.
- Ганиев Р.Ф., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б. и др. // Докл. АН. 2005. Т. 403. С. 777.
- 9. Беляев А.А., Каганова З.И., Новожилов Б.В. // Хим. физика. 2005. Т. 24. С. 71.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

- 10. *Khitrin A.K., Manelis G.B., Deyun E.V.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 228. P. 341.
- 11. *Хитрин А.К., Манелис Г.Б., Крисюк Б.Э.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1997. Т. 39. С. 1071.
- 12. Ковалев Н.А., Лоскутов А.Ю. // Докл. АН. 2004. Т. 396. С. 68.
- Alonso S., Saques F., Mikhailov A.S. // Science. 2003. V. 299. P. 1722.
- 14. Смирнов Л.П., Кулагина Т.П., Андрианова З.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. Т. 66. № 1. С. 2494.
- 15. *Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С. //* Докл. АН. 2017. Т. 475. № 3. С. 277.

- 16. *Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С. //* Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 19.
- 17. *Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С. //* Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 15.
- 18. *Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С. //* Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 35.
- Tobolsky A., Eyring H. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 125.
- 20. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981.
- 21. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979.
- 22. Медвинский А.Б., Петровский С.В., Тихонова И.А. и др. // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172. № 1. С. 31.

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 536.46+531.3+547.241

# МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ ГОРЕНИЯ В ПЛАМЁНАХ

© 2021 г. О. П. Коробейничев<sup>1\*</sup>, А. Г. Шмаков<sup>1</sup>, В. М. Шварцберг<sup>1</sup>, Т. А. Большова<sup>1</sup>, Д. А. Князьков<sup>1</sup>, С. А. Трубачев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

> \*E-mail: korobein@kinetics.nsc.ru Поступила в редакцию 01.10.2020; после доработки 12.10.2020; принята в печать 20.10.2020

В статье представлены результаты экспериментальных и численных исследований механизмов реакций химически активных ингибиторов горения и антипиренов в пламенах. Рассмотрены химические процессы, протекающие в пламенах при введении в них добавок различных типов ингибиторов — фосфор-, металлсодержащих соединений, механизм их превращений, а также механизм влияния этих соединений на скорость горения, структуру водородных и углеводородных пламен. Описаны основные результаты экспериментальных, теоретических исследований и моделирования химии горения водородных и углеводородных перемешанных и диффузионных пламен с добавками химически активных ингибиторов и без них. Показано, что не только ингибиторы в водородных и углеводородных пламенах, но и антипирены в пламенах полимеров действуют по цепному механизму в результате катализа рекомбинации атомов и радикалов. Обсуждены перспективы практического применения химически активных ингибиторов как пламегасителей и антипиренов.

*Ключевые слова:* цепные реакции, кинетика, химико-кинетический механизм реакций, ингибиторы, антипирены, фосфорсодержащие соединения, металлсодержащие соединения, масс-спектрометрия, скорость распространения пламени, структура пламени.

DOI: 10.31857/S0207401X21050071

## введение

Возможность управления процессами горения с помощью физических или химических воздействий хорошо известна и широко используется на практике. В отличие от физического воздействия. химически активные вешества способны оказать сильное влияние на процессы горения даже в достаточно малых концентрациях, поэтому с их помощью возможно эффективно управлять этими процессами. В основе механизма действия химически активных ингибиторов горения лежат разветвленные цепные химические реакции, открытые академиком Н.Н. Семёновым на рубеже 1920-1930 гг. Дальнейшее развитие предложенной Н.Н. Семёновым теории разветвленных цепных радикальных реакций привело к пониманию того, что химические ингибиторы главным образом влияют на концентрацию атомов и радикалов в пламени (H, O и OH), а эффект разбавления реакционной среды добавкой ингибитора и понижение за счет этого температуры в пламени (например, как в случае введения в горючую смесь инертных газов, таких как N2, CO2 и других) может быть пренебрежимо малым. Поэтому при небольших концентрациях таких веществ эффект ингибирования связан с механизмом гибели ключевых носителей цепных реакций в пламенах атомов и радикалов, однако при значительном повышении концентрации ингибитора его теплофизический эффект также может стать заметным.

Примером таких процессов является окисление смесей водорода и углеводородов с добавками применяемых в пожаротушении фтор-, броми хлоралканов. Более высокая эффективность этих химически активных ингибиторов по сравнению с инертными разбавителями и зависимость эффективности от химических свойств ингибитора прямо указывают на то, что ингибиторы реагируют с носителями цепей, в результате чего эти частицы заменяются на другие соединения. неспособные регенерировать активные центры [1]. В настоящее время изучено большое количество химически активных ингибиторов горения и показано, что их эффективность может различаться более чем на порядок в условиях горения [2, 3]. Среди изученных ингибиторов были выявлены несколько классов веществ, обладающих наиболее высокой ингибирующей эффективностью, например, таких как фосфор-, металл- и галогенсодержащие соединения [4].

Типичным примером ярко выраженного химического механизма ингибирования является действие хладона CF<sub>3</sub>Br и аналогичных ему веществ [5–9] на горение углеводородов, в процессе которого происходит цепочка реакций молекулы фреона с атомами H с образованием HBr: CF<sub>3</sub>Br +  $+ H \rightarrow HBr + CF_3$ . Затем эта цепь превращений продолжается: HBr реагирует с атомом H с образованием  $H_2 - HBr + H \rightarrow H_2 + Br$ , а образовавшийся атом Br pearupyet с атомами H, образуя снова HBr, в результате чего цепочка превращений бромсодержащих веществ, начавшаяся с  $CF_3Br$ , замыкается в цикле HBr  $\rightarrow$  Br  $\rightarrow$  HBr. Как можно видеть, в этом случае происходит каталитическая рекомбинация атомов водорода с образованием молекулярного водорода  $H + H \rightarrow H_2$ , т.е. продукты реакций бромсодержащих ингибиторов катализируют обрыв цепных реакций.

Важным классом ингибиторов, действующих по цепному механизму, являются фосфорорганические соединения (ФОС). Интерес к этому классу веществ возник в связи с проблемой уничтожения запасов химического оружия. Изучение механизма их действия было начато авторами статьи около 25 лет назад. В работах [10, 11] представлены обзоры химических реакций горения. механизма их деструкции в пламени и механизмов ингибирования ими водородных и углеводородных пламен, выполненные в лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН около 15 лет назад. В последующие годы эти исследования были продолжены [12–17]. Был изучен газофазный механизм их влияния как антипиренов на снижение горючести полимеров [18-23]. Исследования фосфорсодержащих соединений показали, что их небольшая добавка способна существенно уменьшать скорость свободного распространения пламени [24-26] и эффективно гасить пламя [27, 28]. Одним из эффективных ингибиторов горения является пентакарбонил железа Fe(CO)<sub>5</sub> [4, 25, 30-32], его эффективность на два порядка выше, чем CF<sub>3</sub>Br. Такая высокая эффективность Fe(CO)<sub>5</sub> объясняется большим числом возможных степеней окисления железа, что приводит к образованию в пламени многочисленных различных окислов железа, вступающих в реакции с атомами и радикалами в пламени (H, O и OH), в результате чего происходит их рекомбинация [24].

Среди металлсодержащих соединений в качестве ингибиторов были исследованы NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, KCl, LiI, CH<sub>3</sub>COOK, NaOH и другие [33–41]. Как показали эти работы, некоторые из вышеперечисленных веществ обладают бо́льшим ингибирующим эффектом, чем  $CF_3Br$ . Механизм воздействия этих соединений на пламя заключается во взаимодействии оксидов и гидроксидов металлов с радикалами OH и атомами H, O, что приводит в конечном итоге к их гибели (рекомбинации).

Цель настоящей статьи — обобщение закономерностей и особенностей механизмов действия различных химически активных ингибиторов в пламенах на основе экспериментальных исследований и данных численных расчетов параметров этих систем, проведенных в лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Структура и скорость распространения предварительно перемешанных водороднокислородных и углеводородно-кислородных пламен с добавками фосфорорганических соединений

Первые работы по исследованию фосфорорганических ингибиторов горения выполнили Хэсти и Боннелл [42], которые с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и оптической спектроскопии установили уменьшение концентраций ключевых радикалов при введении в пламя добавки триметилфосфата (ТМФ), а также идентифицировали в пламени продукты превращения ТМФ: РО, РО<sub>2</sub>, НРО и НОРО<sub>2</sub>. Основной результат этой работы заключался в установлении связи между введением добавки ТМФ и уменьшением концентраций Н и ОН.

В работе Тваровски методом лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) исследовано влияние добавки фосфина (PH<sub>3</sub>) в водороднокислородную смесь на скорость рекомбинации Н и ОН в пламени [43–46]. Было установлено, что добавка 0.06 об.% фосфина на порядок уменьшает время достижения равновесной концентрации радикала ОН в пламени. Тваровски предложил первый детальный химико-кинетический механизм превращения оксидов и оксикислот фосфора в пламенах, включающий 162 реакции и 17 фосфорсодержащих соединений, который является основой всех последующих моделей.

Коробейничев и соавт. провели систематические исследования деструкции ряда фосфорорганических соединений (ФОС), таких как ТМФ, ДММФ, диизопропилметилфосфонат (ДИМФ), в различных пламенах [47–53]. В этих работах было показано, что добавка 0.2% ТМФ в стехиометрическом  $H_2/O_2/Ar$  пламени при давлении 47 Торр уменьшает максимальную концентрацию H, OH и O в зоне химических реакций примерно в 1.5 раза (рис. 1) [49]. Также установлено, что в пламенах смесей CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar при давлении 1 атм добавка 0.22% ТМФ снижает максимальные концентрации H и OH в зоне горения в 2–3 раза (рис. 2). Аналогичные результаты были получены и для пламен



**Рис. 1.** Профили концентрации H (кружки), OH (треугольники) и O (квадраты, ×3) в стехиометрическом H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar пламени без добавки (светлые символы) и с добавкой 0.2 об.%. ТМФ (темные символы) при давлении в 47 Торр.

 $C_3H_8/O_2/Ar$  с добавкой 0.06% ДММФ. На основе полученных экспериментальных результатов по скорости распространения (рис. 3), структуре водородно-кислородных и углеводородно-кислородных пламен и квантовохимических расчетов разработан детальный химико-кинетический механизм ингибирования, промотирования и гашения пламен добавками ФОС [54], включающий 210 элементарных реакций с участием 43 фосфорсодержащих соединений. Эта модель горения ФОС основывалась на квантовохимических расчетах термохимических свойств фосфорсодержащих молекул и переходных состояний, а также констант скоростей реакций. Такой подход является более обоснованным с кинетической точки зрения по сравнению с простым варьированием констант скоростей, как это делалось на первых этапах исследования. Были рассчитаны термохимические данные (энтальпия, энтропия и теплоемкость) для 25 различных соединений пятивалентного фосфора.

Разработанный механизм условно можно разделить на две части: первая описывает процесс деструкции ФОС (ТМФ и ДММФ) до "легких" фосфорсодержащих соединений типа  $H_x P_y O_z$ , а вторая — реакции соединений  $H_x P_y O_z$  с радикалами H, O и OH, обеспечивающие удаление последних из пламени за счет их каталитической рекомбинации. Именно эта часть механизма является определяющей при описании явлений ингибирования пламен добавками ФОС. Анализ путей превращения "легких" фосфорсодержащих соединений в пропановоздушном пламени с добавкой 0.06% ДММФ [54] показал, что основными циклами ингбирования являются циклы НОРО ⇔ РО<sub>2</sub> и  $HOPO_2 \Leftrightarrow PO_2$ , в которых эти фосфорсодержашие соединения действуют как катализаторы рекомбинации радикалов Н и ОН с образованием H<sub>2</sub>O. Вклад этих превращений меняется в зависимости от стехиометрического состава горючей смеси (рис. 4). Нужно отметить, что полученные результаты позволили сделать вывод о том, что ингибирующая эффективность всех ФОС определяется именно наличием атома фосфора в их молекулах и практически не зависит от того, какое химическое строение имеют эти молекулы ФОС. Другими словами, все ФОС практически одинаково уменьшают концентрацию ключевых атомов и радикалов и скорость горения, так как после их распада в пламени образуются одинаковые наборы оксидов и оксикислот фосфора, для которых соотношение концентраций определяется стехиометрическим составом и температурой пламен.

Исследования особенностей механизма ингибирования углеводородных пламен добавками



**Рис. 2.** Профили концентрации радикалов Н ( $\delta$ ,  $\epsilon$ ) и OH (a, b) в бедном (a,  $\delta$ ) и в богатом (b,  $\epsilon$ ) пламенах CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar без добавки (светлые точки и кривые *I*) и с добавкой 0.22 об.% ТМФ (темные точки и кривые *2*). Точки – экспериментальные данные, линии – результаты моделирования.

ФОС, связанные с изучением влияния стехиометрического состава горючих смесей на эффективность уменьшения концентрации атомов и радикалов в пламенах, были выполнены в работе [55]. На рис. 2 представлены измеренные и рассчитанные распределения концентрации Н и ОН в метанокислородных пламенах без добавки и с добавкой 0.22% ТМФ. Эти данные показывают, что введение добавки ТМФ уменьшает максимальную концентрацию Н и ОН в ~2.7 и ~1.8 раза и в ~3.2 и ~2.4 раза в бедном и богатом пламенах соответственно. При этом величины концентраций Н и ОН в зоне конечных продуктов горения (4 мм от поверхности горелки) при введении добавки ТМФ практически не меняются. В пламени с избытком горючего относительное изменение концентрации ОН заметно больше, чем в бедном при одинаковой концентрации добавки ТМФ.

#### Эффект промотирования и ингибирования водородно-кислородных пламен с добавками фосфорорганических соединений

Современные методы численного моделирования с использованием детальных кинетических механизмов позволяют с хорошей точностью предсказывать различные физические и химические характеристики пламени (структуру и скорость пламени, задержки воспламенения и другие), однако это не исключает потребности в простой приближенной теории, которая позволяла бы понять природу изучаемых явлений. Предложенная Я.Б. Зельдовичем приближенная теория скорости для пламени с разветвленными цепными реакциями [56] применительно к водородно-кислородному пламени после уточнения механизма рекомбинации атомов водорода приводит к разумной физической картине, которая позволяет не только получить приближенные формулы для скорости распространения пламени при давлениях до 1 атм, но, что намного важнее, объяснить промотирование горения водорода при низких давлениях добавками веществ, катализирующих рекомбинацию активных частиц пламени. Зельдович предположил, что в случае пламени с сильно разветвленными цепями, химическая реакция, приводящая к тепловыделению и формированию волны горения, протекает не при максимальной температуре пламени, как в тепловой теории, а смещается в зону подогрева, т.е. к более низким температурам. Для горения водорода он предложил упрощенную кинетическую схему, состоящую из двух стадий: разветвление цепи  $H + O_2 = OH + O$  и квадратичная рекомбинация  $H + H + M = H_2 + M$  (M – третья молекула для теплоотвода).

В работе [56] предполагалось, что все тепло реакций выделяется в реакции рекомбинации, константа скорости которой не зависит от температуры. Для рассматриваемой схемы характерно, что рекомбинация играет не только вредную роль обрыва цепей, но и полезную роль выделения тепла. При полном отсутствии рекомбинации не было бы повышения тепловыделения, и скорость пламени была бы ничтожна. Реакция разветвления характеризуется максимумом скорости при температуре  $T_1$ , которая связана со скоростью рекомбинации. Если скорость рекомбинации низкая, то тепло выделяется медленно и  $T_b - T_1 \approx T_1 - T_0$ , где  $T_0$  – начальная температура пламени,  $T_b$  – адиабатическая температура горючей смеси, и в этом случае реакция в пламени идет при температурах существенно ниже адиабатической температуры пламени. В случае высокой скорости рекомбинации и быстрого выделения тепла, температура  $T_1$  приближается к адиабатической температуре:

где

$$T_b - T_1 = \theta \ll T_1 - T_0$$

$$\theta = \frac{RT_b^2}{Q} \left[ \frac{k \exp\left(-Q/RT_b\right)}{rM} \right]^{1/2}$$

Степень приближения Т<sub>1</sub> к адиабатической температуре пламени может служить мерой полноты рекомбинации. Однако в дальнейшем предположение Зельдовича о том, что рекомбинация атомов Н идет по реакции квадратичного обрыва, не подтвердилось. Моделирование на основе детальной кинетики показало, что в качестве реакции рекомбинации атомов водорода необходимо рассматривать реакцию  $H + O_2 + M = HO_2 + M$ , которая идет со значительно большей скоростью, чем реакция квадратичного обрыва. Из этого следует, что можно получить приближенные формулы для скорости распространения пламени при давлениях до 1 атм, расчеты по которым согласуются с данными моделирования на основе детальной кинетики [57].

Известно, что малые добавки ТМФ в водородные пламена влияют, прежде всего, на процесс разветвления, приводя к уменьшению концентрации активных частиц из-за реакций каталитической рекомбинации. В хорошем соответствии с выводами теории Зельдовича находится установленный в работах [58, 59] факт увеличения скорости распространения субатмосферного пламени смеси  $H_2/O_2/Ar$  (26/13/61) в условиях низкого давления при увеличении концентрации добавки ТМФ от 0 до 0.3 об.%, то время как введение добавки такой же концентрации в пламя при атмосферном давлении приводит к уменьшению скорости его распространения (рис. 5).

Анализ результатов моделирования показывает, что в случае пламен без добавки в условиях



**Рис. 3.** Зависимость измеренной скорости распространения пламени смеси пропан/воздух от коэффициента избытка горючего ( $\phi$ ) при  $T_0 = 368$  К с различными концентрациями добавки ДММФ: кружки без добавки, квадраты — 0.03 об.% ДММФ, ромбы — 0.06 об.% ДММФ.

низкого давления скорость реакции разветвления существенно больше скорости реакции рекомбинации, поэтому их можно отнести к системе с низкой рекомбинацией (по Зельдовичу). Введение в пламя добавки ТМФ приводит к увеличению возможных путей рекомбинаций активных частиц. Как видно, с повышением концентрации добавки до 0.3 об.% растет скорость тепловыделения (рис. 6) и скорость реакции разветвления  $H + O_2 = O + OH$  (рис. 7), поэтому скорость распространения пламени возрастает. При дальнейшем повышении концентрации добавки от 0.3 до 0.7 об.% скорость тепловыделения меняется незначительно, скорость реакции разветвления перестает расти, а скорость распространения пламени падает. Анализ результатов моделирования в случае при атмосферном давлении показывает, что добавка ТМФ не приводит к росту скорости тепловыделения, а скорость реакции разветвления значительно падает при концентрациях добавки более 0.5 об.% (рис. 8).

Каталитический характер ингибирующего и промотирующего действия химически активных добавок приводит к тому, что эффективность их действия зависит от давления и их концентрации. Одна и та же добавка может по-разному влиять на процессы горения водорода в зависимости от давления и того, в какой зоне она работает эффективнее — в низкотемпературной при низких давлениях, увеличивая скорость тепловыделения за счет рекомбинации активных центров, или в вы-



Рис. 4. Пути превращения основных оксидов и оксикислот фосфора в бедном (*a*) и богатом (*б*) пропанокислородных пламенах с добавкой 0.06 об.% ДММФ [54]. Цифры у стрелок показывают скорость реакции.

сокотемпературной при высоких давлениях в результате обрыва цепей.

#### Кинетика и механизм ингибирования горения железосодержащими соединениями

Ласк и Вагнер [24] были первыми авторами, экспериментально показавшими высокую эффективность соединений железа как ингибиторов горения на примере пентакарбонила железа Fe(CO)<sub>5</sub>, введенного в пламена смесей H<sub>2</sub>/воздух, CH<sub>4</sub>/Boздух и CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>. Миллер с соавт. [60] изучали влияние ряда ингибиторов, включая пентакар-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

бонил железа, на скорость распространения пламен H<sub>2</sub>/воздух в широком диапазоне коэффициента избытка горючего (ф). Позднее авторами работы [61] был изучен широкий спектр металлосодержащих ингибиторов и сопоставлена их эффективность.

Раммингер и соавт. [62] впервые разработали многостадийный кинетический механизм ингибирования пламен соединениями железа, включающий 55 стадий с участием 8 газообразных железосодержащих компонентов. Согласно авторам работы [62], основные процессы ингибирования пламен включают следующие стадии:



**Рис. 5.** Нормированная скорость свободного распространения  $H_2/O_2/Ar$  (26/13/61) пламени как функция концентрации добавки ТМФ при давлении в 47.5 Торр (*I*) и 1 атм (*2*).

$$FeOH + H = FeO + H_2,$$
  

$$FeO + H_2O = Fe(OH)_2,$$
  

$$Fe(OH)_2 + H = FeOH + H_2O$$

что эквивалентно реакции рекомбинации атомов водорода  $H + H = H_2$ . Цикл рекомбинации атомов кислорода  $O + O = O_2$  также состоит из трех элементарных стадий:

$$Fe + O_2 + M = FeO_2 + M,$$
  

$$FeO_2 + O = FeO + O_2,$$
  

$$FeO + O = Fe + O_2.$$

Применение данного механизма для моделирования процессов горения и сравнение полученных данных с результатами измерений скорости распространения пламен смеси CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> [32] показали хорошую предсказательную способность кинетической модели [62].

Интересно заметить, что по данным численных расчетов при низких давлениях в бедных водородновоздушных смесях в присутствии добавок  $Fe(CO)_5$  наблюдается уменьшение задержки самовоспламенения, т.е. добавка промотирует самовоспламенение [63]. Авторы объясняют это явление тем, что в условиях избытка кислорода происходит образование атома O по реакции FeO + O<sub>2</sub> = FeO<sub>2</sub> + O. Далее



**Рис. 6.** Скорость тепловыделения в пламени смеси H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar (26/13/61) без добавки ТМФ (*1*) и с добавками 0.1 (*2*), 0.3 (*3*) и 0.7 об.% (*4*) ТМФ при давлении в 47.5 Торр.



**Рис. 7.** Скорость реакции разветвления  $H + O_2 = O + OH$  в пламени  $H_2/O_2/Ar$  (26/13/61) как функция температуры для различных концентраций добавки ТМФ: *1* – без добавки, *2* – 0.1, *3* – 0.3, *4* – 0.8 об.% при давлении в 47.5 Торр.

атомарный кислород реагирует с  $H_2$  с образованием гидроксильного радикала  $O + H_2 = H + OH$ , что приводит к увеличению концентрации носителей цепи, и, следовательно, к промотированию самовоспламенения.

Способность добавок железосодержащих соединений сокращать индукционный период самовоспламенения была подтверждена в работе [64] на примере смесей диметилового эфира (ДМЭ) с воздухом. Механизм промотирования низкотемпературного окисления смесей ДМЭ/воздух атомарным железом включает в себя образование гидроксила в реакциях с участием соединений железа. Показано, что добавка влияет только на первую стадию индукционного периода.

Всестороннее исследование механизма ингибирования водородно-воздушных пламен добавками  $Fe(CO)_5$  показало, что образование гидроксилов в реакциях с участием соединений железа происходит и в пламени [65]. Однако это не приводит к промотированию, поскольку каталитическая рекомбинация атомов Н и О доминирует над процессом генерации OH, что в итоге приводит к снижению суммарной концентрации носителей цепи.

Отдельное место в исследовании кинетики и механизма химических реакций превращения соединений железа в пламенах занимает работа Штауде и соавт. [66], в которой измеряли профили температуры в пламени H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar/Fe(CO)<sub>5</sub> при низком давлении. Измерения зафиксировали повышение температуры пламени при введении в него добавки пентакарбонила железа, что позволило предполагать возможность промотирования таких пламен добавками соединений железа, как это происходит при добавлении соединений фосфора [52]. Авторами работы [67] установлено, что в отличие от пламен с добавками соединений фосфора, где выделение тепла происходит в области максимального температурного градиента и поэтому ускоряет процессы квадратичного разветвления радикалов, в случае добавок соединений железа дополнительное выделение тепла происходит в зоне конечных продуктов, не влияет на скорость разветвления и, следовательно, на скорость распространения пламен.

В работе [68] методом ЛИФ были измерены профили температуры и мольной доли атомарного железа в бедном пламени H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar/Fe(CO)<sub>5</sub> при низком давлении. Установлено, что большая часть пентакарбонила железа разлагается в пламени с образованием атомов железа, которые затем превращаются в оксиды и гидроксиды железа. Примечателен редуцированный механизм превращения пентакарбонила железа в пламени, состоящий из 12 стадий и предложенный авторами [66]. Применимость предложенной модели подтверждена удовлетворительным совпадением измеренных и



**Рис. 8.** Скорость реакции разветвления  $H + O_2 = O + OH$  в пламени  $H_2/O_2/Ar$  (26/13/61) как функция температуры без добавки ТМФ (1) и с добавками 0.1 (2), 0.2 (3), 0.5 (4) и 0.8 об.% (5) ТМФ при давлении в 1 атм.

рассчитанных концентраций атомарного железа в пламенах с различными концентрациями добавки Fe(CO)<sub>5</sub>.

Авторы работ [69, 70] впервые измерили концентрации железосодержащих продуктов окисления пентакарбонила железа – Fe, FeO<sub>2</sub>, FeOH и  $Fe(OH)_2$  – в пламени  $H_2/O_2/N_2$  при атмосферном давлении методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Сопоставление измеренных и рассчитанных профилей концентрации железосодержащих компонентов показало, что ранее предложенный механизм ингибирования [62] удовлетворительно предсказывает распределение концентраций продуктов окисления пентакарбонила железа  $FeO_2$  и  $Fe(OH)_2$ . Также стала очевидна необходимость в определении констант скорости механизма [62] более точными современными методами. Схема основных путей превращения соединений железа в пламени показана на рис. 9.

В заключение следует отметить, что, несмотря на высокую эффективность соединений железа как ингибиторов горения, их практическое применение при пожаротушении и ингибировании весьма ограничено. Это объясняется в первую очередь высокой горючестью пентакарбонила железа и ферроцена, что во многих случаях снижает их эффективность. По нашему мнению, перспективы применения таких ингибиторов могут быть связаны с использованием их в многокомпонентных огнетушащих составах, эффективность которых может быть существенно увеличена небольшими добавками Fe(CO)<sub>5</sub> или ферроцена.

#### Скорость распространения предварительно перемешанных пламен с добавками калийсодержащих соединений

Как показали результаты экспериментов, некоторые соединения калия при гашении диффузионного пламени смеси н-гептан/воздух на порядок эффективнее, чем ФОС и галоны [41, 71]. Механизм действия таких соединений состоит в том, что при их разложении в пламени образуют-



**Рис. 9.** Основные пути превращения соединений железа в пламени  $H_2/O_2/N_2$  при атмосферном давлении.



**Рис.** 10. *а* – Зависимость относительного изменения скорости горения стехиометрического пламени CH<sub>4</sub>/воздух от концентрации добавки паров воды или аэрозоля 1.2% водного раствора K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], T = 93°C;  $\delta$  – зависимость скорости распространения пламени H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ( $D = [O_2]/([O_2] + [N_2]) = 0.077$  от коэффициента избытка горючего ( $\phi$ ) при различных концентрациях добавки паров воды или аэрозоля водного раствора K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>],  $T_0 = 93$ °C.

ся лабильные соединения (оксиды и гидроксиды металлов), которые реагируют с атомами H, O и радикалами OH, что приводит к их гибели, и поэтому происходит замедление процессов горения вплоть до погасания пламен. Из изученных неорганических и органических соединений калия  $(K_3PO_4, CH_3COOK, KOOCCOOK, K_3[Fe(CN)_6])$  наиболее эффективные ингибиторы – желтая кровяная соль  $K_4[Fe(CN)_6]$  (гексацианоферрат(II) калия) и красная кровяная соль  $K_3[Fe(CN)_6]$  (гексацианоферрат(III) калия).

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

Введение аэрозоля водного раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$  в предварительно перемешанные горючие смеси приводит к более сильному снижению скорости распространения пламен метановоздушных и разбавленных водородно-воздушных смесей, чем в случае добавки аэрозоля чистой воды (рис. 10*a*, *б* и рис. 11) [72]. Измерения скорости пламени CH<sub>4</sub>/воздух для смесей с различными коэффициентами эквивалентности показали, что эффективность ингибирования  $K_4[Fe(CN)_6]$  снижается при переходе от бедных к богатым пламенам.

Аналогичная тенденция наблюдается и для разбавленного водородно-воздушного пламени (рис. 11). По результатам моделирования скорости распространения пламени смеси  $H_2/O_2/N_2$  ( $\phi = 1.4, D =$ = 0.077) с добавкой 0.93% H<sub>2</sub>O + 241 мг/м<sup>3</sup> К₄[Fe(CN)<sub>6</sub>] были получены скорости реакций превращения калийсодержащих компонентов в пламени. При расчетах добавка K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] заменялась на эквивалентное количество КО<sub>2</sub>. Основные пути превращения КО<sub>2</sub> показаны на рис. 12. Цифры возле стрелок обозначают относительную скорость расходования (%), которая определена как отношение интегральной скорости реакции по одной реакции к полной интегральной скорости расходования этого вещества по всем реакциям. Из схемы видно, что калийсодержащие компоненты (КО<sub>2</sub>, КОН) в основном реагируют с атомом Н в реакциях каталитического цикла, по которому происходит гибель атомов Н в пламени. Как показывает анализ коэффициентов чувствительности скорости пламени к константам скорости реакций для калийсодержащих компонентов пламени, реакция  $K + O_2(+M) = KO_2(+M)$  является лимитирующей в процессе ингибирования пламени. Результаты лабораторных экспериментов были подтверждены натурными испытаниями [73, 74], в ходе которых два типа модельных очагов возгорания тушились аэрозолями раствора K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Проведенные испытания показали, что кратковременное воздействие аэрозольного облака водного раствора красной кровяной соли K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] на фронт пламени низового лесного пожара приводит к подавлению газофазного горения. Минимальная огнетушащая массовая концентрация соли К<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] в этих экспериментах составляла 4.5 г/м<sup>3</sup>, что близко к измеренной в лабораторных экспериментах. Было установлено, что при тушении пожара модельного очага древесины аэрозолем водного раствора  $K_3$  [Fe(CN)<sub>6</sub>] объемный расход этого огнетушашего состава в 30 раз меньше по сравнению с тушением из брандспойта чистой водой.

#### Механизм действия фосфорсодержащего антипирена ТФФ на горючесть полимеров

Механизм снижения горючести полимеров добавками фосфорорганических соединений (ФОС) как антипиренов исследован в статье [75]. Эффект добавок ФОС выражается в том, что газофазные реакции атомов водорода и гидроксильных радикалов приводят к образованию других, менее активных радикалов. Фосфорорганические соединения ускоряют рекомбинацию Н и ОН в газовой фазе [54], что приводит к тушению пламени. Основываясь на предположении о газофазном цепном механизме действия антипиренов в цикле работ [76–80], был предложен и проверен метод тестирования анти-



Рис. 11. Относительное изменение скорости распространения пламени  $H_2/O_2/N_2$  в зависимости от коэффициента избытка горючего ( $\phi$ ) при различных концентрациях паров воды и аэрозоля  $K_4$ [Fe(CN)<sub>6</sub>].



Рис. 12. Пути превращения  $KO_2$  в пламени  $H_2/O_2/N_2$ ( $\phi = 1.4, D = 0.077$ ) с добавкой 0.93%  $H_2O + 241$  мг/м<sup>3</sup>  $K_4$ [Fe(CN)<sub>6</sub>].

пиренов по их эффективности в снижении концентрации радикала ОН в метановоздушных пламенах.

Одним из активно изучаемых фосфорорганических антипиренов (ФСА) является трифенилфосфат (ТФФ) [19–22, 81]. Несмотря на устоявшееся мнение, что ФСА действуют в газовой фазе, нужно отметить, что оно основано на косвенных данных. Кроме того, в работе [82] утверждается, что ТФФ не действует в газовой фазе как ингибитор горения полимеров. Тем не



**Рис. 13.** Профили концентраций ОН (*1*, *2*), Н (*3*, *4*), НОРО (*5*) и НОРО<sub>2</sub> (*6*) в пламени СВМПЭ без добавки (темные символы) и с добавкой 5 мас.% ТФФ (светлые символы).

менее в ряде работ [20, 21, 23] показано, что влияние ТФФ на горючесть полимеров, в частности сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМ-ПЭ) и полиметилметакрилата (ПММА), обусловлено газофазными реакциями. В работах [18, 19] методом зондовой молекулярно-пучковой массспектрометрии исследовалась химическая структура пламени полиэтилена с добавкой 5% ТФФ и без нее на противотоке с воздухом. Как видно из рис. 13, при добавлении ТФФ концентрации атомов Н и радикалов ОН уменьшаются в 2 раза и их максимумы смещаются от поверхности горения полимера на 1 мм. В изученных пламенах были идентифицированы НОРО и НОРО<sub>2</sub>, являющиеся ключевыми продуктами реакций оксидов фосфора с Н и ОН в пламенах углеводородов с добавкой ФОС. Профили их концентраций представлены на рис. 13. В работе [54] показано, что их реакции с Н и ОН, представленные на Схеме 1, являются ключевыми реакциями в каталитической рекомбинации радикалов Н и ОН в пламени, ответственными за его ингибирование.

#### Схема 1

$$\begin{split} H + PO_2 + M &\Rightarrow HOPO + M;\\ OH + HOPO &\Rightarrow H_2O + PO_2;\\ OH + PO_2 + M &\Rightarrow HOPO_2 + M_2;\\ HOPO_2 + H &\Rightarrow H_2O + PO_2. \end{split}$$

В работе [23] изучено влияние антипирена ТФФ на горючесть ПММА с использованием зон-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

довых (микротермопары) методик и невозмущающего метода планарной ЛИФ. Добавление ТФФ в состав ПММА приводит к уменьшению скорости его горения, уменьшению теплового потока из пламени в поверхность полимера, а также снижению концентрации радикалов ОН в пламени в ~2 раза, что в итоге приводит к уменьшению горючести ПММА. На рис. 14 представлены профили интенсивностей сигнала планарной ЛИФ, пропорциональных концентрации ОН радикалов в пламенах ПММА и ПММА с добавкой 10%  $T\Phi\Phi$  в зависимости от расстояния от поверхности полимера. Методом термогравиметрического анализа установлено, что добавка ТФФ не влияет на кинетику термического разложения ПММА в конденсированной фазе, т.е. местом действия ТФФ на горючесть полимера ПММА является только газовая фаза, причем это происходит в результате химического ингибирования продуктами горения антипирена за счет поглощения активных реакционных центров (преимущественно Н и радикалов ОН). Таким образом, ФОС действуют по цепному механизму как ингибиторы горения не только в пламенах газов, но и в пламенах таких конденсированных топлив как полимеры.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в данном обзоре результаты наглядно показывают важность фундаментальных исследований детальных механизмов, протекающих



**Рис. 14.** Профили относительных интенсивностей сигналов, пропорциональных концентрации ОН радикалов, в пламени ПММА (1) и ПММА + 10 мас.% ТФФ (2), в зависимости от расстояния от поверхности полимера.

в пламенах с добавкой ингибиторов. Полученные результаты экспериментальных измерений химической и тепловой структуры диффузионных пламен полимеров, предварительно перемешанных водородно- и углеводородно-кислородных пламен, скорости их распространения, а также результатов численных расчетов различных параметров исследованных пламен свидетельствуют о ключевой роли в этих системах цепных разветвленных химических реакций, открытых академиком Н.Н. Семёновым. Благодаря развитию теории Н.Н. Семёнова о цепных разветвленных химических реакциях в настоящее время созданы и проверены детальные химико-кинетические модели, позволяющие путем численных расчетов описать влияние фосфор-. металлсодержащих ингибиторов и антипиренов на важнейшие параметры процессов горения.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (гранты №№ 19-03-00611 и 19-58-53016).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. М.: ИХФ в Черноголовке, 1996.
- 2. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Чапышева Н.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 71.
- Копылов С.Н., Губина Т.В. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 39.
- 4. *Babushok V., Tsang W., Linteris G.T. et al.* // Combust. and Flame. 1998. V. 115. P. 551.
- 5. *Tapscott R.E., Sheinson R.S., Babushok V. et al.* // Natl. Inst. Stand. Technol. Tech. Note 1443. 2001.
- 6. *Babushok V., Noto T., Burgess D.R. et al.* // Combust. and Flame. 1996. V. 107. P. 351.

