# Том 40, номер 12, 2021

| Элементарные физико-химические процессы   |    |
|---|----|
| Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В., Кабанов Д.Б.,<br>Колесникова Л.И., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б.                              |    |
| Импульсная модель бимолекулярной рекомбинации тяжелых ионов   | 3  |
| Горение, взрыв и ударные волны  |    |
| Киверин А.Д., Тюрнин А.В., Яковенко И.С.  |    |
| Автомодельность процесса распространения пламени в канале   | 18 |
| Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г.,<br>Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю.   |    |
| Экспериментальное исследование радиационных характеристик смеси CO <sub>2</sub> —N <sub>2</sub> за фронтом сильной ударной волны  | 23 |
| Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Бетев А.С.,<br>Медведев С.П., Хомик С.В., Мохин Г.Н.                                 |    |
| Численное моделирование термической конверсии продуктов газификации полипропилена   | 29 |
| Иноземцев Я.О., Иноземцев А.В., Махов М.Н.,<br>Воробьёв А.Б., Матюшин Ю.Н.  |    |
| Расчет параметров детонации взрывчатого вещества ТКХ-50   | 39 |
| Химическая физика биологических процессов   |    |
| Варьян И.А., Колесникова Н.Н., Попов А.А.   |    |
| Биодеградация смесей полиэтилена низкой плотности<br>с натуральным каучуком в почве   | 42 |
| Пелевина И.И., Аклеев А.В., Когарко И.Н., Петушкова В.В., Когарко Б.С.,<br>Пряхин Е.А., Нейфах Е.А., Ктиторова О.В., Андреев С.С. |    |
| Радиационно-химическое воздействие ионизирующего излучения<br>на организм и генотоксические нарушения системы крови               | 48 |
| Химическая физика экологических процессов   |    |
| Кумпаненко И.В., Дюбанов М.В., Иванова Н.А.,<br>Новиков В.В., Кривенко В.И., Рощин А.В.   |    |
| Пространственно-временные профили концентраций загрязняющих<br>веществ в подвижной и неподвижной фазах сорбционной колонки        | 56 |
| Химическая физика полимерных материалов   |    |
| Александрова В.А., Футорянская А.М.   |    |

Влияние условий синтеза на формирование наночастиц серебра в матрице сукцинамида хитозана при воздействии микроволнового излучения

| Гриневич Т.В., Придатченко М.Л., Щеголихин А.Н.  |    |
|--|----|
| Полимеризация аллилглицидилового эфира под действием каталитической системы BF <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O                  | 72 |
| Химическая физика наноматериалов   |    |
| Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.   |    |
| Влияние способа получения композита ZnO–In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> на его сенсорную активность при детектировании водорода | 76 |
| Авторский указатель за 2021 гол  | 80 |

2

# ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 537.568+531.662

# ИМПУЛЬСНАЯ МОДЕЛЬ БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ

© 2021 г. В. М. Азриель<sup>1</sup>, В. М. Акимов<sup>1</sup>, Е. В. Ермолова<sup>1</sup>, Д. Б. Кабанов<sup>1</sup>, Л. И. Колесникова<sup>1</sup>, Л. Ю. Русин<sup>1\*</sup>, М. Б. Севрюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия \*E-mail: rusin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 31.05.2021; после доработки 10.06.2021; принята в печать 21.06.2021

Предложена импульсная модель бимолекулярной рекомбинации  $RM^+ + X^- \rightarrow MX + R$ , где  $M^+ - и$ он щелочного металла,  $X^- - и$ он галогена, а  $R - нейтральный атом инертного газа или ртути. Проведены расчеты для <math>M^+ = Cs^+$ ,  $X^- = Br^-$ , R = Ar, Kr, Xe, Hg, энергий столкновения в диапазоне от 1 до 10 эВ и распределений внутренней энергии комплекса  $RM^+$ , отвечающих температурам 500, 1000 и 2000 К. В импульсном приближении найдены функции возбуждения и функции прозрачности бимолекулярной рекомбинации и рассмотрена классификация столкновений по последовательностям попарных соударений частиц. В более чем половине всех случаев рекомбинация осуществляется за счет однократного удара иона Br<sup>-</sup> по атому R. Для рекомбинации XeCs<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup> импульсная модель позволяет воспроизвести важнейшие характеристики зависимости вероятности рекомбинации от энергии столкновения, полученные в рамках квазиклассических траекторных расчетов.

*Ключевые слова:* бимолекулярная рекомбинация, импульсная модель, функции возбуждения, функции прозрачности, типы столкновений.

DOI: 10.31857/S0207401X21120049

# 1. ВВЕДЕНИЕ

Реакции ионной диссоциации молекул и обратные реакции рекомбинации ионов являются важной составляющей многих сложных химических процессов, происходящих в различных неравновесных естественных или технологических средах. В частности, концентрация ионов в плазме определяется прежде всего конкуренцией указанных реакций [1, 2]. Простейшие примеры этих реакций – столкновительно-индуцированная диссоциация (СИД) двухатомных молекул на однозарядные ионы и рекомбинация однозарядных атомных ионов. Изучение процессов СИД занимает большое место в химической физике. Например, имеется обширная литература, посвященная исследованиям динамики ионной диссоциации молекул галогенидов шелочных металлов (прежде всего галогенидов цезия) в столкновениях с атомами инертных газов и ртути (а также с молекулой гексафторида серы) в скрещенных молекулярных пучках, см. обзоры [3–7] и подробную библиографию [8]. Эти реакции СИД протекают по схемам

$$\mathbf{R} + \mathbf{M}\mathbf{X} \to \mathbf{R} + \mathbf{M}^{+} + \mathbf{X}^{-}, \tag{1}$$

$$R + MX \rightarrow RM^{+} + X^{-}, \qquad (2)$$

где  $M^+$  — ион щелочного металла,  $X^-$  — ион галогена, а R — нейтральный атом инертного газа или ртути. Канал СИД R +  $MX \rightarrow RX^-$  +  $M^+$  наблюдался в экспериментах со скрещенными молекулярными пучками только для системы Xe + CsI [9, 10]. Отметим, что галогениды цезия практически не диссоциируют на нейтральные атомы [11]. Основным средством теоретического изучения реакций (1) и (2) является квазиклассическое траекторное моделирование на адекватной поверхности потенциальной энергии (см. обзоры [4–7]).

Экспериментальные исследования динамики реакций рекомбинации

$$M^{+} + X^{-} + R \rightarrow MX + R, \qquad (3)$$

$$RM^{+} + X^{-} \to MX + R, \qquad (4)$$

обратных реакциям СИД (1) и (2), отсутствуют. Более того, экспериментальное изучение динамики прямой трехтельной рекомбинации (3) в настоящее время вообще не представляется возможным, что связано прежде всего с тем, что экспериментально осуществить пересечение трех достаточно интенсивных пучков или двух пучков и плотной газовой мишени чрезвычайно сложно. С другой стороны, различные динамические характеристики реакций (3) с  $M^+ = Cs^+$  подробно исследованы в рамках метода квазиклассических траекторий [2, 7, 12–23]. В статье [22] приведены результаты квазиклассического траекторного моделирования одной из реакций (4), а именно, реакции XeCs<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup>. Отметим, что бимолекулярная реакция (4) является заключительной стадией одного из непрямых механизмов рекомбинации, известного как механизм связанного комплекса (bound complex mechanism) [2, 13, 24, 25].

Моделирование элементарных атомно-молекулярных процессов в рамках метода квазиклассических траекторий, как правило, более наглядно, чем полуклассический или квантовомеханический расчет (и полностью оправдано, если все частицы, участвующие в процессе, достаточно тяжелые). Однако использование импульсных приближений иногда позволяет добиться еще большей наглядности в изучении атомно-молекулярных столкновений. В рамках импульсных моделей (моделей жестких сфер, hard sphere models) описание движения частиц в зоне сильного отталкивательного взаимодействия подвергается радикальному упрощению: эти частицы считаются шарами, которые при контакте обмениваются энергией и импульсом по закону упругого удара [4, 26-30] (иногда рассматриваются и неупругие соударения шаров). Кроме того, резко упрощено моделирование движения частиц вне зоны сильного отталкивательного взаимодействия. "Идеология" импульсного приближения, а также достоинства и недостатки импульсных моделей по сравнению с полным траекторным счетом подробно обсуждаются в работах [26-28, 31] и отчасти в работах [4, 32]. Первая попытка исследования химических реакций в импульсном приближении была, насколько известно авторам, предпринята в статье [33]. В отчете [28] приведен аннотированный список 209 работ (до 1991 г. включительно), в которых используется тот или иной вариант импульсного приближения для изучения различных явлений в химической или атомной физике. Импульсные модели реакций СИД (1) рассматривались во многих работах [4, 9, 10, 26, 28, 34–38]. Импульсные модели находят применение в теории атомно-молекулярных столкновений в газовой фазе вплоть до последнего времени [29-32, 39-43].

В работах [31, 32] предложена импульсная модель прямой трехтельной рекомбинации (3) и представлены результаты расчетов для реакций

$$Cs^+ + Br^- + R \rightarrow CsBr + R$$
 (5)

с R = Ar, Kr, Xe, Hg в диапазоне энергий сближения ионов и энергий третьего тела 1-10 эB, характерном для низкотемпературной плазмы [1]. Эта модель включает мгновенные упругие соударения между частицами M<sup>+</sup>, X<sup>-</sup>, R, а движение частиц в промежутках между соударениями (а также до и после серии соударений) описывается как движение нейтрального атома R по инерции и движение ионов M<sup>+</sup>, X<sup>-</sup> под действием кулоновского притяжения. Потенциалы взаимодействий M<sup>+</sup>—R и X<sup>-</sup>—R в модели [31, 32] никак не учитываются (точнее, имеют вид бесконечных потенциальных стенок). Значительно более простой вариант импульсной модели прямой трехтельной рекомбинации (3) рассмотрен в [40]. Целью настоящей статьи является описание импульсной модели *бимолекулярной* рекомбинации (4) и результатов расчетов для тех же частиц M<sup>+</sup>, X<sup>-</sup>, R, что и в работах [31, 32], т.е. для реакций

$$RCs^{+} + Br^{-} \rightarrow CsBr + R \tag{6}$$

с R = Ar, Kr, Xe, Hg, и в том же диапазоне энергий столкновения 1–10 эВ. Интересно, что импульсная модель рекомбинации содержится уже в одной из первых статей [44], посвященных применению импульсного приближения в химической физике. В работе [44] вводится так называемый метод образов (method of images) для изучения движений трех частиц вдоль фиксированной прямой в кусочно-постоянных потенциалах. При импульсном моделировании бимолекулярной рекомбинации (4), равно как и обратной реакции СИД с образованием молекулярного иона (2), совсем отвлечься от потенциала взаимодействия между частицами R и M<sup>+</sup>, конечно, нельзя.

В случае СИД (2) модель должна включать тот или иной критерий образования молекулярного иона (комплекса) RM<sup>+</sup>. Различные варианты импульсной модели реакций (2) использовались в работах [4, 26, 45, 46] (см. также [10, 36]). Критерии образования молекулярного иона (в случае диссоциации молекулы соли MX) в этих работах сводятся, грубо говоря, к (возможно, неоднократной) проверке неравенства  $W < \varepsilon$ , где W энергия относительного движения частиц R и М<sup>+</sup>, а є – глубина потенциальной ямы потенциала взаимодействия M<sup>+</sup>-R, т.е. энергия диссоциации комплекса. Выполнение неравенства  $W < \varepsilon$ или какого-либо его аналога сразу после выхода системы из зоны сильного отталкивательного взаимодействия (т.е. непосредственно после прекращения серии упругих ударов между частицами  $R, M^+, X^-$ ) является критерием формирования комплекса, а выполнение этого неравенства после разлета ионов в поле кулоновского потенциала на большое расстояние – критерием "выживания" комплекса. Импульсная модель реакций (2), включающая только критерий формирования комплекса, рассматривалась в работах [4, 26, 46], а импульсная модель, включающая оба критерия, - в работах [26, 45, 46].