- 7. Noto T., Babushok V.V., Hamins A. et al. // Combust. and Flame. 1998. V. 112. P. 147.
- Biordi J.C., Lazzara C.P., Papp J.F. // Proc. 15th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1975. P. 917.
- 9. *Westbrook C.K.* // Proc. 19th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1982. P. 127.
- 10. *Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Shmakov A.G.* // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. № 11. P. 1023.
- 11. Коробейничев О.П., Шварцберг В.М., Шмаков А.Г. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 11. С. 5.
- Рыбицкая И.В., Шмаков А.Г., Шварцберг В.М. и др. // Физика горения взрыва. 2008. Т. 44. № 2. С. 14.
- Korobeinichev O.P., Rybitskaya I.V., Shmakov A.G. et al. // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 2591.
- 14. *Shvartsberg V.M., Shmakov A.G., Bolshova T.A. et al.* // Energy Fuels. 2012. V. 26. № 9. P. 55286.
- Коробейничев О.П., Большова Т.А., Шмаков А.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 2. С. 9.
- Коробейничев О.П., Шварцбере В.М., Шмаков А.Г. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 3. С. 3.
- 17. Bolshova T.A., Shvartsberg V.M., Korobeinichev O.P. et al. // Combust. Theory Model. 2016. V. 20. № 2. P. 189.
- 18. Korobeinichev O.P., Gonchikzhapov M.B., Paletsky A.A. et al. // Combust. and Flame. 2016. V. 169. P. 261.
- 19. Korobeinichev O.P., Gonchikzhapov M.B., Paletsky A.A. et al. // Proc. Combust. Inst. 2017. V. 36. Issue 2. P. 3279.
- Trubachev S.A., Korobeinichev O.P., Karpov A.I. et al. // Proc. Combust. Inst. 2020. V. 38 (in press); https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.05.043
- Korobeinichev O.P., Trubachev S.A., Joshi A.K. et al. // Proc. Combust. Inst. 2020. V. 38 (in press); https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.082
- 22. Korobeinichev O.P., Paletsky A.A., Kuibida L.V. et al. // Proc. Combust. Inst. 2013. V. 34. Issue 2. P. 2699.
- 23. *Trubachev S.A., Korobeinichev O.P., Kostritsa S.A. et al.* // ComPhysChem 20–21 (in press).

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

- Reinelt D., Linteris G.T. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1996. P. 1421.
- 25. Babushok V., Tsang W. // Proc. 3rd Intern. Conf. Fire Res. Eng. (ICFRE). 1999. P. 257.
- Jayaweera T.M., Pitz W.J., Westbrook C.K. // Third Join Meeting of the U.S. Sect. Combust. Inst. 2003. P. 39.
- Mather J.D., Tapscott R.E., Shreeve J.M. et al. // Proc. Halon Options Tech. Working Conf. Albuquerque, NM, 2003.
- 28. Morrey E., Knutsen L. // Ibid.
- 29. *Lask G., Wagner H.G.* // Proc. 8th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1961. P. 432.
- 30. *Ewing C.T., Hughes J.T., Carhart H.W.* // Fire Mater. 1984. V. 8. P. 148.
- 31. Miller W.J. // Combust. and Flame. 1969. V. 13. P. 210.
- 32. Linteris G.T., Rumminger M.D., Babushok V. // Proc. Combust. Inst. 2000. V. 28. Issue 2. P. 2965.
- 33. *Ewing C.T., Faith F.R., Romans J.B.* // J. Fire Prot. Eng. 1992. V. 4. № 2. P. 35.
- Hamins A., Trees D., Seshadri K. et al. // Combust. and Flame. 1994. V. 99. P. 221.
- Rosser W.A.Jr., Inami S.H., Wise H. // Ibid. 1963. V. 7. P. 107.
- Zheng R., Bray K.N., Rogg B. // Combust. Sci. Technol. 1997. V. 126. P. 389.
- Lazzarini A.K., Krauss R.H., Chelliah H.K. et al. // Proc. Combust. Inst. 2000. V. 28. Issue 2. P. 2939.
- Mesli B., Gokalp I. // Combust. Sci. Technol. 2000. V. 153. P. 193.
- 39. Hirst R., Booth K. // Fire Technol. 1977. V. 13. P. 296.
- 40. *Hamins A.* // Proc. 27th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1998. P. 2857.
- 41. *Linteris G.T., Katta V.R., Takahashi F. //* Combust. and Flame. 2004. V. 138. P. 78.
- 42. *Hastie J.W., Bonnell D.W.* // Final Report NBSIR 80-2169. 1980.
- 43. *Twarowski A.J.* // Combust. and Flame. 1993. V. 94. P. 91.
- 44. Twarowski A.J. // Ibid. P. 341.
- 45. Twarowski A.J. // Ibid. 1995. V. 102. P. 41.
- 46. Twarowski A.J. // Ibid. 1996. V. 105. P. 407.
- 47. Korobeinichev O.P., Ilyin S.B., Mokrushin V.V. et al. // Combust. Sci. Technol. 1996. V. 116. P. 51.
- 48. Korobeinichev O.P., Ilyin S.B., Bolshova T.A. et al. // Combust. and Flame. 2000. V. 121. P. 593.
- 49. Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Chernov A.A. // Ibid. 1999. V. 118. P. 727.
- Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Chernov A.A. et al. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1996. P. 1035.
- Коробейничев О.П., Шварцберг В.М., Ильин С.Б. // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 3. С. 32.
- 52. Korobeinichev O.P., Bolshova T.A., Shvartsberg V.M. et al. // Combust. and Flame. 2001. V. 125. P. 744.
- 53. Korobeinichev O.P., Chernov A.A., Bolshova T.A. // Ibid. 2000. V. 123. P. 412.
- 54. Jayaweera T.M., Melius C.F., Pitz W.J. et al. // Ibid. 2005. V. 140. P. 103.
  - ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

- 55. Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Shmakov A.G. et al. // Proc. Combust. Inst. 2007. V. 31. № 2. P. 2741.
- 56. Зельдович Я.Б. // Кинетика и катализ. 1961. Т. 11. № 3. С. 305.
- 57. *Коробейничев О.П., Большова Т.А.* // Физика горения и взрыва. 2009. Т. 45. № 5. С. 3.
- Коробейничев О.П., Панфилов В.Н., Шварцбере В.М. и др. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 2. С. 26.
- 59. *Коробейничев О.П., Большова Т.А.* // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47. № 1. С. 1.
- 60. *Miller D.R., Evers R.L., Skinner G.B.* // Combust. and Flame. 1963. V. 7. P. 137.
- 61. Vanpee M., Shirodkar P.A. // Proc. Combust. Inst. 1979. V. 18. P. 787.
- 62. Rumminger M.D., Reinelt D., Babushok V. et al. // Combust. and Flame. 1999. V. 116. P. 207.
- 63. *Linteris G.T., Babushok V.I.* // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 2535.
- 64. Шварцберг В.М., Большова Т.А., Шмаков А.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53. № 3. С. 27.
- 65. Shvartsberg V.M., Bolshova T.A., Korobeinichev O.P. // Energy Fuels. 2010. V. 24. № 3. P. 1552.
- 66. *Staude S., Hecht C., Wlokas I. et al.* // J. Phys. Chem. 2009. V. 223. P. 639.
- 67. Shvartsberg V.M., Bolshova T.A., Korobeinichev O.P. // Energy Fuels. 2011. V. 25. № 2. P. 596.
- 68. Wlokas I., Staude S., Hecht C. et al. // Proc. 4th European Combust. Meeting. Vienna, Austria, 2009.
- 69. Gerasimov I.E., Knyazkov D.A., Shmakov A.G. et al. // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. P. 2523.
- 70. *Герасимов И.Е., Князьков Д.А., Шмаков А.Г. и др. //* Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47. № 1. С. 3.
- Шмаков А.Г., Коробейничев О.П., Шварцберг В.М. и др. // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 6. С. 64.
- Korobeinichev O., Shmakov A., Chernov A. et al. // Procedia Eng. 2013. V. 62. P. 331.
- 73. *Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Чернов А.А. и др. //* Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 1. С. 20.
- 74. Korobeinichev O.P., Shmakov A.G., Shvartsberg V.M. et al. // Fire Saf. J. 2012. V. 51. P. 102.
- 75. Schartel B. // Materials. 2010. V. 3. № 10. P. 4710.
- 76. Shmakov A.G., Shvartsberg V.M., Korobeinichev O.P. et al. // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. № 3. P. 186.
- Shmakov A.G., Shvartsberg V.M., Korobeinichev O.P. et al. // Combust. Explos. Shock Waves. 2007. V. 43. N
   № 5. P. 501.
- Beach M.W., Vozar S.E., Filipi S.Z. et al. // PMSE Prepr. 2008. V. 98. P. 803.
- 79. Beach M.W., Morgan T.A., Hu T.I. et al. // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 2625.
- 80. *Beach M.W., Rondan N.G., Froese R.D. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. № 9. P. 1664.
- Jang B.N., Wilkie C.A. // Thermochim. Acta. 2005.
   V. 433. № 1. P. 1.
- Guo H., Lyon R.E., Safronava N. et al. // Fuel. 2018. V. 222. P. 175.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2021, том 40, № 5, с. 36-45

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 544.431.7

# ЦЕННОСТНОЕ ЧИСЛЕННОЕ ВЫЯВЛЕНИЕ И АНАЛИЗ КРИТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМ

© 2021 г. Л. А. Тавадян<sup>1\*</sup>, Г. А. Мартоян<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна национальной Академии наук Республики Армения, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Научно-производственная компания "Экоатом", Ереван, Армения

\*E-mail: tavadyan@ichph.sci.am

Поступила в редакцию 03.11.2020; после доработки 17.11.2020; принята в печать 20.11.2020

Представлен ценностный метод численного выявления и анализа критических (предельных) состояний химических реакционных систем. В качестве критерия оценки критических состояний реакций предложено экстремальное поведение реакционной системы, при котором при малых изменениях исходных параметров меняется ее качественное поведение. Задача вариационного исчисления при целевом условии решалась с использованием принципа максимума Понтрягина. Ценностный подход, который основывается на гамильтоновой систематизации кинетических уравнений многостадийных реакций, отличается сравнительной простотой расчетных процедур и позволяет также определять ценности — кинетические значимости отдельных химических стадий и химических компонентов реакции. На примере кинетической модели реакционной смеси водорода с кислородом, включающей 42 отдельные стадии и 8 химических компонентов, описаны три известных предела самовоспламенения согласно диаграмме давление—температура (P-T). Предсказано существование в реакционной системе  $H_2/O_2$  нового вырожденного 4-го предела. Путем выявления ценностной численной субординации химических компонентов и отдельных стадий кинетического механизма реакции водорода с кислородом химически интерпретированы предельные явления.

*Ключевые слова:* кинетика, критические состояния, ценностный метод, численное моделирование, водород с кислородом.

**DOI:** 10.31857/S0207401X21050113

# введение

При описании критических явлений исходили из того, что они в первую очередь характеризуются качественным изменением режима протекания реакции при незначительных изменениях исходных концентраций реагентов, кинетических параметров реакционной системы и/или внешних условий (давление, температура), характеристик реактора — его материала, размеров, геометрической формы и т.д. Качественные изменения реакционной смеси могут сопровождаться принципиально отличающимися количественными изменениями характеристик реакций (скорость реакции, период индукции и др.).

Сведения о критических состояниях реакционной системы позволяют очертить в координатах исходных параметров "границы" различных режимов протекания реакции и далее выработать стратегии эффективного их использования или же обхода. Теоретические представления о пределах самовоспламенения горючих смесей, проявляющихся как критические явления, основываются на двух теориях Семенова [1, 2]: теории разветвленно-цепного воспламенения и теории теплового воспламенения. В последнем случае предел самовоспламенения определяется также из уравнения теплопроводности с нелинейным (химическим) источником тепла.

Аналитическим и численным исследованиям предельных (критических) явлений, в частности в классической реакционной системе водорода с кислородом, посвящено множество работ [3–11]. В настоящей работе представлен метод ценностного численного выявления и анализа критических состояний реакционных систем, с использованием которого выявлены концентрационные критические состояния смеси водорода с кислородом и приведена химическая интерпретация численных результатов.
## ЦЕННОСТНЫЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

## А. Ценностное выявление кинетических значимостей отдельных стадий и компонентов реакционного механизма

Ценностный подход основывается на гамильтоновой систематизации кинетических уравнений сложной (многостадийной) реакции с выделением целевых характеристик последней [12, 13]. Данная систематизация сводится к составлению общей системы уравнений, которая включает в себя систему кинетических уравнений для компонентов сложной реакции и систему дифференциальных уравнений для  $\psi_i(t)$  (ценностей компонентов), сопряженных согласно цели с концентрациями компонентов в системе гамильтониана H:

$$dc_i/dt = f_i(\mathbf{k}, \mathbf{c}) = \partial H/\partial \Psi_i$$

- кинетические уравнения,

$$d\psi_i/dt = -\partial H/\partial c_i \tag{1}$$

- сопряженные уравнения,

$$H = -F + \sum_{i}^{m} \Psi_i f_i, \quad i = 1, 2, \dots, m$$

– гамильтониан; здесь  $c_i(0) = c_i^0$ ;  $\psi_i(0) = \psi_i^0$ ; t – время; F – целевая величина химической реакции, которая для удобства расчетов представляется обычно в виде линейного соотношения скоростей образования компонентов  $f_i$ , выделенных согласно цели; **k** и **c** – n-вектор констант скоростей и m-вектор концентраций компонентов;  $c_i^0$  – исходные концентрации;  $\psi_i^0$  – исходные значения сопряженных функций  $\psi_i$ , рассчитываемых исходя из выбранной целевой величины F.

Временные траектории компонентов сложной реакции в неизотермических условиях рассчитывались с использованием системы кинетических уравнений, включающих уравнение теплового баланса:

$$C_V \rho \frac{dT}{dt} = -\sum_j \Delta H_j r_j - \frac{S}{V} \alpha (T - T_0).$$
(2)

Уравнение теплового баланса записано для ньютоновского закона охлаждения реакционной смеси через стенки реактора. Здесь  $C_V$  и  $\rho$  – удельная теплоемкость и плотность реакционной смеси, соответственно;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи; T и  $T_0$  – температуры реакционной смеси и стенки реактора, соответственно; S/V – отношение внутренней поверхности к объему реактора;  $\Delta H_j$  – изменение энтальпии *j*-й стадии.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

Плотность и теплоемкость реакционной смеси рассчитывали по формулам

$$\rho = \sum \rho_i = c_i M_{mi}, \quad C_v = \sum v_i C_{vi},$$

где  $M_{mi}$ ,  $v_i$  и  $C_{vi}$  — молярная масса, мольная доля и удельная теплоемкость *i*-го компонента соответственно.

Физико-химическое кинетическое осмысление сопряженных функций  $\psi_i$  позволяет выявить их ценностный смысл, характеризующий кинетическую значимость химических компонентов сложной реакции, согласно выбранной целевой характеристике реакции F(t) [12]:

$$\Psi_{i}(t) = \frac{\partial F[f_{1}(t), \dots, f_{m}(t)]}{\partial f_{i}} \bigg|_{f_{i}=f_{i}(t_{0})}, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что ценность *i*-го компонента определяется как отношение отклика целевой величины F(t) в некий момент времени t на величину малого изменения скорости образования *i*-го компонента,  $f_i$ , в начальный момент времени  $t_0$ .

Аналогично ценность отдельной *j*-й стадии,  $G_j(t)$ , определяется как отношение отклика целевой величины в некий момент времени *t* на величину малого изменения скорости *j*-й стадии,  $r_j$ , в начальный момент времени:

$$G_{j}(t) = \frac{\partial F[r_{1}(t), \dots, r_{n}(t)]}{\partial r_{j}} \bigg|_{r_{j}=r_{j}(t_{0})}, \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (4)$$

Ценность *j*-й отдельной стадии равна разности ценностей компонентов, образующихся и участвующих в качестве реагентов в этой стадии, с учетом стехиометрических коэффициентов  $\alpha_{jl}$ ,  $\alpha_{jp}$  химического уравнения:

$$G_{j}(t) = \sum_{p} \alpha_{jp} \psi_{jp}(t) - \sum_{l} \alpha_{jl} \psi_{jl}(t), \qquad (5)$$

где индексы "*p*" и "*l*" относятся соответственно к продуктам и исходным реагентам *j*-й стадии.

Кинетические значимости химических компонентов и отдельных стадий определяются также с помощью ценностных вкладов компонентов,  $b_i(t)$ , и отдельных стадий,  $h_j(t)$ , в которых учитывается и фактор интенсивности — скорости образования компонентов ( $f_i$ ) и отдельных стадий ( $r_j$ ), соответственно:

$$b_i(t) = \psi_i(t) f_i(t), \quad i = 1, 2, ..., m, h_i(t) = G_i(t) r_i(t), \quad j = 1, 2, ..., n.$$
(6)

Таким образом, гамильтонова систематизация кинетических моделей сложной реакции позволяет наряду с кинетическими траекториями концентраций компонентов реакции одновременно, согласно уравнениям (1), (3)–(6), рассчитывать кинетические траектории ценностных величин компонентов и отдельных стадий химического механизма многостадийной реакции, а именно  $\psi_i, b_i, G_i$  и  $h_i$ .

## Б. Ценностный метод выявления и анализа критических условий сложных реакций согласно кинетическим моделям

Для численного выявления критического состояния реакционной системы определяется соответствующий критерий. В качестве критерия оценки критического состояния реакционной системы как границы качественного изменения ее поведения в зависимости от исходных параметров предложено экстремальное поведение системы относительно кинетических параметров или исходных условий [12, 13]. Рассматривается экстремальность суммарной концентрации компонентов, которая эквивалентна условию

$$I(t) = C = \sum_{i=1}^{m} c_i = \int_0^t F(t) dt \to \text{extremum}, \quad (7)$$

где

$$F = \sum_{i=1}^{m} f_i.$$

Для газовой реакционной смеси можно использовать целевой функционал I(t) = P, поскольку общее давление *P* связано с суммарной концентрацией линейным соотношением  $P = Ck_BT$ , где  $k_B$  – константа Больцмана.

Условие (7), в частности, соответствует минимальному значению расхода суммарной концентрации компонентов реакционной смеси, а также и изменению общего давления P в случае газовой среды. При выборе целевого функционала (7) критическое состояние реакционной системы рассматривается как эволюционный процесс. Такой подход позволяет численно определить критические состояния реакции в медленных процессах, когда качественные изменения последней невозможно или же чрезвычайно трудно зарегистрировать экспериментально.

Поставленная задача в трактовке вариационного исчисления решается с использованием принципа максимума Понтрягина [14]. Для выявления критических условий, согласно критерию (7), в гамильтониане выделяются исходные параметры  $\Phi$ , посредством которых проводится поиск критических состояний сложных реакций. Тогда гамильтониан реакционной системы записывается в виде

$$H = \Psi_0 F + \sum_{i=1}^m \Psi_i f_i (\mathbf{c}, \mathbf{k}, \mathbf{\Phi}), \qquad (8)$$

$$F = \sum_{i} dc_{i}^{act} / dt$$
или  $F = \sum_{i} dc_{i} / dt$ 

в зависимости от того, решается задача максимума

или минимума:  $\psi_0 = 1$  или  $\psi_0 = -1$ ;  $c_i^{act}$  – концентрации активных промежуточных компонентов реакции, например атомов и радикалов в цепных химических реакциях; Ф – вектор исходных параметров. При записи уравнения (8) по существу вектор исходных параметров Ф рассматривается как управляющий. Для нахождения значений  $\Phi^*$ , соответствующих критическому состоянию, что согласно выбранному критерию соответствует экстремальному поведению реакции, применяется принцип максимума Понтрягина. Этот подход сводится к решению системы уравнений кинетических и сопряженных функций (1) с изменением параметров управления  $\Phi$  в пределах  $\Phi_{min} \leq \Phi \leq \Phi_{max}$ . Поиск значений Ф\* в данном интервале проводится из определенных классов функций, что существенно облегчает вычисление [14]. Согласно принципу максимума Понтрягина оптимальное значение Ф\* выбирают из граничных значений  $\mathbf{\Phi}^{lm}$  и величин  $\mathbf{\Phi}^{cl}$ , соответствующих классическому условию:

$$\partial H/\partial \Phi_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, q$$

Критическому, а в данном случае — экстремальному состоянию реакции со значениями исходных параметров  $\Phi^*$  соответствует условие

$$H^*(\mathbf{c}^*\boldsymbol{\psi}^*\boldsymbol{\Phi}^*) = \sup_{\boldsymbol{\Phi}} H(\mathbf{c},\boldsymbol{\psi},\boldsymbol{\Phi}) = 0.$$
(9)

Условие (10) постоянства величины гамильтониана во времени [14]:

$$H(t) = \text{const},\tag{10}$$

позволяет проводить поиск критических исходных параметров  $\Phi^*$  при малых временах реакции и, соответственно при низких степенях превращения исходных веществ и незначительных изменениях температуры. По существу ценностный метод в отличие от обычно используемых численных методов позволяет определять критические условия реакции без численного симулирования временно́го профиля химических компонентов в полном диапазоне текущего времени. Это дает возможность существенно сократить объем расчетов и обойти труднорешаемую проблему "жесткости" при численном интегрировании системы дифференциальных уравнений (1).

Таким образом, ценностный подход позволяет универсально (вне зависимости от степени сложности кинетической модели многостадийной химической реакции) выявить численно критические условия реакции. И, что важно, данный подход также посредством ценностных величин реакционных компонентов и отдельных стадий "химически диагностирует" критическое состояние

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

где

сложной реакции. В качестве примера при представлении целевого функционала в виде суммы концентраций активных промежуточных компонентов в рамках ценностного подхода [12] выведены классические аналитические уравнения Семенова для критических условий для различных модельных случаев разветвленной цепной реакции [1, 2].

В ценностном подходе критические состояния реакционной системы согласно выбранному критерию определяются из условия экстремальности (уравнение (7) и. соответственно. (9)). Условие (9) в случае газовых реакционных смесей сводится к алгебраическому уравнению, содержащему многочлен 5-го порядка по общему давлению. Согласно выражению (1), для гамильтониана максимальный, 5-й порядок алгебраического уравнения (9) определяется произведением  $\psi_i(t) f_i(t)$ . Три порядка зависимости от общего давления в многочлене дает величина  $f_i(t)$  с учетом максимальной возможной тримолекулярности отдельных химических стадий, а остальные два порядка зависимости от общего давления многочлена — величина  $\Psi_i(t)$ . Алгебраическое уравнение (9) с учетом (8) 5-го порядка по давлению в общем случае может иметь до пяти действительных корней, которые могут быть положительными и физико-химически обоснованными [15]. Таким образом, число критических состояний чисто химической. концентрационной природы при изменении общего давления газовой реакционной смеси может достигать 5 без учета тепловых факторов и возможной зависимости констант скорости отдельных стадий от общего давления.

## ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРЕДЕЛОВ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ РЕАКЦИИ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ ЦЕННОСТНЫМ МЕТОДОМ

#### А. Химический механизм

В качестве объекта исследования посредством ценностного подхода выбрана детальная кинетическая модель реакции водорода с кислородом, рассмотренная У. Маасом с соавт. [3] и представленная в табл. 1, которая включает в себя восемь химических компонентов и 42 отдельные химические стадии. Константы скорости рассчитаны по значениям параметров, представленных в табл. 1. Для расчетов, согласно табл. 1, в неизотермических условиях использованы значения коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  из уравнения (2) и удельной теплоемкости  $C_{\nu}$ , равные  $2.7 \cdot 10^{-6}$  кДж  $\cdot$  см<sup>-2</sup>  $\cdot$  K<sup>-1</sup>  $\cdot$  с<sup>-1</sup> при 803.2 К и 0.0254 кДж  $\cdot$  K<sup>-1</sup> при 840 К соответственно [16].

Процессы деструкции реакционных интермедиатов в нерадикальные продукты на внутренней поверхности реактора представлены реакциями №№ 38—42. Значения констант скорости деструкции этих компонентов на внутренней поверхности реакционного сосуда определялись по формуле

$$k = \frac{1}{4}\gamma \overline{v} \frac{S}{V},$$

где  $\overline{v} = (8k_BT/\pi M_m)^{1/2}$  – средняя скорость теплового движения частиц в газе при температуре *T*,  $M_m$  – молярная масса.

Коэффициент захвата ү при соударении активных частиц с поверхностью обычно изменяется в пределах  $\approx 10^{-5} - 10^{-2}$  для стекла и кварцевого стекла [2]. Были приняты следующие значения ү для реакций №№ 38–42:  $\gamma_{38} = \gamma_{39} = \gamma_{40} = \gamma_{41} = 10^{-3}$ ,  $\gamma_{42} = 6 \cdot 10^{-5}$ . Значения ү из отмеченного интервала выбирались в основном по принципу описания экспериментальных данных, соответствующих 1-му пределу самовоспламенения смеси  $H_2/O_2$  [3, 17].

Для сферического реактора S/V = 3/r, где r – радиус реактора, в рассматриваемом случае равный r = 3.7 см. Значения тепловых эффектов реакции, приведенных в табл. 1, рассчитаны с линейным приближением по формуле  $\Delta H_T = \Delta H_{298.2} +$  $+ \Delta C_p (T - 298.2)$ , согласно данным работ [18, 19];  $\Delta C_p$  – разность молярных теплоемкостей продуктов и исходных веществ отдельной стадии с учетом стехиометрических коэффициентов реакций. Тепловые эффекты поверхностных реакций №№ 38–42 гибели активных интермедиатов рассчитаны согласно химическим уравнениям, приведенным в работе [3]. Значения  $\Delta H_T$  при 803.15 К оценены с использованием величин  $\Delta H_{298.15}$  и  $\Delta C_p (T =$ = 500 K) и приняты независящими от температуры.

#### Б. Расчет критических условий самовоспламенения реакционной смеси водорода с кислородом

Для численных расчетов критических условий, временны́х профилей концентраций компонентов реакции, температуры, а также ценностных величин компонентов и отдельных стадий использовали вычислительную программу VALKIN [12]. В данной программе система дифференциальных уравнений численно интегрировалась с помощью модифицированного метода Рунге—Кутта — ROW-4A [20]. В качестве критерия критического состояния реакции выбрано условие экстремальности целевого функционала (7) для случая активных частиц. Согласно (7) определялись начальные значения сопряженных функций для численного интегрирова-

# ТАВАДЯН, МАРТОЯН

Таблица 1. Кинетический механизм реакции водорода с кислородом

№ реакции	Реакция	<i>А</i> , см, моль, с	В	$E_a$	$\Delta H^0_{_{803.2}}$
r - prantann			2	кДж/моль	
1	$O_2 + H \rightarrow OH + O$	$2.00\cdot 10^{14}$	0.00	70.30	67.89
2	$OH + O \rightarrow O_2 + H$	$1.46 \cdot 10^{13}$	0.00	2.08	-67.89
3	$H_2 + O \rightarrow OH + H$	$5.06 \cdot 10^4$	2.67	26.30	5.90
4	$OH + H \rightarrow H_2 + O$	$2.24 \cdot 10^4$	2.67	18.40	-5.90
5	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$1.00 \cdot 10^{8}$	1.60	13.80	-62.32
6	$H_2O + H \rightarrow H_2 + OH$	$4.45 \cdot 10^8$	1.60	77.13	62.32
7	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$1.50 \cdot 10^{9}$	1.14	0.42	-68.22
8	$H_2O + O \rightarrow OH + OH$	$1.51 \cdot 10^{10}$	1.14	71.64	68.22
9	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$1.80 \cdot 10^{18}$	1.00	0.00	-442.17
10	$\mathrm{H}_2 + \mathrm{M} \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{H} + \mathrm{M}$	$6.99 \cdot 10^{18}$	1.00	436.1	442.17
11	$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	$2.20 \cdot 10^{22}$	2.00	0.00	-504.48
12	$H_2O + M \rightarrow H + OH + M$	$3.80 \cdot 10^{23}$	2.00	499.4	504.48
13	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$2.90 \cdot 10^{17}$	1.00	0.00	-504.15
14	$O_2 + M \rightarrow O + O + M$	$6.81 \cdot 10^{18}$	1.00	496.4	504.15
15	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$2.30 \cdot 10^{18}$	0.80	0.00	-211.64
16	$HO_2 + M \rightarrow H + O_2 + M$	$3.26 \cdot 10^{18}$	0.80	195.9	211.64
17	$HO_2 + H \rightarrow OH + OH$	$1.50 \cdot 10^{14}$	0.00	4.20	-156.73
18	$OH + OH \rightarrow HO_2 + H$	$1.33 \cdot 10^{13}$	0.00	168.3	156.73
19	$HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$	$2.50 \cdot 10^{13}$	0.00	2.90	-230.53
20	$H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H$	$6.84 \cdot 10^{13}$	0.00	243.1	230.53
21	$HO_2 + H \rightarrow H_2O + O$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0.00	7.20	-224.96
22	$H_2O + O \rightarrow HO_2 + H$	$2.67 \cdot 10^{13}$	0.00	242.5	224.96
23	$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	$1.80 \cdot 10^{13}$	0.00	-1.70	-224.62
24	$OH + O_2 \rightarrow HO_2 + O$	$2.18 \cdot 10^{13}$	0.00	230.6	224.62
25	$\rm HO_2^+ OH \rightarrow H_2O + O_2$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0.00	0.00	-292.85
26	$H_2O + O_2 \rightarrow HO_2 + OH$	$7.31 \cdot 10^{14}$	0.00	303.5	292.85
27	$\mathrm{HO}_2 + \mathrm{HO}_2 \rightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 + \mathrm{O}_2$	$2.50 \cdot 10^{11}$	0.00	-5.20	-159.41
28	$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$3.25 \cdot 10^{22}$	2.00	0.00	-214.3
29	$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	$2.10 \cdot 10^{24}$	2.00	206.8	214.31
30	$H_2O_2 + H \rightarrow H_2 + HO_2$	$1.70 \cdot 10^{12}$	0.00	15.70	-71.12
31	$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + H$	$1.15 \cdot 10^{12}$	0.00	80.88	71.12
32	$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.00	15.00	-290.17
33	$H_2O + OH \rightarrow H_2O_2 + H$	$2.67 \cdot 10^{12}$	0.00	307.5	290.17
34	$H_2O_2 + O \rightarrow OH + HO_2$	$2.80 \cdot 10^{13}$	0.00	26.80	-65.22
35	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O$	$8.40 \cdot 10^{12}$	0.00	84.09	65.22
36	$\rm H_2O_2 + OH \rightarrow \rm H_2O + \rm HO_2$	$5.40 \cdot 10^{12}$	0.00	4.20	-133.44
37	$H_2O + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + OH$	$1.63 \cdot 10^{13}$	0.00	132.7	133.44
38	$HO_2 \xrightarrow{CTEHKA} nr.p$	0.264	0.50	0.00	-132.70

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

№ реакции	Реакция	<i>А</i> , см, моль, с	В	$E_a$	$\Delta H^0_{\scriptscriptstyle 803.2}$
				кДж/моль	
39	$O \xrightarrow{Ctehka} nr.p$	0.375	0.50	0.00	-252.08
40	H — Стенка → nr.p	1.514	0.50	0.00	-221.08
41	OH — <u>Стенка</u> → nr.p	0.364	0.50	0.00	-160.15
42	$H_2O_2 \xrightarrow{CTEHKa} nr.p$	0.015	0.50	0.00	-105.99

Таблица 1. Окончание

*Примечание*: константы скорости реакции представлены уравнением аррениусовского вида:  $k(T) = AT^B \exp(-E_a/RT)$ , где A – предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  – энергия активации, T – температура в Кельвинах, B – показатель степени тем-

пературной зависимости, R – универсальная газовая постоянная;  $\Delta H^0_{803,2}$  – тепловой эффект отдельной стадии при T = 803.2 K; nr.p – нерадикальные продукты.

ния (1):  $\psi_i^0 = 1$  для активных частиц — H, O, OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и  $\psi_i^0 = 0$  в случае H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.

Определенная на основе ценностного критерия Z-образная P-T диаграмма пределов 1–3 самовоспламенения для стехиометрической смеси водорода с кислородом, представленная на рис. 1, находится в хорошем согласии с теоретическими и экспериментальными результатами, обобщенными в работах [3, 17].



Рис. 1. Пределы (1-4) для стехиометрической смеси водорода с кислородом в зависимости от исходных температуры и давления, рассчитанные ценностным методом.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

Одновременно предсказан и 4-й предел критических условий самовоспламенения смеси водорода с кислородом нетепловой природы, показанных на рис. 1, при давлениях ≈45 атм и более, который подтверждает вывод о том, что число пределов воспламенения нетепловой природы в реакционной смеси водорода с кислородом без учета возможной зависимости констант скорости отдельных химических стадий от общего давления может быть больше трех. Наличие возможного 5-го критического предела самовоспламенения реакционной смеси водорода с кислородом не исследовалось изза предполагаемого существенного изменения количественных характеристик - констант скоростей отдельных стадий при давлениях, превышающих несколько десятков атмосфер [21]. При этих условиях величины констант скорости отдельных стадий могут строго не описываться уравнениями, соответствующими сравнительно низким давлениям.

Из данных рис. 1, где представлены расчетные данные, полученные в изотермических условиях, следует, что экспериментально наблюдаемый третий предел самовоспламенения Н<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> предсказывается ценностным методом без учета тепловых факторов. К подобному выводу ранее пришли авторы работ [5-10]. Как и в работе [7], учет саморазогрева смеси Н2/О2 практически не влияет на величину исходных давлений, соответствующих третьему пределу самовоспламенения. Таким образом, согласно нашим исследованиям 3-й предел самовоспламенения смеси Н<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> имеет разветвленно-цепную природу, а тепловыделение только усиливает количественное отличие различных режимов протекания реакции вблизи 3-го предела самовоспламенения. Между тем следует отметить, что сам тепловой взрыв возможен в Р-Т-областях интенсивного протекания реакции в случае, если соблюдаются условия теплового взрыва [1, 2].

Номер	$\overline{b}_{ m F}$	ł	$\overline{b}$	- 0	$\overline{b}_{0}$	OH	$\overline{b}_{ m H}$	O <sub>2</sub>	$\overline{b}_{\mathrm{H}}$	<sub>2</sub> O <sub>2</sub>
границы	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
1	4.6E-01	4.9E-02	2.8E-02	4.5E-01	5.7E-03	-5.0E-01	5.6E-03	1.5E-05	2.3E-06	1.3E-09
2	4.5E-01	4.5E-01	2.2E-02	2.2E-02	4.6E-03	4.5E-03	2.4E-02	2.6E-02	2.6E-05	2.9E-05
3	2.8E-04	2.1E-04	1.3E-05	9.9E-06	2.7E-06	2.0E-06	8.7E-01	8.8E-01	2.9E-02	3.7E-02
4	2.0E-06	2.0E-06	9.8E-08	9.6E-08	3.7E-07	3.7E-07	3.8E-01	3.8E-01	5.9E-01	5.9E-01

*Таблица 2.* Ценностные вклады ( $\bar{b}_i$ ) химических компонентов в условиях, соответствующих критическим условиям (границы 1–4) ниже (а) и выше (б) по давлению стехиометрической смеси H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> при температуре 803.2 К и  $t = 1.5 \cdot 10^{-3}$  с

Примечание:  $\overline{b_i} = b_i \left(\sum_{i=1}^m b_i^2\right)^{-1/2}$ .

Выявленный на основании ценностного критерия 4-й предел самовоспламенения характеризует критическое состояние, поскольку при повышении давления, в частности при T = 803.15 K, на P-Tдиаграмме видны качественные изменения в поведении реакции. Об этом свидетельствуют численные расчеты, которые указывают, что выше 4-го предела — критической границы — после достижения максимальной концентрации атомов и радикалов и ее последующего уменьшения при одинаковых временах реакции степень конверсии реакции ниже, чем когда значение исходного давления ниже предельного (рис. 1). Однако 4-й предел не является обычно принятым пределом самовоспламенения для смеси  $H_2/O_2$ , поскольку при этом не происходит резкое изменение концентрации носителей цепей или температуры. То есть 4-й предел самовоспламенения реакционной смеси, определенный из условия экстремальности (7) и, соответственно, (9), представляется вырожденным.

# В. Ценностная диагностика критических условий пределов самовоспламенения реакционной смеси $H_2/O_2$ в координатах P–T

На рис. 2 приведены величины ценностных вкладов наиболее кинетически значимых отдельных стадий химического механизма реакции водорода с кислородом, соответствующие четырем критическим состояниям реакционной смеси  $H_2/O_2$ , в координатах *P*–*T*.

Согласно известным представлениям [1, 2], 1-й и 2-й пределы самовоспламенения реакционной смеси H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> главным образом определяются реакциями разветвления с участием атома водорода и молекулярного кислорода (реакция № 1 из табл. 1) и гибели носителей цепей (реакции №№ 38–42). При этом наблюдается высокое значение ценностных вкладов носителей цепей H, O и OH, представленных в табл. 2. В случае 2-го предела самовоспламенения интенсивная тримолекулярная реакция превращения атома H в данных условиях в менее реакционноспособный гидропероксильный радикал (реакция № 15) в целом представляется как стадия обрыва кинетической цепи. Тем не менее вблизи второго, промежуточного предела самовоспламенения, как следует из рис. 2 и табл. 2, существенный вклад вносят химические превращения  $HO_2$  и  $H_2O_2$ , включающие образование  $H_2O_2$  в результате как линейной, так и нелинейной реакций  $HO_2$  и последующий радикальный распад пероксида водорода в качестве дополнительной реакции разветвления цепи. К такому же выводу пришли авторы работ [5, 7–10].

Для 3-го предела воспламенения наблюдается иная химическая картина. При повышении исходного давления существенно "активируются" химические превращения с участием гидропероксильного радикала НО2 и нерадикального, активного продукта его превращения – пероксида водорода  $H_2O_2$ . При этом, как следует из табл. 2, ценностный вклад радикала НО<sub>2</sub> (b<sub>HO<sub>2</sub></sub>) существенно превышает ценностные вклады Н, О и ОН, что свидетельствует о доминирующей роли радикала НО<sub>2</sub> вблизи 3-го предела воспламенения. С повышением исходного давления при достижении 3-го предела происходит переход от режима медленного протекания реакции к автоускоренному. Причина этого – интенсивное образование H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в реакциях радикалов HO<sub>2</sub> между собой (реакция № 27) и продолжения цепи (реакция № 31) посредством реакции HO<sub>2</sub> с H<sub>2</sub>, свободно-радикальный распад которого приводит к интенсивному разветвлению цепей (реакция № 29) дополнительно к реакции № 1. Доминирующие химические превращения, осуществляемые при высоких давлениях с участием гидропероксильного радикала HO<sub>2</sub> и пероксида водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, представляются отдельными химическими стадиями:



**Рис. 2.** Ценностное тестирование критических пределов стехиометрической смеси  $H_2/O_2$  при температуре 803.2 K; части *a*-*г* соответствуют пределам 1–4. Ценностный вклад отдельной стадии вычисляется как  $\overline{h_j} = h_j \left(\sum_{j=1}^n h_j^2\right)^{-1/2}$ .

$$HO_2 + M \leftrightarrow H + O_2 + M$$
, (R15), (R16)

$$HO_2 + H \rightarrow 2OH,$$
 (R17)

$$\mathrm{HO}_2 + \mathrm{H} \to \mathrm{H}_2 + \mathrm{O}_2, \qquad (\mathrm{R19})$$

$$\mathrm{HO}_2 + \mathrm{HO}_2 \to \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 + \mathrm{O}_2, \qquad (\mathrm{R27})$$

$$H_2O_2 + M \rightarrow 2OH + M, \qquad (R29)$$

$$HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H.$$
 (R31)

О доминантной роли реакций с участием  $HO_2$ и  $H_2O_2$  при высоких давлениях, соответствующих 3-му и, особенно, 4-му критическим пределам реакционной смеси  $H_2/O_2$ , свидетельствует существенное увеличение их ценностных вкладов (табл. 2).

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

Наблюдаемый при повышении давления 4-й вырожденный предел характеризует качественный, но не резкий переход реакции в более медленный режим. Это, по-видимому, обусловлено существенным уменьшением кинетической значимости реакции разветвления (№ 1 в табл. 1) с участием атомов водорода и интенсификацией реакции носителей цепей (радикалов НО<sub>2</sub>) между собой (реакция № 27) с образованием нерадикальных продуктов – пероксида водорода и молекулярного кислорода. Вместе с этим в данных условиях, как следует из рис. 2, ценностный вклад нелинейной реакции № 27 радикалов НО<sub>2</sub> между собой, приводящей к образованию H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, существенно превышает вклад реакции № 31, ведущей к превращению гидропероксильного ради-



Рис. 2. Окончание.

кала  $HO_2$  в атом Н. Преобладание роли реакций с участием  $HO_2$  по сравнению с реакциями, осуществляемыми посредством атомов Н, связано также с увеличением соотношения концентраций [HO<sub>2</sub>]/[H] в результате смещения равновесия (реакции №№ 15, 16) с повышением давления в сторону образования гидропероксильных радикалов HO<sub>2</sub>.

Одновременно вблизи 4-го предела, для которого свойственно преобладание вклада реакции  $\mathbb{N}$  27 радикалов HO<sub>2</sub> между собой над реакцией  $\mathbb{N}$  31 изменяется кинетическое проявление реакции  $\mathbb{N}$  29 распада H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на радикалы. Кинетическое значение реакции  $\mathbb{N}$  29 радикального распада H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> зависит от "химии" его предварительного образования в реакционной смеси, и этим обу-

словлено наличие 4-го критического предела воспламенения. Если Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub> образуется в результате нелинейной реакции № 27 радикалов НО<sub>2</sub> между собой, то в конечном итоге не происходит мультипликация свободных валентностей, как это представлено на рис. 3, поэтому двухстадийное превращение (А) можно рассматривать как последовательность реакций продолжения цепи. По этой причине вблизи 4-й критической границы доминирующий вклад имеет пероксид водорода (табл. 2). В случае же, когда H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> образуется в результате реакции № 31 отрыва атома водорода радикалами HO<sub>2</sub> от H<sub>2</sub>, в конечном счете происходит мультипликация свободной валентности, и двухстадийное превращение (Б) представляется как последовательность реакций разветвления цепи. Из вышеприведенного следует, что 4-й, вырож-

HO<sub>2</sub><sup>+</sup> HO<sub>2</sub><sup>-</sup> 
$$\rightarrow$$
 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  2'OH, (A)  
O<sub>2</sub>  
(2  $\rightarrow$  2)  
HO<sub>2</sub><sup>+</sup> H<sub>2</sub><sup>-</sup>  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  2'OH. (Б)  
H<sup>+</sup>  
(1  $\rightarrow$  3)

Рис. 3. Последовательности реакций образования и радикального распада пероксида водорода. Внизу последовательностей реакций (А) и (Б) схематически указано изменение числа свободных валентностей в результате химической последовательности реакций.

денный предел в основном обусловлен сменой с повышением давления представленной на рис. 3 химической последовательности (Б) с участием пероксида водорода последовательностью (А).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ценностный численный подход, основанный на гамильтоновой систематизации кинетической модели сложной реакции, позволяет выявлять критические состояния реакционной смеси. В качестве критерия такого состояния, при котором в зависимости от исходных параметров изменяется качественное поведение реакционной смеси, выбрано ее экстремальное состояние в зависимости от управляющих параметров химической системы (например, от давления).

Ценностный подход позволяет также с химической точки зрения осмыслить критические состояния сложной реакции, выявляя кинетические значимости (ценности) отдельных стадий и компонентов. Одним из следствий применения ценностного подхода является предсказание возможного наличия до пяти пределов критичности при условии максимальной тримолекулярности отдельных стадий механизма реакции, что обусловлено исключительно концентрационной динамикой реакционной системы без учета тепловых факторов.

Для реакции водорода с кислородом согласно предложенному критерию показано наличие четырех критических пределов, очерчивающих зоны качественно различающихся режимов протекания реакции. Ценностная субординация отдельных химических стадий и компонентов реакционного механизма реакции водорода с кислородом позволила без предварительных упрощений выяснить основную химическую природу критических условий, выявляя наиболее кинетически значимые отдельные стадии и компоненты химического механизма в зависимости от исходных условий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Semenov N.N.* Chemical kinetics and chain reactions. Oxford: Clarendon Press, 1935.
- 2. *Semenov N.N.* Some problems in chemical kinetics and reactivity. V. 1. Elsevier, 2013.
- Maas U., Warnatz J. // Combust. and Flame. 1988. V. 74. № 1. P. 53.
- 4. Wu H., Cao G., Morbidelli M. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 32. P. 8422.
- Lidor A., Weihs D., Sher E. // Proc. 55th AIAA Aerospace Sci. Meeting. V. 1. USA: AIAA, 2017. P. 13634.
- 6. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 358.
- 7. Иванова А.Н., Адрианова З.С., Азатян В.В. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 8. С. 91.
- Liang W., Law C.K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018.
   V. 20. № 2. P. 742.
- 9. Wang X., Law C.K. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. № 13. P. 134305.
- 10. *Newcomb L.B., Marucci M.E., Green J.R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 23. P. 15746.
- Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М., Фролов Ф.С. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 27.
- 12. *Tavadyan L.A., Martoyan G.A.* Analysis of kinetic models of chemical reaction systems. Value approach. N.Y.: Nova Sci. Publ. Inc, 2014.
- Martoyan G.A., Tavadyan L.A. // Lecture Notes Comput. Sci. V. 3044. Heidelberg, Germany: Springer, 2004. P. 313.
- 14. *Pontryagin L.S., Boltyanskii V.G., Gamkrelidze R.V. et al.* Mathematical theory of optimal processes. N.Y.: The Macmillan Company, 1964.
- 15. Курош А.Г. Курс высшей алгебры. М.: Наука, 1968.
- 16. *Frank-Kamenetskii D.A.* Diffusion and heat transfer in chemical kinetics. N.Y.: Plenum Press, 1969.
- 17. *Lewis B., von Elbe G.* Combustion, flames and explosions of gases. Elsevier, 2013.
- 18. Ó Connaire M., Curran H.J., Simmie J.M. et al. // Intern. J. Chem. Kinet. 2004. V. 36. № 11. P. 603.
- Li V., Zhao Z., Kazakov A. et al. // Ibid. 2004. V. 36. № 10. P. 566.
- 20. *Gottwald B., Wanner G.* // Simulation. 1981. V. 37. № 5. P. 169.
- 21. *Мартоян Г.А., Тавадян Л.А. //* Хим. физика. 1998. Т. 17. № 5. С. 24.

## \_\_\_\_ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ \_\_\_\_ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

УДК 541.128

# НОВЫЕ НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

© 2021 г. С. М. Алдошин<sup>1, 2</sup>, В. С. Арутюнов<sup>1, 2, 3</sup>, В. И. Савченко<sup>1</sup>, И. В. Седов<sup>1, 2\*</sup>, А. В. Никитин<sup>1, 3</sup>, И. Г. Фокин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия <sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия <sup>3</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия \*E-mail: isedov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 29.10.2020; после доработки 13.11.2020; принята в печать 20.11.2020

Теория разветвленно-цепных процессов, созданная основателем российской школы химической физики Николаем Николаевичем Семёновым, стала фундаментом современных представлений о механизме газофазных процессов конверсии углеводородов и основой глубокого понимания явлений, протекающих во многих смежных областях. Однако на протяжении всего XX века химическая переработка углеводородных газов оставалась второстепенным направлением нефтегазохимии, поскольку основным углеводородным сырьем были жидкие углеводороды нефти. Кардинальное изменение ситуации после начала промышленной разработки огромных нетрадиционных ресурсов природного газа сделало необходимым создание экономически эффективных технологий переработки в базовые нефтехимические продукты более дешевых и доступных газообразных углеводородов. В статье рассмотрены новые некаталитические методы переработки углеводородных газов, разработанные в ИПХФ РАН и ФИЦ ХФ РАН, и перспективные направления их применения.

*Ключевые слова:* природный газ, попутный газ, метан, газохимия, окислительная конверсия. **DOI:** 10.31857/S0207401X21050034

## введение

Теория разветвленно-цепных реакций, созданная Н.Н. Семёновым [1], основывается на высокой реакционной способности атомов и радикалов, образующихся в реакциях зарождения цепей, и в их последующем взаимодействии с исходными молекулами, ведущем к продолжению и разветвлению цепей. Она позволила объяснить процессы окисления и воспламенения газов (классические работы – по воспламенению гремучей смеси и окислению СО), определить условия и кинетические закономерности протекания этих реакций, включая существование концентрационных пределов воспламенения, установить механизм влияния внешних факторов и различных примесей на протекание реакций.

Представления, развитые Н.Н. Семёновым при разработке теории разветвленно-цепных процессов, нашли практическое применение во многих областях науки и техники, в том числе не связанных непосредственно с химической технологией. Что касается газохимии, то поскольку в XX веке основным углеводородным сырьем были жидкие углеводороды нефти, глубокая переработка углеводородных газов на основе радикально-цепных процессов не получила широкого распространения.

Благодаря огромным, прежде всего нетрадиционным ресурсам газа, выявленным в последнее время, и новым технологиям их добычи, сделавшим газ более дешевым и потому более привлекательным сырьем не только для энергетики, но и для производства химических продуктов, все больший интерес привлекает глубокая переработка углеводородных газов. Для этого, помимо рентабельных технологий их добычи и транспортировки, необходимы эффективные технологии как малотоннажные [2–4], так и крупнотоннажные [5], их переработки в химические продукты. Таким образом, реальная структура мировых углеводородных ресурсов ставит перед современной газохимией в качестве основной цели получение на базе основного компонента природного газа – метана – органических продуктов, традиционно получаемых переработкой нефти.

Однако высокая термодинамическая стабильность легких углеводородов, в первую очередь метана, требует больших затрат энергии на реализацию газохимических процессов. Поскольку наиболее доступный и дешевый источник энергии для таких процессов – окисление (горение) самого метана, являющееся сильно экзотермической реакцией, сочетание экзотермического окисления с эндотермическими процессами образования термодинамически менее стабильных продуктов делает перспективным направлением газохимии автотермические процессы и технологии. Выделение энергии непосредственно в реакционном объеме за счет глубокого окисления части исходного сырья позволяет избежать использования дорогостояшего и малоэффективного для газовых сред теплообменного оборудования, а также неизбежных при этом теплопотерь.

Одним из важнейших продуктов химической конверсии метана является синтез-газ, в который метан может быть превращен практически со 100%-ной селективностью, правда, при температурах, близких к 1000°С. Уже освоенные крупнотоннажные промышленные процессы синтеза из него метанола и синтетических углеводородов (процесс Фишера-Тропша) открывают пути получения многих продуктов, традиционно производимых из нефти. Однако высокие температуры и большие энергозатраты делают рентабельную и эффективную конверсию метана в синтез-газ сложной технологической задачей. На стадию конверсии метана в синтез-газ приходится до 70% всех затрат на получение целевых продуктов, что делает современные крупнотоннажные процессы на основе предварительной конверсии метана в синтез-газ сложными, энерго- и капиталоемкими технологиями. Сложность и высокая энергоемкость существующих газохимических процессов является основным фактором, сдерживающим развитие газохимии.

Ведущее место в производстве химических и нефтехимических продуктов из углеводородного сырья занимают окислительные процессы, на долю которых приходится значительная часть производства базовых химических продуктов. Естественно, что в период бурного развития нефтехимии большое внимание исследователей привлекали процессы жидкофазного окисления углеводородов. Исследования газофазных процессов окисления углеводородов носили в основном академический характер. В настоящее время в связи с увеличением доли природного газа в общемировом объеме запасов ископаемых углеводородов, газофазные процессы его окисления приобретают все большее практическое значение.

Главная особенность окисления метана – нелинейный характер практически всех основных стадий и быстро нарастающая в ходе окисления

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

сложность системы, особенно если окисление метана протекает при температурах заметно ниже температуры его горения. В этом случае оно сопровождается появлением большого числа разнообразных вторичных, третичных и так далее продуктов вплоть до образования твердых продуктов различного строения. Разнообразие нелинейных процессов, сопровождающих окисление метана, иллюстрируют такие явления, как холодные пламена. многостадийное воспламенение, появление области отрицательного температурного коэффициента (ОТК) скорости реакции и температурного гистерезиса скорости реакции, колебательные режимы окисления и другие [6]. Такое многообразие типов поведения и образующихся при этом продуктов открывает большие возможности для создания новых технологических процессов.

Основные направления в разработке новых процессов конверсии метана в химические продукты можно разделить на две большие группы: процессы на основе прямого превращения метана в целевые продукты и процессы на основе его предварительной конверсии в синтез-газ. В настоящей работе представлен обзор разрабатываемых в ИПХФ РАН и ИХФ РАН новых некаталитических методов конверсии метана в ценные химические продукты, отличающихся от традиционных каталитических методов его переработки, и дана оценка возможностей их практического применения, в первую очередь для малотоннажного получения ценных химических продуктов и энергоносителей.

## МАТРИЧНАЯ КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИНТЕЗ-ГАЗ

Предложен и испытан принципиально новый метод конверсии углеводородных газов в синтезгаз — метод матричной конверсии [6—10]. Суть метода заключается в том, что стабильная конверсия метана при соотношениях O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, близких к стехиометрии реакции образования синтез-газа

$$CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$$
  
 $\Delta H_{298}^\circ = -36 \text{ кДж/моль},$  (1)

т.е. при четырехкратном или близком к этому недостатке кислорода по сравнению с необходимым для его полного окисления в  $H_2O$  и  $CO_2$ , достигается компенсацией низкого теплового эффекта этой реакции за счет предварительного повышения температуры реагентов. Наиболее целесообразно использовать для этого тепло продуктов окислительной конверсии метана. Но передача тепла с использованием внешних теплообменников неэффективна, поскольку газофазные продукты и реагенты обладают низкой теплопроводностью. Более эффективный перенос тепла может быть реализован непосредственно в ходе самой конверсии. При конверсии газа внутри за-



**Рис. 1**. a – Принцип работы конвертора на основе поверхностного горения внутри замкнутого матричного блока; 1 – корпус матричного блока, 2 – газопроницаемая матрица, 3 – камера сгорания; 6 – зависимость температуры горения метан-воздушной смеси от коэффициента избытка воздуха на поверхности матрицы и в объеме; точки – эксперимент по матричному горению, верхняя кривая – расчет температуры при горении в объеме.

мкнутой полости с проницаемой для газовой смеси стенкой в режиме поверхностного (беспламенного) горения фронт пламени стабилизируется на расстоянии 1.5-2 мм от поверхности за счет интенсивного теплообмена с ней (рис. 1a). Интенсивная конвективная и радиационная рекуперация тепла продуктов конверсии при беспламенном горении вблизи внутренней поверхности проницаемой матрицы и запирание ИК-излучения фронта пламени в полости матрицы позволяют значительно расширить пределы горения в область очень богатых метан-воздушных смесей с соотношением метан/кислород, близким к стехиометрии уравнения (1) (рис. 16).

На рис. 2 представлены экспериментальная установка для конверсии углеводородных газов различного состава произволительностью до 3 м<sup>3</sup>/ч и схема ее внутреннего устройства. Основными преимуществами такой организации процесса (матричной конверсии) по сравнению с другими методами превращения природного газа в синтез-газ являются: автотермический характер процесса, не требующего дополнительных источников тепла или энергии; возможность превращать в синтез-газ углеводородные газы практически любого состава и происхождения; большой диапазон возможной производительности – от малотоннажных установок до крупных агрегатов; компактность и высокая удельная объемная производительность, минимум в 10 раз превышающая удельную производительность традиционных технологий, что обеспечивает соответствующее снижение габаритов и капитальных затрат. Простота конструкции определяет низкую стоимость оборудования и низкие затраты на его обслуживание, а отсутствие катализатора обеспечивает низкие операционные затраты и низкие требования к предварительной подготовке газа.

При использовании в качестве окислителя атмосферного воздуха процесс позволяет стабильно работать при коэффициенте избытка окислителя  $\alpha = [O_2]/2[CH_4] = 0.32-0.40$ , обеспечивая при практически полной конверсии реагентов концентрацию компонентов синтез-газа до 40% (рис. 3). Полученный методом матричной конверсии природного газа воздухом дешевый азотсодержащий синтез-газ может быть использован для создания рентабельных и безопасных для реализации непосредственно в промысловых условиях малотоннажных технологий конверсии природных и попутных газов в жидкие продукты (метанол или СЖУ) [11].

При использовании в качестве окислителя обогащенного воздуха и кислорода матричной конверсией может быть получен синтез-газ с любым содержанием азота вплоть до его полного отсутствия (рис. 4). Задачей проводимых в настоящее время исследований в области матричной конверсии является оптимизация состава реагентов и температурного режима работы матрицы, а также повышение соотношения  $H_2/CO$  сверх достигнутых значений 1.7—1.8 и разработка методов получения синтез-газа с заданным соотношением  $H_2/CO$ , в том числе путем совмещения с процессами парового риформинга продуктов конверсии.

Так как условия матричной конверсии углеводородных газов близки к условиям парциального окисления метана при получении ацетилена [12, 13], в образующихся продуктах, помимо CO и H<sub>2</sub>, содержатся продукты термического пиролиза метана – преимущественно ацетилен, а также этилен, сажа и непрореагировавший метан. Наличие этих примесей снижает выход H<sub>2</sub>, соотношение H<sub>2</sub>/CO и требует дополнительных технологических операций по очистке газа. На основе детального кинетического моделирования парциального окисле-



**Рис. 2.** *а* – Экспериментальная установка матричной конверсии углеводородных газов; *б* – схема внутреннего устройства и работы конвертора.

ния метана в настоящее время исследуется влияние на конверсию метана, выход водорода и остаточное содержание ацетилена высокотемпературных процессов пиролиза и паровой конверсии в послепламенной зоне основных компонентов газовой смеси:  $CH_4$ , CO,  $C_2H_4$  и  $C_2H_2$ . Эти исследования показали, что в бескислородных условиях послепламенной зоны матричного конвертора определяющими процессами являются пиролиз метана с образованием ацетилена и последующая паровая конверсия ацетилена, которые в данных условиях протекают быстрее, чем непосредственно паровая конверсия самого метана. В результате



Рис. 3. Зависимость концентрации основных продуктов матричной конверсии и соотношения H<sub>2</sub>/CO от коэффициента избытка окислителя α при окислении атмосферным воздухом.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

этой последовательности реакций существенно снижается содержание метана и ацетилена в продуктовом газе при одновременном повышении выхода водорода и СО. Простота конструкции реактора, отсутствие катализатора и отсутствие жестких требований к составу и подготовке сырьевого газа в сочетании со значительно более высокой объемной производительностью по сравнению с традиционными процессами делают матричную конверсию привлекательной перспективой для конверсии природного газа в синтез-газ [12].

Указанные выше достоинства матричного риформинга делают его потенциально привлека-



**Рис. 4.** Зависимость концентрации основных компонентов синтез-газа от концентрации кислорода при  $\alpha = 0.34 - 0.36$ .

тельным, в первую очередь, для малотоннажных процессов переработки углеводородных газов из нетрадиционных источников, например, попутного нефтяного газа (ПНГ) или биогаза. Матричный риформинг открывает также возможность переработки природного газа непосредственно в промысловых условиях и получения водорода непосредственно в местах его потребления.

## ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В НЕФТЕХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

Важным направлением в газохимии является поиск альтернативных путей превращения природного газа в химические продукты. Это возможно при функционализации метана путем разрыва в нем С–Н связи с последующим присоединением к атому углерода более электроотрицательной группы, т.е. в окислительных процессах.

Реальные перспективы промышленного применения в области малотоннажных технологических процессов для промысловых условий имеет прямое окисление метана в метанол (ПОММ), которое протекает в среднетемпературной области примерно от 400 до 600°C, т.е. при температурах, значительно ниже характерных температур газофазного горения углеводородов. Различие между их парциальным окислением и горением носит принципиальный характер, заключающийся в различии механизмов этих процессов. Одна из наиболее важных особенностей механизма парциального окисления алканов – большая роль пероксидных соединений и радикалов. При окислении метана в низкотемпературной области определяющую роль играют метилпероксидные радикалы СН<sub>3</sub>ОО' и молекулы метилпероксида СН<sub>3</sub>ООН, а при более высоких температурах –

пероксидные радикалы НОО<sup>•</sup> и молекулы пероксида водорода НООН. В то же время роль таких частиц, как О, СН, СН<sub>2</sub>, а также возбужденных молекул и радикалов, активно участвующих в процессах горения, при парциальном окислении незначительна [6, 14].

Образующийся при окислении метана в результате гетерогенного или гомогенного зарожде-

ния метильный радикал СН<sub>3</sub>:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3^{\cdot} + HO_2^{\cdot},$$
 (2)

при умеренных температурах легко вступает в обратимую реакцию с молекулой кислорода с образованием пероксидного радикала CH<sub>3</sub>OO<sup>•</sup>

$$CH'_3 + O_2 \leftrightarrow CH_3OO'.$$
 (3)

При повышенных давлениях и температурах ниже 600°С равновесие в этой реакции сдвинуто вправо, и радикал CH<sub>3</sub>OO<sup>•</sup> становится ведущим активным центром процесса. При его взаимодействии с метаном и другими водородсодержащими молекулами образуется метилпероксид CH<sub>3</sub>OOH, термический распад которого приводит к вырожденному разветвлению цепей

$$CH_3OOH \rightarrow CH_3O' + OH'.$$
 (4)

В последующих реакциях образующихся при этом алкоксильных радикалов CH<sub>3</sub>O<sup>•</sup>:

$$CH_3O' + CH_4 \rightarrow CH_3OH + CH_3,$$
 (5)

$$CH_3O' + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2',$$
 (6)

появляются относительно стабильные при недостатке кислорода продукты — метанол и формальдегид, т.е. это — область эффективного образования оксигенатов. Их образование может быть представлено следующей обобщенной схемой:

$$2CH_4 + 2O_2 \underbrace{0.9CH_3OH + 0.1(CH_2O + H_2)}_{0.9(CO + 2H_2O) + 0.1(CO_2 + H_2O + H_2)}$$
(7)

которая не является стехиометрическим выражением процесса, поскольку все коэффициенты в ней могут изменяться в зависимости от условий его проведения (температуры, давления, соотношения реагентов). Температура процесса должна быть не ниже 400—450°С, чтобы обеспечить время реакции на уровне ~1 с, но она не должна превышать 600°С, чтобы предотвратить разложение оксигенатов и образование сажи. При T > 600°С равновесие в реакции (3) сдвигается влево, скорость образования метилпероксидных радикалов резко падает и процесс перестает быть разветвленно-цепным, а образование метанола и формальдегида по реакциям (5) и (6) практически прекращается. Как показывает кинетический анализ, максимальный выход метанола достигается при изотермических условиях в диапазоне 500-550 °C [6, 14]. Отметим, что из-за высокого теплового эффекта ПОММ каждый процент кислорода в начальной реакционной смеси повышает конечную температуру продуктов на ~40 °C. Поэтому начальная концентрация кислорода должна быть менее 4%. Максимальный выход метанола (до 20 г/м<sup>3</sup> газа за проход через реактор) достигается при концентрации кислорода около 3% и давлении 60-80 атм.



**Рис. 5.** Блок-схема процесса прямого окисления метана в метанол (ПОММ): *1* – проточный реактор, *2* – теплообменник рекуперативный, *3* – теплообменник водяной, *4* – сепаратор, *5* – блок ректификации, *6* – циркуляционный компрессор.

Общая блок-схема технологического процесса ПОММ представлена на рис. 5. Процесс включает компримирование газа (в случае необходимости) и окислителя, рекуперативный нагрев газа отходящими продуктами парциального окисления, стадию окисления, рекуперацию тепла реакции, дальнейшее охлаждение продуктов с утилизацией их тепла, сепарацию жидких и газообразных продуктов и ректификацию жидких продуктов с получением метанола и других жидких продуктов. Помимо простого проточного способа, процесс может быть реализован с рециркуляцией отработанного газа; в этом случае схема комплектуется циркуляционным компрессором.

Учитывая невысокую степень конверсии подаваемого в процесс природного газа и его большой расход на единицу производимого метанола, важнейшими критериями при выборе вариантов организации процесса ПОММ являются количество и энергетические параметры отработанного газа (сдувки). При этом должна учитываться возможность получения отработанного газа с топливными характеристиками, позволяющими использовать его либо в качестве топлива для газопоршневых двигателей (ГПД), либо в виде горючего газа промышленного и коммунально-бытового назначения. В первом случае, в соответствии с требованиями к качеству топливного газа для ГПД, содержание метана в отработанном газе должно быть более 70%, низшая теплотворная способность (LHV) – 30-36 МДж/м<sup>3</sup>. В соответствии с требованиями к газам коммунально-бытового назначения [15] LHV должна быть не менее 31.8 МДж/м<sup>3</sup>, молярная доля  $CO_2$  — менее 2.5%. Для компримированного газа, используемого в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания (ГОСТ 27577-2000) [16], LHV также должна быть не менее  $31.8 \text{ M} \square \text{ж/m}^3$ , молярная доля негорючих компонентов – менее 7.0%.

Был выполнен кинетический анализ различных вариантов организации технологического процесса ПОММ с учетом таких критериев, как выход метанола на подаваемый природный газ (удельный расход природного газа), энергетические и капитальные затраты на организацию рециркуляции, затраты на получение кислорода, характеристики сбрасываемого газа [17]. Анализ показал, что наиболее простой в технологическом отношении проточный процесс, использующий в качестве окислителя атмосферный воздух, позволяет получать метанол с удельным выходом до 16 кг/1000 м<sup>3</sup> природного газа и отходяший газ с характеристиками, соответствующими ГОСТам, предъявляемым к топливу для ГПД [15, 16]. Такой процесс требует переработки больших объемов природного газа (более 60000 Нм<sup>3</sup>/т метанола). Поэтому его реализация целесообразна на установках, обеспечивающих собственные потребности газодобывающих предприятий в метаноле-ингибиторе гидратообразования с последующим сбросом отработанного газа в общий поток добываемого газа, либо в составе энергохимических комплексов, сочетающих получение метанола с производством электроэнергии из отходящего газа.

Рециркуляция газа позволяет увеличить выработку метанола до 120–130 кг/1000 м<sup>3</sup> подаваемого природного газа, при этом определяющее значение для выбора кратности циркуляции имеет начальная концентрация кислорода в газовой смеси. Если она составляет 3.3%, то возможная кратность циркуляции с получением сдувки с LHV  $\geq$  30 МДж/м<sup>3</sup> (т.е. газа для ГПД) составляет около 8, тогда как при начальной концентрации кислорода 2.3, 2.0 и 1.7% — соответственно 12, 13 и 15 (рис. 6*a*).

По сравнению с проточным процессом окисления воздухом циркуляционный процесс окисления техническим кислородом с начальной концентрацией 2% и кратностью циркуляции 13 : 1 позволяет в 9 раз снизить удельный расход природного газа и более чем в 10 раз снизить объем сдувочного газа. Но это требует производства более 2200 м<sup>3</sup>/т кислорода, дополнительных капитальных и энергетических затрат на рециркуляцию процессного газа (рис. 66). Выбор того или иного варианта реализации процесса ПОММ зависит от конкретных практических приложений и определяется экономическим анализом. АЛДОШИН и др.



**Рис. 6.** *а* – Выход метанола и кратность циркуляции при различной начальной концентрации кислорода в газовой смеси; *б* – удельный расход природного газа и кислорода при различной кратности циркуляции отработанной газовой смеси.



**Рис. 7.** Изменение низшей теплотворной способности  $Q_L$  и метанового индекса MN при различной концентрации вводимого на стадии селективного оксикрекинга (в составе воздуха) O<sub>2</sub>; состав исходной смеси: CH<sub>4</sub> – 71.9%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – 2.5%, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 22.5%, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> – 3.1%;  $P \sim 30$  бар, T = 450°C.

## ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ СЕЛЕКТИВНОГО ОКСИКРЕКИНГА И СОПРЯЖЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ГОМОЛОГОВ МЕТАНА

Интересные перспективы открывает возможность селективной конверсии гомологов метана без их предварительного выделения из природного или попутного газа. Такая возможность основана на большом отличии их реакционной способности от реакционной способности самого метана. В частности, предложен процесс селективного оксикрекинга тяжелых компонентов  $C_2-C_7$  попутных нефтяных газов с получением газомоторного топлива с высоким метановым индексом (MN) и требуемой теплотой сгорания [18–20]. Предварительный окислительный крекинг природных и попутных нефтяных газов позволяет селективно окислять "тяжелые" низкооктановые

компоненты сложных углеводородных смесей и получать для энергоустановок топливный газ с высоким метановым индексом и требуемой низшей теплотворной способностью (рис. 7). Метод характеризуется технологической простотой, большой гибкостью в отношении сырья и возможностью реализации на модульных автоматизированных установках в условиях удаленных месторождений.

Селективный оксикрекинг тяжелых гомологов метана эффективно протекает в достаточно мягких условиях при температурах до 750°С, давлениях 1—3 атм и временах ~1 с. Основными продуктами помимо самого метана являются этилен, СО и водород.

На базе прямых процессов парциального окисления метана в метанол (ПОММ) и селективного оксикрекинга тяжелых гомологов метана может быть реализовано прямое получение ценных



Рис. 8. Возможные пути конверсии природных и попутных газов в ценные химические продукты без стадии их предварительного превращения в синтез-газ.

нефтехимических продуктов за счет селективных каталитических реакций [21, 22]. Поскольку в процессе ПОММ в близких концентрациях образуются метанол и СО, а в селективном оксикрекинге – этилен и СО, соотношение между которыми можно регулировать, с использованием различных селективных катализаторов возможно получение ряда высокоценных продуктов, включая уксусную кислоту, метилацетат, метилпропаноат, диметилкарбонат, диэтилкетон и другие (рис. 8).

Большим преимуществом такой концепции является то, что большинство предлагаемых процессов карбонилирования или олигомеризации уже хорошо отработаны и освоены промышленностью. Как правило, в них применяются катализаторы на основе металлов платиновой группы, удельная активность которых на 2–3 порядка превышает удельную активность катализаторов синтеза Фишера–Тропша. Это позволяет использовать реакторы относительно небольшого размера, что снижает удельные капитальные затраты получения жидких продуктов [21, 22].

Еще одно перспективное и пока малоисследованное направление в разработке некаталитических процессов конверсии природного газа — совместное (сопряженное) окисление предельных и непредельных углеводородов [23, 24]. Например, при сопряженном окислении этилена и метана с увеличением концентрации метана в смеси быстро увеличивается выход пропилена. По-видимому, это происходит в результате присоединения метильного радикала к этилену с образованием пропильного радикала и его последующего распада с образованием пропилена. Это открывает перспективу получения пропилена из легкого углеводородного сырья, особенно интересную в том случае, если на промышленном уровне будет освоен процесс окислительной конденсации метана в этилен, так как появится возможность получать непосредственно из метана не только этилен, но и пропилен.

Установлено также, что выход пропилена может быть значительно повышен при сопряженном окислении пропана и этилена. При этом могут быть подобраны такие условия, что концентрация этилена, являющегося не только исходным реагентом, но и продуктом окисления пропана, на входе и на выходе процесса практически одинакова, т.е. при окислительном пиролизе пропана присутствие этилена, играющего в данном случае роль гомогенного катализатора, может значительно повысить выход пропилена.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание эффективных технологий конверсии природного и попутного газа в химические продукты является ключевым условием освоения громадных ресурсов газообразных углеводородов земной коры. В настоящее время сформировались два основных направления в разработке газохимических технологий: повышение эффективности конверсии природного газа в синтез-газ и последующие синтезы на его основе и разработка прямых методов конверсии природного газа в химические продукты. В обоих случаях хорошие перспективы имеют процессы на основе некаталитического газофазного окисления углеводородов, позволяющие рационально использовать высокий энергетический потенциал окислительных процессов и особенности разветвленно-цепного механизма окисления легких углеводородов, открытого и детально разработанного школой Н.Н. Семёнова.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук: тема ИПХФ РАН 0089-2019-0018 (регистрационный номер АААА-А19-119022690098-3); тема ФИЦ ХФ РАН 0082-2019-0014 (регистрационный номер АААА-А20-120020590084-9).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Семенов Н.Н.* Избранные труды: в 4 т. Т. 1. Кн. 1. М.: Наука, 2004.
- Arutyunov V.S. // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 291. P. 012001.
- Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Fokin I.G., Nikitin A.V., Strekova L.N. // Chem. Eng. J. 2015. V. 282. P. 206.
- Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Макарян И.А., Шмелев В.М., Алдошин С. М. // НефтеГазоХимия. 2014. № 4. С. 19.
- 5. Савченко В.И., Макарян И.А., Арутюнов В.С. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2013. № 11. С. 3.
- 6. *Arutyunov V.S.* Direct Methane to Methanol: Foundations and Prospects of the Process. Amsterdam: Elsevier B.V., 2014.
- Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Sinev M.Yu., Shapovalova O.V. // Chem. Eng. J. 2011. V. 176–177. P. 291.
- Shapovalova O.V., Young N.C., Mun S.L., Arutyunov V.S., Shmelev V.M. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 14040.