Импульсная модель бимолекулярной рекомбинации (4), предложенная в настоящей статье, основана на следующем идеализированном представлении о сближении комплекса  $\mathbb{RM}^+$  и иона  $X^-$ . Обозначим через *r* межъядерное расстояние в комплексе. Реалистический потенциал U(r) взаимодействия  $\mathbb{M}^+-\mathbb{R}$  с  $U(+\infty) = 0$  характеризуется равновесным расстоянием  $r_m$ , глубиной  $\varepsilon$  потенциальной ямы и расстоянием  $r_* > r_m$ , на котором сила притяжения между частицами  $\mathbb{R}$  и  $\mathbb{M}^+$  максимальна и равна  $f_*$ :

$$U'(r_m) = 0, \quad U(r_m) = -\varepsilon,$$
  
 $U''(r_*) = 0, \quad U'(r_*) = f_*.$ 

При  $r = r_*$  график функции U(r) имеет точку перегиба. В нашей модели предполагается, что комплекс RM<sup>+</sup> и ион X<sup>-</sup> сближаются следующим образом: центр тяжести комплекса и ион X<sup>-</sup> движутся как две материальные точки соответствующих масс, связанные кулоновским притяжением, а атом R и ион M<sup>+</sup> движутся вокруг центра тяжести комплекса как две материальные точки, связанные потенциалом U(r) в отсутствие иона X<sup>-</sup>. Такое сближение комплекса RM<sup>+</sup> и иона X<sup>-</sup> происходит до тех пор, пока расстояние *d* между центром тяжести комплекса и ионом X<sup>-</sup> не станет равным величине  $d_*$ , которая находится из уравнения

$$d_*^{-2} = f_* \tag{7}$$

(здесь и дальше, если не оговорено противное, используется атомная система единиц). Соотношение (7) означает, что сила кулоновского притяжения между комплексом RM<sup>+</sup> и ионом X<sup>-</sup> равна максимальной силе притяжения между атомом R и ионом M<sup>+</sup> в комплексе. После этого атом R начинает двигаться по инерции, а ионы M<sup>+</sup> и X<sup>-</sup> – как два шара, связанные кулоновским притяжением. Потенциал U(r) после достижения равенства  $d = d_*$  уже не учитывается при рассмотрении движения частиц. Потенциал взаимодействия X<sup>-</sup> – R мы не учитывали ни на каком этапе движения частиц.

Прообразом такой модели является метод сопряженных (или склеенных) конических сечений (method of patched conics) в космодинамике [47– 49]. В рамках этого метода пассивное (без тяги двигателей) движение космического аппарата С в поле тяготения двух небесных тел A и B масс  $m_A < m_B$  (например, планеты и звезды́) рассматривается внутри так называемой сферы действия (sphere of influence) тела A как кеплерово относительно этого тела, а вне сферы действия тела A – как кеплерово относительно тела B. На границе сферы действия кеплеровы траектории "склеиваются" по достаточно простым правилам. Сама сфера действия тела A относительно тела B определяется как область местоположений космического аппарата С, где выполнено неравенство

$$\frac{|\mathbf{g}_{\mathrm{BC}} - \mathbf{g}_{\mathrm{BA}}|}{|\mathbf{g}_{\mathrm{AC}}|} < \frac{|\mathbf{g}_{\mathrm{AC}} - \mathbf{g}_{\mathrm{AB}}|}{|\mathbf{g}_{\mathrm{BC}}|},$$

здесь  $\mathbf{g}_{PQ}$  — гравитационное ускорение, с которым тело Q притягивается к телу P. В отличие от сферы действия, сфера притяжения тела A относительно тела B, определяемая как область, где выполнено неравенство  $|\mathbf{g}_{BC}| < |\mathbf{g}_{AC}|$ , для механики космического полета несущественна [47].

Буквальный аналог метода сопряженных конических сечений для частиц R = A,  $X^- = B$  и  $M^+ = C$  при учете потенциала U(r) взаимодействия  $M^+ - R = C - A$  и кулоновского потенциала взаимодействия  $M^+ - X^- = C - B$  выглядит следующим образом. Так как взаимодействием  $X^- - R = B - A$  мы пренебрегаем, то "сфера действия" атома R на ион  $M^+$  относительно иона  $X^-$  совпадает со "сферой притяжения" и задается неравенством

$$s^{-2} < |U'(r)|,$$
 (8)

где, как и выше, r — межъядерное расстояние  $M^+$ —R, а s — межъядерное расстояние  $M^+$ —X<sup>-</sup>. Внутри такой "сферы действия" ион  $M^+$  и атом R движутся вокруг общего центра тяжести как две материальные точки, связанные потенциалом U(r). Вне "сферы действия" (8) ионы  $M^+$  и X<sup>-</sup> движутся вокруг общего центра тяжести как две материальные точки, связанные кулоновским притяжением.

Отличия между нашей моделью и этим точным аналогом метода склеенных конических сечений состоят в следующем. В неравенстве (8) расстояние *s* между ионами мы заменяем на расстояние *d* между ионом X<sup>-</sup> и центром тяжести системы M<sup>+</sup>- R, а правую часть заменяем ее максимальным (при  $r > r_m$ ) значением  $f_*$ . Таким образом, уравнение "сферы действия" атома R на ион M<sup>+</sup> относительно иона X<sup>-</sup> в нашей модели имеет вид  $d^{-2} < f_*$ . Кроме того, когда ион M<sup>+</sup> находится внутри такой "сферы действия", мы считаем, что центр тяжести системы M<sup>+</sup>-R и ион X<sup>-</sup> движутся как пара материальных точек, связанных кулоновским притяжением.

#### 2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Как и в импульсной модели прямой трехтельной рекомбинации (5) [31, 32], каждая из частиц  $Cs^+$ ,  $Br^-$ , Ar, Kr, Xe, Hg представлялась однородным шаром с массой, отвечающей реальному атомному весу соответствующего элемента. В качестве радиусов шаров использовались ионные радиусы ионов  $Cs^+$  и  $Br^-$  (1.67 и 1.96 Å соответ-

| R  | A      | ρ       | С     | $r_0$ | $D_0$  | $\alpha_{R}$ | $r_m$ | ε        | r <sub>*</sub> | $d_*$ |
|----|--------|---------|-------|-------|--------|--------------|-------|----------|----------------|-------|
| Ar | 450.19 | 0.51773 | 89    | _     | _      | 11.1         | 6.52  | 0.002702 | 7.354          | 33.3  |
| Kr | 796    | 0.5281  | 247.1 | _     | _      | 16.8         | 6.642 | 0.004448 | 7.478          | 25.8  |
| Xe | 318.5  | 0.6494  | 490   | _     | _      | 27.2         | 7.568 | 0.003987 | 8.578          | 29.72 |
| Hg | _      | _       | _     | 7.75  | 0.0011 | 34.4         | 6.836 | 0.007588 | 7.651          | 20.1  |

Таблица 1. Параметры потенциалов взаимодействия Cs<sup>+</sup>-R (в атомной системе единиц)

Примечания. 1. То, что глубина потенциальной ямы є для системы  $Cs^+$ –Хе меньше, чем для системы  $Cs^+$ –Кг, может вызвать удивление, однако это неравенство согласуется с данными [60, 62] (см. также [58]). 2. В статье [21] мы использовали другие значения параметров *A*,  $\rho$  и *C* для потенциала взаимодействия  $Cs^+$ –Аг. 3. В работах [2, 13, 19, 38, 46] мы полагали  $\alpha_{Hg} = 34$  а.е. [55].

ственно [50]) и атомные радиусы нейтральных атомов Ar, Kr, Xe, Hg (1.92 [51], 1.98 [52], 2.18 [52] и 1.55 Å [53] соответственно). Мы использовали те же потенциалы взаимодействия  $Cs^+-R$ , что и в работах [2, 7, 12–23], посвященных траекторному моделированию рекомбинации (3) и (4) с  $M^+ = Cs^+$ .

Потенциалы взаимодействия  $Cs^+-R$  с R = Ar, Kr, Xe задавались моделью [4, 34, 35]

$$U(r) = Ae^{-r/\rho} - \alpha_{\rm R}/2r^4 - C/r^6, \qquad (9)$$

где r — межъядерное расстояние, A и  $\rho$  — параметры отталкивательной стенки в форме Борна—Майера  $(A - калибровочный множитель, а <math>\rho$  — "мягкость" пары Cs<sup>+</sup>-R), C — дисперсионная постоянная ван-дер-ваальсовского взаимодействия в приближении Лондона, а  $\alpha_R$  — поляризуемость атома R. Значения  $\alpha_R$  приведены в работах [9, 54–58]. Значения параметров A,  $\rho$  и C были получены на основе различных источников [9, 56, 58–62] (а также [10] в случае R = Xe). Некоторые параметры указаны в этих работах в явном виде, в то время как другие были рассчитаны с тем, чтобы обеспечить воспроизведение спектроскопических данных, т.е. положения и глубины потенциальной ямы.

Потенциал взаимодействия Cs<sup>+</sup>—Hg мы, следуя работам [26, 38, 46], представляли как сумму потенциала взаимодействия изоэлектронной системы Xe—Hg (в форме Леннард-Джонса) и слагаемого  $-\alpha_{\rm Hg}/2r^4$ , где  $\alpha_{\rm Hg} = 34.4$  а.е. [54] — поляризуемость атома ртути:

$$U(r) = D_0[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6] - \alpha_{\rm Hg}/2r^4.$$
(10)

Здесь  $r_0$  и  $D_0$  — соответственно равновесное расстояние и глубина потенциальной ямы основного состояния системы Xe—Hg. Мы использовали значения этих величин, определенные экспериментально в статье [63] (те же значения приведены в справочнике [55]).

Значения всех параметров потенциалов (9) и (10) собраны в табл. 1 вместе с равновесным расстоянием  $r_m$ , глубиной  $\varepsilon$  потенциальной ямы и расстояниями  $r_*$  и  $d_* = f_*^{-1/2}$  (см. уравнение (7)). Отметим, что подробная аннотированная библиография работ (вплоть до 2016 г.) по потенциалам взаимодействия во всех двухчастичных системах  $M^+-X^-$ ,  $M^+-R$ ,  $X^--R$  и R-Hg ( $M^+$  – ион щелочного металла,  $X^-$  – ион галогена, а R – атом инертного газа) приведена в отчете [64].

Мы предполагали, что колебательные и вращательные уровни комплекса  $RM^+$  до сближения с ионом X<sup>-</sup> на критическое расстояние  $d_*$  имеют больцмановские распределения, отвечающие некоторой температуре *T*. Процедура розыгрыша начальных условий столкновения реагентов  $RM^+$ и X<sup>-</sup> в нашей модели при фиксированной температуре *T* и энергии столкновения  $E_{col}$  состояла в следующем.

В соответствии с краткой характеристикой модели, данной во введении, мы полагали, что в начальный момент времени t = 0 расстояние между центром тяжести комплекса RM<sup>+</sup> и ионом X<sup>-</sup> равно *d*<sub>\*</sub>, а энергия относительного движения комплекса и иона равна  $E_* = E_{col} + d_*^{-1}$ . Точнее, мы считали, что при t = 0 центр тяжести комплекса совпадает с началом неподвижной системы координат хуг и имеет нулевую скорость, а ядро иона X<sup>-</sup> имеет координаты  $\left(\left(d_{*}^{2}-b_{*}^{2}
ight)^{l/2},b_{*},0
ight)$  и скорость (–( $2E_{*}/\mu_{col}$ )<sup>l/2</sup>,0,0), где  $\mu_{\mathit{col}}$  — приведенная масса комплекса  $RM^+$  и иона  $X^-$ , а расстояние  $b_* \leq d_*$  разыгрывается по правилу  $b_* = d_* \xi^{1/2}$  (здесь  $\xi$  – случайная величина, равномерно распределенная между 0 и 1). Из закона сохранения момента количества движения вытекает, что прицельный параметр b такого столкновения и расстояние b<sub>\*</sub> связаны соотношением  $bE_{col}^{1/2} = b_* E_*^{1/2}$ , так что

$$b = b_* (E_* / E_{col})^{1/2} = b_{max} \xi^{1/2},$$
  

$$b_{max} = d_* (E_* / E_{col})^{1/2}.$$
(11)

При прицельных параметрах, бо́льших b<sub>max</sub>, рекомбинация в нашей модели невозможна. Отметим, что в подавляющем большинстве случаев при моделировании элементарных процессов значения прицельных параметров, при превышении которых данная реакция не реализуется, устанавливаются путем тестовых расчетов и не могут быть, строго говоря, указаны априори. Такая ситуация имеет место и для импульсной модели прямой трехтельной рекомбинации (3), предложенной в работах [31, 32]. В импульсной модели бимолекулярной рекомбинации (4), описанной в настоящей статье, предельное значение b<sub>max</sub> прицельного параметра вычисляется априори, хотя и через такую не имеющую явного физического смысла величину, как производная  $f_*$  потенциала взаимодействия в комплексе RM<sup>+</sup> в точке перегиба (см. уравнение (7)). Когда энергия столкновения Ecol возрастает от нуля до бесконечности, коэффициент  $(E_{*}/E_{col})^{1/2}$  в (11) монотонно убывает от бесконечности до единицы, а значение  $b_{max}$  монотонно убывает от бесконечности до  $d_*$ .

После определения  $b_*$  координаты и скорости иона  $M^+$  и атома R в комплексе  $RM^+$  при t = 0разыгрывались, исходя из больцмановских распределений (при температуре Т) колебательной энергии  $E_{vib} = \omega(v + 1/2)$  и вращательной энергии  $E_{rot} = Bj(j+1),$  где  $\omega = [U''(r_m)/\mu_{lex}]^{1/2},$ =  $(2\mu_{lex}r_m^2)^{-1}$ ,  $\mu_{lex}$  – приведенная масса иона М<sup>+</sup> и атома R, а *v* и *j* – колебательное и вращательное квантовые числа. Иначе говоря, мы считали, что  $E_{vib}$  и  $E_{rot}$  — это энергии гармонического осциллятора и жесткого ротатора соответственно с параметрами, отвечающими потенциалу взаимодействия U(r) в комплексе в окрестности точки минимума  $r = r_m$ , где  $U(r) \approx \mu_{lex} \omega^2 (r - r_m)^2 / 2 - \epsilon$ . Конечно, подобная процедура розыгрыша энергий  $E_{vib}$  и  $E_{rot}$  не очень точна, особенно для потенциалов с такими "мелкими" потенциальными ямами, как потенциалы взаимодействия M<sup>+</sup>-R, но связанная с этим погрешность заведомо меньше, чем погрешности самого импульсного приближения. Если для данных значений v и j сумма энергий  $E_{vib} + E_{rot}$  превышала глубину є потенциальной ямы в комплексе, то такие значения v и j отвергались и колебательное и вращательное квантовые числа комплекса разыгрывались снова. Весь розыгрыш состояния комплекса при t = 0 осуществлялся с помощью компьютерной программы, приведенной в отчете [65, стр. 59-61] (с небольшими изменениями, связанными с необходимостью проверки неравенства  $E_{vib} + E_{rot} < \varepsilon$  и с другой формой потенциала).

Если для данного набора значений расстояния  $b_*$  и координат и скоростей иона  $M^+$  и атома R при t = 0 расстояние между ядрами каких-либо двух частиц из  $M^+$ ,  $X^-$ , R оказывалось меньше суммы радиусов этих частиц, то такой набор отвергался и начальные условия столкновения разыгрывались снова.

Итак, потенциал U(r) взаимодействия  $M^+-R$  в нашей процедуре розыгрыша начальных условий столкновения используется двояким образом: для определения расстояния  $d_*$  и при розыгрыше координат и скоростей иона  $M^+$  и атома R.

Зная координаты иона  $X^-$  при t = 0, указанные выше, и координаты иона М<sup>+</sup>, можно найти начальное межъядерное расстояние s<sub>\*</sub> между ионами. Сумма Н начальной энергии относительного движения комплекса RM<sup>+</sup> и иона X<sup>-</sup> (равной  $E_{col} + d_{*}^{-1}$ ) и начальной энергии кулоновского взаимодействия ионов (равной  $-s_*^{-1}$ ) в нашей модели не обязательно равна E<sub>col</sub> и меняется от одного набора начальных условий к другому. Однако в среднем *Н* мало отличается от *E*<sub>col</sub>. Действительно, положение иона  $M^+$  при t = 0 определяется его расстоянием  $\ell_*$  до начала координат (центра тяжести комплекса) и положением на сфере с центром в начале координат и радиусом  $\ell_*$ , при этом плотность вероятности нахождения ядра иона М<sup>+</sup> в любой точке сферы постоянна и равна

 $(4\pi \ell_*^2)^{-1}$  (если пренебречь тем условием, что шары, представляющие частицы M<sup>+</sup>, X<sup>-</sup>, R, не должны "перекрываться"). С другой стороны, расстояние от иона X<sup>-</sup> до начала координат при t = 0всегда равно  $d_*$ , а внешнее электростатическое поле равномерно заряженной сферы такое же, как и у точечного заряда, равного полному заряду сферы и помещенного в центр сферы [66] (внутреннее электростатическое поле такой сферы равно нулю). Поэтому значение  $-s_*^{-1}$ , усредненное по всем возможным положениям иона M<sup>+</sup> с  $\ell_* < d_*$ , равно  $-d_*^{-1}$ .

После определения начальных условий столкновения  $RM^+ + X^-$  дальнейшее моделирование движения частиц, как уже отмечалось во введении, проводилось в точности так же, как в импульсной модели прямой трехтельной рекомбинации (3) [31, 32]. Предполагалось, что при контакте любых двух шаров, представляющих частицы, их скорости мгновенно меняются по закону упругого удара [4, 26–30]. В промежутках между соударениями шаров атом R и центр тяжести ионной пары движутся по инерции, а относительное движение ионов мы определяли путем численного решения ньютоновых уравнений движения, отвечающих материальной точке в поле кулоновского потенциала на плоскости, перпендикулярной сохраняющемуся вектору момента количества движения  $\mathbf{L} = \mu_{ion}[\mathbf{s}, \dot{\mathbf{s}}]$  системы  $M^+ - X^-$  (масса точки равна приведенной массе ионов  $\mu_{ion}$ ; через **s** обозначен вектор, соединяющий ядра ионов).

Интегрирование уравнений движения проводилось методом Адамса-Башфорта (Adams-Bashforth) шестого порядка, при этом первые пять шагов интегрирования (после розыгрыша начальных условий или после очередного соударения двух частиц) выполнялись методом Рунге-Кутта (Runge-Kutta) четвертого порядка. Шаг интегрирования полагался равным 10 а.е., что оказалось достаточным для сохранения полной внутренней энергии  $E_{tot} = \mu_{ion} \dot{\mathbf{s}}^2 / 2 - 1 / s$  и момента количества движения L ионной пары М<sup>+</sup>-Х<sup>-</sup> между двумя последовательными соударениями с точностью до ≈ 15 значащих цифр. Момент удара определялся с помощью серии пробных одношаговых интегрирований уравнений движения назад методом Рунге-Кутта четвертого порядка. В статье [32] подробно объясняется, почему мы предпочли численное интегрирование уравнений движения аналитическому решению задачи Кеплера о движении материальной точки в кулоновском потенциале.

Интегрирование уравнений движения прекращалось и мы переходили к розыгрышу начальных условий следующего столкновения  $RM^+ + X^-$ , как только минимальное из двух межъядерных расстояний  $M^+-R$  и  $X^--R$  становилось больше 250 а.е. Если в этот момент времени полная внутренняя энергия  $E_{tot}$  ионной пары оказывалась отрицательной, рекомбинация ионов  $M^+$  и  $X^-$  считалась состоявшейся (независимо от текущего межъядерного расстояния *s* между ионами). Априорно минимально возможная энергия  $E_{tot}$  отвечает неподвижным касающимся шарам, представляющим ионы  $M^+$  и  $X^-$ , и в случае ионов  $Cs^+$  и  $Br^$ равна –3.96684 эВ.

Отметим, что при использовании импульсной модели следует четко различать *столкновение* (collision) частиц, под которым понимается весь процесс взаимодействия ионов  $M^+$  и  $X^-$  и атома R от начального момента времени t = 0 до прекращения интегрирования уравнений движения, и попарные упругие *соударения* (encounters) частиц, которых в рамках одного акта столкновения может быть много. Соударение ионов между собой не влияет на полную внутреннюю энергию  $E_{tot}$  ионной пары; энергия  $E_{tot}$  может измениться только при соударении одного из ионов с атомом R.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для каждого из четырех атомов R = Ar, Kr, Xe, Hg, для каждого из трех значений температуры T = 500, 1000, 2000 K и для каждого значения энергии столкновения  $E_{col}$  от 1 до 10 эВ с шагом в 1 эВ мы разыграли N = 500000 столкновений RCs<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup>. Для каждого из 120 наборов (R,  $T, E_{col}$ ) вероятность рекомбинации равна  $P = N_0/N$ , где  $N_0$  – число столкновений, заканчивающихся рекомбинацией ионов Cs<sup>+</sup> и Br<sup>-</sup> (такие столкновения мы будем называть рекомбинационными). Из правила (11) розыгрыша прицельных параметров *b* столкновений вытекает, что сечение рекомбинации  $\sigma$  можно вычислить по формуле

$$\sigma = \pi b_{max}^2 P = \pi d_* \left( d_* + E_{col}^{-1} \right) P.$$
(12)

Стандартная ошибка (известная также как средняя ошибка или статистическая погрешность) вероят-

ности *P* оценивается как  $[P(1 - P)/N]^{1/2}$  [67, 68].

Расчеты показывают, что динамика рекомбинации (6) в нашей модели слабо зависит от температуры Т (т.е. от начальной внутренней энергии комплекса). Никакой тенденции возрастания или убывания вероятности рекомбинации Р с увеличением температуры Т мы не обнаружили. Для каждого из 40 наборов ( $\mathbf{R}, E_{col}$ ) обозначим через  $\overline{P}$  среднее арифметическое трех значений P, полученных при T = 500, 1000 и 2000 K, а через  $\Delta P$  – разность между максимальным и минимальным из этих трех значений. Отношение  $\Delta P/\overline{P}$  не превышает 0.0238, 0.0196, 0.0374 и 0.0861 для R = Ar, Kr, Xe и Hg соответственно. Более того, отношение  $\zeta = \Delta P / [\overline{P}(1 - \overline{P}) / N]^{1/2}$  в наших вычислениях не превосходит 4.3 (а во многих случаях в несколько раз меньше); другими словами, разница в значениях вероятности *P* при разных температурах *Т* находится в рамках статистической погрешности. Исключениями являются лишь случаи R = Hg,  $E_{col} = 1$  эВ ( $\zeta = 25.4$ ) и R = Hg,  $E_{col} = 2$  эВ ( $\zeta = 9.3$ ). Это, возможно, связано с тем, что расстояние *d*<sub>\*</sub> для потенциала взаимодействия Cs<sup>+</sup>-Нд заметно меньше, чем для потенциалов взаимодействия  $Cs^+$ -Ar,  $Cs^+$ -Kr и  $Cs^+$ -Xe (см. табл. 1).

Для каждого из четырех атомов R (и для каждого из трех значений температуры T) вероятность рекомбинации P и ее сечение  $\sigma$ , как и следовало ожидать, монотонно убывают с ростом энергии столкновения  $E_{col}$ . На рис. 1 показаны зависимости вероятности рекомбинации P от  $E_{col}$ при T = 1000 K, а на рис. 2 – зависимости сечения рекомбинации  $\sigma$  от  $E_{col}$  (т.е. функции возбуждения) при T = 1000 K. Благодаря наличию множителя  $d_* + E_{col}^{-1}$  в формуле (12) сечение  $\sigma$  уменьша-



**Рис. 1.** Зависимости вероятности *P* рекомбинации (6) от энергии столкновения  $E_{col}$  при *T* = 1000 К. Кривые *1, 2, 3* и *4* отвечают R = Ar, Kr, Xe и Hg соответственно.