- 9. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rakhmetov A.N., Shapovalova O.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 1754.
- 10. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 11. С. 1816.
- 11. Арутюнов В.С., Стрекова Л.Н., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В. и др. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 246.
- Nikitin A., Ozersky A, Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. // Chem. Eng. J. 2019. V. 377; https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162
- Liu Y., Wang T., Li Q., Wang D. // Chin. J. Chem. Eng. 2011. V. 19. P. 424.
- Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: Красанд, 2011.
- 15. ГОСТ 5542-2014 "Газы горючие природные промышленного и коммунально-бытового назначения".
- 16. ГОСТ 27577-2000 "Газ природный топливный компримированный для двигателей внутреннего сгорания".
- Савченко В.И., Озёрский А.В., Фокин И.Г., Никитин А.В., Арутюнов В.С., Седов И.В. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. Вып. 4. С. 516.
- Никитин А.В., Трошин К.Я., Беляев А.А., Арутюнов А.В., Кирюшин А.А., Арутюнов В.С. // НефтеГазоХимия. 2018. № 3. С. 23.
- 19. Савченко В.И., Арутюнов В.С., Фокин И.Г. и др. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 177.
- 20. Никитин А.В., Трошин К.Я., Беляев А.А. и др. // Горение и взрыв. 2019. Т. 12. № 1. С. 20.
- 21. Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В. // НефтеГазоХимия. 2015. № 3. С. 60.
- 22. Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И. // Вестн. РАН. 2016. Т. 86. № 8. С. 719.
- 23. Погосян Н.М., Погосян М.Д., Шаповалова О.В. и др. // НефтеГазоХимия. 2016. № 2. С. 38.
- Arutyunov V., Poghosyan N., Poghosyan M., Tavadyan L., Shapovalova O., Strekova L. // Chem. Eng. J. 2017. V. 329. P.231.

## ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.43:544.723.2:543.51

# ВОПРОС О МЕХАНИЗМЕ ЗАХВАТА О<sub>3</sub> НА ПОКРЫТИИ ИЗ МЕТАНОВОЙ САЖИ

© 2021 г. В. В. Зеленов<sup>1\*</sup>, Е. В. Апарина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия \*E-mail: zelenov@binep.ac.ru Поступила в редакцию 30.10.2020; после доработки 10.11.2020; принята в печать 20.11.2020

Исследован захват O<sub>3</sub> на свежем покрытии из метановой сажи при T = 256 и 295 K в диапазоне концентраций O<sub>3</sub> 1.1 · 10<sup>12</sup>—4.1 · 10<sup>13</sup> см<sup>-3</sup> с использованием проточного реактора с подвижной вставкой и масс-спектрометрической регистрацией. Установлено, что захват носит многостадийный характер. Обе стадии захвата, быстрая и медленная, происходят по механизму реакции на поверхности с адсорбированной частицей. На базе лэнгмюровской концепции адсорбции зависимость коэффициента захвата ү озона на сажевом покрытии представлена в виде  $\gamma = \gamma_0/(1 + K_L[O_3])$  с параметрами для первой стадии захвата  $\gamma_0$  (295 K) =  $(6.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$  и  $\gamma_0$  (256 K) =  $(8.1 \pm 2.6) \cdot 10^{-4}$ ,  $K_L$  (295 K) =  $(7 \pm 1) \cdot 10^{-14}$  и  $K_L$  (256 K) =  $(22 \pm 9) \cdot 10^{-14}$  см<sup>3</sup>. Параметры для второй стадии захвата:  $\gamma_0$  (295 K) =  $(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$  и  $\gamma_0$  (256 K) =  $(1.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ ,  $K_L$  (295 K) =  $(11 \pm 2) \cdot 10^{-14}$  и  $K_L$  (256 K) = (28 ± 13) ·  $\cdot 10^{-14}$  см<sup>3</sup>. Из зависимости  $\gamma$  от времени экспозиции сажевого покрытия к потоку O<sub>3</sub> оценена константа скорости мономолекулярного распада поверхностного комплекса с адсорбированной молекулой озона:  $k_r$  (295 K) =  $(0.39 \pm 0.01)$  с<sup>-1</sup>,  $k_r$  (256 K) =  $(0.15 \pm 0.01)$  с<sup>-1</sup> для быстрой стадии и  $k_r$  (295 K) =  $(2.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>,  $k_r$  (256 K) =  $(1 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> для медленной стадии. В пределе малых концентраций  $\gamma$ слабо зависит от [O<sub>3</sub>] и *T* вследствие соотношения  $\gamma_0 \sim k_h/k_d$  и близости по величине энергии активации константы скорости  $k_r$  реакции и теплоты адсорбции константы скорости  $k_d$  десорбции.

*Ключевые слова:* химия тропосферы, озон, метановая сажа, коэффициент захвата, коэффициент Лэнгмюра, теплота адсорбции, константа скорости реакции, энергия активации. **DOI:** 10.31857/S0207401X21050149

## введение

Основными источниками озона в тропосфере являются фотохимические реакции с участием углеводородов, перекисных радикалов и свободных радикалов NO<sub>x</sub>. Дополнительный вклад вносят грозы и поступление озона из стратосферы, где его концентрация в 90 раз выше. Последний источник носит спорадический характер из-за обратного температурного профиля в атмосфере. Тем не менее благодаря этому источнику локальные концентрации озона могут превышать на 40 ppb его базовый уровень в 70 ppb [1].

Озон является одним из парниковых газов с вкладом в парниковый эффект, составляющим 20% от вклада углекислого газа [2]. Типичные приземные концентрации озона составляют 10—70 ppb, но вблизи индустриальных регионов могут достигать 100–500 ppb [3–7].

Доля органического аэрозоля в атмосфере с глобальной эмиссией 12.6–24 Тг/год [8, 9] составляет 30-50% [10, 11]. Большую часть этого аэрозоля составляет сажа. Сажевый аэрозоль образуется при неполном сгорании топлив и биомасс, в частности при сгорании метана как основного компонента горючих газообразных ископаемых, а также побочного продукта добычи нефти. Сажевый аэрозоль состоит из нерастворимого углеродного остова и растворимой органической фракции, адсорбированной на поверхности твердой частицы [12, 13]. Сажа влияет на глобальный излучательный баланс планеты посредством эффективного поглощения коротковолнового солнечного спектра [14, 15]. Кроме того, он является мощным погодообразующим фактором. Свежие сажевые частицы гидрофобны по своей природе [16], но при окислении активными компонентами атмосферы (NO<sub>x</sub>, HNO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>) становятся гидрофильными [17-19]. На такой модифицированной поверхности может конденсироваться атмосферная влага, тем самым эти компоненты служат центрами нуклеации облаков [20-22]. Продукты окисления, которые в виде осадков возвращаются на землю, зачастую представляют угрозу здоровью человека [23, 24].

Работы по исследованию захвата озона на органическом аэрозоле достаточно многочисленны. Условно их можно разделить на две группы. Первая из них включает работы по анализу состава твердых продуктов этой гетерогенной реакции и их токсикологические характеристики [17, 18, 23-30]. Анализ этих работ находится вне темы данной работы. Вторая группа работ направлена на исследование механизма захвата. Исследовался захват на покрытиях из элементного углерода и саж различного происхождения: молотый древесный уголь [31], элементный углерод [32–35], сажи из метана [36], н-гексана [3, 37, 38], толуола и керосина [39]. Исследовался также захват на индивидуальных органических веществах, нанесенных в виде пленочного покрытия на различные подложки [40-47]. Эти вещества являются либо установленными компонентами различных саж, либо их представителями. Во всех этих работах наблюдалась зависимость коэффициента захвата от времени экспозиции, связанная с ограниченным количеством центров адсорбции [48]. Во многих работах отмечается сложный многостадийный характер захвата. В ряде работ такого характера не обнаружено, но связано это, вероятно, с использованием непроточного реактора и малым временным разрешением [3, 32, 34, 35, 37]. В большинстве работ выявлена обратно пропорциональная зависимость начального коэффициента захвата от концентрации озона. В отдельных работах такой зависимости не обнаружено [39, 40, 42]. Исходя из температурной зависимости коэффициента захвата, в ряде работ на базе представления захвата по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда оценены коэффициент Лэнгмюра, теплота адсорбции и энергия активации элементарных реакций [34, 35, 37, 41].

Что касается механизма захвата, то в англоязычной литературе в качестве такого рассматривается механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда и даже делается вывод о схожести этого механизма с процессами захвата озона на покрытиях различного состава [38]. Как отмечается авторами работы [49], название обсуждаемого механизма ошибочно. Исходя из кинетических схем, которые приводятся в работах, и вытекающей из них зависимости, подразумевается механизм захвата через "реакцию на поверхности с адсорбированной частицей". Этот тип захвата предполагает обратимую адсорбцию газа-реагента на химически активных центрах и последующую гетерогенную реакцию адсорбированной молекулы с этими нелетучими компонентами поверхности [49]. Классический механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда предполагает гетерогенную реакцию между двумя поверхностными

комплексами, содержащими адсорбированные молекулы [50].

В современных моделях захвата газов-реагентов на поверхности жидкостей и твердых тел с учетом конкурентной адсорбции необходимо знание входных параметров, таких как коэффициент Лэнгмюра, константа скорости гетерогенной реакции, включая теплоту адсорбции и энергию активации [49, 51-54]. Достоверность оценки этих параметров из экспериментальных данных определяется правильностью выбора механизма, описывающего всю совокупность исходных данных. Цель данной работы заключалась в получении количественной информации об адсорбционно/десорбционных свойствах системы озон/метановая сажа, а также о ее начальной реакционной способности. В представленной работе получены экспериментальные данные по зависимости коэффициента захвата от времени экспозиции, концентрации газа-реагента и температуры. Проведено модельное описание всей совокупности экспериментальных данных по двум альтернативным механизмам захвата: механизму мономолекулярного распада и классическому механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда. На основании полученных результатов, а также с привлечением литературных данных сделан вывод в пользу механизма мономолекулярного распала.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Экспериментальные данные получены с использованием проточного реактора с подвижной вставкой и нанесенным не нее пленочным сажевым покрытием из диффузионного пламени горения метана. Реактор сопряжен с масс-спектрометром высокого разрешения с ионизацией низковольтными электронами. Схема реактора приведена и подробно описана ранее [55], поэтому отметим кратко основные особенности. Поток смеси О<sub>3</sub>/Не (гелий – 99.99%) протекает через цилиндрический стеклянный реактор и регулируемый вентиль откачки. Все внутренние поверхности реактора покрыты тефлоновой пленкой (Teflon FEP). Тонкий центральный стержень из нержавеющей стали с сажевым покрытием можно перемещать вдоль оси реактора через тонкую стеклянную трубку из компенсирующего объема в зону контакта сажевого покрытия с газом-реагентом. Перемещение стержня с покрытием осуществляется с помощью внешнего магнита. Исходная смесь О<sub>3</sub>/Не с заданной концентрацией приготавливается заранее в бачке из нержавеющей стали. Бачок и все трубки подачи смеси в реактор были пропассивированы заранее молекулярным фтором. Поток смеси O<sub>3</sub>/He, Q<sub>O3/He</sub>, измеряется расходомером, встроенным в магистраль подачи перед входом в реактор, с точностью  $0.1 \text{ см}^3 \cdot \text{Торр} \cdot \text{с}^{-1}$ . Через компенсирующий объем подается дополнительный поток гелия,  $Q_{\rm He}$ , чтобы избежать неконтролируемого диффузного потока O<sub>3</sub> из зоны контакта в этот объем. Изменяя поток гелия через этот ввод и поток смеси O<sub>3</sub>/Не так, чтобы их сумма оставалась постоянной, можно было менять концентрацию озона в реакторе при неизменном времени контакта газа-реагента с сажевым покрытием. Отбор пробы в масс-спектрометр осуществляется путем формирования молекулярного пучка через отверстие диаметром 0.35 мм в вершине напускного конуса, расположенного соосно с внешней трубкой реактора.

Для проведения экспериментов при пониженной температуре реактора были изготовлены две металлические кюветы, заполняемые смесью NaCl/H<sub>2</sub>O при температуре ее таяния и охватывающие область трубки реактора и компенсирующего объема.

Основные параметры реактора и магистрали подачи озона: 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 u = 100-400 см  $\cdot$  с<sup>-1</sup>; внутренний диаметр трубки подачи смеси O<sub>3</sub>/Не в реактор – 2 мм; скорость потока смеси O<sub>3</sub>/Не по трубке подачи 0.5–5 см  $\cdot$  с<sup>-1</sup>.

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. За время транспортировки смеси О<sub>3</sub>/Не в реактор происходит частичное разложение озона, особенно ощутимое при малых подачах. Типичные соотношения концентраций озона и кислорода в реакторе в зависимости от величины потока исходной смеси О<sub>3</sub>/Не приведены в табл. 1. Абсолютная концентрация озона определялась из материального баланса при полном переводе О<sub>3</sub> в кислород путем нагрева сегмента трубки подачи. Калибровка масс-спектрометра по кислороду проводилась в отдельном опыте при известном давлении в реакторе и заданном потоке кислорода. Измерения интенсивностей ионных токов  $O_3$  (m/z = 48) и  $O_2$  (m/z = 32) проводили при энергии ионизирующих электронов  $E_e = 50$  эВ для O<sub>3</sub> и 12.5 эВ для O<sub>2</sub>. В последнем случае исключается вклад осколочного иона О2<sup>+</sup> из масс-

спектра озона.

Нанесение сажи. Сажу наносили на металлический стержень в пламени метана с использованием лабораторной горелки, присоединенной к газовой магистрали, без дополнительной подачи сжатого воздуха. При диффузионном горении метана металлический стержень располагали на расстоя-

Таблица 1. Соотношение концентраций  $O_3$  и  $O_2$ в реакторе при изменении массовой скорости подачи смеси  $O_0$  /н<sub>2</sub> [O<sub>2</sub>] : [He] = 1 : 685

$zo_3/\text{ne}$ $zo_3/\text{ne}$								
$Q_{\rm O_3/He}$ , 10 <sup>17</sup> c <sup>-1</sup>	$[O_3]^*, 10^{12} \mathrm{cm}^{-3}$	[O <sub>2</sub> ]*, 10 <sup>12</sup> см <sup>-3</sup>						
3.5	0.43	1.4						
4.3	0.73	1.5						
6.7	1.4	1.9						
10.2	2.55	2.2						
14	3.46	3.0						
18.4	6.1	1.7						
26	10.2	1.0						
30	12	0						

\* При сохранении постоянной суммы массовых потоков озона и гелия:  $Q_{\rm O_3/He} + Q_{\rm He} = 1.6 \cdot 10^{19} \, {\rm c}^{-1}$  и p = 2 Topp.

нии 15–17 см от основания пламени при постоянном вращении стержня вручную. Через 15 мин масса нанесенной на стержень сажи составляла 2– 4 мг и определялась путем взвешивания на весах с точностью 0.1 мг. После взвешивания стержень с нанесенной сажей сразу вставляли в реактор и оставляли под вакуумом до начала эксперимента. Поверхностная плотность покрытия сажей составляла  $\rho_m = 70-120 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$  и во всех случаях не превышала величины, при которой необходимо учитывать пористость покрытия [39, 56].

Процедура измерения и обработка данных. Экспериментальные зависимости коэффициента захвата озона на свежем сажевом покрытии от времени его экспозиции к потоку озона определяли по относительному изменению концентрации озона на масс-спектральной линии с интенсивностью  $I_{48}$  (m/z = 48) при введении и выведении стержня с покрытием в зону его контакта с озоном. Измерение интенсивности ионного тока проводили в режиме механической модуляции молекулярного пучка с частотой 25 Гц и синхронного счета ионов с минимальным временем накопления 5 с на одну экспериментальную точку, с задаваемым количеством точек в серии. В отсутствие стержня с покрытием при заданном давлении в реакторе и газовых потоках измеряли исходную концентрацию озона. Вводили в зону контакта сегмент стержня (обычно длиной 5 см), одновременно включая режим многократного измерения в течение нескольких сот секунд. Убирали стержень и повторно измеряли уровень концентрации озона. Вновь вводили стержень и повторяли многократный режим измерения до полного прекращения захвата озона. Изменяли исходную концентрацию озона и повторяли всю процедуру измерения при введении следующего сегмента стержня с покрытием. Ошибка измерений ионного тока рассчитывается в автоматическом режиме с

#### ЗЕЛЕНОВ, АПАРИНА



**Рис. 1.** Времязависимый захват  $O_3$  на свежих покрытиях из метановой сажи при T = 295 К и нескольких исходных концентрациях  $O_3$ : 1.58  $\cdot$  10<sup>13</sup> (1), 9  $\cdot$  10<sup>12</sup> (2), 6.1  $\cdot$  10<sup>12</sup> (3), 2.55  $\cdot$  10<sup>12</sup> (4), 1.1  $\cdot$  10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup> (5). Каждая из кривых 2–5 сдвинута вверх относительно предыдущей на 1  $\cdot$  10<sup>-4</sup>.

использованием программного обеспечения. Дополнительный вклад в ошибку измерений вносят неточности в определении давлений, температуры и потоков; суммарная оценка этого вклада составляет около 5%. Статистические ошибки, приведенные далее в тексте, соответствуют 95%-ному доверительному интервалу.

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

$$-d\left[O_{3}(t_{c},t)\right]/dt_{c} = k_{w}(t)\left[O_{3}(t_{c},t)\right],$$
 (1)

где  $[O_3]$  — концентрация озона;  $t_c = [0, \Delta L/u]$  время контакта озона с покрытием на стержне, введенном в реактор в зону контакта на длину  $\Delta L$ , u — средняя скорость потока газа-носителя гелия; t — время экспозиции покрытия к потоку газа-реагента. Константа скорости гетерогенной реакции,  $k_w$ , выражается через кинетический,  $k_w^k$ , и диффузионный,  $k_w^d$ , пределы:

$$\frac{1/k_{w}(t) = 1/k_{w}^{k}(t) + 1/k_{w}^{d},}{k_{w}^{k}(t) = (\gamma(t)c_{0,1}/4)(S_{ef}/V_{R}), \quad k_{w}^{d} = 4K(\rho)D_{0,1}/d_{R}^{2}.}$$
(2)

Здесь  $\rho = d_r/d_R$ ;  $K(\rho = 0.15) = 1.7 [57]$  – безразмерная константа;  $c_{O_3} = 3.61(T/295)^{1/2} \cdot 10^4$  см · с<sup>-1</sup> – средняя молекулярная скорость O<sub>3</sub> при температуре *T*;  $pD_{O_3} = 394$  Торр · см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup> [42] – коэффициент диффузии молекул O<sub>3</sub> в гелии;  $S_{ef}$  – эффективная площадь покрытия в зоне реакции при выдвижении стержня на длину  $\Delta L$ ;  $V_R$  – объем реактора, соответствующий этой же длине.

При  $(d_r/d_R) \ll 1$  для сажевого покрытия, поверхность которого определяется эффективной площадью  $S_{ef}$ , выраженной через массу навески на единичную поверхность  $\rho_m$  и удельную поверхность  $S_{spec}$ , величина  $k_w^k(t)$  определяется уравнением

$$k_w^k(t) \approx [\gamma(t) c_{O_3} S_{spec} \rho_m / d_R] (d_r / d_R), \qquad (3)$$

где  $S_{spec} = 40 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  – удельная поверхность сажи [58]. В нашем случае даже в начальной стадии быстрого захвата выполнялось условие  $k_w^d \ge k_w^k$ , и можно было считать, что  $k_w = k_w^k$ .

Характерное время контакта  $t_c$  составляет не более 0.1 с, что существенно меньше минимального времени (t = 5 с) интегрирования интенсивности сигнала масс-спектрального пика. На этом основании возможно интегрирование уравнения (1) по  $t_c$ , и с учетом (3) зависимость коэффициента захвата  $\gamma$  в уравнении (1) от времени экспозиции t при захвате на сажевом покрытии с учетом BET-поверхности будет иметь вид

$$\gamma(t) = \frac{\ln\left(I_{48}^0/I_{48}(t)\right)}{t_c} \frac{d_R^2}{c_{O_3}S_{spec}\rho_m d_r},$$
 (4)

где  $I_{48}^0(t)$  и  $I_{48}(t)$  – интенсивности ионных токов озона без введения стержня с покрытием и с введенным стержнем соответственно.

Времязависимый захват  $O_3$  на сажевом покрытии. На всех свежих покрытиях из сажи во всех экспериментах наблюдается быстрый начальный захват  $O_3$  и последующее его уменьшение практически до нуля. На рис. 1 приведен пример временной зависимости коэффициента захвата при нескольких исходных концентрациях озона и комнатной температуре. Каждая из этих зависимостей получена на свежем покрытии. Зависимости получены с использованием формулы (4).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментально полученные значения коэффициентов захвата  $\gamma(t)$ , приведенные на рис. 1,

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

имеют сложную временную зависимость. Такой характер этой зависимости отмечался и в ряде работ, что объяснялось сложным механизмом захвата, при котором последний может происходить через несколько последовательных стадий. Характер зависимости ү от концентрации газа-реагента соответствует двум альтернативным механизмам захвата – обратимой адсорбции с образованием поверхностного комплекса и его мономолекулярным распадом либо гетерогенной бимолекулярной реакции этих комплексов по классическому механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда. Сравним результаты описания экспериментальных данных, используя эти два различных механизма.

Кинетическая модель захвата  $O_3$  на сажевом покрытии, осуществляемого через мономолекулярный распад. Аналитическая зависимость коэффициента захвата от времени экспозиции сажевого покрытия к газу-реагенту и его концентрации можно получить из модифицированной общепринятой лэнгмюровской модели захвата:

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

$$O_{3} \dots z_{r} \xrightarrow{k_{r1}} z_{s}(TB) + O_{2}(\Gamma),$$
(R1)

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

$$O_{3} \dots z_{s} \xrightarrow{k_{r2}} z_{fin}(TB) + O_{2}(\Gamma).$$
(R2)

Дополнительно в модель включены две последние стадии. Физически они отражают повторный процесс захвата  $O_3$  на менее реакционноспособных центрах  $z_s$ , которые образуются в результате первичного, быстрого захвата на первичных центрах  $z_r$ . Повторный, медленный захват также происходит через обратимую адсорбцию  $O_3$  на центрах  $z_s$  с последующим образованием комплекса  $O_3...z_s$ , поверхностная плотность которого составляет  $\theta[z_s]$  [59]. Здесь  $[z_s]$  – поверхностная плотность центров  $z_s$ ,  $\theta$  – их доля, занятая адсорбированными молекулами  $O_3$ . В результате мономолекулярного распада этого комплекса образуется твердый продукт  $z_{fin}$ , химически инертный по отношению к озону, но способный к адсорбции.

По этой схеме расход озона определяется согласно уравнению

$$-V_R \frac{d}{dt} [O_3] = \left[ J_{rapid}(t) + J_{slow}(t) \right] S_{ef}, \tag{5}$$

где V<sub>R</sub> и S<sub>ef</sub> определены в (2). Реакционные потоки

$$J_{rapid}(t) = k_{r1} \theta[\mathbf{z}_r(t)], \quad J_{slow}(t) = k_{r2} \theta[\mathbf{z}_s(t)] \quad (6)$$

зависят от поверхностной плотности центров адсорбции, которая, в свою очередь, определяется системой уравнений

$$-\frac{d}{dt}[\mathbf{z}_r] = k_{r1}\theta[\mathbf{z}_r], \quad -\frac{d}{dt}[\mathbf{z}_s] = k_{r2}\theta[\mathbf{z}_s] - k_{r1}\theta[\mathbf{z}_r] \quad (7)$$

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

с начальным условием  $[z_r(t=0)] = [z_0]$  со связью  $[z_r] + [z_s] = [z_0]$ . Здесь  $[z_0]$  – максимальная поверхностная плотность активных центров для данного типа поверхности. Из решения (7) следует явный вид реакционных потоков:

$$J_{rapid}(t) = k_{r1} \theta[z_0] \exp(-k_{r1} \theta t),$$
  
$$J_{slow}(t) = k_{r2} \theta[z_0] \exp(-k_{r2} \theta t) (1 - \exp(-k_{r1} \theta t)). \quad (8)$$

Из сравнения формального уравнения расхода озона, выраженного через коэффициент захвата,

$$-V_{R}\frac{d}{dt}[O_{3}] = \frac{\gamma(t)c_{O_{3}}}{4}[O_{3}]S_{ef},$$
(9)

с уравнением этого же расхода, выраженного через реакционные потоки (5), следует аналитический вид коэффициента захвата:

$$\gamma(t) = \gamma_r \exp(-a_r t) + \gamma_s \exp(-a_s t) [1 - \exp(-a_r t)]. (10)$$

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

$$\gamma_r = \gamma_r^0 / (1 + K_L[O_3]), \quad \gamma_s = \gamma_s^0 / (1 + K_L[O_3]), \quad (11)$$

$$\gamma_{r}^{0} = \alpha_{s} k_{r1} / k_{d} , \quad \gamma_{s}^{0} = \alpha_{s} k_{r2} / k_{d} ,$$

$$a_{r} = k_{r1} \theta, \quad a_{s} = k_{r2} \theta,$$
(12)

$$\theta = K_L[O_3]/(1 + K_L[O_3]), \quad K_L = k_a/(k_d[z_0]), \quad (13)$$

где  $k_{r1}$  и  $k_{r2}$  – константы скорости мономолекулярного распада комплексов  $O_3...z_r$  и  $O_3...z_s$  соответственно;  $k_a = \alpha_s c_{O_3}/4$  – константа скорости адсорбции;  $0 < \alpha_s < 1$  – коэффициент поверхностной аккомодации [49, 52, 53, 60, 61];  $k_d = v_d \exp(-Q_{ad}/RT)$  – константа скорости десорбции;  $K_L$  – константа Лэнгмюра, определяющая долю поверхности, занятую адсорбированными молекулами. Отметим, что при выводе формулы (10) неявно предполагалось, что теплота адсорбции  $Q_{ad}$  одинакова для центров  $z_r$  и  $z_s$ .

Сводные результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\gamma(t)$  по формуле (10) при двух температурах реактора и при вариации концентрации озона приведены в табл. 2 и 3. На рис. 2 приведен пример такой аппроксимации для одной из зависимостей  $\gamma(t)$  с соответствующими параметрами из табл. 3. Все полученные зависимости параметров аппроксимации от концентрации озона представлены на рис. 3–6.

Исходную плотность  $[z_0]$  активных центров можно оценить, предполагая гибель одного активного центра при необратимом захвате одной молекулы  $O_3$ :

$$\frac{c_{\mathrm{O}_3}[\mathrm{O}_3]}{4}\int_0^{\infty}\gamma(t)dt=[\mathrm{z}_0].$$

$[O_3], 10^{12} \mathrm{cm}^{-3}$	$\gamma_{r}, 10^{-4}$	$a_{r}, c^{-1}$	$\gamma_s, 10^{-5}$	$a_s, 10^{-2} \mathrm{c}^{-1}$
1.1	$6.2 \pm 2$	$0.07\pm0.03$	$11.7 \pm 2.5$	$0.25\pm0.15$
1.36	$6 \pm 1$	$0.04\pm0.02$	$9.3 \pm 3$	$0.69\pm0.24$
1.4	$6.6 \pm 2$	$0.03\pm0.02$	$9\pm 2$	$0.9 \pm 0.3$
1.57	$6 \pm 2.5$	$0.04\pm0.02$	$10.2\pm4.2$	$0.42\pm0.22$
2.17	$6\pm 2$	$0.06\pm0.05$	$12.8 \pm 8$	$0.52\pm0.3$
2.55	$6.9 \pm 2$	$0.11\pm0.01$	$8.7\pm2.5$	$0.55\pm0.15$
3.46	6.1 ± 2	$0.10\pm0.04$	$10.8\pm2.2$	$0.93\pm0.47$
5.4	$4.8\pm2.6$	$0.12\pm0.03$	$9.4 \pm 4.9$	$1.2 \pm 0.4$
6.1	$4.3 \pm 1$	$0.12\pm0.02$	$6.9 \pm 1$	$1 \pm 0.3$
6.5	$3.9 \pm 1$	$0.12\pm0.02$	$8 \pm 1$	$0.69 \pm 0.3$
7.1	$4.9 \pm 2.2$	$0.15\pm0.03$	$8.5 \pm 2.8$	$1.66 \pm 0.5$
9	$4 \pm 2.4$	$0.15\pm0.02$	$6 \pm 1.6$	$1.8 \pm 0.5$
10	$4.4 \pm 1.8$	$0.18\pm0.04$	$7.7 \pm 1.8$	$1.4 \pm 0.3$
11.2	$4.2 \pm 1$	$0.15\pm0.02$	$5.8 \pm 1.2$	$1.8 \pm 0.2$
11.3	$3.9 \pm 1.2$	$0.19\pm0.04$	$7.3 \pm 1$	$1.5 \pm 0.2$
12	$3 \pm 1$	$0.17\pm0.04$	$9.6\pm3$	$1.7 \pm 0.3$
13.3	$2.8 \pm 1$	$0.18\pm0.05$	$6.8 \pm 1$	$1.8\pm0.5$
15.6	$3.3\pm0.8$	$0.21\pm0.03$	$5.8 \pm 1.5$	$1.8\pm0.4$
15.7	$2.6\pm0.7$	$0.19\pm0.02$	$5\pm 2$	$1.2 \pm 0.3$
15.8	$3 \pm 0.3$	$0.17\pm0.05$	$4.5\pm0.5$	$1.1 \pm 0.2$
20	$2.9\pm0.5$	$0.21\pm0.05$	$4.8\pm0.6$	$1.76\pm0.2$
24	$2.8\pm0.6$	$0.24\pm0.02$	$3.7 \pm 1$	$2.2\pm0.4$
26	$2.3\pm0.9$	$0.22\pm0.02$	$2.8 \pm 1$	$1.8 \pm 0.3$
27	$2.5\pm0.4$	$0.24\pm0.03$	$3.5\pm0.8$	$1.54 \pm 0.3$

Таблица 2. Параметры аппроксимации по формуле (10) коэффициента захвата γ(t) озона на покрытии из метановой сажи при T = 295 К

Усредненное значение поверхностной плотности было найдено путем интегрирования аналитического выражения (10) по всей совокупности данных из табл. 2 и 3. Оно оказывается одинаковым при температурах реактора 256 и 295 К и составляет ( $2 \pm 0.2$ ) ·  $10^{14}$  см<sup>-2</sup> для первой, быстрой стадии и  $(3.7 \pm 0.5) \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> для повторного захвата. Значение суммы этих плотностей, равное  $5.7 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. согласуется с аналогичными данными по захвату озона на ряде сажевых покрытий: электроискровая сажа —  $6.5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> [34], электроискровая сажа с покрытием бензо[a]пиреном – (5.7 ± 1.7) ·  $\cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> [41], сажа из толуола – 7  $\cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> [39], сажа из н-гексана –  $(4 \pm 2) \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> [38], керосиновая сажа —  $(5.8 \pm 0.7) \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> [40]. С другой стороны, поверхностные плотности на аналогичных покрытиях, вычисленные по захвату других газов-реагентов, оказываются существенно ниже и согласуются с нашими данными по быстрой стадии захвата озона: при захвате NO2 на метановой саже  $[z_0] = (2 \pm 0.4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} [58]$ , при адсорбции HNO<sub>3</sub> на электроискровой саже  $[z_0] = 2.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  [22], а

на н-гексановой саже  $[z_0] = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  [62]. Противоречивость данных можно устранить, если допустить, что вторая, медленная стадия захвата озона происходит дважды на одних и тех же активных центрах с поверхностной плотностью  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Физически это означает, что в результате мономолекулярного распада комплекса  $O_3...z_s$  по реакции (R2) и образования твердого продукта  $z_{fin}$  последний остается химически активным, и на нем повторно происходит захват молекулы  $O_3$ , образование комплекса и его последующий распад.

Исходя из вида зависимости коэффициента захвата от концентрации газа-реагента, представленного формулой (11), из линейной регрессии обратных величин  $\gamma_r$  и  $\gamma_s$  (рис. 3 и рис. 5) находим константу Лэнгмюра  $K_L$ , а также по точке пересечения аналитической прямой с осью ординат — параметры  $\gamma_r^0$  и  $\gamma_s^0$ . В терминах формулы (12) эти параметры представляют собой отношение  $\alpha_s k_r/k_d$  для обеих стадий захвата. Из значения  $K_L$  при  $[z_0] = 2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> по формуле (13) находим ве-

$[O_3], 10^{12} \mathrm{cm}^{-3}$	$\gamma_{r}, 10^{-4}$	$a_{r}, c^{-1}$	$\gamma_s, 10^{-5}$	$a_s, 10^{-2} \mathrm{c}^{-1}$
1.7	$6.2 \pm 2.3$	$0.05\pm0.02$	$10.3 \pm 2.5$	$0.43\pm0.11$
3.9	$4.6 \pm 2$	$0.08\pm0.02$	$7.4 \pm 1.3$	$0.69\pm0.09$
5.5	$4 \pm 1$	$0.1\pm0.03$	$5.6 \pm 0.8$	$0.64\pm0.15$
6.2	$3.2 \pm 1.3$	$0.11\pm0.02$	$3.8 \pm 0.5$	$0.74\pm0.12$
8.3	$3.7 \pm 1.3$	$0.1\pm0.02$	$3\pm0.5$	$0.62\pm0.13$
10	$2.1\pm0.8$	$0.12\pm0.01$	$3\pm0.7$	$0.95\pm0.18$
12.3	$2.5 \pm 1.2$	$0.10\pm0.02$	$2.4 \pm 0.5$	$0.7\pm0.17$
14.5	$1.6 \pm 0.6$	$0.13\pm0.02$	$3.2\pm0.5$	$0.69\pm0.2$
16.2	$2.4\pm0.9$	$0.11\pm0.02$	$2.5\pm0.4$	$0.8 \pm 0.15$
20	$1.3 \pm 0.4$	$0.11\pm0.03$	$1.4 \pm 0.4$	$0.85\pm0.13$
23.6	$1.1 \pm 0.3$	$0.12\pm0.01$	$2\pm0.4$	$0.85\pm0.2$
25	$1.1 \pm 0.3$	$0.11\pm0.02$	$1.6 \pm 0.8$	$0.87\pm0.15$
31	$1.2 \pm 0.4$	$0.14\pm0.02$	$1.3 \pm 0.2$	$0.77\pm0.17$
35.5	$0.9\pm0.3$	$0.12\pm0.01$	$1.1 \pm 0.3$	$0.96\pm0.2$
41	$0.8 \pm 0.3$	$0.12\pm0.01$	$1 \pm 0.2$	$0.8 \pm 0.3$

Таблица 3. Параметры аппроксимации по формуле (10) коэффициента захвата γ(t) озона на саже при T = 256 К

личину  $k_d/\alpha_s$ . Конструируем функцию  $\theta([O_3])$  при известной константе  $K_L$  и аппроксимируем экспериментальные данные  $a_r$  и  $a_s$  (рис. 4 и 6) аналитической зависимостью (12) с единственным подгоночным параметром  $k_r$ . Сводные результаты расчета приведены в табл. 4. В последнем столбце этой таблицы приведено отношение  $\alpha_s k_r/k_d$ , кото-

рое должно быть идентично параметрам  $\gamma_r^0$  и  $\gamma_s^0$  исходя из их определения выражением (12). Из данных табл. 4 следует, что для быстрой стадии захвата это выполняется. Для медленной стадии параметр  $\gamma_s^0$  в 2 раза больше отношения  $\alpha_s k_{r2}/k_d$ . Это превышение согласуется с нашим представлением о повторном захвате О<sub>3</sub> дважды на одних и тех же центрах. В предположении одинаковых значений скоростей реакции (R2) и последующей за ней это удвоение можно выразить аналитически в виде дополнительного члена в выражении (10):

$$\Delta \gamma(t) = \gamma_s \exp\left(-a_s t\right) (a_s t - (a_s/a_r)[1 - \exp\left(-a_r t\right)].$$

Временная зависимость этого вклада показана на рис. 7. Очевидно, что количественные данные о медленной стадии, приведенные в табл. 4, носят оценочный характер, поскольку реальная временная зависимость оказывается более сложной.

В предположении аррениусовской зависимости констант скорости десорбции  $k_d = v_d \exp(-Q_{ad}/RT)$  и мономолекулярного распада  $k_r = A_r \exp(-E_a/RT)$  из отношения  $k_r$ (295 K)/ $k_r$ (256 K) и  $k_d$ (295 K)/ $k_d$ (256 K) следует оценка теплоты адсорбции  $Q_{ad}$  и энергии активации  $E_a$  обеих стадий захвата. Сводные данные приведены в табл. 5. Из этих данных

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

можно сделать вывод, что теплота адсорбции слабо зависит от химического состава поверхности. Энергия активации обеих стадий захвата практически одинакова, поэтому отличие в 15 раз констант скорости первичного и вторичного захватов может быть обусловлено только различием в предэкспонентах этих констант.



**Рис. 2.** Вклад быстрой и медленной стадий в суммарный времязависимый захват  $O_3$  на свежем покрытии из метановой сажи при T = 256 К и  $[O_3] = 3.9 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>: кривая с "шумом" – исходные данные, штриховые кривые – аппроксимация по формуле (10) с параметрами из табл. 4.



**Рис. 3.** Зависимость параметра  $\gamma_r$  быстрой стадии времязависимого захвата O<sub>3</sub> на свежей метановой саже от [O<sub>3</sub>]: темные символы – данные из табл. 2 при T = 295 К, светлые символы – данные из табл. 3 при T = 256 К; сплошные прямые линии – аппроксимация по формуле (11) по механизму мономолекулярного распада с параметрами из табл. 4, штриховая кривая – аппроксимация по формуле (14) захвата по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда с аналитическим продолжением (точечная кривая) при малых концентрациях.