ется с ростом энергии  $E_{col}$  несколько быстрее, чем вероятность P, что особенно заметно при малых  $E_{col}$ . При T = 1000 К отношение

$$Q_P^{1,10} = P(E_{col} = 1 \text{ } 3B) / P(E_{col} = 10 \text{ } 3B)$$

равно 9.4, 6.06, 7.46 и 12.5 для R = Ar, Kr, Xe и Hg соответственно, а отношение

$$Q_{\sigma}^{1,10} = \sigma(E_{col} = 1 \text{ } \text{3B}) / \sigma(E_{col} = 10 \text{ } \text{3B})$$

равно 15.8, 11.3, 13.1 и 25.9 для R = Ar, Kr, Xe и Hg соответственно. Тем не менее импульсная функция возбуждения реакции рекомбинации (6) с R = Xe на рис. 2 спадает с ростом  $E_{col}$  медленнее, чем функция возбуждения этой же реакции, полученная в траекторном счете [22] для основного начального состояния (v = j = 0) комплекса XeCs<sup>+</sup>. Эта траекторная функция возбуждения также представлена на рис. 2 в относительных единицах, выбранных так, чтобы импульсное (при T = 1000 K) и траекторное сечения совпали для  $E_{col} = 1$  эВ. Для траекторной функции возбуждения  $Q_{\sigma}^{1,10} = 47$ .

Представляет интерес сравнение вероятностей *P* бимолекулярной рекомбинации (6) и вероятностей *P*<sub>3</sub> трехтельной рекомбинации (5) в импульсном приближении. На рис. 3 показаны зависимости *P*<sub>3</sub> от энергии третьего тела *E*<sub>R</sub> при фиксированной энергии сближения ионов *E*<sub>i</sub> = 1 эВ для импульсной модели [32] рекомбинации (5) в случае максимальных значений прицельных параметров *b*<sub>i</sub> и *b*<sub>R</sub>, равных 80 и 40 а.е. соответственно. Для каждого из четырех атомов R (в особенности для R = Ar) зависимость *P*<sub>3</sub> от *E*<sub>R</sub> характеризуется более медленным уменьшением вероятности рекомбинации с ростом энергии, чем зависимость *P* от *E*<sub>col</sub>. Отношение

$$Q_{P_3}^{1,10}(E^0) =$$
  
=  $P_3(E_1 = E^0, E_R = 1 \ \Im B) / P_3(E_1 = E^0, E_R = 10 \ \Im B)$ 



**Рис. 2.** Функции возбуждения рекомбинации (6) при T = 1000 К. Кривые 1, 2, 3 и 4 отвечают R = Ar, Kr, Xe и Hg соответственно. Кривая 5 представляет (в относительных единицах) функцию возбуждения рекомбинации (6) с R = Xe, полученную в траекторном счете [22].



**Рис. 3.** Зависимости вероятности  $P_3$  трехтельной рекомбинации (5) от энергии третьего тела  $E_{\rm R}$  при фиксированной энергии сближения ионов  $E_{\rm i} = 1$  эВ для  $b_{\rm i,max} = 80$  а.е. и  $b_{\rm R,max} = 40$  а.е. в импульсном приближении [32]. Кривые 1, 2, 3 и 4 отвечают R = Ar, Kr, Xe и Hg соответственно.

при  $E^0 = 1$  эВ равно 2.11, 3.96, 5.34 и 6.04 для R = Ar, Кr, Xe и Hg соответственно. Эти значения заметно меньше приведенных выше значений отношения  $Q_P^{1,10}$  при T = 1000 K. В рамках квазиклассического траекторного моделирования мы наблюдали этот эффект для реакций (5) и (6) с R = Xe (см. рис. 1 в [22], где  $E^0 = 0.2$  эВ). При  $E^0 \ge 2$  эВ отношение  $Q_{P_3}^{1,10}(E^0)$  принимает еще меньшие значения (а в некоторых случаях даже меньше единицы).

Функции прозрачности реакций (6) в нашей модели, т.е. зависимости вероятности рекомбинации от прицельного параметра b при фиксированных значениях *Т* и *E*<sub>col</sub>, показаны на рис. 4 при T = 1000 К для минимальной (1 эВ) и максимальной (10 эВ) энергии столкновения E<sub>col</sub>. Эти функции прозрачности получены следующим образом: интервал  $0 \le b \le b_{max}$  изменения параметра b делился на подынтервалы длины 1 а.е. (последний подынтервал был меньшей длины), значение функции прозрачности в центре данного подынтервала Е равно отношению числа рекомбинационных столкновений, для которых b лежит в  $\Xi$ , к общему числу столкновений, для которых b лежит в Ξ. Мелкие осцилляции на кривых рис. 4 вызваны статистическими погрешностями; отличие функций прозрачности при T = 500 и 2000 К от функций прозрачности при T = 1000 K не превышает этих погрешностей.

Как видно из рис. 4, функции прозрачности для R = Kr, Хе и Hg в целом монотонно убывают с увеличением параметра *b* (если не считать небольшого начального участка возрастания при  $E_{col} = 10$  эВ). Таково же поведение функций прозрачности для этих атомов R и при промежуточных значениях  $2 \le E_{col} \le 9$  эВ энергии столкновения. С другой стороны, для са́мого легкого атома R = Ar (которому, кроме того, соответствует самое большое расстояние  $d_*$ , см. табл. 1) функция прозрачности при  $E_{col} = 1$  эВ (а также при  $E_{col} = 2$  эВ) характеризуется достаточно длинным начальным участком, где вероятность рекомбинации постоян-



**Рис. 4.** Функции прозрачности рекомбинации (6) при T = 1000 К. Кривые 1, 2, 3 и 4 отвечают R = Ar, Kr, Xe и Hg соответственно при  $E_{col} = 1$  эВ. Кривые 5, 6, 7 и 8 отвечают R = Ar, Kr, Xe и Hg соответственно при  $E_{col} = 10$  эВ.

на, а при  $E_{col} = 10 \Rightarrow B$  (а также при  $3 \le E_{col} \le 9 \Rightarrow B$ ) — достаточно длинным начальным участком, где вероятность рекомбинации возрастает. Функции прозрачности реакции (6) с R = Xe, полученные в рамках траекторного моделирования, имеют совершенно другую форму. Например, траекторная функция прозрачности этой реакции при  $E_{col} = 1 \Rightarrow B$ , изображенная на рис. 5 статьи [22], имеет резкий (хотя и "расщепленный") максимум при  $b \approx 20$  а.е.

Интересной особенностью рассматриваемой модели бимолекулярной рекомбинации (4) является то, что полная внутренняя энергия E<sub>tot</sub> ионной пары М<sup>+</sup>–Х<sup>-</sup> может быть отрицательной уже в начальный момент времени t = 0. В импульсной модели трехтельной рекомбинации (3) [31, 32] при энергиях сближения ионов  $E_i$  порядка 1 эB = = 0.03675 а.е. и выше это невозможно, потому что в [31, 32] начальное межъядерное расстояние между ионами равно  $d_i = 250$  a.e., так что начальная полная внутренняя энергия  $E_{\rm i} - 1/d_{\rm i}$  ионной пары всегда положительна. Конечно, неравенство  $E_{tot}(t = 0) < 0$  в модели, предложенной в настоящей статье, не означает, что соответствующее столкновение обязательно является рекомбинационным: последующие соударения ионов с атомом R могут изменить знак  $E_{tot}$ . В наших расчетах, относящихся к реакциям рекомбинации (6), нам встречались столкновения с  $E_{tot}(t = 0) < 0$  только для R = Kr, Xe, Hg и только при  $E_{col} \leq 3$  эB. В табл. 2 указано число столкновений с  $E_{tot}(t = 0) < 0$  для различных атомов R и разных значений температуры T и энергии столкновения  $E_{col}$ .

Как видно из табл. 2, для R = Kr и Xe мы наблюдали лишь единичные столкновения с  $E_{tot}(t =$ = 0) < 0 (причем только при  $E_{col} = 1$  эВ). В то же время для  $\mathbf{R} = \mathbf{Hg}$  число столкновений с  $E_{tot}(t=0) < 0$ при  $E_{col} = 1 \Rightarrow B$  оказалось значительным даже для T = 500 K. Чтобы объяснить эту исключительную особенность ртути, оценим минимальное начальное межъядерное расстояние между ионом Cs<sup>+</sup> и атомом R, при котором возможно неравенство  $E_{tot}(t = 0) < 0$  (напомним, что  $\mu_{ion}$ ,  $\mu_{lex}$  и  $\mu_{col}$  – это соответственно приведенная масса ионов, приведенная масса иона Cs<sup>+</sup> и атома R и приведенная масса комплекса  $RCs^+$  и иона  $Br^-$ ). Будем считать, что энергия относительного движения иона Cs<sup>+</sup> и атома R в комплексе  $RCs^+$  при t = 0 равна  $E_T = k_B T$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана. Скорость иона  $Br^-$  при t = 0 в используемой нами системе координат равна  $V_{\rm Br} = (2E_*/\mu_{col})^{1/2}$ , а скорость иона Cs<sup>+</sup> равна  $V_{\rm Cs} = \lambda (2E_T/\mu_{lex})^{1/2}$ , где  $\lambda$  – отношение масс  $m_{\rm R}/(m_{\rm R}+m_{\rm Cs})$ . Конечно, даже при  $E_{col} = 1$  эВ и T = 2000 К энергия  $E_T$  суще-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021



**Рис. 5.** Число различных типов столкновений  $RCs^+$  +  $Br^-$  среди 500000 столкновений, разыгранных для данного атома R и данной энергии столкновения  $E_{col}$  при T = 1000 K. Кривые 1, 2, 3 и 4 показывают число типов рекомбинационных столкновений для R = Ar, Kr, Xe и Hg соответственно. Кривые 5, 6, 7 и 8 показывают число типов нерекомбинационных столкновений для R = Ar, Kr, Xe и Hg соответственно.

ственно меньше энергии  $E_*$ , а скорость  $V_{Cs}$  – скорости  $V_{Br}$ . Энергия относительного движения ионов при t = 0 не может быть меньше  $E_{crit} = \mu_{ion}(V_{Cs} - V_{Br})^2/2$ , так что для реализации неравенства  $E_{tot}(t = 0) < 0$  начальное межъядерное расстояние  $s_*$  между ионами должно быть меньше  $s_{crit} = 1/E_{crit}$  (и при этом  $s_{crit}$  должно быть не меньше суммы  $s_0$  радиусов ионов, равной 6.85971 а.е.).

Таблица 2. Число  $N_0$  столкновений RCs<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup> с  $E_{tot}(t=0) < 0$  (из общего числа  $N = 500\,000$  всех столкновений), число  $N_1$  столкновений с  $E_{tot}(t=0) < 0$  без соударений ионов с атомом R и число  $N_2$  столкновений с  $E_{tot}(t=0) < 0$  вообще без соударений частиц (через точку с запятой привелены ланные для  $E_{ext} = 1, 2$  и 3 эВ)

| ·  | Jummion      | 1, 2 1 0 02) |              |                       |
|----|--------------|--------------|--------------|-----------------------|
| R  | <i>Т</i> , К | $N_0$        | $N_1$        | <i>N</i> <sub>2</sub> |
|    | 500          | 0; 0; 0      | 0; 0; 0      | 0; 0; 0               |
| Kr | 1000         | 2; 0; 0      | 1; 0; 0      | 1; 0; 0               |
|    | 2000         | 1; 0; 0      | 1; 0; 0      | 0; 0; 0               |
| Xe | 500          | 1; 0; 0      | 1; 0; 0      | 1; 0; 0               |
|    | 1000         | 10; 0; 0     | 9; 0; 0      | 3; 0; 0               |
|    | 2000         | 11; 0; 0     | 7; 0; 0      | 3; 0; 0               |
|    | 500          | 13056; 6; 0  | 8646; 6; 0   | 6270; 0; 0            |
| Hg | 1000         | 19383; 22; 3 | 13233; 21; 3 | 9162; 7; 0            |
|    | 2000         | 22436; 29; 4 | 15577; 26; 4 | 10712; 9; 2           |

Начальное расстояние между центром тяжести комплекса  $RCs^+$  и ионом  $Br^-$  равно  $d_*$ . Поэтому для реализации неравенства  $E_{tot}(t = 0) < 0$  начальное межъядерное расстояние между ионом Cs<sup>+</sup> и атомом R должно быть больше величины  $r_{crit}$ , которая находится из уравнения  $\lambda r_{crit} + s_{crit} = d_*$ , т.е. больше величины  $r_{crit} = (d_* - s_{crit})/\lambda$ . Простые вычисления показывают, что от температуры Т значения s<sub>crit</sub> и r<sub>crit</sub> зависят мало, причем расстояние  $s_{crit}$  мало зависит и от атома R. Так, при  $E_{col} = 1$  эВ и T = 1000 К расстояние  $s_{crit}$  равно 18.84, 18.48, 21.64 и 18.57 а.е. для R = Ar, Kr, Xe и Hg соответственно. Но для R = Hg расстояние  $d_*$  заметно меньше, чем для трех других атомов R (см. табл. 1), а отношение λ, наоборот, больше. В силу этого расстояние  $r_{crit}$  при  $E_{col} = 1$  эВ для R = Hg оказывается малым (например, при T = 1000 K оно равно 2.54 a.e.), а для R = Ar, Kr, Xe – довольно значительным: при T = 1000 K оно равно 62.56, 18.92, 16.27 а.е. соответственно (начальное межъядерное расстояние между ионом Cs<sup>+</sup> и атомом Ar, превышающее 62.56 а.е., разумеется, неосуществимо). С другой стороны, уже при  $E_{col} = 2 \Im B$ расстояние  $r_{crit}$  для R = Hg становится существенно больше; так, при T = 1000 К получаем  $s_{crit} = 12.56$  a.e. и  $r_{crit} = 12.54$  a.e. Мы наблюдали большое количество столкновений с  $E_{tot}(t = 0) < 0$ только для  $\mathbf{R} = \mathbf{Hg}$  и  $E_{col} = 1$  эВ (см. табл. 2) именно потому, что это единственная пара ( $\mathbf{R}, E_{col}$ ), характеризующаяся малыми расстояниями rerit.

#### 4. ТИПЫ СТОЛКНОВЕНИЙ

Для каждого акта столкновения  $RM^+ + X^-$  импульсная модель позволяет однозначно определить последовательность попарных соударений шаров, представляющих частицы  $M^+$ ,  $X^-$  и R. Считая ион  $M^+$  первой частицей, ион  $X^-$  – второй, а атом R – третьей, каждое такое соударение мы будем кодировать одним из шести чисел 12, -12, 13, -13, 23 и -23 по следующему правилу [31, 32]: соударение частицы № *i* и частицы № *j* (где *j* > *i*) обозначается одним из чисел  $\pm(10i + j)$ , а знак числа совпадает со знаком полной внутренней энергии  $E_{tot}$  ионной пары после соударения. Как уже отмечалось в конце разд. 2, соударения вида  $\pm 12$  значение  $E_{tot}$  не меняют.

В рамках рекомбинационного столкновения после всех соударений атома R с ионами остается связанная ионная пара  $M^+-X^-$ . Параметры эллипса, который при этом описывает вектор s, соединяющий ядра ионов, легко вычисляются по энергии  $E_{tot} < 0$  и моменту количества движения

*L* ионной пары [48, 49]. Обозначим через  $s_{\pi}$  радиус перицентра эллипса (минимальное расстояние от точки эллипса до его фокуса), а через  $s_0$  – сумму радиусов шаров, представляющих ионы. В зависимости от того, какое из двух неравенств  $s_{\pi} > s_0$  или  $s_{\pi} < s_0$  выполнено, в изолированной связанной ионной паре М<sup>+</sup>–Х<sup>-</sup> либо соударений ионов между собой вообще не происходит, либо же ионы испытывают бесконечно много соударений вида –12. В наших расчетах, относящихся к реакциям рекомбинации (6), до прекращения интегрирования уравнений движения в соответствии с алгоритмом разд. 2 успевало произойти лишь конечное число (обычно не превышающее десятка) таких соударений вида –12. Наибольшее количество подобных финальных соударений вида – 12 мы наблюдали для одного из столкновений  $KrCs^+ + Br^-$  при T = 1000 К и  $E_{col}$  = 1 эВ. В этом рекомбинационном столкновении после двух соударений вида 12 и -23 до прекращения интегрирования уравнений движения произошло 892 соударения ионов между собой. В рамках нерекомбинационного столкновения после всех соударений атома R с ионами возможно еще одно соударение ионов между собой вида 12.

Как и в импульсной модели трехтельной рекомбинации (5) [31, 32], мы будем сопоставлять каждому столкновению RCs<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup> последовательность чисел, кодирующих попарные соударения частиц, не учитывая при этом финальные соударения ионов между собой (происходящие после всех соударений атома R с ионами). Получившуюся последовательность чисел, заключенную в круглые скобки, назовем типом столкновения. Например, столкновение типа (12, -23) является рекомбинационным и включает соударение ионов между собой с  $E_{tot} > 0$ , соударение иона Br<sup>-</sup> с атомом R, меняющее знак энергии Е<sub>tot</sub>, и, возможно, еще несколько соударений ионов между собой вида -12 (как в упомянутом выше столкновении KrCs<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup> с 894 соударениями частиц). Рекомбинационные столкновения, не включающие ни одного соударения атома R с ионами, образуют отдельный тип, который мы будем условно обозначать как ( $-\Omega$ ). Для таких столкновений  $E_{tot}(t=0) = E_{tot}(t=t_{end}) < 0;$ они либо вообще не включают соударений частиц, либо включают несколько соударений вида -12 (tend обозначает момент прекращения интегрирования уравнений движения). Числа  $N_1$  в предпоследнем столбце табл. 2 – это количества столкновений типа (-Ω) в наших расчетах для разных наборов (R, T, E<sub>col</sub>). В импульсной модели трехтельной рекомбинации (5) [31, 32] столкновений типа ( $-\Omega$ ) мы не встречали (см. объяснение в конце разд. 3). Нерекомбинационные столкновения, не включающие ни одного соударения атома R с ионами, мы будем относить к типу ( $\Omega$ ). Для таких столкновений  $E_{tot}(t=0) = E_{tot}(t=t_{end}) > 0$ ; они либо вообще не включают соударений частиц, либо включают единственное соударение вида 12.

Самый "длинный" тип, который нам встретился, представлял собой последовательность 58 чисел 13. Мы наблюдали единственное столкновение такого типа. Это было одно из нерекомбинационных столкновений KrCs<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup> при T = 1000 K и  $E_{col} = 1$  эВ. Оно включало 58 соударений иона Cs<sup>+</sup> с атомом Kr без финального соударения ионов Cs<sup>+</sup> и Br<sup>-</sup>.

В рамках импульсного моделирования прямой трехтельной рекомбинации (5) мы наблюдали 34 типа рекомбинационных столкновений (все эти типы перечислены в [31, 32]) и 61 тип нерекомбинационных столкновений (эти типы перечислены в [31]). В импульсной модели бимолекулярной рекомбинации (6), описанной в настоящей статье, мы встретили существенно больше различных типов столкновений.

Общее число актов столкновения RCs<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup> в наших вычислениях было равно 4 × 3 × 10 ×  $\times$  500000 = 6 · 10<sup>7</sup>; здесь учтены четыре разных атома R, три значения температуры T и десять значений энергии  $E_{col}$ . Из этих  $6 \cdot 10^7$  столкновений рекомбинационными оказались 1863030 столкновений (3.10505%) 64 различных типов. Число типов нерекомбинационных столкновений в наших расчетах было равно 172 – в 2.6875 раза больше, чем число типов рекомбинационных столкновений. Впрочем, такое "разнообразие" типов бимолекулярных столкновений обеспечивается в значительной степени за счет очень небольшого числа столкновений (как рекомбинационных, так и нерекомбинационных), включающих длинные серии соударений вида 13, т.е. соударений иона Cs<sup>+</sup> с атомом R, оставляющих положительной полную внутреннюю энергию *E<sub>tot</sub>* ионной пары. В рамках таких столкновений частицы Cs<sup>+</sup> и R, вначале составлявшие комплекс  $RCs^+$ , еще на протяжении некоторого времени испытывают много соударений между собой под влиянием иона Br<sup>-</sup>, притягивающего ион Cs<sup>+</sup>. По-видимому, атом R при этом оказывается "зажатым" между ионами. Подчеркнем, что такие столкновения очень редки. Мы встретили всего 4725 столкновений (66 рекомбинационных и 4659 нерекомбинационных), типы которых начинаются с пяти или более чисел 13, однако эти столкновения распределяются по 16 рекомбинационным и 53 нерекомбинационным типам. Еще у 9 нерекомбинационных столкновений тип заканчивается пятью или более числами 13, причем эти столкновения распределяются по семи различным типам.

В табл. 3 перечислены двадцать наиболее часто встречающихся типов рекомбинационных столкновений (в порядке убывания числа столкновений, относящихся к данному типу). Эти 20 типов покрывают 99.9204% всех рекомбинационных столкновений. Подавляющее большинство (69.9872%) рекомбинационных столкновений относится к типам (-23) и (13, -23). В рамках этих столкновений полная внутренняя энергия *E*<sub>tot</sub> ионной пары становится отрицательной за счет соударения атома R с ионом Br<sup>-</sup>, причем этому соударению может предшествовать соударение атома R с ионом Cs<sup>+</sup>, оставляющее энергию E<sub>tot</sub> положительной. В импульсной модели прямой трехтельной рекомбинации (5) [31, 32] двумя наиболее часто встречающимися типами рекомбинационных столкновений были (-23) и (-13), а тип (13, -23) был лишь на третьем месте. В импульсной модели бимолекулярной рекомбинации (6), как видно из табл. 3, мы также наблюдали рекомбинационные столкновения типа (-13), но этот тип стои́т по частоте встречаемости на 11-м месте. Так как при t = 0 частицы Cs<sup>+</sup> и R составляют комплекс RCs<sup>+</sup>, их относительная скорость мала (и остается не очень большой еще в течение какого-то времени), так что единичное соударение между атомом R и ионом Cs<sup>+</sup> с высокой вероятностью лишь мало меняет скорость иона  $Cs^+$  и оставляет знак энергии  $E_{tot}$  неизменным.

Двадцать наиболее часто встречающихся типов нерекомбинационных столкновений перечислены в табл. 4 (снова в порядке убывания числа столкновений, относящихся к данному типу). Эти 20 типов покрывают 99.9709% всех нерекомбинационных столкновений. Три самых частых типа нерекомбинационных столкновений – это те же типы ( $\Omega$ ), (13), (23), что и в случае импульсной модели прямой трехтельной рекомбинации (5) [31, 32] (впрочем, доли встречаемости этих типов в импульсной модели трехтельной рекомбинации были совсем другими). Вместе эти три типа охватывают 94.8824% всех нерекомбинационных столкновений.

Если от всего массива  $6 \cdot 10^7$  столкновений, разыгранных в наших расчетах, перейти к 500000 столкновений, разыгранных для отдельных наборов (**R**, *T*, *E*<sub>col</sub>), то для некоторых наборов пара наиболее часто встречающихся типов рекомбинационных столкновений и тройка наиболее часто встречающихся типов нерекомбинационных столкновений будут другими.