**Рис. 4.** Зависимость параметра  $a_r$  быстрой стадии времязависимого захвата O<sub>3</sub> на свежей метановой саже от [O<sub>3</sub>]: темные символы – данные из табл. 2 при T = 295 K, светлые символы – данные из табл. 3 при T = 256 K; сплошные кривые – аппроксимация по формуле (12) по механизму мономолекулярного распада с параметрами из табл. 4.

В рамках обсуждаемого механизма захвата при малых концентрациях озона, т.е. при  $K_L[O_3] \ll 1$ , коэффициент захвата определяется отношением констант  $\alpha_s k_r/k_d$ . Зависимость от температуры этих констант практически одинакова, поэтому в этом диапазоне концентраций озона коэффициент захвата должен слабо зависеть от концентрации и темпе-

ратуры. Этот вывод наглядно демонстрируют рис. 3 и 5, а также величины отношения параметров  $\gamma_r^0(295 \text{ K})/\gamma_r^0(256 \text{ K})$  и  $\gamma_s^0(295 \text{ K})/\gamma_s^0$  (256 K) из табл. 4.

Захват по механизму Лэнгмюра—Хиншельвуда. В классическом представлении этого механизма, как и в рассмотренном выше, в результате обра-



**Рис. 5.** Зависимость параметра  $\gamma_s$  медленной стадии времязависимого захвата O<sub>3</sub> на покрытиях из свежей метановой сажи от [O<sub>3</sub>]: темные символы – данные из табл. 2 при T = 295 K, светлые символы – данные из табл. 3 при T = 256 K; сплошные прямые линии – аппроксимация по формуле (11) по механизму мономолекулярного распада с параметрами из табл. 4.



**Рис. 6.** Зависимость параметра  $a_s$  медленной стадии времязависимого захвата O<sub>3</sub> на свежей метановой саже от [O<sub>3</sub>]: темные символы – данные из табл. 2 при T = 295 K, светлые символы – данные из табл. 3 при T = 256 K; сплошные кривые – аппроксимация по формуле (12) по механизму мономолекулярного распада с параметрами из табл. 4.

тимой адсорбции образуются комплексы  $O_3...z_r$  с поверхностной плотностью  $\theta[z_r(t)]$ . В результате бимолекулярной гетерогенной реакции между этими комплексами образуются конечный твердый продукт  $z_s$  (тв) и свободный кислород. При этом из одной израсходованной молекулы  $O_3$  высвобождается одна молекула  $O_2$  [31]:

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

$$O_{3} \dots z_{r} + O_{3} \dots z_{r} \xrightarrow{k_{r}} z_{s}(TB) + 2O_{2}(\Gamma).$$
(R3)

Расход озона определяется реакционным потоком

$$J_r(t) = k_r \theta^2 \left[ z_r(t) \right]^2.$$

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

Первая, быстрая стадия						
<i>Т</i> , К	$K_L, 10^{-12} \mathrm{cm}^3$	$\gamma_r^0, \ 10^{-4}$	$k_d/\alpha_s, c^{-1}$	$k_{r1}, c^{-1}$	$\alpha_{s}k_{r1}/k_{d}, 10^{-4}$	
295	$0.07\pm0.01$	$6.6 \pm 0.4$	$654 \pm 115$	$0.39\pm0.01$	6 ± 1	
256	$0.22\pm0.09$	$8.1\pm2.6$	$188 \pm 80$	$0.15\pm0.01$	$8.0 \pm 3.4$	
Вторая, медленная стадия						
<i>Т</i> , К	$K_L, 10^{-12} \mathrm{cm}^3$	$\gamma_{s}^{0}, 10^{-4}$	$k_d/\alpha_s, c^{-1}$	$k_{r2}, 10^{-2} \mathrm{c}^{-1}$	$\alpha_{s}k_{r2}/k_{d}, 10^{-4}$	
295	$0.11 \pm 0.02$	$1.3 \pm 0.2$	$410 \pm 85$	$2.8\pm0.14$	$0.68 \pm 0.14$	
256	$0.28\pm0.13$	$1.2 \pm 0.5$	$150 \pm 70$	$0.99\pm0.04$	$0.67\pm0.31$	

Таблица 4. Механизм мономолекулярного распада. Параметры аппроксимации по формулам (11), (12) коэффициента времязависимого захвата О<sub>3</sub> на свежем сажевом покрытии

Из представления  $\gamma$  через реакционный поток аналогично сделанному выше (уравнения (5) и (8)), мы получаем амплитудную величину  $\gamma_a$  коэффициента захвата, выраженную через элементарные параметры:

$$\gamma_a = \gamma_a^0 \frac{K_L^2[O_3]}{(1 + K_L[O_3])^2}.$$
 (14)

Здесь  $\gamma_a^0 = 4k_r [z_0]^2 / c_{O_3}$ . Все остальные параметры определены выше (см. формулы (11)—(13)). Аппроксимация экспериментальных данных по зависимости амплитудной величины  $\gamma_a$  от [O<sub>3</sub>] по формуле (14) с параметрами  $\gamma_a^0$  и  $K_L$  из табл. 6 приведена на рис. 3 штриховой линией. Точечной кривой на этом же рисунке показано аналитиче-



**Рис.** 7. Аппроксимация по формуле (10) медленной стадии захвата из рис. 2 с учетом повторного вторичного захвата: кривая с "шумом" – исходные данные, штриховые кривые – вклады вторичного и третичного захватов, сплошная кривая – их сумма.

ское продолжение в область малых концентраций. Из отношений параметров  $\gamma_a^0$  (295 K)/ $\gamma_a^0$  (256 K) и  $K_L$  (295 K)/ $K_L$  (256 K), приведенных в табл. 6 в предположении аррениусовской зависимости констант скорости десорбции  $k_d$  и константы скорости бимолекулярной реакции  $k_r$  оценены теплота адсорбции  $Q_{ad}$  и энергия активации  $E_a$ .

Из сравнения описания данных на рис. З двумя альтернативными механизмами захвата видно, что в диапазоне наших рабочих концентраций озона невозможно отдать предпочтение какому-либо из них. Аналитические зависимости принципиально различаются только в пределе малых концентраций. Для механизма Лэнгмюра—Хиншельвуда такими концентрациями является  $[O_3] \ll 1/K_L$ , т.е.  $\ll 2.9 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> при T = 295 К и  $\ll 1.7 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> при T = 256 К. В этом диапазоне концентраций амплитудная величина  $\gamma_a$  при механизме мономолекулярного распада остается постоянной и равной

 $\gamma_r^0$  и  $\gamma_s^0$  из табл. 4, а при механизме Лэнгмюра— Хиншельвуда она становится прямо пропорциональной концентрации O<sub>3</sub>.

В литературе есть две работы, согласно которым можно сделать однозначный выбор в пользу одного из механизмов. Амплитудная величина  $\gamma_a$  захвата озона на свежей метановой саже в пересчете на ВЕТ-поверхность, измеренная в работе [36] при [O<sub>3</sub>] =  $3 \cdot 10^{10}$  см<sup>-3</sup> и T = 298 К, составляет  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ , что полностью согласуется с нашими данными по  $\gamma_r^0$  из табл. 4 для механизма мономолекулярного распада. В работе [42] исследовался захват озона на ряде органических мономолекулярных покрытий при T = 220-298 К. В работе [42] отмечается, что амплитудная величина  $\gamma_a \approx 2 \cdot 10^{-4}$  не зависит от концентрации озона в диапазоне 1  $\cdot 10^9$ – $1 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup>, что также соответствует представлению о механизме мономолекулярного распада.

Таблица 5. Механизм мономолекулярного распада. Теплоты адсорбции О<sub>3</sub> на сажевом покрытии и энергии активации константы скорости

Стадия	$Q_{ad}$ , кДж/моль	<i>Е</i> <sub><i>a</i></sub> , кДж/моль
Быстрая	$20\pm7$	$15.6\pm0.6$
Медленная	16 ± 8	$16.7\pm0.6$

Таблица 6. Механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда. Параметры аппроксимации по формуле (14) амплитудного коэффициента захвата O<sub>3</sub> на свежем сажевом покрытии

<i>Т</i> , К	<i>K<sub>L</sub></i> , 10 <sup>-12</sup> см <sup>3</sup>	$\gamma_r^0,  10^9  { m cm}^{-3}$	<i>Q<sub>ad</sub>,</i> кДж/моль	<i>Е<sub>а</sub>,</i> кДж/моль
295	$0.35\pm0.03$	$7.1 \pm 0.3$	$0.1 \pm 5.0$	$12.4 \pm 0.8$
256	$0.59\pm0.19$	$3.53\pm0.07$	9.4 ± 3.0	12.4 ± 0.8

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Практически во всех работах по захвату озона на органических покрытиях анализировался канал гетерогенного стока озона в тропосфере и был сделан вывод о его малом влиянии. С другой стороны, озон является только одним из многих других малых газовых составляющих, для которых этот канал может быть и определяющим. Для оценки вклада этого канала в условиях конкурентной адсорбции необходимо знать изотермы адсорбции конкурирующих газов-реагентов и их температурные зависимости. Лэнгмюровская константа K<sub>L</sub> и теплота адсорбции  $Q_{ad}$ , которые определяют температурную зависимость изотермы адсорбшии. зависят от механизма. на базе которого аппроксимируются экспериментальные данные. Примером служит сравнение этих параметров из табл. 4-6.

Механизм мономолекулярного распада, который в литературе ошибочно называют механизмом Лэнгмюра—Хиншельвуда, является, по-видимому, общим для описания захвата озона на органических покрытиях. Такой вывод сделан в работе McCabe и Abbatt [38], в которой проанализированы данные по захвату озона на ряде поверхностей, включая как органические, так и неорганические.

Включение в схему захвата последующей, медленной стадии, которая протекает на тех же центрах адсорбции, позволяет объяснить сложную временную зависимость коэффициента захвата. В частности, становится понятной разница в плотности центров адсорбции на одних и тех же покрытиях, измеренной при захвате разных адсорбатов. Из аналитического описания временной зависимости  $\gamma(t)$  получена оценка константы скорости мономолекулярного распада, которая в пределах статистической ошибки совпадает с тем же параметром, полученным из зависимости амплитудной величины  $\gamma_a$  от концентрации озона. Малая разница между теплотой адсорбции и энергией активации константы скорости в совокупности с видом зависимости  $\gamma = f([O_3])$ , представленным формулой (11), объясняет, почему в ряде работ по захвату озона на органических покрытиях не наблюдалась выраженная зависимость коэффициента захвата от температуры.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований РАН (регистрационный номер АААА-A18-118112290069-6).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang L., Lin M., Langford A.O. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2020. V. 20. P. 10379; https://doi.org/10.5194/acp-20-10379-2020
- Kelley M., Schmidt G.A., Nazarenko L.S. et al. // J. Adv. Modeling Earth Systems 2020. V. 12. P. e2019MS002025; https://doi.org/10.1029/2019MS002025
- Smith D.M., Chughtai A.R. // J. Geophys. Res. 1996. V. 101D. P. 19607; https://doi.org/10.1029/95JD03032
- Blanchard C.L., Shaw S.L., Edgerton E.S., Schwab J.J. // Atmos. Environ. X3 (2019) 100033; https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100033
- Gore C., Chiao S. // Atmos. Environ. X7 (2020) 1009085; https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100085
- Hembeck L., He H., Vinciguerra T.P., Canty T.P., Dickerson R.R. et al. // Atmos. Environ. X2 (2019) 100017; https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100017
- Moeini O., Tarasick D.W., McElroy C.T., Liu J., Osman M.K. et al. // Atmos. Environ. X7 (2020) 100078; https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2020.100078
- Stadler D., Rossi M.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5420; https://doi.org/10.1039/b0056800
- 9. Cohen J.B., Wang C. // J. Geophys. Res. Atmos. 2014. V. 119. P. 307; https://doi.org/10.1002/2013JD019912
- Öztürk F., Bahreini R., Wagner N.L. et al. // J. Geophys. Res. Atmos. 2013. V. 118. P. 13591; https://doi.org/10.1002/2013JD019923
- Kostenidou E., Florou K., Kaltsonoudis C. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15. P. 11355; https://doi.org/10.5194/acp-15-11355-2015
- 12. Akhter M.S., Chughtai A.R., Smith D.M. // Appl. Spectrosc. 1985. V. 39. P. 143.
- Salgado M.S., Rossi M.J. // Intern. J. Chem. Kin. 2002.
   V. 34. P. 620; https://doi.org/10.1002/kin.10091
- Knopf D.A., Wang B., Laskin A. et al. // Geophys. Res. Lett. 2010. V. 37. P. L11803; https://doi.org/10.1029/2010GL043362

- Bond T.C., Doherty S.J., Fahey D.W. et al. // J. Geophys. Res. Atmos. 2013. V. 118. P. 5380; https://doi.org/10.1002/jgrd.50171
- Laborde M., Crippa M., Tritscher T. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2013. V. 13. P. 5831; https://doi.org/10.5194/acp-13-5831-2013
- 17. Decesari S., Facchini M.C., Matta E. et al. // Atmos. Environ. 2002. V. 36. P. 1827.
- He X., Pang S., Ma J., Zhang Y. // Atmos. Environ. 2017. V. 165. P. 198; https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.06.049
- 19. *Schurath U., Naumann K.-H.* // Pure and Appl. Chem. 1998. V. 70. P. 1353.
- Arens F., Gutzwiller L., Baltensperger U., Gaggeler H.W., Ammann M. // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 2191; https://doi.org/10.1021/es000207s
- Rudich Y., Donahue N.M., Mentel T.F. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2007. V. 58. P. 321; https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806. 104432
- Kirchner U., Scheer V., Vogt R. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 8908; https://doi.org/10.1021/jp0005322
- Li Q., Shang J., Zhu T. // Atmos. Environ. 2013. V. 81. P. 68; https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.08.043
- 24. Setyan A., Sauvain J.-J., Guillemin M. et al. // Chem. Phys. Chem. 2010. V. 11. P. 3823; https://doi.org/10.1002/cphc.201000490
- Chughtai A.R., Jassim J.A., Peterson J.H., Stedman D.H., Smith D.M. // Aer. Sci. Technol. 1991. V. 15. P. 112; https://doi.org/10.1080/027868291089859518
- Daly H.M., Horn A.B. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 1069; https://doi.org/10.1039/b815400g
- Liu Y., Liu C., Ma J., Ma Q., He H. // Ibid. 2010. V. 12. P. 10896; https://doi.org/10.1039/c0cp00402b
- Smith D.M., Akhter M.S., Jassin J.A. et al. // Aer. Sci. Technol. 1989. V. 10. P. 311; https://doi.org/10.1080/02786828908959267
- 29. Smith D.M., Chughtai A.R. // J. Atmos. Chem. 1997. V. 26. P. 77.
- Zhu J., Shang J., Chen Y., Kuang Y., Zhu T. // Environ. Sci. Technol. 2020. V. 54. P. 8558; https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01150
- Stephens S., Rossi M.J., Golden D.M. // Intern. J. Chem. Kin. 1986. V. 18. P. 1133; https://doi.org/10.1002/kin.550181004
- Disselkamp R.S., Carpenter M.A., Cowin J.P. et al. // J. Geophys. Res. 2000. V. 105D. P. 9767.
- Fendel W., Matter D., Burtscher H., Schmidt-Ott A. // Atmos. Environ. 1995. V. 29. P. 967.
- 34. Kamm S., Möhler O., Naumann K-H. Saathoff H., Schurath U. // Ibid. 1999. V. 33 P. 4651.

- Stephens S.L., Birks J.W., Calvert J.G. // Aer. Sci. Technol. 1989. V. 10. P. 326; https://doi.org/10.1080/02786828908959268
- Longfellow C.A., Ravishankara A.R., Hanson D.R. // J. Geophys. Res. 2000. V. 105D. P. 24345; https://doi.org/0148-0227/00/2000JD900297
- 37. Chughtai A.R., Kim J.M., Smith D.M. // J. Atmos. Chem. 2003. V. 45. P. 231.
- McCabe J., Abbatt J.P.D. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 111. P. 2120; https://doi.org/10.1021/ip806771a
- Lelievre S., Bedjanian Yu., Pouvesle N. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 1181; https://doi.org/10.1039/b316895f
- 40. Bedjanian Yu., Nguyen M.L. // Chemosphere. 2010. V. 79. P. 387; https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.009
- Pöschl U., Letzel T., Schauer C., Niessner R. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 4029; https://doi.org/10.1021/jp004137n
- Moise T., Rudich Y. // J. Geophys. Res. 2000. V. 105D. P. 14667; https://doi.org/0148-0227/00/2000JD900071
- 43. *Kahan T.F., Kwamena N.-O.A., Donaldson D.L. //* Atmos. Environ. 2006. V. 40. P. 3448; https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.02.004
- 44. *Perraudin E., Budzinski H., Villenave E. //* J. Atmos. Chem. 2007. V. 56. P. 57; https://doi.org/10.1007/s10874-006-9042-x
- 45. Kwamena N.-O.A., Thornton J.A., Abbatt J.P.D. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 11626; https://doi.org/10.1021/jp046161x
- Kwamena N.-O.A., Earp M.E., Young C.J., Abbatt J.P.D. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 3638; https://doi.org/10.1021/jp056125d
- 47. Kwamena N.-O.A., Staikova M.G., Donaldson D.J., George I.J., Abbatt J.P.D. // Ibid. 2007. V. 111. P. 11050; https://doi.org/10.1021/jp075300i
- 48. Kolb C.E., Cox R.A., Abbatt J.P.D. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2010. V. 10. P. 10561; https://doi.org/10.5194/acp-10-10561-2010
- 49. *Ammann M., Pöschl U.* // Ibid. 2007. V. 7. P. 6025; www.atmos-chem-phys.net/7/6025/2007/
- Masel R.I. // Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces 1st ed. N.Y.: John Wiley and Sons, 1996.
- 51. Wei C.-F., Larson S.M., Patten K.O., Wuebbles D.J. // Atmos. Environ. 2001. V. 35. P. 6167.
- 52. Ammann M., Pöschl U., Rudich Y. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 351; https://doi.org/10.1039/b208708a
- Pöschl U., Rudich Y., Ammann M. // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. P. 5989; www.atmos-chem-phys.net/7/5989/2007/
- 54. Berkemeier T., Ammann M., Krieger U.K. et al. // Ibid. 2017. V. 17. P. 8021; https://doi.org/10.5194/acp-17-8021-2017
- 55. Зеленов В.В., Апарина Е.В., Козловский В.И., Сулименков И.В., Носырев А.Е. // Хим. физика. 2018.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

T. 37. № 3. C. 72;

https://doi.org/10.7868/S0207401X18030111

- 56. Karagulian F., Rossi M.J. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 1914; https://doi.org/10.1021/jp0670891
- 57. Gershenzon Yu.M., Grigorieva V.M., Ivanov A.V., Remorov R.G. // Farad. Discuss. 1995. V. 100. P. 83.
- 58. Зеленов В.В., Апарина Е.В., Каштанов С.А., Шардакова Э.В. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 87; https://doi.org/10.7868/S0207401X15030140
- 59. *Laidler K.J.* // Chemical kinetics, 2nd ed. N.Y.: McGraw-Hill, 1965.
- 60. Berkemeier T., Huisman A.J., Ammann M. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2013. V. 13. P. 6663; https://doi.org/10.5194/acp-13-6663-2013
- 61. *Nathanson G.M., Davidovits P., Worsnop D.R., Kolb C.E. //* J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13007.
- Aubin D.G., Abbatt J.P. // J. Phys. Chem. A. 2003.
   V. 107. P. 11030; https://doi.org/10.1021/jp036105g

## ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.15

# ИЗОМЕРИЗАЦИЯ И РАСПАД ИНТЕРМЕДИАТА КРИГЕ CH<sub>3</sub>CHOO В ВЕРХНЕЙ АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

## © 2021 г. Ю. А. Дьяков<sup>1, 2\*</sup>, С. О. Адамсон<sup>1</sup>, П. К. Ванг<sup>2</sup>, Г. В. Голубков<sup>1, 3</sup>, О. А. Ольхов<sup>1</sup>, В. Д. Песков<sup>1</sup>, И. Д. Родионов<sup>1</sup>, И. П. Родионова<sup>1</sup>, А. И. Родионов<sup>2</sup>, В. Л. Шаповалов<sup>1</sup>, Д. В. Шестаков<sup>1</sup>, М. Г. Голубков<sup>1</sup>

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

 $^2$ Исследовательский центр экологических изменений, Академия Синика, Тайбэй, Тайвань

<sup>3</sup>Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

\**E-mail: yuri\_dyakov@mail.ru* Поступила в редакцию 07.10.2020; после доработки 15.11.2020; принята в печать 21.12.2020

Интермедиаты Криге, или карбонилоксиды, образуются при озонолизе алкенов, являющихся типичными антропогенными загрязнителями атмосферы. Они играют важную роль во множестве химических реакций, протекающих как в приповерхностном слое, так и в верхних слоях атмосферы Земли. В нижней тропосфере интермедиаты Криге успевают потерять свою внутреннюю колебательную энергию вследствие столкновений с молекулами азота и в результате взаимодействуют с другими компонентами атмосферы в своей исходной форме. Продуктами таких реакций являются, например, серная и азотная кислоты. В стратосфере и мезосфере интермедиаты Криге распадаются на химически активные фрагменты, которые участвуют в разнообразных вторичных реакциях. В настоящей работе рассмотрены процессы распада изомера метилкарбонилоксида *anti*-CH<sub>3</sub>CHOO в верхних слоях атмосферы. Показано, что основными продуктами распада являются атомарный кислород, метан, CO, CO<sub>2</sub> и радикалы OH. Возможно образование и более сложных химически активных фрагментов.

*Ключевые слова:* интермедиат Криге, метилкарбонилоксид, органические аэрозоли, изомеризация, диссоциация, фотодиссоциация, озонолиз.

DOI: 10.31857/S0207401X21050046

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Карбонилоксиды, известные также как интермедиаты Криге (Criegee Intermediates), активно образуются в загрязненной антропогенными выбросами атмосфере при взаимодействии озона с ненасыщенными углеводородами. Впервые на их роль в химии атмосферы Земли обратил внимание Рудольф Криге [1] в начале 1950-х годов. Карбонилоксиды являются химически чрезвычайно активными соединениями благодаря наличию группы >С-О-О, обладающей бирадикальными свойствами. В частности, они активно реагируют с молекулами SO<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub>, способствуя образованию соответственно серной и азотной кислот [2, 3], а также с большим числом органических соединений [4–14]. Образование интермедиатов Криге сопровождается выделением значительного количества энергии (обычно 40-50 ккал/моль в зависимости от типа реагентов) [15], основная часть которой переходит во внутреннюю колебательную энергию продуктов реакции.

В плотных слоях атмосферы эта энергия рассеивается вследствие столкновений с молекулами азота. Такие столкновения сравнительно редки, поэтому карбонилоксиды быстро распадаются, образуя в том числе и ОН-радикалы [16–21], которые являются основными "очистителями" атмосферы от антропогенных загрязнителей [22–25]. Это связано с тем, что ОН-радикалы инициируют множество вторичных реакций в атмосфере, например приводят к образованию озона и NO<sub>2</sub> из NO.

В экспериментах интермедиаты Криге зарегистрировать напрямую практически невозможно. Поэтому для их исследования применяются косвенные методы измерений, где важную роль играет компьютерное моделирование химических реакций. Сравнение теоретических расчетов с экспериментально наблюдаемым выходом продуктов реакций при тех или иных условиях дает



**Рис. 1.** Структуры интермедиатов Криге *syn*-CH<sub>3</sub>CHOO и *anti*-CH<sub>3</sub>CHOO.

основание делать выводы о реальном ходе процессов.

В работах [10-13] было показано, что реакция интермедиатов Криге с мономером и особенно димером воды приводит к их быстрому распаду. В большинстве публикаций внимание уделяется процессам в нижней тропосфере, где концентрация молекул воды велика, поэтому преимущественно рассматриваются интермедиаты, слабо реагирующие с водой. Так, например, наиболее распространенный интермедиат Криге СН<sub>3</sub>СНОО может существовать в виде двух возможных изомеров (см. рис. 1). Однако по оценкам, сделанным в [11], изомер syn-CH<sub>3</sub>CHOO реагирует с водой на два-три порядка медленнее, чем изомер anti-СН<sub>3</sub>СНОО, поэтому последний в теоретических и экспериментальных работах практически не **упоминался**.

В настоящей работе подробно рассмотрены химические процессы, протекающие в разреженном воздухе верхних слоев атмосферы (стратосферы и мезосферы), где влияние межмолекулярных столкновений мало. В качестве объекта исследования выбран изомер anti-CH<sub>3</sub>CHOO, распад которого приводит к образованию химически активных радикалов. Он может протекать как под действием собственной внутренней энергии, полученной при синтезе, так и при дополнительном возбуждении фотонами различных энергий, которые в избытке присутствуют на больших высотах. Так, например, поглощение УФ-фотонов приводит либо к ионизации молекулы, либо к ее переходу в электронно-возбужденное состояние с последующим неадиабатическим переходом системы в состояние с более низким электронным возбуждением. При этом такой переход происходит через коническое пересечение термов с одновременным возбуждением внутримолекулярных колебаний, что подробно описано в работах [26-28]. Принимая во внимание специфическую бирадикальную структуру электронной оболочки карбонилоксидов, после ионизации УФ-излучением следует ожидать сильного изменения электронного строения и химических свойств данных соедине-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

ний, как это имеет место в ранее исследованных молекулах пенталена и бензоциклобутадиена [29, 30]. Однако это является предметом отдельного рассмотрения, выходящего за рамки данной работы.

## 2. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Во всех исследуемых ниже реакциях молекулы anti-CH<sub>3</sub>CHOO, их интермедиаты и переходные состояния (ПС) находились в синглетном электронном состоянии. соответствующем минимуму потенциальной энергии. Оптимизация геометрии поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) молекул и образующихся фрагментов была осуществлена методом функционала плотности UB3LYP/aug-ccpVTZ. Ввиду того, что многие интермедиаты и переходные состояния имеют открытые электронные оболочки, вычисления начинались с получения волновой функции триплетного состояния, позволяющей затем использовать ее как стартовую в расчетах с открытой электронной оболочкой. Энергии в точках минимумов и максимумов пересчитывались с помощью более точного квантовохимического метода UCCSD(T)/aug-ccpVTZ. Константы скоростей реакций и конечный выход продуктов были рассчитаны в рамках статистического метода Райса-Рамспегера-Касселя-Маркуса (РРКМ) [31, 32]. Ввиду того, что некоторые каналы реакции не имели выраженного максимума, константы скоростей реакций в этих случаях рассчитывались микроканоническим метолом вариационного переходного состояния (ВПС) [33]. Практическое применение методов РРКМ и ВПС для каскадной диссоциации молекул подробно описано в работах [34–39]. Квантовохимические расчеты выполнены с использованием пакета программ GAUSSIAN 09 [40].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 схематично изображена поверхность потенциальной энергии молекулы anti-CH<sub>3</sub>CHOO вдоль основных каналов диссоциации. Из этого рисунка видно, что реакция протекает по четырем основным направлениям хода: 1) изомеризация в syn-изомер в две стадии (через ПС1, ПС5 и промежуточный интермедиат метилдиоксиран); 2) перенос атома водорода от ближайшего к ООгруппе атома углерода на атом кислорода с последующим отрывом ОН-группы (через ПС2); 3) безбарьерный отрыв атома кислорода от ОО-группы; 4) прямая изомеризация исходной молекулы в synизомер путем поворота ОО-группы вокруг оси С-О (через ПС4). Следует отметить, что реакция переноса атома водорода от СН<sub>3</sub>-группы на группу ОО с образованием винилгидропероксида, как это имеет место в случае syn-CH<sub>3</sub>CHOO [16-21], для данного изомера невыгодна ввиду высокого потенциального барьера ПС6 (см. рис. 2). В резуль-



**Рис. 2.** Поверхность потенциальной энергии изомера *anti*-CH<sub>3</sub>CHOO вдоль основных каналов диссоциации. Энергии в минимумах и максимумах даны в ккал/моль.

тате реакция отрыва группы OH от молекулы anti-CH<sub>3</sub>CHOO (около 32 ккал/моль [12–14]) имеет намного больший энергетический барьер, чем в случае syn-изомера (16.5 ккал/моль [19]), и поэтому обычно не рассматривается в литературе.

Действительно, если принять, что процесс образования данного соединения происходит в приповерхностном слое Земли и молекула теряет свою внутреннюю энергию через столкновения до диссоциации, то этот канал в самом деле можно не учитывать. Однако в данной работе нас интересуют процессы, протекающие в верхних слоях атмосферы, где столкновения молекул редки, а уровень УФ-излучения высок. Поэтому предполагается, что молекула anti-CH<sub>3</sub>CHOO не только сохраняет внутреннюю энергию, приобретенную в ходе синтеза (что составляет около 50 ккал/моль), но может также дополнительно возбудиться за счет поглощения УФ-фотона. Поэтому в рассмотрение включены и реакция образования ОН-радикала, и требующая существенных затрат энергии (51.6 ккал/моль) реакция отрыва атома кислорода  $O(^{1}D)$ . Расчет последнего процесса требует отдельного рассмотрения.

Отрыв атомарного кислорода происходит без барьера, поэтому для вычисления констант скоростей реакции отрыва атома кислорода  $O(^{1}D)$  при различных значениях внутренней энергии молекулы требуется использовать метод ВПС [33]. При этом необходимо построить профиль ППЭ вдоль пути реакции с достаточно малым шагом сканирования. В результате образуется атомарный кислород в синглетном  ${}^{1}D$ -состоянии, поэтому для точного расчета его энергии требуется учет корреляций порядков выше третьего. Однако в используемом нами методе UCCSD(Т) учитываются только корреляции второго порядка и существенно занижается энергия данного канала, поэтому с его помощью невозможно правильно рассчитать константу скорости реакции отрыва  $O(^{1}D)$  при больших значениях расстояний О-О и энергию образующихся фрагментов. "Срыв" кривой потенциальной энергии, полученной методом UCCSD(T), согласно оценке параметра Т1, происходит при расстоянии О-О, большем 2 Å. При этом кривая потенциальной энергии, полученная методом функционала плотности UB3LYP, используемого для расчета геометрических параметров молекулы и колебательных частот, имеет классический монотонный рост и асимптотически, на расстоянии около 3.5-4 Å, выходит на рассчитанные энергии отдельных фрагментов CH<sub>3</sub>CHO + O(<sup>1</sup>D). Метод UB3LYP традиционно дает заниженные значения энергии для систем с открытой электронной оболочкой, поэтому при расчете кинетики реакций эти значения следует уточнять методами UCCSD(T), G3 и G4 (см., например, [41–43]).

В нашем случае эти методы неприменимы, поскольку в них не учитываются корреляции высших порядков. Поэтому сначала методом UCCSD(T) была рассчитана энергия фрагментов СН<sub>3</sub>СНО +  $+ O(^{3}P)$ . Она оказалась равной 6.3 ккал/моль, что хорошо совпадает с экспериментальной оценкой в 10.5 ккал/моль, приведенной в работе [44]. Затем к полученному значению 6.3 ккал/моль была добавлена известная из спектроскопических измерений [45] разница энергий между состояниями  $^{1}D$  и <sup>3</sup>*Р* атомарного кислорода. В итоге была получена величина, равная 51.6 ккал/моль. Это значение также согласуется с экспериментальной оценкой [44] энергии отрыва атома  $O(^{1}D)$  от CH<sub>3</sub>CHOO (<55.9 ккал/моль). После определения энергии фрагментов  $CH_3CHO + O(^1D)$  кривая потенциальной энергии, полученная методом UCCSD(T), была аппроксимирована от точки "срыва" до точки выхода на асимптотику с предполагаемым значением в 51.6 ккал/моль. Колебательные частоты, необходимые для определения констант скоростей реакции в точках вдоль кривой, были рассчитаны методом UB3LYP. Следует отметить, что при расчете константы скорости данной реакции используется только начальный участок кривой потенциальной энергии (с расстоянием О-О, меньшим 2.5 Å), где она вычисляется либо без коррекции, либо предполагаемая точность ее аппроксимации лежит в пределах точности самого квантовохимического метода. Поэтому данный подход полностью применим к расчету выхода продуктов распада данной молекулы, и использованные приближения лежат в пределах традиционной точности метода РРКМ.

Рассмотрим теперь влияние *anti—syn-*изомеризации, которая позволяет продолжить цепочку химических реакций, начинающихся уже с *syn*изомера, рассмотренных во многих работах, упомянутых выше. Прямая трансформация через ПС4 маловероятна из-за большой высоты барьера. Как правило, в качестве основного канала изомеризации рассматривается двухстадийная реакция через барьеры ПС1, ПС5 и промежуточный продукт метилдиоксиран. Действительно, высоты этих барьеров почти в два раза ниже высоты барьера ПС2 отрыва ОН-группы. Однако в работе [19] было показано, что данный изомер легко (через несколько метастабильных состояний) распадается на фрагменты СН<sub>4</sub> и СО<sub>2</sub>. Поэтому в наших расчетах переход через барьер ПС1 рассматривался не как изомеризация, а как диссоциация с образованием метана и углекислого газа. Следует отметить, что фрагмент СН<sub>3</sub>СО, образующийся при отрыве группы ОН, нестабилен и достаточно легко распадается на СО и радикал CH<sub>3</sub> через барьер в (8.8 + 6.2) = 15.0 ккал/моль. С учетом значительной высоты обратного барьера при переходе через ПС2 (31.2 + 6.2 = 37.4 ккал/моль) запасенной при этом переходе внутренней энергии оказывается достаточно для вторичной диссоциации фрагмента CH<sub>3</sub>CO. Поэтому на принципиальной схеме диссоциации изомера anti-CH<sub>3</sub>CHOO (см. рис. 3) конечными продуктами данного канала реакции указаны  $CH_3 + OH + CO$ .

Результаты расчетов конечного выхода продуктов реакции, полученных по указанной на рис. 3 схеме, приведены на рис. 4. Видно, что при низких значениях внутренней энергии молекулы единственным продуктом распада является метилдиоксиран, который далее распадается на  $CH_4 + CO_2$ . Интенсивность этого канала падает с ростом колебательной энергии молекулы и выходит на значение около 20% на правом участке кривой. При энергии 40 ккал/моль начинают появляться фрагменты, образующиеся при отрыве группы ОН. Относительный выход продуктов реакции этого канала медленно увеличивается с ростом внутренней энергии молекулы. Он достигает 25% при значении энергии 125 ккал/моль, после чего практически не изменяется. Атомарный кислород начинает образовываться при значениях колебательной энергии молекулы выше 60 ккал/моль. Его выход быстро увеличивается с ростом последней, пересекая кривую, соответствующую образованию ОН, при 100 ккал/моль. Максимальный выход в 56% достигается при значении энергии 200 ккал/моль.

Следует отметить, что в плотных слоях атмосферы (где вероятность столкновения с другими молекулами высока, а вкладом энергии в виде излучения можно пренебречь) изомер anti-CH<sub>3</sub>CHOO либо теряет внутреннюю энергию и остается стабильным (до тех пор, пока не прореагирует с другими веществами), либо переходит в форму метилдиоксирана, который распадется на стабильные фрагменты. В верхней атмосфере, особенно при поглощении дополнительного кванта энергии, при распаде данного интермедиата образуется не только большое количество радикалов ОН (до 25%), но и атомарный кислород в активном синглетном <sup>1</sup>*D*-состоянии. При столкновении с молекулярным кислородом он превращается в озон, восполняя тем самым его потерю при образовании интермедиатов Криге. Альтернативой является взаимодействие атомарного кислорода с водой, когда образуются ОН-радикалы и запускается целый каскад вторичных реакций, включая образование



**Рис. 3.** Упрощенная принципиальная схема реакции диссоциации изомера *anti*-CH<sub>3</sub>CHOO. Энергии даны в ккал/моль. Курсивными числами указаны высоты барьеров, обычным шрифтом – энергии минимумов ППЭ.



**Рис. 4.** Относительный выход продуктов реакции диссоциации изомера *anti*-CH<sub>3</sub>CHOO, полученных согласно схеме, представленной на рис. 3. Значения энергий по оси абсцисс приведены относительно основного состояния молекулы *anti*-CH<sub>3</sub>CHOO.

атомарного водорода,  $NO_2$ , перекиси водорода и других продуктов [22].

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследованы возможные пути диссоциации интермедиата Криге для случая, когда исходным изомером является *anti*-CH<sub>3</sub>CHOO. Кроме традиционного канала диссоциации с образованием ОН-радикала, впервые рассмотрен канал распада с образованием атомарного кислорода в электронном состоянии <sup>1</sup>D. Показано, что в условиях верхней атмосферы при дополнительном возбуждении изомера УФ-фотонами доминирующим становится канал с образованием синглетного атома  $O({}^{1}D)$ . Относительный выход достигает 56%. При этом канал с образованием радикала ОН также остается существенным. Относительный выход здесь практически не изменяется в широком интервале изменения внутренней энергии молекулы и составляет около 25%.