Для всех наборов (R,  $T, E_{col}$ ) самым частым типом рекомбинационных столкновений является тип (-23). Однако для R = Ar и  $E_{col}$  = 10 эВ при всех трех значениях температуры T, а также для R = Ar, T = 1000 K и  $E_{col}$  = 9 эВ вторым по частоте

Таблица 3. Двадцать наиболее часто встречающихся типов рекомбинационных столкновений

| 1                     |         |                     | 1                     |         |
|-----------------------|---------|---------------------|-----------------------|---------|
| Число<br>столкновений | В %     | Тип                 | Число<br>столкновений | B %     |
| 1083402               | 58.1527 | (-23)               | 39249419              | 67.5120 |
| 220481                | 11.8345 | (13, -23)           | 14471835              | 24.8927 |
| 178 398               | 9.5757  | (12, -13)           | 1440518               | 2.4778  |
| 151 216               | 8.1167  | (-23, -13)          | 1040504               | 1.7897  |
| 60194                 | 3.2310  | (13, -23, -13)      | 606526                | 1.0433  |
| 42661                 | 2.2899  | (23, -13)           | 288 572               | 0.4964  |
| 37 535                | 2.0147  | $(-\Omega)$         | 249744                | 0.4296  |
| 35487                 | 1.9048  | (12, -23)           | 203080                | 0.3493  |
| 16214                 | 0.8703  | (13, 12, -13)       | 172042                | 0.2959  |
| 11002                 | 0.5905  | (13, 23, -13)       | 146189                | 0.2515  |
| 8898                  | 0.4776  | (-13)               | 125150                | 0.2153  |
| 6122                  | 0.3286  | (-12, -13)          | 41 3 49               | 0.0711  |
| 2947                  | 0.1582  | (13, 12, -23)       | 25024                 | 0.0430  |
| 2348                  | 0.1260  | (-23, -13, -23)     | 24355                 | 0.0419  |
| 1559                  | 0.0837  | (13, -23, -13, -23) | 12004                 | 0.0206  |
| 1246                  | 0.0669  | (13, 13, -23, -13)  | 6746                  | 0.0116  |
| 754                   | 0.0405  | (13, 13, -23)       | 6020                  | 0.0104  |
| 487                   | 0.0261  | (-13, -23)          | 4081                  | 0.0070  |
| 353                   | 0.0189  | (23, -13, -23)      | 3576                  | 0.0062  |
| 243                   | 0.0130  | (-12, -23)          | 3324                  | 0.0057  |
|                       |         |                     |                       |         |

Таблица 4. Двадцать наиболее часто встречающихся типов нерекомбинационных столкновений

Тип

**(**Ω**)** 

(13)

(23)

(12, 13)

(23, 13)

(13, 13)

(13, 23)

(12, 23)

(13, 23, 13)

(-23, 13)

(13, 12, 13)(13, -23, 13)

(13, 12, 23)

(13, 13, 13)

(23, 13, 23)(13, 23, 13, 23)

(13, 13, 13, 13)

(-23, 13, 23)

(-23, -13, 23)

(-12, 13)

Примечание. Число столкновений в % указано по отношению к общему количеству рекомбинационных столкновений (1863030).

оказывается тип (23, -13), а тип (13, -23) переходит на третье место. Для R = Hg тип (13, -23) никогла не занимает второго места и отолвигается на третье, четвертое или пятое место в зависимости от T и  $E_{col}$ . На втором же месте для  $\mathbf{R} = \mathbf{Hg}$  почти всегда стоит тип (12, -13). Исключениями являются два набора (Hg, T, 1 эB) с T = 1000 и 2000 K, для этих наборов вторым по частоте типом рекомбинационных столкновений оказывается тип  $(-\Omega)$ . Отметим вероятную причину этой особенности ртути. Как объясняется в конце разд. 3, для R = Hg возможны меньшие начальные межъядерные расстояния  $s_*$  между ионами, чем для R = Ar, Кг и Хе. По-видимому, в силу этого для ртути имеет больше шансов реализоваться следующий сценарий. Первым соударением частиц является соударение ионов между собой вида 12, которое сохраняет энергию  $E_{tot}$ , но сильно меняет скорости обоих ионов, так что скорость частиц R и Cs<sup>+</sup> начинает заметно различаться. Затем происходит соударение этих частиц между собой, которое опять-таки сильно меняет их скорости (в частности, скорость иона  $Cs^+$ ), и энергия  $E_{tot}$  становится

Примечание. Число столкновений в % указано по отношению к общему количеству нерекомбинационных столкновений (58136970).

отрицательной, т.е. соударение R и Cs<sup>+</sup> оказывается соударением вида -13.

Самым частым типом нерекомбинационных столкновений для всех наборов ( $\mathbf{R}, T, E_{col}$ ) является тип ( $\Omega$ ), а вторым по частоте — тип (13). В то же время для 24 наборов ( $\mathbf{R}, T, E_{col}$ ) с низкими энергиями столкновения  $E_{col} \le 4$  эВ тип (23) оказывается не третьим по частоте, а четвертым, пятым или даже шестым. На третьем же месте для этих наборов стоя́т типы (12, 13) или (13, 13). Для других 24 наборов (R,  $T, E_{col}$ ) с  $E_{col} \le 4$  эВ тип (23) занимает третье место.

Число *n* различных типов рекомбинационных и число n<sub>2</sub> различных типов нерекомбинационных столкновений среди 500000 столкновений, разыгранных для каждого набора ( $\mathbf{R}, T, E_{col}$ ), мало зависят от температуры Т и в целом уменьшаются с ростом энергии столкновения  $E_{col}$ . На рис. 5 показаны зависимости этих чисел от  $E_{col}$  при T = 1000 К. Отношение  $n_2/n_1$  для всех наборов  $(\mathbf{R}, T, E_{col})$  лежит в интервале от 1.416 до 3.75, в

частности, для любого набора число типов нерекомбинационных столкновений больше числа типов рекомбинационных столкновений. В целом, как видно из рис. 5, больше всего типов как рекомбинационных, так и нерекомбинационных столкновений наблюдается для R = Kr, далее идут Ar, Xe и Hg.

#### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показали проведенные вычисления, предложенная импульсная модель реакций бимолекулярной рекомбинации (6) позволяет воспроизвести важнейшую черту динамики этих реакций — убывание вероятности и сечения рекомбинации с ростом энергии столкновения, причем убывание более быстрое, чем убывание вероятности трехтельной рекомбинации (5) с ростом энергии третьего тела при фиксированной энергии сближения ионов. С другой стороны, импульсные функции прозрачности реакций (6) с R = Xe сильно отличаются от функций прозрачности, полученных при траекторных расчетах [22].

Другими значимыми динамическими аспектами реакций рекомбинации (3) и (4) являются распределения продукта МХ по колебательным и вращательным энергиям, а также минимально возможная полная внутренняя энергия продукта, характеризующая (в случае трехтельной рекомбинации) эффективность третьего тела R как акцептора избыточной энергии ионной пары [7, 14, 17, 19. 20. 401. Однако в рамках импульсных моделей реакций (3) и (4), предложенных в работах [31, 32] и в настоящей статье, продуктом реакции считается не молекула соли MX, а пара ионов  $M^+$  и  $X^-$ , связанная кулоновским потенциалом. Для такой пары полная внутренняя энергия *E*tot отрицательна, но полуоси эллипса, который описывает вектор s, соединяющий ядра ионов, могут быть сколь угодно большими. Поэтому рассматривать распределение энергии  $E_{tot}$ , раскладывать  $E_{tot}$  на колебательную и вращательную компоненты и вычислять минимально возможное значение  $E_{tot}$ при импульсном моделировании реакций (3) и (4) не имеет особого смысла.

В то же время одной из целей использования импульсных моделей в теории атомно-молекулярных столкновений является отделение эффектов масс частиц от эффектов структуры поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) [4, 26–28, 31, 40]. Результаты настоящей статьи дают основание предполагать, что энергетические зависимости вероятностей трехтельной и бимолекулярной рекомбинации в существенно меньшей степени, чем особенности функций прозрачности, связаны с рельефом ППЭ. Для более подробного исследования этого вопроса необходимо проведение траекторного моделирования реакций (6) с R = Ar, Кг, Hg, а также расчеты в рамках импульсной модели с варьированием деталей потенциалов взаимодействия  $Cs^+-R$  (а также при формальном изменении масс и радиусов частиц, ср. [19–21]).

Построение импульсных моделей прямой трехтельной рекомбинации ионов (3) в работах [31, 32] и бимолекулярной рекомбинации ионов (4) в настоящей статье позволяет предположить, что импульсные представления могут быть использованы при описании таких сложных рекомбинационных процессов, как реакции ион-ионной рекомбинации в атмосфере [69, 70], гибель атомов кислорода в атмосфере в результате рекомбинации с участием молекул  $O_2$  и  $N_2$  в качестве третьих тел [71] или рекомбинация радикалов в полимерной "клетке" и в объеме полимеров [72].

Работа выполнена в рамках темы "Фундаментальные физико-химические процессы воздействия энергетических объектов на окружающую среду и живые системы" Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук. Регистрационный номер темы в ЦИТиС АААА-А20-120011390097-9.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Князев Б.А.* Низкотемпературная плазма и газовый разряд. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2003.
- 2. *Азриель В.М.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН, 2008.
- 3. *Wexler S., Parks E.K.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1979. V. 30. P. 179;
- https://doi.org/10.1146/annurev.pc.30.100179.001143
- 4. *Маергойз А.И., Никитин Е.Е., Русин Л.Ю.* // Химия плазмы. Вып. 12 / Под ред. Смирнова Б.М. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 3.
- Rusin L. Yu. // J. Chem. Biochem. Kinetics. 1991. V. 1. № 3. P. 205.
- 6. *Русин Л.Ю.* // Изв. АН. Энергетика. 1997. № 1. С. 41.
- 7. *Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. //* Прикл. физика и математика. 2018. № 2. С. 30.
- Русин Л.Ю., Севрюк М.Б., Акимов В.М., Кабанов Д.Б. Отчет в ЦИТиС. Рег. номер АААА-Б16-216100670036-8. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2016.
- Parks E.K., Inoue M., Wexler S. // J. Chem. Phys. 1982.
   V. 76. № 3. P. 1357; https://doi.org/10.1063/1.443129
- Parks E.K., Pobo L.G., Wexler S. // Ibid. 1984. V. 80. № 10. P. 5003; https://doi.org/10.1063/1.446523
- Ewing J.J., Milstein R., Berry R.S. // Ibid. 1971. V. 54. № 4. P. 1752; https://doi.org/10.1063/1.1675082
- 12. Азриель В.М., Кабанов Д.Б., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. // Изв. АН. Энергетика. 2007. № 5. С. 50.
- 13. *Азриель В.М., Русин Л.Ю. //* Хим. физика. 2008. Т. 27. № 7. С. 5.

- Azriel V.M., Kolesnikova E.V., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 25. P. 7055; https://doi.org/10.1021/jp112344j
- 15. *Kabanov D.B., Rusin L.Yu.* // Chem. Phys. 2012. V. 392. № 1. P. 149; https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.11.009
- 16. *Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 7. С. 16.
- 17. *Колесникова Е.В., Русин Л.Ю. //* Хим. физика. 2012. Т. 31. № 9. С. 3.
- Azriel V.M., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. // Chem. Phys. 2013. V. 411. P. 26; https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.11.016
- 19. Ермолова Е.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2013.
- 20. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 5. С. 3; https://doi.org/10.7868/S0207401X14050045
- Азриель В.М., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 3; https://doi.org/10.7868/S0207401X16080045
- 22. Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 11; https://doi.org/10.1134/S0207401X18120038
- 23. *Akimov V.M., Azriel V.M., Ermolova E.V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. № 13. P. 7783; https://doi.org/10.1039/d0cp04183a
- 24. Pack R.T., Walker R.B., Kendrick B.K. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 16. P. 6701; https://doi.org/10.1063/1.477348
- Parker G.A., Walker R.B., Kendrick B.K., Pack R.T. // Ibid. 2002. V. 117. № 13. P. 6083; https://doi.org/10.1063/1.1503313
- 26. Ленин Л.В., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. Процессы диссоциации и комплексообразования при столкновениях молекул галогенидов цезия с атомами инертных газов и ртути: импульсная модель. Деп. в ВИНИТИ 10.12.91, № 4561-В91.
- 27. Севрюк М.Б. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН, 2003.
- Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. Отчет в ЦИТиС. Рег. номер 215100170008. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2015.
- Polewczak J., Soares A.J. // Kinetic Related Models. 2017. V. 10. № 2. P. 513; https://doi.org/10.3934/krm.2017020
- Carvalho F., Polewczak J., Silva A.W., Soares A.J. // Physica A. 2018. V. 505. P. 1018; https://doi.org/10.1016/j.physa.2018.03.082
- Ермолова Е.В., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. // На стыке наук. Физико-химическая серия. III Междунар. науч. интернет-конф. Т. 1. Казань: Индив. предпр. Синяев Д.Н., 2015. С. 111.
- 32. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 11. С. 12; https://doi.org/10.7868/S0207401X1411003X
- Libby W.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 10. P. 2523; https://doi.org/10.1021/ja01202a079

- 34. *Tully F.P., Cheung N.H., Haberland H., Lee Y.T.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 9. P. 4460; https://doi.org/10.1063/1.440683
- Зембеков А.А., Маергойз А.И., Никитин Е.Е., Русин Л.Ю. // Теорет. и экспер. хим. 1981. Т. 17. № 5. С. 579.
- Зембеков А.А., Маергойз А.И. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 4. С. 495.
- 37. Акимов В.М., Маергойз А.И., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 11. С. 1514.
- Lenin L.V., Rusin L.Yu. // Chem. Phys. Lett. 1990.
   V. 175. № 6. P. 608; https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85589-5
- 39. Pérez-Ríos J., Ragole S., Wang J., Greene C.H. // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. № 4. P. 044307; https://doi.org/10.1063/1.4861851
- 40. Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2016. Т. 17. № 3; http://chemphys.edu.ru/issues/2016-17-3/articles/667/
- 41. *Luo H., Alexeenko A.A., Macheret S.O.* // J. Thermophys. Heat Transfer. 2018. V. 32. № 4. P. 861; https://doi.org/10.2514/1.T5375
- 42. Luo H., Sebastião I.B., Alexeenko A.A., Macheret S.O. // Phys. Rev. Fluids. 2018. V. 3. № 11. P. 113401; https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.3.113401
- Luo H., Alexeenko A.A., Macheret S.O. // Phys. Fluids. 2019. V. 31. № 8. P. 087105; https://doi.org/10.1063/1.5110162
- 44. Jepsen D.W., Hirschfelder J.O. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. № 4. P. 1032; https://doi.org/10.1063/1.1730079
- 45. Akimov V.M., Lenin L.V., Rusin L.Yu. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 180. № 6. P. 541; https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)85006-I
- 46. Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 6. С. 839.
- 47. Левантовский В.И. Механика космического полета в элементарном изложении. М.: Наука, 1980.
- 48. *Curtis H.D.* Orbital Mechanics for Engineering Students. Amsterdam: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- 49. Суханов А.А. Астродинамика. М.: Изд-во ИКИ РАН, 2010.
- 50. Brumer P. // Phys. Rev. A. 1974. V. 10. № 1. P. 1; https://doi.org/10.1103/PhysRevA.10.1
- Кнунянц И.Л. (гл. ред.). Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988.
- Кнунянц И.Л. (гл. ред.). Химическая энциклопедия. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990.
- Зефиров Н.С. (гл. ред.). Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995.
- 54. Радцие А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980.
- 55. Радцие А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. М.: Энергоатомиздат, 1986.
- 56. *Patil S.H.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 12. P. 7000; https://doi.org/10.1063/1.452348
- 57. *Patil S.H.* // Ibid. 1988. V. 89. № 10. P. 6357; https://doi.org/10.1063/1.455403

- 58. Koutselos A.D., Mason E.A., Viehland L.A. // Ibid. 1990. V. 93. № 10. P. 7125; https://doi.org/10.1063/1.459436
- 59. Gilbert T.L., Simpson O.C., Williamson M.A. // Ibid. 1975. V. 63. № 9. P. 4061; https://doi.org/10.1063/1.431848
- 60. Gatland I.R., Thackston M.G., Pope W.M. et al. // Ibid. 1978. V. 68. № 6. P. 2775; https://doi.org/10.1063/1.436069
- Inouye H., Noda K., Kita S. // Ibid. 1979. V. 71. № 5. P. 2135; https://doi.org/10.1063/1.438586
- 62. *Viehland L.A.* // Chem. Phys. 1984. V. 85. № 2. P. 291; https://doi.org/10.1016/0301-0104(84)85040-5
- 63. Grycuk T., Findeisen M. // J. Phys. B. 1983. V. 16. № 6. P. 975; https://doi.org/10.1088/0022-3700/16/6/014
- 64. Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. Отчет в ЦИТиС. Рег. номер АААА-Б16-216092340017-7. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2016.

- Русин Л.Ю., Севрюк М.Б., Азриель В.М., Акимов В.М., Кабанов Д.Б. Отчет в ЦИТиС. Рег. номер 216032240003. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2016.
- 66. *Савельев И.В.* Курс общей физики. Т. 2. Электричество и магнетизм, волны, оптика. М.: Наука, 1982.
- 67. *Ефимова М.Р., Петрова Е.В., Румянцев В.Н.* Общая теория статистики. М.: ИНФРА-М, 2002.
- 68. Елисеева И.И., Егорова И.И., Курышева С.В. и др. Статистика. М.: Проспект, 2010.
- Голубков Г.В., Бычков В.Л., Арделян Н.В., Космачевский К.В., Голубков М.Г. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 23; https://doi.org/10.1134/S0207401X19070045
- Голубков Г.В., Бычков В.Л., Готовцев В.О. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 51; https://doi.org/10.31857/S0207401X2004007X
- Голубков Г.В., Маслов Т.А., Бычков В.Л. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 47; https://doi.org/10.31857/S0207401X20100052
- 72. Левин П.П., Ефремкин А.Ф., Худяков И.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 59; https://doi.org/10.31857/S0207401X20060059

# ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 544.45

# АВТОМОДЕЛЬНОСТЬ ПРОЦЕССА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В КАНАЛЕ

© 2021 г. А. Д. Киверин<sup>1\*</sup>, А. В. Тюрнин<sup>1</sup>, И. С. Яковенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия \*E-mail: alexeykiverin@gmail.com Поступила в редакцию 26.03.2021; после доработки 16.04.2021; принята в печать 20.04.2021

Работа посвящена численному анализу зависимости динамики горения в канале от его ширины. Продемонстрировано, что на ранних стадиях развития горения имеет место подобие нестационарного процесса горения в каналах различной ширины. Вывод о подобии процессов нестационарного горения в каналах различной ширины расширяет представления о возможности использования численного моделирования для количественной оценки таких характеристик горения, как концентрационные пределы реализации ускоренных режимов горения.

*Ключевые слова:* нестационарное горение, ускорение пламени, численное моделирование, водород. **DOI:** 10.31857/S0207401X21120098

# введение

Использование газообразных топлив в энергетике приобретает все большее распространение. В том числе отдельный интерес представляет использование водорода [1], являющегося наиболее химически активным и наименее детонационностойким газообразным топливом. При этом необходимость хранения больших объемов горючих газов и их транспортировки определяет важность обеспечения надежных мер взрывобезопасности. При утечке горючих газов, наполнении ими помещений промышленного объекта и смешении их с воздухом высока вероятность взрыва формируемой топливно-воздушной смеси. Аналогичные сценарии развиваются и при спонтанном накоплении горючих газов при штатных и еще в большей степени аварийных режимах работы различных промышленных объектов, таких как атомные электростанции [2], трансформаторные подстанции [3] и др. Как правило, наиболее опасным сценарием развития газового взрыва считается формирование детонации [4]. Здесь, однако, важно отметить, что не меньшую опасность представляют сценарии с развитием дефлаграционного горения, неустойчивого по своей природе и распространяющегося в замкнутом объеме с ускорением. Ускорение волны дефлаграции сопровождается сжатием газа и формированием ударных волн, оказывающих динамическое воздействие на элементы конструкций, что является фактором риска их деформации и разрушения [2]. Максимально возможная скорость фронта

дефлаграционного горения соответствует режиму дефлаграции Чепмена—Жуге и составляет величину порядка скорости звука в продуктах горения. На этой финальной фазе развития дефлаграционного горения в системе формируются сильные ударные волны, которые могут стать причиной перехода горения в детонацию на фронте пламени [5] или в результате самовоспламенения смеси после взаимодействия ударной волны с преградами [6]. Ввиду этого, для корректной оценки рисков, связанных с ускорением пламени, принципиальным является определение условий реализации таких ускоренных режимов и механизмов ускорения пламени.

Среди многообразия сценариев нестационарного развития горения можно выделить следующие базовые сценарии: ускорение пламени в открытом пространстве, ускорение пламени в канале и ускорение пламени в загроможденном объеме. В первом случае ведущим механизмом ускорения пламени является развитие неустойчивости фронта расходящегося пламени [7]. При горении в канале определяющую роль в ускорении пламени играет взаимодействие с потоком, формирующимся в результате расширения продуктов горения в ограниченном объеме. При этом можно выделить четыре основные стадии развития пламени: 1) изотропное расширение из очага воспламенения; 2) ускоренное распространение вдоль стенок канала в форме вытянутого пламени (finger flame) после того, как пламя охватывает все сечение канала; 3) торможение фронта и перестройка формы пламени к



Рис. 1. Постановка задачи.

тюльпанообразной поверхности, вогнутой в центральной части канала (*tulip flame*): 4) ускорение тюльпанообразного пламени за счет взаимодействия с пограничным слоем, турбулизующимся со временем. Все четыре стадии наиболее полно описаны в недавних экспериментальных работах [8, 9]. При использовании каналов с шероховатыми стенками и тем более при наличии препятствий внутри канала (частный случай загроможденного объема) турбулизация потока может проявляться уже и на ранних стадиях, что способствует более интенсивному ускорению пламени. Такая постановка задачи, в частности, была предложена К.И. Щелкиным и рассматривается как наиболее надежный способ инициирования детонации путем интенсификации ускорения пламени [10]. Тем не менее независимо от геометрических параметров сечения канала и, как следствие, условий развития пламени для некоторых составов ускорение пламени не наблюдается. В первую очередь это касается обедненных и низкоактивных смесей, где максимально достижимая скорость пламени оказывается значительно ниже скорости звука [11]. В связи с этим возникает закономерный вопрос, касающийся определения концентрационных пределов реализации ускоренных режимов горения. Известно, что при преодолении некоторого концентрационного предела дефлаграционное горение вырождается, и горение в объеме развивается согласно совсем иным механизмам [12], а его распространение происходит в форме так называемых шариков пламени (flame*balls*), всплывающих вверх по каналу под действием силы Архимеда, и не вызывает при этом заметного изменения давления. Возможно, этот концентрационный предел совпадает с пределом реализации ускоренного горения, однако заявление такого рода неочевидно и требует экспериментальной проверки и физической интерпретации. При этом в настоящее время основным методом физической интерпретации комплексных нестационарных процессов в реагирующих средах является расчетно-теоретическое исследование с применением современных вычислительных методик.