В последние годы теоретически было предсказано и экспериментально подтверждено, что в Dи E-слоях ионосферы (на высотах 60–110 км от поверхности Земли) происходят задержка, ослабление и усиление сигналов глобальных навигаци-
онных спутниковых систем (ГНСС) вследствие процесса *l*-перемешивания [46] и в результате многократного резонансного рассеяния на ридберговских комплексах [47, 48].

Ослабление сигналов ГНСС происходит преимущественно в нижних слоях атмосферы, где наибольший эффект достигается за счет взаимодействия с заряженными аэрозольными слоями. Поскольку спектр излучения и поглощения радикалов ОН на вращательных переходах включает СВЧ-диапазон [49, 50], то эти радикалы тоже принимают участие в ослаблении радиосигналов.

В работе [51] было показано, что возбужденные состояния атомов кислорода  $O({}^{1}D)$  играют важную роль в Е-слое ионосферы Земли (на высоте 90–105 км), поскольку они активно задействованы в реакциях обмена и ассоциативной ионизации [52]. Кроме того, атомарный кислород  $O({}^{1}D)$  инициирует химические реакции, приводящие к синтезу озона, и вносит заметный вклад в свечение атмосферы [53]. При полярном сиянии отчетливо наблюдаются зеленая линия излучения с длиной волны 555.7 нм вследствие перехода  $O({}^{1}D) \leftarrow O({}^{1}S)$  и красный дублет с длинами волн 630.0 и 636.4 нм, соответствующими переходам  $O({}^{3}P_{t}) \leftarrow O({}^{1}D)$ .

 $\operatorname{dam} \operatorname{O}(P_J) \leftarrow \operatorname{O}(D).$ 

Таким образом, синтез и последующий распад интермедиатов Криге влияют на формирование состава верхних слоев атмосферы. А от этого зависят состояние озонового слоя Земли, проницаемость атмосферы для космических лучей, количество парниковых газов, а также устойчивая работа ГНСС и систем дистанционного зондирования поверхности Земли [54, 55].

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер АААА-А19-119010990034-5), а также при финансовой поддержке Министерством науки и технологии Тайваня (грант MOST 109-2111-М-001-001) и Академией наук Тайваня (грант AS-TP-107-M10).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Criegee R., Wenner G. // Just. Lieb. Ann. Chem. 1949. V. 564. № 1. P. 9.
- 2. *Kanakidou M., Seinfeld J.H., Pandis S.N. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. № 4. P. 1053.
- 3. *Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2009. V. 9. № 14. P. 5155.
- Welz O., Eskola A.J., Sheps L. et al. // Ang. Chem. Intern. Ed. 2014. V. 53. № 18. P. 4547.
- 5. Foreman E.S., Kapnas K.M., Murray C. // Ang. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 35. P. 10419.
- 6. *Chhantyal-Pun R., McGillen M.R., Beames J.M. et al.* // Ang. Chem. Intern. Ed. 2017. V. 56. № 31. P. 9044.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

- Taatjes C.A., Khan M.A.H., Eskola A.J. et al. // Env. Sci. Techn. 2019. V. 53. № 3. P. 1245.
- 8. *Taatjes C.A., Shallcross D.E., Percival C.J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 5. P. 1704.
- 9. *Khan M., Percival C., Caravan R. et al.* // Env. Sci. Proc. Imp. 2018. V. 20. №3. P. 437.
- 10. *Chao W., Hsieh J.T., Chang C.H. et al.* // Science. 2015. V. 347. № 6223. P. 751.
- Long B., Bao J.L., Truhlar D.G. // J. Amer. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 43. P. 14409.
- Taatjes C.A., Welz O., Eskola A.J. et al. // Science. 2013. V. 340. № 6129. P. 177.
- 13. Sheps L., Scully A.M., Au K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 48. P. 26701.
- Yin C., Takahashi K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 19. P. 12075.
- 15. *Herron J.T., Martinez R.I., Huie R.E.* // Intern. J. Chem. Kinet. 1982. V. 14. № 3. P. 201.
- *Zhou X.H., Liu Y.Q., Dong W.R. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. № 17. P. 4817.
- Wang X.H., Bowman J.M. // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. № 17. P. 3359.
- 18. *Kidwell N.M., Li H.W., Wang X.H. et al.* // Nature Chem. 2016. V. 8. № 5. P. 509.
- Wang Z., Dyakov Y.A., Bu Y. // J. Phys. Chem. A. 2019.
   V. 123. № 5. P. 1085.
- 20. *Fang Y., Liu F., Barber V.P. et al.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. № 6. 061102.
- Nguyen T.L., McCaslin L., McCarthy M.C. et al. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 13. 131102.
- 22. Levy H. // Science. 1971. V. 173. № 3992. P. 141.
- 23. *Lelieveld J., Dentener F., Peters W. et al.* // Atm. Chem. Phys. 2004. V. 4. № 9–10. P. 2337.
- 24. *Mauldin R.L., Berndt T., Sipila M. et al.* // Nature. 2012. V. 488. № 7410. P. 193.
- 25. Vereecken L., Harder H., Novelli A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 42. P. 14682.
- 26. Lin M.F., Tseng C.M., Dyakov Y.A. et al. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 24. 241104.
- 27. *Dyakov Y.A., Ho Y.C., Hsu W.H. et al.* // Chem. Phys. 2018. V. 515. P. 543.
- 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.
- 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.: John Wiley & Sons, 1980.
- 32. *Robinson P.J., Holbrook K.A.* Unimolecular Reactions. N.Y.: 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. *Sharifi M., Kong F., Chin S.L. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 38. P. 9405.
- 37. Wang Q.Q., Wu D., Jin M.X. et al. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. № 20. 204302.
- Wang Q.Q., Wu D., Jin M.X. et al. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 27. P. 11805.
- Wang Q.Q., Dyakov Y.A., Wu D. et al. // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 586. P. 21.
- 40. 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.
- Dyakov Y.A., Ni C.K., Lin S.H. et al. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 39. P. 8774.

- 42. *Dyakov Y.A., Ni C.K., Lin S.H. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. № 12. P. 1404.
- 43. Dyakov Y.A., Mebel A.M., Lin S.H. et al. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 38. P. 9591.
- 44. Li H., Fang Y., Kidwell N.M. et al. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. № 30. P. 8328.
- 45. *Moore C.E.* Tables of spectra of hydrogen, carbon, nitrogen, and oxygen atoms and ions / Eds. Gallagher J.W., Moore C.E. Boca Raton: CRC Press, 1993.
- 46. Голубков Г.В., Иванов Г.К., Балашов Е.М. и др. // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. Вып. 1. С. 100.
- 47. Голубков Г.В., Манжелий М.И., Берлин А.А. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 1. С. 5.
- 48. *Kuverova V.V., Adamson S.O., Berlin A.A. et al.* // Adv. Space Res. 2019. V. 64. № 10. P. 1876.
- 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.
- 51. Голубков Г.В., Маслов Т.А., Бычков В.Л. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 47.
- 52. Golubkov M.G., Ozerov G.K., Adamson S.O. et al. // Chem. Phys. 2015. V. 462. P. 28.
- 53. Адамсон С.О., Бюнкер Р.Дж., Голубков Г.В. и др. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 4. С. 26.
- 54. Голубков Г.В., Манжелий М.И., Берлин А.А. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 33.
- 55. Golubkov G.V., Manzhelii M.I., Berlin A.A. et al. // Atmosphere. 2020. V. 11. № 6. 650.

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 535.71

# ЗАПАЗДЫВАНИЕ ОТКЛИКА ГЛОБАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОННОГО СОДЕРЖАНИЯ И ЭЛЕКТРОННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НА РАЗЛИЧНЫХ ВЫСОТАХ НА 27-ДНЕВНЫЕ ВАРИАЦИИ СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ

© 2021 г. М. В. Клименко<sup>1\*</sup>, В. В. Клименко<sup>1</sup>, К. Г. Ратовский<sup>2</sup>, А. С. Ясюкевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Калининградский филиал Института земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н.В. Пушкова Российской академии наук, Калининград, Россия

<sup>2</sup>Институт солнечно-земной физики Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

\*E-mail: maksim.klimenko@mail.ru Поступила в редакцию 03.10.2020; после доработки 28.10.2020;

принята в печать 20.11.2020;

Мы исследовали влияние 27-дневных вариаций солнечной активности, связанных с вращением Солнца вокруг своей оси, на систему термосфера-ионосфера на разных широтах и высотах, воспользовавшись результатами расчетов модели верхней атмосферы Земли. На основе результатов модельных расчетов были проанализированы связанные процессы в системе термосфера-ионосфера в период с 20 июня по 21 июля 2014 года. Существует отчетливая реакция дневной концентрации электронов N<sub>e</sub> в ионосфере на 27-дневные вариации потока солнечного излучения (индекс F<sub>10.7</sub>). Используя сравнительный и корреляционный анализы, мы выявили задержку вариаций рассчитанных в модели дневных значений электронной концентрации  $N_{\rho}$  на разных высотах, в том числе в максимуме F2-слоя ионосферы (N<sub>m</sub>F2), полного электронного содержания и глобального электронного содержания относительно изменений  $F_{10,7}$ . Показано, что основной возможной при-чиной задержки являются изменения отношения  $O/N_2$ . Выявленное двухдневное запаздывание глобального электронного содержания согласуется с результатами, полученными ранее по данным наблюдений. Обсуждается высотная структура запаздывания N<sub>e</sub> относительно F<sub>10.7</sub>. Результаты расчетов над ионосферными станциями Северного полушария показали, что максимальное запаздывание вариаций  $N_{e}$  относительно  $F_{10,7}$  получается в высоких и низких широтах, а меньшее — на субавроральных и средних широтах. Показано, что запаздывание вариаций полного электронного содержания относительно  $F_{10,7}$  всегда меньше, чем в случае  $N_m$  F2.

*Ключевые слова:* ионосфера, солнечная активность, нейтральный состав термосферы, глобальное электронное содержание.

DOI: 10.31857/S0207401X21050058

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Ионизированная часть верхней атмосферы Земли, сильно влияющая на распространение радиоволн, получила название ионосфера. Ионосфера формируется в результате ионизации нейтральных частиц в верхних слоях атмосферы ультрафиолетовым и рентгеновским солнечным излучением. Наиболее важными и используемыми ионосферными параметрами являются: 1) критическая частота F2-слоя, foF2, которая может быть найдена из ионограмм вертикального зондирования ионосферы; аналогом foF2 является электронная концентрация в максимуме F2-слоя,  $N_m$ F2; 2) полное электронное содержание (ПЭС), данные по которому получают с помощью наземных приемников сигналов глобальных навигационных спутниковых систем; 3) глобальное электронное содержание

 $(\Gamma \Theta C)$ , которое находится путем интегрирования значений ПЭС по всем широтам и долготам [1–3]. Слой F2 существует почти всегда, на всех широтах и долготах, в любой сезон и любое время суток. Временные изменения *fo*F2 на разных широтах содержат суточные, сезонные и солнечно-циклические вариации. Согласно [4], морфология временной изменчивости foF2 в среднеширотной ионосфере содержит увеличение foF2 с ростом солнечной активности. Основная часть вариации электронной концентрации N<sub>e</sub> (~70-74%) связана с солнечным циклом и сезонными вариациями [5]. Анализ суточных вариаций foF2 на средних широтах показал хорошую корреляцию между наблюдаемыми среднесуточными и дневными значениями foF2 и суточными значениями индекса *F*<sub>107</sub> [6–11].

Помимо 11-летней вариации солнечного цикла, существуют 27-дневные вариации солнечного потока, вызванные вращением Солнца вокруг своей оси. Многие работы посвящены изучению влияния 27-дневных вариаций солнечного потока на изменчивость ионосферы [11-14]. Временная задержка между вариациями параметров ионосферы и солнечного индекса F<sub>10.7</sub> была обнаружена в работах [13, 14]. Важным и не до конца решенным остается вопрос о наиболее эффективном индексе солнечной активности при описании наблюдаемых вариаций ионосферных параметров [11]. В недавних работах [15, 16] были представлены результаты анализа влияния отношения O/N<sub>2</sub> на задержку вариаций ионосферных параметров относительно изменений ультрафиолетового излучения Солнца и было показано, что вариации отношения O/N<sub>2</sub> являются основной причиной такой задержки. Кроме того, в работах [15-17] были показаны широтная, долготная и сезонная зависимости ионосферной задержки. Высотная структура задержки обсуждалась в работе [17]. Однако следует заметить, что впервые она была четко выделена по данным наблюдений и результатам модельных расчетов в работе [16]. В настоящей статье мы представляем результаты исследований задержки в изменении смоделированных дневных значений  $N_m$  F2, ПЭС, ГЭС и  $N_e$  на разных высотах на отдельных станциях относительно 27-дневного изменения F<sub>10.7</sub> в течение временно́го периода с 20 июня по 21 июля 2014 года.

#### 2. ОПИСАНИЕ ГЛОБАЛЬНОЙ САМОСОГЛАСОВАННОЙ МОДЕЛИ ТЕРМОСФЕРЫ, ИОНОСФЕРЫ И ПРОТОНОСФЕРЫ

Расчеты параметров системы термосфераионосфера в выбранный период были выполнены с использованием глобальной самосогласованной модели термосферы, ионосферы и протоносферы (ГСМ ТИП), основанной на решении дифференциальных уравнений квазигидродинамики, описывающих основные законы сохранения массы, импульса и энергии. Модель ГСМ ТИП была разработана в Западном отделении Института земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н.В. Пушкова РАН [18, 19]. В модели рассчитываются следующие зависящие от времени глобальные трехмерные распределения: параметров нейтральной компоненты верхней атмосферы (температуры, состава и векторов скорости ветра) в высотном диапазоне от 80 до 526 км; параметров ионосферы (концентрации, температуры и векторов скорости атомарных и молекулярных ионов и электронов) в диапазоне высот от 80 км до 15 радиусов Земли; электрического потенциала ионосферного и магнитосферного происхождений. Геомагнитное поле в модели аппроксимируется центральным диполем. Для решения системы моделирующих уравнений в модели используется пространственная сетка в геомагнитной системе координат с шагом  $5^{\circ}$  по широте,  $15^{\circ}$ по долготе и переменным шагом по вертикали, увеличивающимся с ростом высоты. Ранее на основе результатов модели ГСМ ТИП были исследованы высотные структуры следующих особенностей распределения электронной концентрации в ионосфере: аномалии моря Уэдделла [20], среднеширотной летней вечерней аномалии [21] и зимней аномалии [22]. В этой статье мы продолжили исследования высотной структуры ионосферы с использованием результатов модели ГСМ ТИП. Для исследования высотной структуры зависимости электронной концентрации от солнечной активности в выполненных расчетах по модели ГСМ ТИП учитывались вариации день ото дня уровня солнечной активности (индекс  $F_{10,7}$ ).

Среднесуточные значения индекса солнечной активности  $F_{10.7}$  используются в модели ГСМ ТИП для расчета функции ионизации на основе спектров солнечного излучения, согласно [23]. Следует отметить, что при этом в расчетах не учитывались возможные изменения в нижних слоях атмосферы, связанные с изменениями солнечной активности. Подобные исследования могут быть выполнены в будущем с использованием недавно разработанной модели всей атмосферы EAGLE [24–27], составной частью которой является модель ГСМ ТИП.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны вариации индекса  $F_{10.7}$  потока солнечного радиоизлучения и рассчитанного в модели ГСМ ТИП временно́го хода ГЭС и его среднесуточных значений за рассматриваемый период с 171 по 203 день 2014 года (с 20 июня по 21 июля). Видно, что максимум во временно́м ходе среднесуточных значений ГЭС имеет задержку, равную ~1 сут, относительно максимума во временном ходе  $F_{10.7}$  за рассматриваемый период. Кроме того, следует отметить отчетливо проявляющееся усиление амплитуд суточных вариаций ГЭС вблизи максимальных значений  $F_{10.7}$ .

Для количественной оценки связи среднесуточных значений ГЭС ( $\langle ГЭС \rangle$ ) и амплитуд его суточных вариаций ( $\sigma$ ГЭС) с индексом солнечной активности  $F_{10.7}$  были рассчитаны соответствующие кросскорреляционные функции. В качестве параметра, характеризующего  $\sigma$ ГЭС, рассматривались среднеквадратичные отклонения значений ГЭС для всех моментов UT в течение одних суток от среднесуточных значений. На рис. 2 показаны кросскорреляционные функции между (ГЭС) и  $F_{10.7}$  (слева) и между  $\sigma$ ГЭС и  $F_{10.7}$  (справа). Максимальные значения кросскорреляционных



**Рис. 1.** Поток солнечного радиоизлучения с индексом  $F_{10.7}$  в единицах с.п.е (1 с.п.е =  $10^{-22}$  Вт/м<sup>2</sup> · Гц) – вверху и рассчитанный в модели ГСМ ТИП временной ход глобального электронного содержания (сплошная кривая внизу) и его среднесуточных значений (точечная кривая) в период с 171 по 203 день 2014 года (с 20 июня по 21 июля).



**Рис. 2.** Кросскорреляционные функции *R* между (ГЭС) и  $F_{10,7}$  (слева) и между  $\sigma$ ГЭС и  $F_{10,7}$  (справа);  $R_{max}$  – максимальное значение кросскорреляционной функции и  $\tau_{max}$  – соответствующее этому значению запаздывание.

функций и соответствующие им задержки приведены на этом рисунке как  $R_{max}$  и  $\tau_{max}$  соответственно. Из рисунка видно, что кросскорреляционная функция между (ГЭС) и  $F_{10.7}$  достигает своего максимального значения, равного 0.95, с задержкой на 2 сут, тогда как кросскорреляционная функция между оГЭС и  $F_{10.7}$  достигает своего максимального значения, равного 0.94, с задержкой на 3 сут. Полученное по результатам моделирования двухдневное запаздывание 27-дневных вариаций ГЭС относительно вариаций  $F_{10.7}$  согласуется с ранее полученными результатами статистической обработки данных наблюдений ГЭС [28].

На рис. 3 показаны вертикальные профили кросскорреляционных функций между электронной концентрацией  $N_e$  на разных высотах, рассчитанной по модели ГСМ ТИП над станциями

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

Тромсё ( $\Phi = 67.2^\circ$ ,  $\Lambda = 117.6^\circ$ ), Санкт-Петербург  $(\Phi = 56.2^{\circ}, \Lambda = 117.9^{\circ}), \text{ Иркутск } (\Phi = 40.9^{\circ}, \Lambda =$ = 175.1°) и Хайнань ( $\Phi$  = 8.0°,  $\Lambda$  = 178.9°), и  $F_{10.7}$ для рассматриваемого летнего периода 2014 года, а также вертикальные профили максимальных значений этих кросскорреляционных функций. Здесь  $\Phi$  и  $\Lambda$  – геомагнитные широты и долготы станций. Следует отметить общие закономерности, присущие всем выбранным станциям: отсутствие запаздывания вариаций N<sub>e</sub> относительно F<sub>10.7</sub> на высотах нижней ионосферы, его появление и увеличение максимальной задержки с ростом высоты, достигающей своего максимального значения вблизи высоты максимума F2-слоя ионосферы, и затем его падение с ростом высоты во внешней ионосфере до 2 сут в высоких, субавроральных и средних широтах и до 1 сут в низких широтах. Такая зависимость задержки от высоты



**Рис. 3.** Вертикальные профили кросскорреляционных функций между среднедневными (10:00–14:00 LT) значениями электронной концентрации  $N_e$ , рассчитанной в модели ГСМ ТИП над станциями Тромсё (*a*), Санкт-Петербург ( $\delta$ ), Иркутск ( $\beta$ ) и Хайнань ( $\epsilon$ ), и  $F_{10.7}$  для летнего периода 2014 года. Сплошными жирными линиями показаны вертикальные профили максимальных значений кросскорреляционной функции.

объясняется следующим образом. На высотах нижней ионосферы существенную роль играют процессы ионизации за счет солнечного излучения, поэтому задержка отсутствует. С увеличением высоты возрастает роль процессов рекомбинации, диффузии и динамических процессов. В связи с этим происходит рост максимальной задержки вариаций  $N_e$  относительно  $F_{10.7}$  до высоты максимума F2-слоя, где диффузионные процессы уравновешивают процессы ионизации и рекомбинации. Выше максимума F2-слоя динамические процессы и диффузия начинают преобладать над всеми остальными, вследствие чего, по-видимому, и происходит уменьшение задержки во внешней ионосфере. Что касается широтной зависимости запазлывания. то для высокоширотной станции Тромсё максимальное запаздывание вариаций N<sub>e</sub> относительно  $F_{10,7}$  составляет 6 сут, на субавроральной станции Санкт-Петербург – 5 сут, на среднеширотной станции Иркутск – 4 сут и на низкоширотной станции Хайнань – 7 сут. Таким образом, максимальное запаздывание вариаций N<sub>e</sub> относительно *F*<sub>10.7</sub> имеет два широтных максимума: в высоких и низких широтах. При переходе от высоких широт к субавроральным и средним широтам происходит последовательное уменьшение максимальной задержки с последующим ее ростом на низких широтах.

Далее были рассмотрены два вопроса: 1) различия в запаздывании между  $N_m$ F2 и ПЭС относительно F<sub>10.7</sub>; 2) механизм формирования запаздывания вариаций  $N_m$ F2 относительно  $F_{10.7}$ . Для этого были рассмотрены вариации среднедневных значений различных параметров на среднеширотной станции Иркутск. На рис. 4 показаны кросскорреляционные функции между рассчитанными по модели ГСМ ТИП над Иркутском среднедневными значениями (10:00-14:00 LT) ПЭС и N<sub>m</sub>F2 (слева), а также  $O/N_2$  относительно  $F_{10.7}$  (справа). Видно, что максимальное значение кросскорреляционной функции для N<sub>m</sub>F2 составляет 0.95 при его задержке на 3 сут относительно вариаций F<sub>10.7</sub>, для  $\Pi \Theta C - 0.97$  при его задержке на 2 сут и для  $O/N_2 - 0.97$ 0.94 при его задержке на 5 сут. Заметим, что расчет отношения О/N2 мы проводили, основываясь на методике расчета GUVI [29]. Видно, что задержки ПЭС и N<sub>m</sub>F2 над Иркутском лежат в интервале от 0 (отсутствие задержки) до 5 сут (задержка вариаций O/N<sub>2</sub> относительно F<sub>10.7</sub>). Это объясняется тем, что из-за большей плотности нейтральной атмосферы ее состав реагирует с большей задержкой на изменения солнечной ак-



**Рис. 4.** Слева — кросскорреляционные функции R между рассчитанными над Иркутском среднедневными значениями ПЭС (штриховая кривая) и  $N_m$ F2 (сплошная кривая), а также O/N<sub>2</sub> (справа) относительно  $F_{10.7}$ ;  $R_{max}$  — максимальное значение кросскорреляционной функции и  $\tau_{max}$  — соответствующая ему задержка.

тивности, чем менее плотная заряженная компонента верхней атмосферы, которая помимо процессов ионизации и рекомбинации подвержена влиянию динамических процессов (диффузия и перенос). И именно изменения нейтрального состава (отношения O/N<sub>2</sub>) играют определяющую роль в формировании задержки N<sub>e</sub> на высотах Fобласти относительно F<sub>10.7</sub>. Такой же вывод был сделан ранее при исследовании в период января 2013 года [30]. Важно отметить, что задержка ПЭС меньше задержки N<sub>m</sub>F2. Что касается этого факта, то он объясняется тем, что ниже и выше высоты максимума F-области запаздывание вариаций  $N_e$  относительно  $F_{10.7}$  значительно уменьшается (как показал рис. 3, до 0 дней в Е-области и до 1 дня во внешней ионосфере). Возможной причиной такого поведения является то, что: 1) с увеличением высоты плотность нейтральной атмосферы падает и влияние задержки вариаций O/N<sub>2</sub> с ростом высоты уменьшается; 2) на меньших высотах время жизни электрон-ионных пар мало, что уменьшает значимость изменений нейтрального состава при рассмотрении процессов на больших (часовых) временных периодах. Описанные выше факты приводят к тому, что задержка вариаций ПЭС относительно F<sub>10.7</sub> меньше по сравнению с задержкой в случае в  $N_m$  F2.

#### 4. ВЫВОДЫ

На основании модельных рассчетов показано следующее.

1. Модель ГСМ ТИП воспроизводит выявленное ранее научным коллективом под руководством Э.Л. Афраймовича двухдневное запаздывание вариаций глобального электронного содержания относительно *F*<sub>10.7</sub>; при этом запаздывание амплитуды

суточных вариаций ГЭС относительно вариаций  $F_{10,7}$  составляет 3 дня.

2. Основной возможной причиной формирования запаздывания электронной концентрации на высотах F-области относительно  $F_{10.7}$  является изменение отношения O/N<sub>2</sub>.

3. Для ионосферных станций Северного полушария максимальное запаздывание вариаций  $N_e$ относительно  $F_{10.7}$  формируется в высоких и низких широтах с меньшим запаздыванием в субавроральных и средних широтах.

4. Общими закономерностями, присущими всем станциям, являются отсутствие запаздывания вариаций электронной концентрации относительно  $F_{10.7}$  на высотах нижней ионосферы, его появление и увеличение максимальной задержки с ростом высоты, достигающей своего максимального значения вблизи высоты максимума F2-слоя ионосферы, и затем ее падение с высотой во внешней ионосфере до 2 сут в высоких, субавроральных и средних широтах и до 1 сут на низких широтах. В связи с такой высотной структурой запаздывания задержка вариаций ПЭС относительно  $F_{10.7}$  всегда меньше по сравнению с задержкой в случае  $N_m$ F2.

Авторы благодарны Центру данных о физике космоса HACA (NASA's Space Physics Data Facility, SPDF) за использование солнечных индексов через веб-сайт http://omniweb.gsfc.nasa.gov/form/ dx1.html.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-55-52006 МНТ\_а и частично Министерством образования и науки Российской Федерации (программа фундаментальных исследований II.16).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Афраймович Э.Л., Астафьева Э.И., Живетьев И.В. // ДАН. 2006. Т. 409. № 3. С. 399.
- Афраймович Э.Л., Астафьева Э.И., Живетьев И.В. и др. // Геомагнетизм и аэрономия. 2008. Т. 48. № 2. С. 195.
- 3. 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
- Фаткуллин М.Н. // Итоги науки и техники. Сер. "Геомагнетизм и высокие слои атмосферы". Т. 4. М.: ВИНИТИ, 1978. С. 6.
- 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
- 6. *Lei J., Liu L., Wan W. et al.* // Radio Sci. 2005. V. 40. RS2008;
- https://doi.org/10.1029/2004RS003106 7. *Liu L., Wan W., Ning B. et al.* // J. Geophys. Res. 2006.
- V. 111. A08304; https://doi.org/10.1029/2006JA011598
- Oinats A.V., Ratovsky K.G., Kotovich G.V. // Adv. Space Res. 2006. V. 37. Issue 5. P. 1018; https://doi.org/10.1016/j.asr.2005.12.011
- Ratovsky K.G., Medvedev A.V., Tolstikov M.V. // Adv. Space Res. 2015. V. 55. Issue 8. P. 2041; https://doi.org/10.1016/j.asr.2014.08.001
- Абдуллаев А.Р., Марков А.В., Клименко М.В. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 12. С. 39; https://doi.org/10.7868/S0207401X17120020
- Чирик Н.В., Клименко М.В., Карпачев А.Т. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 93; https://doi.org/10.1134/S199079311804005X
- Akasofu S.I., Chapmen S. Solar-Terrestrial Physics. Oxford: Pergamon, 1972.
- Jakowski N., Fichtelmann B., Jungstand A. // J. Atmos. Terr. Phys. 1991. V. 53. № 11–12. P. 1125; https://doi.org/10.1016/0021-9169(91)90061-B
- Oinats A.V., Ratovsky K.G., Kotovich G.V. // Adv. Space Res. 2008. V. 42. P. 639; https://doi.org/10.1016/j.asr.2008.02.009
- Ren D., Lei J., Wang W. et al. // J. Geophys. Res. Space. Phys. 2018. V. 123. P. 7906; https://doi.org/10.1029/2018JA025835

- Klimenko M.V., Karpachev A.T., Ratovsky K.G. et al. // Proc. 2019 Russian Open Conf. on Radio Wave Propagation (RWP). USA: IEEE, 2019. P. 117; https://doi.org/10.1109/RWP.2019.8810245
- Schmölter E., Berdermann J., Jakowski N. et al. // Ann. Geophys. 2020. V. 38. P. 149; https://doi.org/10.5194/angeo-38-149-2020
- Korenkov Yu.N., Klimenko V.V., Forster M. et al. // J. Geophys. Res. 1998. V. 103. № A7. P. 14697; https://doi.org/10.1029/98JA00210
- Клименко М.В., Клименко В.В., Брюханов В.В. // Геомагнетизм и аэрономия. 2006. Т. 46. № 4. С. 485; https://doi.org/10.1134/S0016793206040074
- Klimenko M.V., Klimenko V.V., Karpachev A.T. et al. // Adv. Space Res. 2015. V. 55. Issue 8. P. 2020; https://doi.org/10.1016/j.asr.2014.12.032
- Klimenko M.V., Klimenko V.V., Ratovsky K.G. et al. // Adv. Space Res. 2015. V. 56. Issue 9. P. 1951; https://doi.org/10.1016/j.asr.2015.07.019
- Клименко М.В., Клименко В.В., Захаренкова И.Е. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 83; https://doi.org/10.1134/S0207401X19070082
- 23. *Нусинов А.А., Бруевич Е.А.* // Геомагнетизм и аэрономия. 1984. Т. 24. С. 529.
- Клименко М.В., Бессараб Ф.С., Суходолов Т.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 70; https://doi.org/10.1134/S0207401X18070105
- 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
- Klimenko V.V., Klimenko M.V., Bessarab F.S. et al. // Adv. Space Res. 2019. V. 64. Issue 10. P. 1854; https://doi.org/10.1016/j.asr.2019.06.029
- 27. Bessarab F.S., Sukhodolov T.V., Klimenko M.V. et al. // Adv. Space Res. 2021. V. 67. Issue 1. P. 133.
- Afraimovich E.L., Astafyeva E.I., Oinats A.V. et al. // Ann. Geophys. 2008. V. 26. P. 335; https://doi.org/10.5194/angeo-26-335-2008
- 29. Christensen A.B., Paxton L.J., Avery S. et al. // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. № A12. P. 1451; https://doi.org/10.1029/ 2003JA009918
- Ясюкевич А.С., Клименко М.В., Куликов Ю.Ю. и др. // Солнечно-земная физика. 2018. Т. 4. № 4. С. 62; https://doi.org/10.12737/szf-44201807

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 551.511.31

# ПРОЕКЦИОННЫЕ ОПЕРАТОРЫ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПЛАНЕТАРНЫХ ВОЛН РОССБИ И ПУАНКАРЕ В АТМОСФЕРЕ

© 2021 г. А. И. Клопова<sup>1</sup>, С. Б. Лебле<sup>1</sup>, И. В. Карпов<sup>1, 2\*</sup>

<sup>1</sup>Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, Россия <sup>2</sup>Калининградский филиал Института земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н.В. Пушкова Российской академии наук, Калининград, Россия

\**E-mail: ivkarpov@inbox.ru* Поступила в редакцию 24.07.2020; после доработки 01.09.2020; принята в печать 21.09.2020

В статье рассматриваются возможности применения метода проекционных операторов для анализа результатов наблюдений параметров атмосферы с целью выделения вкладов планетарных волн Россби и Пуанкаре. В верхней атмосфере волновые возмущения планетарных масштабов регистрируются в периоды геомагнитных возмущений, а также в периоды мощных динамических процессов в нижних слоях атмосферы, таких как ураганы, метеорологические штормы, внезапные стратосферные потепления. Метод проекционных операторов расширяет возможности анализа таких возмущений параметров атмосферы, позволяя определить амплитудные характеристики планетарных волн, их пространственные и временные масштабы. В работе представлена процедура вывода конечно-разностных проекционных операторов, которая может быть применена к анализу временных рядов наблюдений, выполняемых отдельными станциями. Приведены результаты тестовых исследований проекционных операторов с оценкой точности определения характеристик волн Россби и Пуанкаре.

*Ключевые слова:* планетарные волны Россби и Пуанкаре, атмосфера, ионосфера, проекционный оператор, наблюдаемые параметры атмосферы.

DOI: 10.31857/S0207401X2105006X

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В исследованиях динамики верхней атмосферы и ионосферы важное внимание уделяется изучению характеристик волновых процессов и. в частности, характеристик планетарных волновых возмущений. Такие возмущения наблюдаются в вариациях атмосферных и ионосферных параметров при развитии мощных метеорологических процессов в нижней атмосфере в периоды внезапных стратосферных потеплений и геомагнитных возмущений. Результаты наблюдений вариаций атмосферных и ионосферных параметров в таких условиях рассматривались в многочисленных работах и показали усиление вариаций с периодами планетарных волн [1–5]. Теоретические представления о причинах появления таких вариаций в ионосфере связывают с волновыми процессами, развивающимися в атмосфере в условиях возмущений на различных высотах.

Однако до настоящего времени типы планетарных волновых процессов, их характеристики и особенности возбуждения остаются недостаточно изученными, что усложняет задачу интерпретации экспериментальных данных. Проблемой экспериментальных исследований динамики атмосферы является ненадежная идентификация типов наблюдаемых волновых возмущений. Современные исследования волновых возмущений основываются на методах гармонического анализа результатов наблюдений, позволяющих выделить частотные характеристики возмущений, что, очевидно, недостаточно для идентификации типа волнового возмущения. Это связано, с одной стороны, с недостаточным количеством экспериментальных данных, а с другой — с недостатками методов обработки результатов наблюдений.

Важным инструментом в решении задач идентификации волн является метод проекционных операторов, успешно применяемый в различных областях физики, например в исследованиях электромагнитных и звуковых процессов [6–8]. В этом методе предполагается, что наблюдаемая пространственно-временная структура параметров среды определяется суперпозицией волн различных типов, для которых предполагаются известными дисперсионные и поляризационные соотношения. На основе таких предположений можно построить операторы проектирования исходного суперпозиционного состояния Ф на линейный базис, соответствующий известному типу волн:

$$\Phi = \sum_{1}^{n} \Phi_i = \sum_{1}^{n} P_i \Phi.$$
<sup>(1)</sup>

Здесь  $P_i$  и  $\Phi_i$  — оператор проектирования и волновой вектор, соответствующие *i*-ому типу волны. Вектор  $\Phi_i$  содержит компоненты волнового поля, например меридиональную и зональную проекции вектора скорости, давление и т.д. Связь между компонентами вектора  $\Phi_i$  для каждого типа волны определяется поляризационными соотношениями. Действие оператора проектирования на суперпозиционное состояние  $\Phi$ , которое является результатом наблюдений, определяет амплитуды и фазы  $\Phi_i$  волн известного типа. Для операторов проектирования, в соответствии с определением, предполагается выполнение следующих условий:

$$P_i^2 = P_i \quad \text{if } \sum_i P_i = I, \tag{2}$$

где *I* – единичный оператор.

В более простой задаче атмосферной акустики в приближении вертикально распространяющихся плоских волн такие операторы были построены в работе [9]. Их применение к задаче модельной диагностики было представлено в [10]. В работе [11] к волновым модам подключено состояние подпространства нулевой частоты — так называемая энтропийная мода.

#### 2. ОПЕРАТОРЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ Для планетарных волн Россби и пуанкаре

В задаче идентификации типов баротропных планетарных волн в атмосфере Земли построение проекционных операторов основывается на решении уравнений гидродинамики для волн Россби и Пуанкаре в приближении β-плоскости, имеющих вид [12]

$$U_{t} - fV + c^{2}\eta_{x} = 0,$$
  

$$V_{t} + fU + c^{2}\eta_{y} = 0,$$
  

$$\eta_{t} + V_{y} + U_{x} - \beta V = 0.$$
(3)

В уравнениях (3) координаты *x* и *y* определяют зональное (на восток) и меридиональное (на юг) направления, *t* – время. Переменные *U* и *V* связаны с меридиональной (*u*) и зональной (*v*) компонентами вектора скорости:  $vH_0 = V$ ,  $uH_0 = U$ ;  $\eta$  – геопотенциальная высота,  $H_0$  – высота однородной атмосферы,  $c^2 = g\gamma H$  ( $\gamma$  – показатель адиабаты),  $H = H_0(1 - \beta y)$ ,  $f = 2\Omega \cos \theta$ ,  $\beta = (1/R) \sin \theta$ , R – радиус Земли,  $\Omega$  – угловая скорость вращения Земли,  $\theta$  – коширота, на которой определена  $\beta$  – плоскость. Уравнения (3) описывают динамику газа в канале шириной L с непроницаемыми стенками и наклоном дна, определяемым параметром  $\beta$ .

В динамике атмосферы и ионосферы такого рода задачи возникают при анализе наблюдений атмосферных и ионосферных параметров в периоды геомагнитных возмущений, когда формируются разнесенные по широте области нагрева термосферы вследствие диссипации ионосферных токов в высоких широтах и поглощения солнечного излучения. Примеры результатов экспериментальных исследований ионосферы, выявивших возмущения планетарных масштабов во время прохождения геомагнитных бурь, представлены в работах [1–4]. Усиление активности планетарных волн в нижней термосфере также отмечается в периоды внезапных стратосферных возмущений и метеорологических процессов в тропосфере [2–5, 13–15].

Решение для этого случая можно представить в следующем виде:

$$V = \sum_{n} Y_{n} \Theta_{n},$$
  

$$U = \sum_{n} Y_{n} \varphi_{n} + Y_{ny} \varphi_{n},$$
  

$$\eta = \sum_{n} Y_{n} \mu_{n} + Y_{ny} \nu_{n}.$$
(4)

Здесь  $Y_n = \sin(l_n y) \exp(\beta y/2), l_n = \pi n/L$ .

Выполняя преобразование Фурье системы (4) по переменной *x*, в котором

$$\Theta = \int \exp(ikx)\tilde{\theta}dk,$$

переходим к новой системе уравнений для фурьеобразов [6-8]:

$$\begin{split} \tilde{\mu}_{t} + ik\tilde{\varphi} - \beta\tilde{\theta} &= 0, \\ \tilde{\varphi}_{t} - f\tilde{\theta} + ikc^{2}\tilde{\mu} &= 0, \\ \tilde{\theta}_{t} + f(1 - Q)\varphi + \beta c^{2}Q\tilde{\mu} &= 0, \\ Q &= (l^{2} + \beta^{2}/4)/(\beta^{2} - f^{2}/c^{2}). \end{split}$$
(5)

Условием разрешимости системы (5) являются дисперсионные соотношения для низкочастотной (волны Россби) и высокочастотной (волны Пуанкаре) составляющих, которые имеют вид

$$\sigma_{1} = -\beta f k / (k^{2} + l^{2} + f^{2} / c^{2}), \quad \sigma_{1}^{2} / f^{2} < 1;$$
  

$$\sigma_{2,3} = \pm c \left[ (f/c)^{2} + k^{2} + l^{2} + \beta^{2} / 4 \right]^{1/2}, \quad \sigma_{2,3} / f > 1.$$
(6)

Здесь  $\sigma_1$  – частота волны Россби, а  $\sigma_{2,3}$  – частоты правой и левой волн Пуанкаре; *k* и *l* – компоненты волнового вектора в зональном и меридиональном направлениях соответственно. Компоненты вектора  $\Phi = \sum_{i=1}^{3} \Phi_i$  для рассматриваемых волн определяются следующим образом:

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

$$\begin{split} \tilde{\varphi}_{i} &= \frac{f \sigma_{i} + k \beta c^{2}}{\beta \sigma + k f} \tilde{\mu}_{i} \equiv a_{i} \tilde{\mu}_{i}, \\ \tilde{\theta}_{i} &= \frac{\sigma_{i}^{2} - k^{2} c^{2}}{i(\beta \sigma + k f)} \tilde{\mu}_{i} \equiv b_{i} \tilde{\mu}_{i}, \end{split}$$
(7)  
$$\Phi_{i} &= \begin{pmatrix} 1\\a_{i}\\b \end{pmatrix} \tilde{\mu}_{i}. \end{split}$$

Для баротропных волн Россби и Пуанкаре в атмосфере общий вид проекционных операторов получен в [6]:

$$P_{i} = \begin{pmatrix} \alpha_{i} & \beta_{i} & \gamma_{i} \\ \alpha_{i}a_{i}(\sigma) & \beta_{i}a_{i}(\sigma) & \gamma_{i}a_{i}(\sigma) \\ \alpha_{i}b_{i}(\sigma) & \beta_{i}b_{i}(\sigma) & \gamma_{i}b_{i}(\sigma) \end{pmatrix}.$$
 (8)

Матричные элементы операторов *P<sub>i</sub>* определяются соотношениями

$$\Delta_{1} = b_{2}a_{3} - b_{3}a_{2}, \quad \Delta_{2} = b_{3}a_{1} - b_{1}a_{3},$$

$$\Delta_{3} = b_{1}a_{2} - b_{2}a_{1}, \quad \alpha_{i} = \frac{\Delta_{i}}{\Xi}, \quad \Xi = \sum_{i} \Delta_{i},$$

$$\beta_{1} = \frac{(b_{3} - b_{2})}{\Xi}, \quad \beta_{2} = \frac{(b_{1} - b_{3})}{\Xi}, \quad \beta_{3} = \frac{(b_{2} - b_{1})}{\Xi},$$

$$\gamma_{1} = \frac{(a_{2} - a_{3})}{\Xi}, \quad \gamma_{2} = \frac{(a_{3} - a_{1})}{\Xi}, \quad \gamma_{3} = \frac{(a_{1} - a_{2})}{\Xi}.$$
(9)

Решение задачи выделения из суперпозиции той или иной волны предполагает определение амплитуды, частоты и волнового числа. При непосредственном применении операторов проектирования определяется только амплитуда волны (1). Частоту и волновое число можно определить из поляризационных соотношений (7). Соответствующие выражения для расчета этих параметров имеют вид

$$k_{i} = ib_{i}\frac{(a_{i}\beta - f)}{c^{2} - a_{i}^{2}}, \quad \sigma_{i} = ib_{i}\frac{(\beta c^{2} - fa_{i})}{c^{2} - a_{i}^{2}}.$$
 (10)

Таким образом, методом проекционных операторов определяется процедура выделения характеристик известной планетарной волны (амплитуды, частоты и волнового числа) из суперпозиционного состояния с помощью поляризационных соотношений (7).

#### 3. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЕКЦИОННЫХ ОПЕРАТОРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ВОЛНОВЫХ ПОЛЕЙ В АТМОСФЕРЕ

Для применения метода проекционных операторов для анализа волновой структуры атмосферы операторы проектирования (8) следует модифицировать, определив их действующими только на зависящие от времени функции. Зависимость  $k(\sigma)$  определяется из дисперсионных соотноше-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

ний и используется в выражениях для матричных элементов проекционных операторов (7)–(9).

Из дисперсионного соотношения (6) для волн Россби следует, что  $k(\sigma)$  определяется алгебраическим уравнением:

$$k^2 + k_{max}^2 + \frac{\beta fk}{\sigma} = 0.$$
(11)

Здесь  $k_{max}^2 = f^2/c^2 + l^2$ . Решения (11) определяют "длинные" ( $k < k_{max}$ ) и "короткие" ( $k > k_{max}$ ) волны Россби, соответствующие одной частоте. Параметр  $k_{max}$  — волновое число, соответствующее волне Россби с максимально допустимой частотой  $\sigma_{max} = \beta f/2k_{max}$ . Зависимость  $k(\sigma)$  с точностью до членов разложения ( $\sigma/f$ )<sup>3</sup> для "коротких" и "длинных" волн имеет соответственно вид

$$k = -\frac{\beta}{\lambda} + \frac{\beta\lambda}{v^2},\tag{12}$$

$$k = -\frac{\beta\lambda}{v^2} - \frac{\beta\lambda^3}{v^4},$$
  

$$\lambda = \frac{\sigma}{f}, \quad v = -\frac{\beta}{k_{max}}.$$
(13)

Коэффициенты  $a_1(\sigma)b_1(\sigma)$  в операторе (7) в приближении "коротких" и "длинных" волн будут иметь соответственно вид

$$a_{1} = \eta c + \frac{c\lambda^{2} \left(\eta^{2} - 1\right)}{\eta}, \quad b_{1} = -\frac{\eta c\lambda}{iv^{2}}; \quad (14)$$

$$a_{1} = -\eta c - \frac{c\lambda^{2}(\eta^{2} - 1)}{\eta}, \quad b_{1} = \frac{\eta c\lambda}{iv^{2}}.$$
 (15)

В (14), (15) приняты следующие обозначения:  $\eta = \frac{\beta c}{f}$ ,  $i = \sqrt{-1}$ .

Для волн Пуанкаре проекционный оператор строится по такой же схеме. Дисперсионное соотношение для этих волн имеет вид

$$k^{2} + k_{max}^{2} + \frac{\beta^{2}}{4} - \frac{\sigma^{2}}{c^{2}} = 0.$$
 (16)

Решение (16) определяет две волны, которые распространяются на восток (индекс "2") и на запад (индекс "3"):

$$k_{2,3} = \mp \left(\frac{f}{c\delta} - \frac{c\delta\beta^2}{4fv^2}\right), \quad \delta = \frac{f}{\sigma}.$$
 (17)

Для волн Пуанкаре в качестве малого параметра для разложения выбран параметр  $\delta = f/\sigma$ . Пренебрегая малыми членами выше второго порядка, можно получить следующие выражения для коэффициентов  $a_{2,3}(\sigma)$  и  $b_{2,3}(\sigma)$ :



**Рис. 1.** Амплитуды "длинной" волны Россби в анализируемом волновом поле (штрих-пунктирная линия), после применения оператора проектирования в аналитическом представлении (штриховая) и конечноразностного оператора (сплошная).

$$a_{2} = -c + \frac{\eta^{2} c (\eta + 1)}{4 v^{2} (\eta - 1)} \delta^{2}, \quad b_{2} = \left(-\frac{\eta^{2} c}{2 i v^{2} (1 - \eta)}\right) \delta, \quad (18)$$

$$a_3 = c - \frac{\eta^2 c (\eta - 1)}{4 v^2 (\eta + 1)} \delta^2, \quad b_2 = \left(\frac{\eta^2 c}{2 i v^2 (1 + \eta)}\right) \delta.$$
 (19)

Используя выражения (14), (15), (18), (19), можно получить аналитические выражения для матричных элементов операторов проектирования.

В качестве теста рассматривались результаты действия полученных в аналитическом виде операторов на собственные векторы волн Россби и Пуанкаре (7), определенные на широте 50° при ширине канала L = 3000 км для моды с n = 1. Такой выбор параметров определяется характерными масштабами планетарных возмущений в верхней атмосфере в периоды геомагнитных бурь и внезапных стратосферных потеплений.

Результаты тестовых расчетов показали, что амплитуда выделяемой волны Паункаре, определенная после действия оператора на волновое поле, практически совпадает с амплитудой этой волны в тестовом примере во всей области изменения параметра  $\delta$ . Амплитуда волны Россби после применения оператора проектирования становится существенно меньше амплитуды анализируемой волны при  $\lambda > 0.4$  (см. ниже рис. 16). Это означает, что построенный оператор проектирования для волн Россби примения только при меньших значениях параметра  $\lambda$ , что соответствует периодам волн Россби более ~3 сут на средних широтах.

# 4. КОНЕЧНО-РАЗНОСТНЫЕ АНАЛОГИ ПРОЕКЦИОННЫХ ОПЕРАТОРОВ

Для непосредственного применения проекционных операторов к временным рядам экспериментальных данных необходимо переопределить оператор частоты о в выражениях для матричных элементов операторов. Согласно исходным положениям построенные проекционные операторы действуют на волны вида  $F(\mathbf{r}, t) = F_0 \exp\{i(\mathbf{kr} - \sigma t)\}$ . Это позволяет в матричных элементах связать умножение на частоту  $\sigma$  с оператором дифференцирования по времени, а деление – с интегрированием:

$$\sigma F(\mathbf{r},t) = i \frac{\partial F(\mathbf{r},t)}{\partial t}; \quad \sigma^{-1} F(\mathbf{r},t) = -i \int F(\mathbf{r},t) dt. \quad (20)$$

Матричные элементы в операторе проектирования удобно представить в виде разложения в степенные ряды по малым параметрам  $\delta = f/\sigma$  и  $\lambda = \sigma/f$  для волн Пуанкаре и волн Россби соответственно:

$$P_{ij}^{(1)} = \sum_{n} A_{ijn}^{(1)} \lambda^{n}, \quad P_{ij}^{(2,3)} = \sum_{n} A_{ijn}^{(2,3)} \delta^{n}.$$
(21)

В соответствии с (20) переменные  $\lambda^n$  и  $\delta^n$  в операторах проектирования (21) при переходе от ( $\sigma$ , **k**)-пространства к (**r**, *t*)-пространству должны быть преобразованы в соответствующие конечно-разностные операторы дифференцирования и интегрирования по времени. Производные по времени от исходного волнового поля могут быть представлены конечно-разностными операторами вида

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{f(t) - f(t - \tau)}{\tau}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} =$$

$$= \frac{f(t) - 2f(t - \tau) + f(t - 2\tau)}{\tau^2}.$$
(22)

С применением таких аппроксимаций были построены конечно-разностные операторы и выполнены тестовые расчеты действия проекционного оператора на исходное волновое поле, изменяющееся во времени как  $\exp(i\sigma t)$ . Для заданной из области рассматриваемых планетарных волн частоты и нормированной амплитуды волны определялось изменяющееся во времени волновое поле в соответствии с поляризационными соотношениями (6), (7). Оператор проектирования для заданного типа волн применялся к построенному таким образом волновому полю. В этом случае можно сравнить характеристики выделенной, после применения оператора проектирования, волны с исходной, заданной гармонической волной.

На рис. 1 показаны результаты тестового расчета действия конечно-разностного оператора для "длинных" волн Россби на исходное волновое поле, изменяющееся во времени как  $\exp(i\sigma t)$ с нормированной амплитудой, соответствующей собственному волновому вектору для этих волн. В этих расчетах широта  $\beta$ -плоскости и ширина канала такие же, как и в тестовых расчетах с операторами в аналитическом виде.

Как следует из представленных результатов, точность определения амплитуды волны конечно-разностным оператором не превышает 5% при



**Рис. 2.** Амплитуды "длинных" волн Россби в зависимости от кошироты  $\theta$  при разных значениях параметра  $\lambda = \sigma/f$ : 0.12 (сплошная линия), 0.15 (штриховая), 0.20 (штрих-пунктирная).

 $\lambda < 0.1$  и 10% при  $\lambda < 0.15$ , что соответствует периодам волн ~7 и ~4 сут на средних широтах. Расчеты также показали, что изменение шага по времени (параметр  $\tau$  в (22)) в диапазоне от 1 до 6 ч слабо влияет на результат.

На рис. 2 показаны результаты расчетов, демонстрирующих точность определения амплитуды "длинной" волны Россби конечно-разностным оператором проектирования в зависимости от широты для волн с различными периодами, определяемыми параметром λ.

Как видно из этого рисунка, точность определения амплитуды снижается с уменьшением кошироты и периода волны (увеличением параметра  $\lambda$ ). На средних широтах точность определения амплитуды волн не превышает 10% в области периодов ~4 сут.

Результаты расчетов показали, что в тех случаях, когда тип волны, заданной в исходном волновом поле, совпадал с типом проекционного оператора, амплитуда волны определялась с точностью ~5–10% на средних широтах. В противном случае, когда проекционный оператор применялся не к "своей волне", амплитуда волны, определяемой проекционным оператором, была меньше амплитуды исходной волны не менее чем в 4–5 раз.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предлагаемая процедура построения конечно-разностных операторов проектирования для планетарных волн Россби и Пуанкаре позволяет получить операторы, которые с приемлемой точностью решают задачу выделения характеристик этих волн в анализируемом волновом поле. Точность решения задачи, в принципе, может быть повышена путем включения в анализ членов более высокого порядка в разложениях (21) по параметрам  $\delta$  и  $\lambda$ . Достоинство конечно-разностной формы операторов состоит в возможности решения задачи идентификации типа планетарной волны на основе анализа временны́х рядов наблюдений, получаемых на отдельной станции. Недостатком этого метода анализа волновых полей является необходимость иметь ряд наблюдений всех компонент анализируемого волнового поля — давления и компонент скорости, что является проблемой экспериментальных исследований. Однако можно предположить, что развитие методики применения операторов проектирования позволит решать задачу анализа волновых полей и в случае неполноты набора измеряемых параметров.

В теоретических исследованиях, выполняемых с применением гидродинамических моделей, этот недостаток отсутствует, и операторы проектирования будут служить полезным инструментом анализа результатов модельных экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 18-05-00184.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Altadill D., Apostolov E.M. // J. Geophys. Res. 2003.
   V. 108. № A11. P. 1403.
- Pancheva D., Apostolov E., Laštovička J., Boška J. // J. Atmos. Terr. Phys. 1989. V. 51. P. 381.
- Laštovička J., Križan P., Novotná D. // Studia Geophys. Geod. 2003. V. 47. P. 161.
- 4. Laštovička J., Križan P., Šauli P., Novotná D. // Ann. Geophysicae. 2003. V. 21. P. 1543.
- Rishbeth H., Mendillo M. // J. Atmos. Solar-Terr. Phys. 2001. V. 63. P. 1661.
- Лебле С.Б. Волноводное распространение нелинейных волн в стратифицированных средах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988.
- 7. *Leble S.* Nonlinear Waves in Waveguides (with stratification). Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1991.
- 8. *Leble S., Perelomova A.* Dynamical projectors method in hydro- and electrodynamics. London: Taylor & Francis Group, 2018.
- 9. Лебле С.Б., Верещагин С.Д., Верещагина И.С. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 5. С. 68.
- Leble S., Vereshchagin S. // Pure Appl. Geophys. 2018.
   V. 175. № 8. P. 3023.
- Лебле С.Б., Верещагин С.Д., Верещагина И.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 73.
- Pedlosky J. Geophysical fluid dynamics. N.Y.: Springer Verlag, 1987.
- 13. Васильев П.А., Бессараб Ф.С., Карпов И.В., Клименко В.В., Клименко М.В., Суходолов Т.В., Розанов Е.В. // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2019. Т. 55. № 2. С. 41.
- 14. *Карпов И.В., Бессараб Ф.С., Борчевкина О.П., Артеменко К.А., Клопова А.И. //* Геомагнетизм и аэрономия. 2018. Т. 58. № 4. С. 526.
- Карпов И.В., Бессараб Ф.С., Кореньков Ю.Н., Клименко В.В., Клименко М.В. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 1. С. 49.

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 504.3.054. 541.124; 541.124.7

# ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ СЛОЯ ЮНГЕ НА СКОРОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ ОЗОНА В НИЖНЕЙ СТРАТОСФЕРЕ

© 2021 г. И. К. Ларин<sup>1\*</sup>, А. Е. Алоян<sup>2\*\*</sup>, А. Н. Ермаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия <sup>2</sup>Институт вычислительной математики им. Г.И. Марчука Российской академии наук, Москва, Россия \*E-mail: iklarin@narod.ru \*\*E-mail: aloyan@m.inm.ras.ru Поступила в редакцию 16.03.2020; после доработки 07.07.2020; принята в печать 20.07.2020

В работе приводятся результаты расчетов динамики разрушения озона в нижней стратосфере, выполненные с учетом гетерогенных химических реакций, протекающих со скоростью  $w(-O_3)_{\Gamma XP}$ , см<sup>-3</sup> · c<sup>-1</sup>, с участием частиц слоя Юнге (background aerosol). Найденный в расчетах на высотах менее 16 км драматический спад  $w(-O_3)_{\Gamma XP}$  в сравнении со скоростью убыли озона, рассчитанной с участием газовых химических реакций ( $w(-O_3)$ ), свидетельствует об ингибирующей роли частиц аэрозоля. Причиной выступает захват из воздуха частицами аэрозоля молекул  $N_2O_5$ . Их быстрый сток влечет за собой резкий спад концентраций компонент семейства  $NO_x$  в воздухе, а также, хотя и менее выраженное, снижение концентраций компонентов семейств  $HO_x$  и  $O_x$ , участвующих в разрушении озона. На бо́льших высотах: 16-22 км, величина  $w(-O_3)_{\Gamma XP}$  напротив, оказывается несколько выше  $w(-O_3)$ ; сказывается ускорение процесса разрушения с компонентами семейств  $HO_x$  и  $Clo_x$ . Возросший уровень их концентраций и скоростей реакций с озоном обязан пониженному содержанию в воздухе компонентов семейства  $NO_x$ . Это положительное влияние гетерогенных химических реакций с участием частиц аэрозоля на  $w(-O_3)_{\Gamma XP}$  практически вырождается, однако на еще бо́льших высотах. Причиной служит снижение содержания частиц аэрозоля, а также ускорение фотодиссоциации молекул  $N_2O_{5(\Gamma)} \xrightarrow{hv} NO_{3(\Gamma)} + NO_{2(\Gamma)}$ , что в совокупности сопровождается подавлением процесса их захвата частицами.

*Ключевые слова:* озон, скорость разрушения озона, слой Юнге, гетерогенные химические реакции. **DOI:** 10.31857/S0207401X21050095

## введение

Ранее [1] при рассмотрении влияния частиц слоя Юнге [2] на время жизни "нечетного кислорода" в нижней стратосфере нами отмечалась важная роль гетерогенных химических реакций (ГХР) [3-5] в сложном цикле атмосферных химических процессов с участием компонент семейства О<sub>у</sub>. О влиянии частиц слоя Юнге на скорость разрушения озона косвенно свидетельствуют и данные натурных наблюдений концентраций компонентов семейств, участвующих в разрушении озона в средних широтах в натурных экспериментах SPADE (Stratospheric Photochemistry Aerosols and Dynamics Expedition) [6]. В этой связи в работе [7] нами указывалось, что именно ГХР с участием частиц этого слоя являются причиной отрицательной тенденции изменения концентрации озона в нижней стратосфере в период так называемого озонового кризиса (конец XX столетия). Цель данной работы — проведение численных расчетов с учетом влияния сульфатного аэрозоля на скорость разрушения озона на высотах, отвечающих расположению частиц слоя Юнге в нижней стратосфере: 10–25 км.

#### **МОДЕЛЬ** *СhemWG*

В настоящей работе, как и в [7], о влиянии ГХР с участием частиц слоя Юнге на концентрации малых составляющих в нижней стратосфере и скорости реакций с их участием судили с применением ранее построенной 0-мерной модели (*ChemWG*). В работе [8] подобным образом рассматривалось и локальное разрушение озона в нижней стратосфере в высоких широтах ( $68 \pm 10$ )° с.ш. с участием больших (5 и более мкм) частиц тригидрата азотной кислоты (NAT rocks). Описание модели *ChemWG*, включающей блок химических реакций

в газовой фазе, аналогичный модели SOCRATES [9], а также блоки процессов массообмена на границе "газ—капля" и жидкофазных реакций в каплях, дается в работе [7]. Численные расчеты выполнялись для единичного объема газа с равномерно распределенными по его объему каплями (r = 0.1 мкм) на высотах от 10 до 25 км. Время счета составляло  $\leq 3 \cdot 10^6$  с ( $\approx 30$  сут). При этом, как и в модели SOCRATES, содержание малых примесей рассчитывалось с учетом их суточных изменений. В расчетах принимали во внимание диффузионные ограничения жидкофазных реакций в объеме частиц аэрозоля.

По результатам рассмотрения было найдено, что основную роль в данных условиях играют процессы гидролиза захватываемых из воздуха молекул N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и в гораздо меньшей степени процессы гидролиза ClONO<sub>5</sub>:

$$N_2O_{5(p-p)} + H_2O \rightarrow NO_{2(p-p)}^- + NO_{3(p-p)}^- + 2H_{(p-p)}^+, (1)$$

$$\text{ClONO}_{2(p-p)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl}_{(p-p)} + \text{HNO}_{3(p-p)}.$$
 (2)

Оба эти процесса быстро протекают в приповерхностном слое капель, а их скорости пропорциональны площади их удельной поверхности: 3L/r. Здесь L – объемное содержание капельной влаги в газе (см<sup>3</sup> аэрозоля/см<sup>3</sup> воздуха).

Необходимые для вычислений скоростей этих ГХР удельные величины объема/поверхности частиц сульфатного аэрозоля в нижней стратосфере заимствовались из данных натурных экспериментов по измерению содержания серной кислоты в нижней стратосфере [10]. Физико-химические свойства переохлажденных капель (содержание серной кислоты – 50–78% вес.%, плотность – 1.4–1.8 г/мл, активность воды и свободных протонов - соответственно  $\sim 2 \cdot 10^{-3} - 0.3$  и  $3 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^5$  моль/л и другие) рассчитывались с привлечением модели AIM (Atmospheric Inorganic Model) [11]. В расчетах использовались также данные о растворимости "резервуарных" хлорсодержащих газов (HCl, ClNO<sub>3</sub>) и  $N_2O_5$ , которые были получены в экспериментах (wetted wall flow tube technique [12] и других) по изучению динамики захвата газовых молекул переохлажденными растворами серной кислоты, а также данные об их вязкости и кинетике низкотемпературных жидкофазных химических реакций [13]. Высотные профили концентраций индивидуальных компонентов в газовой фазе ( $x_i$ , см<sup>-3</sup>), а также температуры и относительной влажности (RH) в заланной географической точке рассчитывали с использованием двумерной интерактивной модели SOCRATES. Приводимые ниже результаты расчетов отвечают средним широтам (50° с.ш.) и летнему времени (июнь 1995 г.).

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам расчетов было найдено, что вопреки невысокой растворимости большинства компонент рассматриваемых нами семейств их высотные профили обнаруживают сушественные изменения при учете захвата аэрозолем газовых молекул  $N_2O_5$  и ClONO<sub>2</sub>. Так, концентрация  $NO_2$  – одной из компонент NO<sub>x</sub>-семейства – на высотах ≤17 км оказывается гораздо более низкой (на порядок величины [1]) в сравнении с рассчитанными нами в отсутствие ГХР. Еще более ощутимыми оказываются изменения концентраций N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - предшественника NO<sub>2</sub>: N<sub>2</sub>O<sub>5(г)</sub>  $\xrightarrow{h\nu}$  NO<sub>3(г)</sub> + NO<sub>2(г)</sub>. Их величины оказываются на три-четыре порядка более низкими в сравнении с рассчитанными значениями [N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] в пренебрежении гидролизом (1). С быстрым захватом N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> частицами сульфатного аэрозоля вблизи нижней границы слоя Юнге связано и снижение в 3-4 раза на этих высотах концентраций радикалов ОН и НО2 - компонентов НО<sub>х</sub>-семейства. Их спад вызван снижением концентрации HNO<sub>3</sub>, обусловленным как растворением, так и уменьшением [OH] и  $[NO_2]$  и, как результат, подавлением фотодиссоциации паров азотной кислоты. Спад на этих высотах концентрации ClO – компонента семейства ClO<sub>x</sub>, участвующего в разрушении озона, также связан с захватом хлорнитрата аэрозольными частицами по реакции (2).

Как отмечалось в работе [1], рассчитанные высотные профили концентраций компонентов семейств NO<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub> и ClO<sub>x</sub> повторяют высотный профиль распределения массовой концентрации частиц слоя Юнге в нижней стратосфере. При этом, однако, максимумы концентраций ОН и CIO находятся на несколько больших высотах (на 1-3 км), чем минимум концентрации NO<sub>2</sub>. В случае радикала ОН причина смещения максимума их концентрации вверх – рост содержания озона, а в случае ClO – растущее с увеличением высоты над подстилающей поверхностью содержание резервуарных хлорсодержащих газов (HCl, ClONO<sub>2</sub>) предшественников ClO, так как основной источник HCl и ClONO<sub>2</sub> – хлорфторуглероды, которые располагаются на бо́льших высотах.

Свидетельства изменений концентраций компонент семейств, участвующих в разрушении озона, вызванном частицами аэрозоля, находим, рассматривая данные цитировавшихся выше натурных экспериментов SPADA [6]. Так, на высоте ~19 км (~50° с.ш., ≈67 мБар,  $T \approx 216$  К, середина мая 1993 г.) содержание NO<sub>2</sub> по этим данным снижалось почти втрое, концентрации OH и HO<sub>2</sub> возрастали примерно на 30–50%, а концентрация CIO – приблизительно вчетверо. При этом в качестве "базового уровня их содержания" (т.е. в отсут-



**Рис. 1.** Рассчитанные с учетом гетерогенных химических реакций с участием частиц слоя Юнге в нижней стратосфере высотные профили парциальных скоростей разрушения озона (тонкие линии) и вертикальный профиль их суммарной скорости (жирная кривая) в каталитических циклах HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, ClO<sub>x</sub> и O<sub>x</sub> для условий июня 1995 года на широте 50° с.ш. (см. текст). На вставке приводится сравнение высотных профилей суммарных скоростей разрушения озона с участием частиц слоя Юнге (*1*) и без их учета (*2*).

ствие частиц слоя Юнге) рассматривались концентрации этих компонентов, рассчитанные в приближении отсутствия ГХР с частицами. Похожий рост демонстрируют концентрации радикалов ОН и СЮ и по данным наших расчетов [1].

На рис. 1 показаны вертикальные профили рассчитанных парциальных скоростей разрушения озона в каталитических циклах HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>,  $ClO_x$  и  $O_x$ , а также вертикальный профиль их суммарной скорости. При их расчетах в каждом из этих циклов в качестве звеньев продолжения цепи рассматривались те из них, которые характеризуются наименьшей скоростью и лимитируют динамику цикла в целом. К выводу о корректности данного подхода к расчетам  $w(-O_3)$  авторы пришли в работе [14] при обсуждении иных, по нашему мнению, ошибочных подходов [15-17] к расчетам скорости цепного разрушения озона в нижней стратосфере. При вычислениях абсолютных значений w(-O<sub>3</sub>) принималось также во внимание, что концентрация компоненты О в семействе О, определяется не только процессами внутри самого семейства, но также при взаимодействии с компонентами семейств  $HO_x$ ,  $NO_x$ ,  $ClO_x$ , в которых разрушается озон [14].

На вставке к рис. 1 приводится сопоставление вертикальных профилей рассчитанных нами зна-

чений суммарных скоростей разрушения озона в отсутствие ГХР (кривая 1) и и при их учете (кривая 2). Из этих данных следует, что влияние сульфатного аэрозоля на разрушение озона существенным образом изменяется в зависимости от высоты над подстилающей поверхностью, что связано с рассматривавшейся выше изменчивостью концентраций компонент этих семейств. Так, на высотах <16 км присутствие сульфатных частиц ингибирует разрушение озона. Это вызвано эффективным захватом из воздуха частицами аэрозоля газовых молекул N2O5, что обусловлено их быстрым гидролизом (1) в конденсированной фазе. Ключевой при этом оказывается конкуренция процессов фотораспада  $N_2O_{5(r)}$  с временем  $\tau_{hv}$  $(N_2O_{5(r)} \xrightarrow{h\nu} NO_{3(r)} + NO_{2(r)})$  и их захвата частицами аэрозоля ( $\tau_{3axB}$ ). При этом ввиду высокой скорости реакции (1) гидролиза молекул N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [13] можно считать, что динамику этого процесса определяет динамика их захвата:  $\tau_{3axB} = 4r/\alpha \varpi L$ . Здесь  $\alpha = 0.1 -$ так называемый коэффициент реакционного захвата  $N_2O_5$  [13], а  $\varpi$  – средняя тепловая скорость молекул N<sub>2</sub>O<sub>5(г)</sub> в см/с. Оценки показывают, что диффузия в газе в процессе захвата  $N_2O_{5(r)}$  оказывается лимитирующей стадией лишь при  $r \ge 10$  мкм. На высотах до 16 км преобладающим в рассматриваемой конкуренции про-



**Рис. 2.** Высотные профили относительных вкладов каталитических циклов  $HO_x$ ,  $NO_x$ ,  $CIO_x$  и  $O_x$  в разрушение озона с учетом гетерогенных химических реакций с участием частиц слоя Юнге на широте 50° с.ш.

цессов оказывается захват  $N_2O_{5(r)}$ . Его осуществление сопровождается снижением концентраций NO, NO<sub>2</sub> и уменьшением скорости разрушения озона в азотном цикле (см. рис. 1). Одновременно, хотя и в гораздо меньшей степени, на этих высотах снижаются и концентрации ОН и HO<sub>2</sub>, что также приводит к уменьшению скоростей разрушения озона в HO<sub>x</sub>-цикле. Это негативное влияние частиц аэрозоля на скорости циклов HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> на этих высотах лишь отчасти компенсирует возросшая при этом скорость разрушения озона в циклах O<sub>x</sub> и ClO<sub>x</sub>.

По мере подъема над подстилающей поверхностью объемная доля частиц аэрозоля снижается, и скорость захвата из воздуха молекул  $N_2O_5$ спадает, т.е. т<sub>захв</sub> растет. Напротив, коэффициент фотодиссоциации N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $j_{N_2O_5} = \tau_{h\nu}^{-1}$  по мере подъема над подстилающей поверхностью нарастает, что приводит к уменьшению времени жизни молекул  $N_2O_5$  и росту скорости их фотораспада, т.е.  $\tau_{hv}$  уменьшается. Все это приводит к росту концентраций NO, NO<sub>2(г)</sub> и увеличению скорости разрушения озона не только в азотном, но и в других циклах (см. рис. 1). Критическим оказывается объемное содержание частиц аэрозоля:  $L_{\rm kp} \ge 4r j_{\rm N_2O_5}/3\alpha \varpi \ge 3 \cdot 10^{-13}$ . Приведенная оценка  $L_{\rm kp}$  находится в согласии с данными расчетов объемного содержания частиц сульфатного аэрозоля на нижней границе слоя Юнге (10 км). Основная часть молекул N<sub>2</sub>O<sub>5(г)</sub> переходит по этой

причине в частицы сульфатного аэрозоля, что замедляет разрушение озона в циклах NO<sub>x</sub> и HO<sub>x</sub>.

На высотах от ≤17 до ≈23 км рассчитанные значения  $w(-O_3)_{\Gamma XP}$  оказываются несколько меньшими (≈10-15%) в сравнении с *w*( $-O_3$ ). Это значит, что на этих высотах присутствие в нижней стратосфере частиц аэрозоля способствует ускорению процесса разрушения озона. При этом активацию процесса его разрушения обеспечивает в основном рост скорости реакций HO<sub>x</sub>-цикла вследствие сохраняющегося на этих высотах подавления процессов  $OH/HO_2 + NO(NO_2)$ , хотя определенную роль играют также реакции ClO<sub>x</sub>-цикла (хлорная активация). На динамике разрушения озона сказывается и рост скорости разрушения озона в NO<sub>x</sub>-цикле по мере подъема, что маскирует активацию этого процесса в HO<sub>x</sub>- и ClO<sub>x</sub>-циклах. Как отмечалось, увеличение скорости разрушения озона в NO<sub>x</sub>-цикле обусловлено нарастанием концентраций NO, NO<sub>2</sub> и NO<sub>3</sub> по мере подъема вследствие снижения скорости захвата N2O5 из-за уменьшения концентрации частиц аэрозоля (см. вставку на рис. 1).

На высотах >22 км влияние частиц сульфатного аэрозоля на скорость разрушения озона практически вырождается. Это связано не только с уменьшением объемной доли частиц аэрозоля и ростом содержания в них серной кислоты по мере полъема нал полстилающей поверхностью, но также с ростом скорости газофазных реакций. Причиной уменьшения объемной доли частиц аэрозоля служит нарастание температуры и снижение относительной влажности воздуха с ростом высоты над подстилающей поверхностью. Как следствие, серная кислота из сульфатных частиц переходит в газовую фазу, что ведет к испарению частиц сульфатного аэрозоля. С этими процессами связано и происхождение верхней границы слоя Юнге [2, 18]. На верхней границе последнего объемная доля частиц сульфатного аэрозоля снижается примерно втрое, а коэффициент фотодиссоциации возрастает приблизительно в 1.5 раза. В таких условиях это приводит к тому, что  $\tau_{3axB}/\tau_{hy} \ge 1$  и основная часть молекул N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> остается в газовой фазе.

На рис. 2 показаны высотные профили относительных вкладов циклов  $\text{ClO}_x$ ,  $O_x$ ,  $\text{HO}_x$  и  $\text{NO}_x$  в разрушение озона в летнее время на широте 50° с.ш. Видно, что на высотах <16 км доминирующим оказывается вклад реакций разрушения озона в  $\text{HO}_x$ -цикле. На его долю при подъеме на высоту от 10 до 16 км приходится от ~98% до ~60% всего разрушаемого в нижней стратосфере озона, а на долю  $\text{NO}_x$ -цикла на высотах <16 км — не более <10%. При этом в  $\text{O}_x$ - и  $\text{ClO}_x$ -циклах в сумме разрушается не более 6% (~2.2% + 3.7%) озона. Это заметно разнится с найденным в расчетах распределением вкладов этих циклов в разрушение озона при игнорировании ГХР с участием частиц слоя Юнге. Так, на долю  $O_x^-$ ,  $HO_x^-$ ,  $ClO_x^-$  и  $NO_x^-$  циклов приходится соответственно ~5%, ~69%,  $\leq 1\%$  и ~25%. Как отмечалось, это связано в основном с подавлением на этих высотах реакций разрушения озона в  $NO_x$ -цикле, что вызвано эффективным захватом частицами аэрозоля молекул  $N_2O_5$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приводятся результаты численных расчетов с учетом влияния частиц слоя Юнге на скорость разрушения озона. Расчеты указывают на существенное влияние захвата из воздуха молекул N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> этими частицами на концентрации большей части компонент NO<sub>x</sub>-, HO<sub>x</sub>- и ClO<sub>x</sub>циклов разрушения озона. При этом рассматриваемые изменения концентраций компонентов этих семейств, а также изменения скоростей разрушения озона не связаны непосредственно с ГХР. Причиной этих изменений выступают лишь ГХР с участием N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ClONO<sub>2</sub> и частиц слоя Юнге. Их влияние обусловлено снижением концентраций компонентов NO<sub>x</sub>-семейства и подавлением реакций их компонент с компонентами семейств HO<sub>x</sub> и ClO<sub>x</sub>. Поэтому влияние захвата из воздуха молекул N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> необходимо учитывать даже в летнее время в расчетах динамики разрушения озона в каталитических HO<sub>x</sub>-, NO<sub>x</sub>-, ClO<sub>x</sub>- и О<sub>х</sub>-циклах в нижней стратосфере.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 19-05-00080 и № 19-05-50007 (Микромир)), а также в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семёнова (регистрационный номер АААА-А20-120011390097-9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 1. С. 90.
- Junge C.E., Chagnon C.W. Manson J.E. // J. Meteorol. 1961. V. 18. P. 81.
- 3. *Кумпаненко И.В., Рощин А.В., Иванова Н.А. и др. //* Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 25.
- Зеленов В.В., Апарина Е.В., Козловский В.И., Сулименков И.В., Носырев А.Е. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 3. С. 72.
- 5. Алоян А.Е., Ермаков А.Н., Арутюнян В.О. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 81.
- Salawitch R.J., Wofsy S.C., Wennberg P.O. et al. // Geophys. Res. Let. 1994. V. 21. P. 2547.
- 7. Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 76.
- 8. *Voigt C., Schlager H., Luo B.P. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. P. 1371.
- http://cdp.ucar.edu/browse/browse.htm?uri=http:// dataportal.ucar.edu/metadata/acd/software/Socrates/ Socrates.thredds.xml
- 10. *Myhre G., Berglen T.F., Myhre C.L.E. et al.* // Tellus. 2004. V. 56B. P. 294.
- 11. http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php
- 12. Hanson D.R. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 4794.
- Shi Q., Jayne J.T., Kolb C.E. et al. // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 24259.
- 14. Ларин И.К. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 3. С. 87.
- 15. *Brasseur G., Solomon S.* Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere. Third revised and enlarged edition. Montreal, Canada: Springer, 2005.
- 16. *Jacob D.J.* Introduction to Atmospheric Chemistry. Princeton: University Press, 1999.
- 17. *Shimazaki T*. Minor constituents in the middle atmosphere. Tokyo, Japan: Terra Scientific Publishing Company, 1985.
- Carslaw K.S., Peter T., Clegg S.L. // Rev. Geophys. 1997. V. 35. P. 125.

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 551.510.536

# ПОЛИТРОПИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НИЖНЕЙ ТЕРМОСФЕРЕ

© 2021 г. А. В. Толмачева<sup>1\*</sup>, Г. И. Григорьев<sup>1\*\*</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский радиофизический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

\*E-mail: arvt@yandex.ru

\*\*E-mail: grig19@list.ru

Поступила в редакцию 30.10.2020; после доработки 16.11.2020; принята в печать 20.11.2020

В связи с существованием в мезосфере – нижней термосфере (МНТ) тепловых потоков рассмотрен вопрос о применении закона Пуассона  $PV^{\gamma}$  = const при анализе пространственно-временных вариаций параметров нейтральной атмосферы в этой области. Закон Пуассона справедлив для адиабатических процессов, т.е. в отсутствие теплообмена ( $\Delta Q = 0$ ). При распространении в этой области внутренних гравитационных волн, которые при их диссипации передают среде энергию и момент количества движения и могут усиливать турбулентные движения, а также при развитии часто наблюдаемых динамической и конвективной неустойчивостей процессы в МНТ могут быть и неадиабатическими. В данной работе получены значения показателя *n* в нижней термосфере для политропических процессов  $PV^n$  = const, когда постоянна только теплоемкость. Для оценок показателя *n* использовались измерения температуры и плотности нейтральной атмосферы методом резонансного рассеяния на искусственных периодических неоднородностях ионосферной плазмы. Показано, что выше турбопаузы значение показателя политропы *n* лежит в интервале 1.8–2. Тот факт, что *n* >  $\gamma$ , свидетельствует о важности учета теплообмена в нижней термосфере.

*Ключевые слова:* атмосфера Земли, мезосфера, нижняя термосфера, политропические процессы, внутренние гравитационные волны, искусственные периодические неоднородности.

DOI: 10.31857/S0207401X21050125

## введение

Динамика области мезосферы — нижней термосферы (МНТ) была подробно рассмотрена в работе [1]. В ней были проанализированы главные динамические, химические и радиационные процессы, играющие важную роль в становлении тепловой структуры области мезопаузы. На рис. 1 сплошной линией показан профиль температуры T(z), рассчитанный по модели MSIS (середина октября, день), а штриховой — средняя фоновая температура, полученная авторами работы [1]. Она мало отличается от модельной зависимости T(z).

Выше 95 км главную роль в образовании тепловой структуры мезопаузы играет поглощение молекулярным кислородом солнечного УФ-излучения в полосах Шумана—Рунге, континуума в интервале 135—200 нм, а также излучения в линии La- $\alpha$ . Вблизи мезопаузы есть еще несколько важных процессов, влияющих на баланс энергии. К ним относятся: химический нагрев вследствие экзотермических реакций (в смеси нечетных водорода и кислорода); радиационное охлаждение, связанное с инфракрасным излучением углекислого газа CO<sub>2</sub>; турбулентный нагрев, вызванный



**Рис. 1.** Профиль температуры T(z), рассчитанный по модели MSIS-90 для высотного интервала 90—115 км — сплошная линия, лидарный профиль температуры T(z) для октября по данным работы [1] — штриховая линия.

распадом гравитационных волн; динамическое охлаждение, связанное с вертикальным переносом тепла затухающими волнами; высвечивание возбужденных атомов и молекул (OH, O и O<sub>2</sub>) из-за фотолиза озона, реакций молекулярного кислорода, озона и атомарного водорода; последние процессы дают максимальный вклад на высоте 90 км. Ниже уровня мезопаузы нагрев атмосферы происходит вследствие поглощения солнечного УФ-излучения мезосферным озоном. В работах [2, 3] даны оценки тепловых потоков, соответствующих этим процессам.

В области мезопаузы важную роль играют гравитационные волны. В работе [2] показано, что область мезопаузы между 80 и 105 км характеризуется низкой стабильностью в высотном интервале 80-90 км, где число Ричардсона ниже критического, и повышенной стабильностью выше 95 км. В частности, самая большая диссипация гравитационных волн происходит между 80 и 90 км, где велики их амплитуды. Вертикальный тепловой поток, который является прекрасной мерой волновой диссипации, и температурные вариации как мера энергии волны, измеренные натриевыми лидарами, максимальны на уровне 88 км. Кроме того, при распространении гравитационных волн вверх их относительные амплитуды возрастают, как следует из закона сохранения энергии. В этом случае в области МНТ может произойти распад акустикогравитационных волн с передачей их энергии в окружающую среду. Таким образом, в некоторых процессах количество тепла  $\Delta Q = C \Delta T$  не равно нулю, и возникает вопрос о правомерности применения закона Пуассона  $PV^{\gamma}$  = const при интерпретации динамики области МНТ.

Цель данной работы — определение величины показателя политропы *n* из измерений атмосферных параметров методом искусственных периодических неоднородностей [3].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕНИЯ АТМОСФЕРНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Перечислим методы и укажем точность определения атмосферных параметров в области МНТ, применение которых позволило получить основной массив данных о главных характеристиках этой области. Среди наземных (дистанционных) методов — это рэлеевские и натриевые лидары и их модификации. Рэлеевские лидары позволяют проводить измерения на высоте до 80 км, где ошибки измерений температуры доходят до  $\pm 25$  К. Натриевые лидары позволяют измерений температуры доходят до  $\pm 25$  К. Натриевые лидары позволяют измерять температуру вплоть до высот 105—110 км. Например, расположенный в северной Норвегии натриевый лидар ALOMAR<sup>1</sup> [4] в высотном интервале 80—110 км

характеризуется точностью измерений плотности натрия, скорости ветра и температуры, составляющей  $10^{-8}$  кг/м<sup>3</sup>, 2 м/с и 2 К соответственно. В процессе обработки первичных данных осуществляется их сглаживание в течение часа, а опорное значение температуры на высоте 90 км бралось из атмосферной модели MSIS.

С помощью натриевых лидаров были проведены продолжительные измерения параметров верхней атмосферы в умеренных широтах: в Форте Коллинз (41° N, 105° W) [5] и Иллинойсе (40° N, 88° W) [1], что позволило получить климатологические данные о структуре МНТ и положении мезопаузы в разные сезоны. В Форте Коллинз наблюдения проводились только ночью, а в Иллинойсе – также и лнем. В последнем случае измерения температуры усреднялись в течение часа, а вертикальное разрешение составляло 960 м. В летние дневные периоды низкая плотность натрия и высокое фоновое излучение не позволяли выполнить точные измерения выше 102 км. Усреднение данных измерений в течение месяца позволило уточнить структуру мезосферы и высоту мезопаузы. Были обнаружены сезонные вариации мезопаузы: в зимние месяцы ее высота составляла 100-102 км, а в летние месяцы она могла опускаться до 85-88 км; кроме этого, с апреля по июль наблюдалась двухуровневая структура мезопаузы [1, 6].

Другим важным направлением исследований области МНТ являются ракетные и спутниковые исследования. Большим достижением стала возможность зондирования атмосферы с использованием многоканального прибора SABER<sup>2)</sup> для измерения инфракрасного теплового излучения атмосферы на борту спутника ТІМЕД<sup>3)</sup> [7, 8]. На протяжении одного витка спутника наблюдения осуществляются между 52° S и 83° N в высотном интервале от 40 до 105-115 км. Замечательными результатами этих исследований были получение глобальных распределений атмосферных параметров и обнаружение их асимметрии в северном и южном полушариях. Кроме того, был выявлен Офферманом с соавт. [8] и подтвержден Джон и Кумаром [9] волновой характер турбопаузы.

Ошибки измерений температуры этим методом находятся в интервале от 1.4% до 2.5% на высотах 80 и 110 км соответственно. Однако горизонтальное разрешение получаемых данных превышает 200 км, и из-за этого сглаживания гравитационные волны с меньшими горизонтальными масштабами не могут быть исследованы со спутника.

Важные результаты измерений температуры, содержания углекислого газа, озона и других па-

Arctic Lidar Observatory for Middle Atmosphere Research (69° N, 16° E).

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> Sounding of the Atmosphere using Broadband Emission Radiometry.

 <sup>&</sup>lt;sup>3)</sup> Thermosphere–Ionosphere–Mesosphere Energetics and Dynamics.

раметров были получены с помощью спутников Земли в экспериментах CRISTA-1<sup>4)</sup> и CRISTA-2, проводившихся в 90-е годы. Вертикальные профили температуры в диапазоне высот 40–120 км для всего земного шара были определены с высокой точностью (погрешность менее 5 К на высотах до и ниже 90 км и 5–15 К на высотах 90–120 км). Эти измерения, в частности, позволили получить новую информацию о мезосферных инверсиях температуры [10, 11].

Одним из средств изучения верхней атмосферы являются также зондирующие ракеты. В частности, в ноябре-декабре 2010 г. были проведены пуски ракет в северной Норвегии (Андойя  $-69^{\circ}$  N, 16° Е) в рамках кампании ЕСОМА-2010 для изучения метеорных следов; при этом определялись плотность и температура в высотном интервале 70—110 км. Высотное разрешение  $\Delta z$ , по мнению авторов [12], достигало 10 см. При этом использовался часовой интервал усреднения для получения данных о плотности; опорное значение плотности бралось из модели MSIS на высоте 90 км. Затем определялась температура. При этих условиях ошибка измерения температуры составляла  $\Delta T \sim \pm 3$  К. Кроме исследования метеорных следов, в работе [12] были получены данные и об инверсионном слое в мезосфере.

#### МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АТМОСФЕРНЫХ ПАРАМЕТРОВ С ПОМОЩЬЮ ИСКУССТВЕННЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ ИОНОСФЕРНОЙ ПЛАЗМЫ

Искусственные периодические неоднородности (ИПН) ионосферной плазмы создаются в ионосфере, освещенной высокочастотной мощной радиоволной [13]. Стоячая волна формируется в результате интерференции падающей на ионосферу и отраженной от нее волны. Периодическая структура образуется во всем высотном интервале: от ~60 км до уровня отражения мощной радиоволны. Вертикальный масштаб ИПН,  $\Lambda$ , равен половине длины мощной волны,  $\lambda$ , т.е.  $\Lambda = \lambda/2$ . В Е-области ИПН формируются под действием электронного давления, вызванного термодиффузией [13].

Диагностика ИПН основана на импульсном зондировании ИПН и брэгговском обратном рассеянии импульсных сигналов периодической структурой. Импульсные сигналы, рассеянные периодической структурой, складываются синфазно, и их легко выделить на фоне шумов. В наших экспериментах условие Брэгга приводит к равенству длин мощной и пробной волн. Искуственные периодические неоднородности зондируются в паузах между включениями мощных (нагревных) передатчиков. Прием обратнорассеянных сигналов осуществляется путем переключения нагревного стенда на прием рассеянных сигналов, при этом диагностическая установка располагается вблизи мощных передатчиков. Регистрируются амплитуды и фазы обратнорассеянных сигналов в зависимости от времени и действующей высоты. Для рассеянных ИПН-сигналов, приходящих из Е-области ионосферы, отношение сигнал/шум равно 10-100. Действующая высота равна  $h = c\Delta t/2$ , где  $\Delta t$  – задержка прихода импульса, c – скорость света. Каждую минуту проводятся четыре измерения. Таким образом, временное разрешение метода ИПН составляет 15 с. Но для определения атмосферных параметров использовалось 5-минутное усреднение времен релаксации и скоростей с целью уменьшения случайных ошибок измерений. Регистрация по высоте осуществлялась с пространственным разрешением 1.4 км. Следует отметить, что горизонтальный масштаб области рассеяния приближенно соответствует первой зоне Френеля радиусом  $r_1 = (z\lambda/2)^{1/2}$ , где z – высота, с которой приходит рассеянный ИПН-сигнал, а  $\lambda$  – длина зондирующей волны. При z = 100 км и  $\lambda = 60$  м  $r_1 = 1.7$  км, а соответству-

ющая площадь  $\Delta S = \pi r_{\rm l}^2 \approx 9 \, {\rm Km}^2$ .

Чтобы найти температуру нейтральной атмосферы измеряются времена τ релаксации ИПН. Время релаксации определяется как время уменьшения амплитуды рассеянного сигнала в е раз после выключения мошных передатчиков. В Е-области ионосферы величина τ возрастает по мере уменьшения высоты экспоненциально, что обусловлено процессом амбиполярной диффузии, доминирующим выше уровня турбопаузы. Ниже турбопаузы (98-100 км) на концентрацию плазмы в ИПН при их релаксации влияет не только диффузия, но и турбулентность. Кроме того, происходит рост  $\tau$  на высотах, где образуется спорадический E<sub>s</sub>-слой, что обусловлено уменьшением коэффициента преломления *п* пробных волн из-за возрастания электронной концентрации:  $\lambda(z) = \lambda_0/n(z)$ , где  $\lambda_0 - \lambda_0/n(z)$ длина волны в вакууме. Время релаксации ИПН под действием амбиполярной диффузии равно

$$\tau = (K^2 D_\alpha)^{-1}.$$
 (1)

Здесь  $K = 2\pi/\Lambda$ ,  $D_{\alpha}$  – коэффициент амбиполярной диффузии. Величина  $D_{\alpha}$  зависит от характеристик среды – электронной ( $T_e$ ) и ионной ( $T_i$ ) температур, частоты соударений ионов с молекулами ( $v_{im}$ ) и массы ионов ( $M_i$ ):

$$D_{\alpha} = \frac{k_B (T_e + T_i)}{M_i v_{im}},$$
(2)

где  $k_B$  — постоянная Больцмана. Принято считать, что в области высот между 90 и 115—120 км

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup> CRyogenic Infrared Spectrometers and Telescopes for the Atmosphere.

температура нейтральных частиц близка к температуре заряженных, т.е.  $T_e = T_i = T$ . Было экспериментально установлено, что характерный масштаб, на котором время релаксации уменьшается в е раз с ростом высоты, соответствует высоте однородной атмосферы  $H = k_B T / Mg (M - средняя)$ молекулярная масса, g – ускорение свободного падения). Зная высоту однородной атмосферы и считая температуру и массу молекул постоянными на небольшом высотном интервале, легко найти температуру и плотность нейтральной атмосферы. Такое приближение можно назвать локально изотермическим. В этом приближении полученные величины Т и о соответствуют середине выбранного высотного интервала. Таким образом, в локально изотермическом приближении температура и плотность выражаются следующими соотношениями [14]:

$$T(h) = \frac{MgH}{k_B}, \quad \rho(h) = \frac{8K^2k_BT\tau(h)}{\beta}\frac{M}{M_i}.$$
 (3)

Здесь в является коэффициентом пропорциональности:  $v_{im} = \beta \rho / M$ ,  $\beta = 0.38 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 \cdot \text{c}^{-1}$ ,  $M - 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{c}^{-1}$ средняя масса молекул. Высота однородной атмосферы Н определяется через коэффициенты для линейной регрессии логарифма  $\tau n^2$ :  $\ln(\tau(z)n^2) =$ = -bz + a, где b = 1/H. Здесь n – показатель преломления плазмы на уровне z. Подробно методика получения величин температуры и плотности атмосферы описана в работе [14]. Высотный интервал измерения амплитуд обратнорассеянных ИПН-сигналов составляет 20–30 км, на котором и атмосферные параметры, и время релаксации т изменяются с высотой. Выбирая шаг за шагом небольшие высотные интервалы ( $\Delta z \sim 4 \text{ км}$ ), получаем высотные зависимости T(z) и  $\rho(z)$ . Следует отметить, что при наличии резких изменений по высоте электронной концентрации, температуры и плотности аппроксимация  $\tau(z)n^2$  экспонентой не будет удовлетворительной, что приведет к значительным погрешностям при определении атмосферных параметров. Напротив, в окрестностях экстремумов — максимумов или минимумов — линейная аппроксимация  $\tau(z)n^2$  дает хорошую точность определения Тир. Кроме того, погрешности определения атмосферных параметров могут возрастать на краях высотных интервалов: сверху из-за уменьшения отношения сигнал/шум, а снизу — из-за вариаций уровня турбопаузы [14, 15]. В большинстве случаев ошибки определения температуры и плотности не превышали 5–10%, а на высоте между 100 и 105 км они составляли 2-4%.

Из соотношений (1) и (3) следует, что для определения атмосферных параметров данным методом необходимо знать волновое число стоячей волны в плазме, которое зависит от ее показателя преломления n. Волновое число можно рассчитать, если известна электронная концентрация N(z). В

2007 г. мы определяли N(z)-профили электронной концентрации экспериментально, используя нагрев ионосферы мощным радиоизлучением на двух частотах и создавая таким способом искусственные периодические неоднородности с разными пространственными масштабами. Детальное описание такой методики дано в работе [16]. В 2010 г. и последующие годы для определения электронной концентрации использовались данные ионосферного автоматического импульсного зондирования.

Таким образом, главной особенностью этого метода является хорошее временное и пространственное разрешение, что важно для области МНТ, где имеет место атмосферная возмущенность, проявляющаяся в наблюдаемых высотно-временны́х вариациях атмосферных параметров. На рис. 2 показан пример таких высотных вариаций 24.07.2009 г. Высотные профили T(z) и  $\rho(z)$  на рис. 2 получены по измерениям  $\tau(z)$  на частоте f = 4.7 МГц (точки и сплошные линии) и на частоте 5.6 МГц (кружки и штриховые линии).

Из рис. 2 видно, что различия результатов измерений, полученных на двух частотах, не превышают ошибок измерений. Общий высотный интервал составляет 97-107 км. На частоте 4.7 МГц данные получены и на большей высоте: до 114 км. вследствие большей мощности излучающих на этой частоте передатчиков. На частоте 5.6 МГц данные получены, начиная с высоты 97 км, а ниже этого уровня на ИПН влияют турбулентные движения с характерными масштабами порядка ллины искусственных неоднородностей на этой же частоте. Но на ИПН большего масштаба, созданных излучением радиоволн на частоте 4.7 МГц, турбулентные движения влияли уже ниже: в высотном интервале 101-102 км. Таким образом, полный высотный интервал измерений составил в этом случае 96.5—114 км.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПОЛИТРОПИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Политропическим процессом называется процесс в газе, при котором приток тепла к воздушной частице прямо пропорционален изменению температуры: dQ = CdT, где C – теплоемкость политропического процесса, которая остается постоянной. В этом случае выполняется соотношение  $PV^n$  = const. Учитывая уравнение состояния идеального газа, которое справедливо в области МНТ, легко переписать это соотношение в виде  $TV^{n-1}$  = const, а затем выразить его через температуру и плотность атмосферы, учитывая, что Vпропорционально  $\rho^{-1}$ :

$$\frac{T}{\rho^{n-1}} = \text{const} \to \frac{T(t_1)}{\rho^{n-1}(t_1)} = \frac{T(t_2)}{\rho^{n-1}(t_2)}.$$
 (4)

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021



**Рис. 2.** Высотные профили 24.09.07 в 14:10 мск: a - T(z),  $\delta - \rho(z)$ . Черные точки и сплошные кривые относятся к измерениям на частоте f = 4.7 МГц, кружки и штриховые кривые – к измерениям на частоте f = 5.6 МГц. Погрешности показаны барами.

Здесь  $t_1$  и  $t_2$  — близкие моменты времени, в которые были измерены температура и плотность атмосферы на данной высоте. Показатель политропы *n* определяется из следующего соотношения:

$$n = 1 + \frac{\ln(T(t_1)/T(t_2))}{\ln(\rho(t_1)/\rho(t_2))}.$$
(5)

Теплоемкость в этом процессе постоянна и равна  $C = (nC_v - C_p)/(n-1)$ . Здесь  $C_v$  – теплоемкость газа при постоянном объеме, а  $C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении. Погрешность определения величины *n* довольно большая и может достигать 30% в индивидуальном расчете. С целью уменьшения погрешности проводилось усреднение найденных значений *n* для конкретного периода измерений, что позволяло уменьшить ошибку в 2–3 раза. В следующем разделе приведены полученные величины показателя политропы *n*.

# РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПОЛИТРОПЫ

В табл. 1 приводятся основные характеристики наблюдений выше турбопаузы, которые были использованы для анализа. В первых трех столбцах показаны даты, интервалы времени наблюдений, использованных для анализа, а также высоты, на которых определялись температура и плотность нейтральной атмосферы. В следующих столбцах приведены величины показателя политропы *n*, полученные с учетом среднеквадратичной ошибки, и пояснения о вариациях параметров атмосферы в это время. На рис. 3 показаны примеры временны́х зависимостей T(t), характеризующих изменения температуры в указанные периоды наблюдений (время местное). На рис. За для даты 15.03.1991 между 13:30 и 15:30 видны колебания температуры с периодом в 16—17 мин, характерным для внутренних гравитационных волн (ВГВ) на высоте 102 км. Температура изменялась в среднем от 180 К в утренние часы до 250 К днем. Трехчасовая вариация (с 12 до 15 ч) может быть связана или с волновым процессом, имеющим больший период, или с изменением высоты мезопаузы. Среднее значение показателя политропы 15.03.1991 равно  $n = 1.9 \pm 0.14$ .

На рис. Зб показана зависимость T(t) для даты 24.09.2007 на высоте 100 км. Период колебаний температуры был равен ~1.5 ч. Интересно, что выше этого уровня, на высотах 103–105 км, в интервале между 15:00 и 16:00 наблюдалась неустойчивость, проявившаяся в повышении температуры до 300–400 К. Величина *n* в среднем была равна 1.8, но между 14:00 и 15:00 она превышала значение n = 2.

На рис. Зв показаны временны́е вариации температуры для даты 7.10.2014 на высоте 108 км, которые начинаются после 13:00. Это происходит после установления структуры T(z) с минимумом около 100 К между 10:30 и 11:00, показанной на рис. 4a. Затем около 12:00 развивается конвективная неустойчивость сначала вблизи 107 км (рис. 4 $\delta$ ) и далее во всей области высот от 104 до 111 км. Около 12:40 максимальная температура выросла до 275 К на высоте ~108 км, а в 13:40 — до 450 К; потом появились высотно-временны́е вариации температуры. Вариации  $\tau(t)$  времени релаксации ИПН с такими же периодами наблюдались и на высоте <100 км [17]. Для этого периода времени

Дата	Время, чч:мм	<i>z</i> , км	п	Особенности	
15.03.1991	12:15-15:30	102	$1.9 \pm 0.14$	ВГВ	
06.12.1991	09:50-12:30	104	$1.97\pm0.16$	ВГВ	
12.08.1998	14:00-15:40	102-105	$1.9 \pm 0.17$	_	
07.04.2004	13:25-14:35	108-110	$1.42\pm0.04$	плавные изменения Тир	
04.04.2006	10:25-15:15	105-108	$2.0 \pm 0.14$	_	
24.09.2007	13:00-16:35	100	$1.8 \pm 0.1$	после 15:00 в области <i>z</i> = 103–105 км	
				развивается неустойчивость	
23.05.2010	15:30-15:50	102-104	$1.8 \pm 0.12$	плавные изменения Тир	
18.09.2010	12:00-16:00	105	$1.8 \pm 0.14$	высотно-временны́е вариации <i>T</i> и р	
02.09.2014	17:55-19:35	100	$2.1 \pm 0.17$	высотно-временны́е вариации <i>T</i> и р	
02.09.2014	17:55-19:35	105	$2.04\pm0.06$	неустойчивость	
07.10.2014	12:45-14:40	105-108	$2.0 \pm 0.1$	неустойчивость	
10.08.2015	17:30-19:40	106	$1.81\pm0.21$	_	

Таблица 1. Основные характеристики наблюдений и полученные величины п



**Рис. 3.** Временны́е вариации температуры *T*: *a* – 15.03.1991, *z* = 102 км, *n* = 1.9;  $\delta$  – 24.09.2007, *z* = 100 км, *n* = 1.8;  $\epsilon$  – 7.10.2007, *z* = 108 км, *n* = 1.9.

на высотах 105-108 км получен показатель политропы n = 2.

Из табл. 1 видно, что средняя величина показателя политропы в разные периоды наблюдений находилась в интервале 1.8-2. Исключением был случай (07.04.2004), когда величина п составляла 1.42-1.62, что близко к значению адиабатического показателя у. Но в большинстве случаев величина показателя политропы *n* в высотном интервале 100-108 км оказалась больше адиабатического показателя у, что свидетельствует о наличии теплообмена в протекающих здесь процессах, в частности и при развитии неустойчивостей. Приведенные выше данные не дают ответов на вопросы: почему показатель  $n > \gamma$  и откуда приходят тепловые потоки? В частности, теплообмен может быть связан с химическими реакциями начинающейся здесь диссоциации молекул, при которых выделяется тепло. Внутренние гравитационные волны могут приходить из тех областей, где они возникают, а их горизонтальные скорости обычно гораздо больше вертикальных. В частности, они могут генерироваться в области терминатора и в авроральной зоне. Не располагая данными измерений скоростей горизонтальных движений, мы не можем подтвердить эту точку зрения экспериментально. Другим источником теплообмена может быть развитие и динамической, и конвективной неустойчивостей. Тепловые потоки могли бы возникать вследствие распада ВГВ.

Обычно считается, что диссипация ВГВ происходит ниже уровня турбопаузы, и там происходит передача энергии в окружающую среду, усиливающая турбулентность. Поскольку определить атмосферные параметры данным методом возможно только, начиная с уровня турбопаузы, мы проанализировали величины показателя *n* вблизи турбопаузы. В работах [8, 9, 15, 18, 19] показано, что сам уровень турбопаузы имеет волновой



**Рис. 4.** Высотные профили температуры, полученные 07.10.2014: *а* – характерная структура, предшествующая развитию конвективной неустойчивости в 10:55 (кружки) и 11:05 (точки); *б* – высотные профили температуры, иллюстрирующие развитие неустойчивости, величины *T* показаны в 13:10 черными точками, в 13:45 – квадратами и в 14:00 – кружками.



**Рис. 5.** Вариации уровня турбопаузы *z* и температуры на этом уровне 18.09.2010; величины *z* обозначены кружками, а соответствующие значения температуры — черными точками.

характер, т.е. варьируется в высотном интервале 94—106 км. Поэтому на уровне турбопаузы мы можем проанализировать не только значения величины *n* на конкретной высоте, но и его изменение по высоте. На рис. 5 приведен пример изменения высоты турбопаузы и температуры на этом уровне, который 18.09.2010 варьировался в высотном интервале 98—106 км.

В табл. 2 приведены значения показателя политропы *n* вблизи турбопаузы, указаны высотный интервал колебаний уровня турбопаузы, время наблюдений и полученные величины *n* с учетом среднеквадратичной ошибки. Как видно из этой таблицы, в области турбопаузы показатель политропы *n* находился в пределах 1.4—1.6, т.е. оказался близким к адиабатическому показателю  $\gamma$ , и этот результат, на первый взгляд, кажется неожиданным. Однако следует отметить, что оценка вертикального теплового потока, данная в работе [2],

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021

показывает, что вертикальный тепловой поток на высоте 100 км реально невелик, хотя ниже этого уровня он может возрасти, создавая охлаждение вблизи области мезопаузы.

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений параметров нейтральной атмосферы методом ИПН постоянно показывают наличие пространственно-временных вариаций этих параметров выше турбулентной области. Приведенные данные свидетельствуют о целесообразности учета теплообмена при анализе распространения внутренних гравитационных волн. Формально соотношение  $PV^{\gamma} = \text{const}$ , полученное при отсутствии теплообмена и традиционно используемое при расчете свойств ВГВ, следует заменить на соотношение  $PV^{n} = \text{const}$  для политропического процесса с постоянной теплоемкостью. Легко

Дата	$\Delta z_{turb}$ , КМ	Время	п(среднее)
07.04.2004	106-108	13:25-14:45	$1.6 \pm 0.1$
04.04.2006	98-105	10:25-15:15	$1.52\pm0.07$
24.09.2007	95-99	13:00-16:30	$1.5 \pm 0.1$
23.05.2010	98-100	15:00-17:00	$1.4 \pm 0.1$
18.09.2010	98-106	13:00-16.30	$1.54\pm0.04$
09.10.2012	98-108	15:00-17:00	$1.5\pm0.12$
02.09.2014	95-102	17:40-19:30	$1.41\pm0.08$
07.10.2014	102-107	10:40-16:00	$1.49\pm0.08$
12.08.2015	98-104	18:15-19:20	$1.54\pm0.1$

Таблица 2. Показатель политропы на уровне турбопаузы

получить, что для начальной равновесной модели изотермической атмосферы акустико-гравитационные волны в условиях политропической связи давления *p* и плотности  $P\rho^{-n} = \text{const}$  подчиняются уравнению

$$\omega^4 - \omega^2 C_{s1}^2 \left( k_{\perp}^2 + k_z^2 + k_0^2 \right) + C_{s1}^2 \omega_{g1}^2 k_z^2 = 0, \qquad (6)$$

где  $\omega$  — частота волны,  $C_{s1}^2 = nP_0/\rho_0 = nRT/\mu$  — квадрат скорости звука (R — универсальная газовая постоянная,  $\mu$  — молярная масса воздуха),  $k_z = 2\pi/\lambda_z$ ,  $k_\perp = 2\pi/\lambda_\perp$ ,  $\lambda_z$  и  $\lambda_\perp$  — вертикальная и горизонтальная длины волны,  $k_0 = 2\pi/\lambda_0 = 1/2$  Н. Тогда частота Вяйсяля—Брента при n > 1 выражается формулой

$$\omega_{g1} = \sqrt{(n-1)g/C_{s1}}.$$
(7)

Поляризационные соотношения для закона Пуассона  $PV^{\gamma}$  = const приведены в работе [20]. А для политропической связи давления и плотности их следует изменить путем подстановки показателя политропы *n* вместо  $\gamma = C_p/C_v$ . В этом случае для n = 2 скорость звука увеличится примерно в 1.2 раза, а частота Вяйсяля—Брента  $\omega_{g1}$  превысит  $\omega_g$  в 1.3 раза.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием измеренных методом искусственных периодических неоднородностей величин параметров нейтральной атмосферы были получены значения показателя *n* в нижней термосфере для политропического процесса  $PV^n =$ = const, когда постоянна только теплоемкость. Показано, что выше турбопаузы  $n \approx 1.8-2$ . Тот факт, что выше турбопаузы показатель политропы *n* больше адиабатического показателя  $\gamma$ , свидетельствует о значительной роли теплообмена выше уровня турбопаузы в процессах с временны́ми масштабами 15–30 мин, связанных, возможно, с горизонтальными движениями. Исследования поддержаны грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 18-05-00293 и грантом Российского научного фонда № 20-17-00050.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- States R.J., Gardner C.S. // J. Atmos. Sci. 1999. V. 57. P. 66.
- Gardner C.S., Zhao Yu, Liu A.Z. // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2002. V. 64. P. 923.
- 3. Шефов Н.Н., Семенов А.И., Хомич В.Ю. Излучение верхней атмосферы – индикатор ее структуры и динамики. М.: Геос, 2006.
- Schöch A., Baumgarten G., Fiedler J. // Ann. Geophys. 2008. V. 26. P. 1681; https://doi.org/10.5194/angeo-26-1681-2008
- 5. *She C.Y., Chen S., Hu Z. et al.* // Geophys. Res. Lett. 2000. V. 27. № 20. P. 3289.
- Remsberg E., Lingenfelser G., Harvey V.L. et al. // J. Geophys. Res. 2003. V. 108(D20). P. 4628; https://doi.org/10.1029/2003JD003720
- Mertens C.J., Schmidlin F.J., Goldberg R.A. et al. // Geophys. Res. Lett. 2004. V. 31. P. L03105; https://doi.org/10.1029/2003GL018605
- Offermann D., Jarisch M., Schmidt H. et al. // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2007.V. 69. P. 2139; https://doi.org/10.1016/j.jastp.2007.05.012.2007
- 9. John S.R., Kumar K.K. // J. Geophys. Res. 2012. V. 117. P. A10310; https://doi.org/10.1029/2012JA018172
- 10. *Косцов В.С., Тимофеев Ю.М.* // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2001. Т. 37. № 6. С. 801.
- 11. Косцов В.С., Тимофеев Ю.М. // Там же. 2005. Т. 41. № 6. С. 1.
- Szewczyk A., Strelnikov B., Rapp M. et al. // Ann. Geophys. 2013. V. 31. P. 775; https://doi.org/10.5194/angeo-31-775-2013
- Беликович В.В., Бенедиктов Е.А., Толмачева А.В., Бахметьева Н.В. Исследование ионосферы с помощью искусственных периодических неоднородностей. Н. Новгород: ИПФ РАН, 1999.
- Tolmacheva A.V., Bakhmetieva N.V., Grigoriev G.I., Kalinina E.E. // Adv. Space Res. 2015. V. 56. P. 1185.
- Tolmacheva A.V., Bakhmetieva N.V., Grigoriev G.I., Egerev M.N. // Adv. Space Res. 2019. V. 64. P. 1968; https://doi.org/10.1016/j.asr.2019.05.002
- 16. *Толмачева А.В., Беликович В.В., Калинина Е.Е. //* Геомагнетизм и аэрономия. 2009. Т. 49. № 2. С. 254.
- 17. Бахметьева Н.В., Бубукина В.Н., Вяхирев В.Д. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 12. С. 44.
- Bakhmetieva N.V., Grigoriev G.I., Tolmacheva A.V., Zhemyakov I.N. // Atmosphere. 2019. V. 10. P. 450; https://doi.org/10.3390/atmos10080450
- 19. Бахметьева Н.В., Григорьев Г.И., Толмачева А.В., Калинина Е.Е. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 5. С. 19.
- 20. *Беликович В.В., Григорьев Г.И.* // Изв. вузов. Радиофизика. 1987. Т. 30. № 3. С. 347.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 5 2021