В настоящей работе проводится анализ подобия нестационарного развития горения в каналах различной ширины. Факт наличия такого подобия позволит провести расчетно-теоретическое исследование, направленное на количественное определение концентрационных пределов, внутри которых возможно ускорение пламени. При этом расчеты можно будет проводить в относительно небольших расчетных областях, что является принципиальным ввиду естественной ограниченности вычислительных ресурсов, с одной стороны, а с другой – необходимости численного разрешения зоны реакции и мелкомасштабных структур потока. Работа выполнена методами численного моделирования, и для достижения поставленной цели в ней решается задача о развитии пламени в полуоткрытом канале при инициировании горения точечным источником вблизи закрытого торца.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Будем рассматривать классическую постановку задачи о распространении пламени в полуоткрытом канале при инициировании горения точечным источником вблизи закрытого торца (рис. 1). В рамках настоящего исследования ограничимся рассмотрением начальных стадий развития процесса, предшествующих существенной турбулизации потока за счет эволюции пограничных слоев. Важную роль в распространении пламени на этих стадиях играют потери импульса и тепла на стенках. При этом, если потери импульса рассматриваются как один из основных факторов ускорения пламени [13], то потери тепла представляют собой лимитирующий фактор и могут способствовать даже погасанию пламени. В связи с этим одно из основных допущений в постановке задачи состоит в исключении из рассмотрения потерь тепла на стенках, что верно для широких каналов, характерных для экспериментальных и реальных условий.

Таким образом, основной вопрос, поставленный в настоящей работе, касается определения возможности моделирования численно процесса ускорения пламени в реальных условиях, но на масштабах, воспроизводимых с использованием современных вычислительных ресурсов. Ширина канала H в расчетах варьируется в диапазоне от 5 до 60 мм. Верхняя часть интервала уже охватывает экспериментальные установки, в том числе на базе ударных и детонационных труб. На нижнем пределе исключено рассмотрение тонких капилляров, где имеет место различие в развитии потока и фронта пламени в них, связанное с достаточно быстрым смыканием пограничных слоев в ядре потока и отмеченное в работе [14]. Еще одним допущением является рассмотрение процесса в двухмерной геометрии. Без сомнения, трехмерные эффекты играют важную роль в развитии потока и фронта пламени, особенно на стадиях, когда в канале развивается турбулентность. Однако, как



**Рис. 2.** Эволюция фронта пламени в каналах различной ширины. Значения ширины H для трех представленных случаев указаны в правой части рисунка. Положения фронта пламени представлены в последовательные моменты времени через каждые 100 мкс (H = 10 мм), 200 мкс (H = 20 мм) и 400 мкс (H = 40 мм),  $\Delta \tau = 0.0255$  ( $u_f = 2.55$  м/с). Цифрами указаны три стадии развития горения в канале: 1 – изотропное расширение очага горения, 2 – вытянутое пламя, 3 – тюльпанообразное пламя.

показывают проведенные ранее исследования [15], рассмотренные здесь начальные стадии развития процесса не столь чувствительны к выбору геометрии.

В качестве газообразного топлива рассматривается водород, а его концентрация в смеси с воздухом (29.5%) соответствует стехиометрическому составу. Для воспроизведения количественных особенностей горения смесей заданного состава крайне важно учитывать детальный кинетический механизм окисления топлива [16]. В связи с этим в настоящей работе используется детальный кинетический механизм окисления водорода, представленный в работе [17].

Газодинамика процесса рассчитывается на основе полной системы уравнений динамики вязкой сжимаемой среды с учетом теплопроводности, многокомпонентной диффузии и экзотермических химических превращений [18]. Расчеты проводятся с использованием хорошо зарекомендовавшего себя [19] вычислительного алгоритма на основе бездиссипативной вычислительной методики КАБАРЕ, представленной в работе [20]. Размер расчетных ячеек выбирался в соответствии с результатами специально проведенных тестов на сходимость по нормальной скорости горения и ширине фронта пламени.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим подробно стадии развития пламени в полуоткрытом канале при инициировании горения локализованным источником вблизи закрытого торца. На начальной стадии пламя распространяется изотропно в направлении от источника воспламенения (рис. 2, стадия 1). На этой стадии расширение продуктов горения способствует ускорению окружающего газа. Скорость последнего достигает величины  $u = (\theta-1)u_f$ , где  $\theta$  – коэффициент расширения,  $u_f$  – нормальная скорость горения. При этом скорость расходящегося пламени в лабораторной системе отсчета равна  $D = u + u_f = \theta u_f$ .

Расходящееся пламя неустойчиво по своей природе и в процессе его распространения развитие неустойчивости на фронте определяет ускорение пламени [21]. Более того, расширение продуктов горения приводит к формированию волн сжатия, отражающихся от стенок канала, воздействующих на поток и дополнительно возмущающих фронт, интенсифицируя тем самым развитие неустойчивости. Эти газодинамические факторы определяют ускоренное развитие пламени. При этом положительная обратная связь между ускорением пламени и эволюцией потока в ограниченном пространстве задает экспоненциальный характер ускорения фронта пламени на этой стадии, что в явном виде демонстрируют многочис-



**Рис. 3.** Зависимости скорости пламени *D* от безразмерного времени  $\tau = u_f t/H(a)$  и автомодельной переменной  $\eta = \xi/\tau = x/u_f(b)$  для каналов различной ширины.

ленные экспериментальные работы (см., например, [22]).

На второй стадии, по мере того как пламя занимает все большую часть сечения канала, в его распространении проявляется анизотропия. Отраженные от стенок канала (боковых и залнего торца) волны сжатия разворачивают поток, тормозя фронт пламени. Можно показать [23], что максимальное торможение фронта достигается на расстоянии  $L_1 = La_f/(a_f + a_b)$  от стенки (L – расстояние от эпицентра воспламенения до стенки, *a*<sub>f</sub> и *a*<sub>b</sub> – скорости звука в свежей смеси и в продуктах горения, соответственно), что подтверждается экспериментально [24]. В результате этого очаг горения приобретает форму, вытянутую в направлении открытого конца канала и сплюснутую в направлении боковых стенок и заднего торца (рис. 2, стадия 2). Динамика фронта пламени на этой стадии определяется в первую очередь его распространением в направлении открытого конца канала. Растяжение фронта пламени в формируемом в канале течении, представляющем собой равномерный поток в центральной части канала, ограниченный пограничными слоями у боковых стенок, определяет ускорение пламени и соответствующее ускорение потока. Таким образом, так же как и на первой стадии, реализуется экспоненциальное ускорение, обеспечиваемое положительной обратной связью между ускорением пламени и ускорением потока [14, 25].

Третья стадия заключается в перестройке фронта пламени (рис. 2, стадия 3), связанной с тем, что по мере удаления фронта от заднего торца влияние последнего ослабевает, и ведущую роль в динамике пламени начинает играть волна разрежения подобно тому, как это имеет место в открытых каналах. Газ меняет направление своего движения в сторону закрытого торца, и пламя тормозится. При этом наибольшее торможение имеет место в ядре потока и уменьшается по мере приближения к боковым стенкам, где скорость снижается до нуля внутри пограничного слоя. Таким образом, в центральной части канала фронт приобретает вогнутую форму, тогда как вблизи стенок пламя вытянуто в направлении распространения пламени. В литературе такая форма фронта получила название тюльпанообразного пламени, и дальнейшее его развитие связано с взаимодействием вытянутых участков фронта с пограничным слоем.

Проведенные расчеты явным образом показывают подобие эволюции фронта пламени в каналах различной ширины (рис. 2). Как можно видеть из рис. 2 в безразмерных координатах  $\xi = x/H$ и  $\tau = u_t/H$  эволюция пламени воспроизводится с хорошей степенью точности. Этот же результат подтверждает и анализ зависимостей скорости ведущей точки фронта пламени D от переменных  $\tau$  и  $\eta = \xi/\tau$  (рис. 3). Полученный результат указывает на то, что систему допустимо параметризовать следующим образом: рассматривать скорость пламени как функцию интегральных параметров *u<sub>f</sub>* и *H*. Таким образом, процесс нестационарного распространения пламени может быть охарактеризован функцией  $D = f(x,t,u_t,H)$ , а переход к автомодельным переменным  $D^* = D/u_f$ ,

 $\eta = \xi/\tau = x/u_t$  приводит к автомодельной форме:  $D^* = F(\eta)$ .

Эта функция не представлена здесь в аналитической форме ввиду смены режимов горения на различных стадиях, включая переходы между стадиями. Однако проведенные расчеты указывают на то, что действительно имеет место подобие процесса на всех рассмотренных здесь начальных стадиях развития горения в канале.

Важно отметить, что в широких каналах (H >> 20 мм) важную роль в эволюции пламени начинает играть развитие неустойчивости на фронте пламени. Это способствует дополнительному ускорению фронта пламени на ранней стадии свободного распространения последнего от источника воспламенения до боковых стенок канала и отражается на следующих стадиях развития процесса. Тем не менее интегрально ход развития процесса не изменяется, и результирующая топология фронта пламени воспроизводится даже в узких каналах (H = 5 - 10 мм). В связи с этим можно также сделать вывод о том, что эволюция пламени в относительно узких каналах с хорошей степенью точности отражает характер развития горения в более крупных масштабах.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе расчеты явным образом показывают наличие подобия нестационарного процесса горения в каналах различной ширины, заполненных горючей смесью заданного состава. На основании полученных данных можно сделать вывод о возможности использования результатов численного моделирования процесса горения в относительно узких каналах ( $H \sim 10$  мм) для интерпретации крупномасштабных экспериментов и реальных аварийных сценариев. В частности, эти расчеты могут быть использованы для количественной оценки таких характеристик горения, как концентрационные пределы реализации ускоренных режимов горения.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Abe J., Popoola A., Ajenifuja E., Popoola O. //* Intern. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. № 29. P. 15072.
- Mitigation of Hydrogen Hazards in Severe Accidents in Nuclear Power Plants. IAEA-TECDOC-1661. Vienna: IAEA, 2011.

- 3. *Efremov V.P., Ivanov M.F., Kiverin A.D., Utkin A.V.* // Shock Waves. 2017. V. 27. № 3. P. 517.
- 4. *Ng H.D., Lee J.* // J. Loss Prev. Process Ind. 2008. V. 21. № 2. P. 136
- 5. *Киверин А.Д., Смыгалина А.Е., Яковенко И.С. //* Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 9.
- 6. Медведев С.П., Поленов А.Н., Хомик С.В., Гельфанд Б.Е.// Хим. физика. 2010. Т.4. № 1. С. 70.
- 7. Киверин А.Д., Яковенко И.С., Фортов В.Е. // ДАН. 2019. Т. 489. № 5. С. 461.
- *Пятницкий Л.Н.* // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 6. С. 3.
- 9. Krivosheyev P., Penyazkov O., Sakalou A. // Combust. and Flame. 2020. V. 216. P. 146.
- 10. Фролов С.М. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 6. С. 32.
- Peraldi O., Knystautas R., Lee J. // Proc. 21st Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1988. P. 1629.
- Volodin V.V., Golub V.V., Kiverin A.D. et al. // Combust. Sci. Technol. 2021. V. 193. № 2. P. 225.
- 13. Brailovsky I., Sivashinsky G. // Combust. Theory Model. 1998. V. 2. № 4. P. 429.
- Ivanov M.F., Kiverin A.D., Liberman M.A. // Phys. Rev. E. 2011. V. 83. № 5. 056313.
- Ivanov M.F., Kiverin A.D., Yakovenko I.S., Liberman M.A. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2013. V. 38. Issue 36. P. 16427.
- 16. *Власов П.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. //* Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 35.
- 17. *Keromnes A., Metcalfe W.K., Heufer K.A. et al.* // Combust. and Flame. 2013. V. 160. № 6. P. 995.
- Kuo K. Principles of combustion. 2nd ed. Hoboken, New Jersey: Wiley Interscience, 2005; ISBN 0-471-04689-2
- 19. Bykov V., Kiverin A., Koksharov A., Yakovenko I. // Computers & Fluids. 2019. V. 194. 104310.
- Головизнин В.М., Зайцев М.А., Карабасов С.А., Короткин И.А. Новые алгоритмы вычислительной гидродинамики для многопроцессорных вычислительных комплексов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2013.
- Гостинцев Ю.А., Истратов А.Г., Шуленин Ю.В. // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 5. С. 63.
- 22. *Kuznetsov M., Liberman M., Matsukov I. //* Combust. Sci. Technol. 2010. V. 182. № 11–12. P. 1628.
- 23. Киверин А.Д., Семиколенов А.В., Яковенко И.С. // Вестн. ОИВТ. 2018. Т. 1. С. 82.
- 24. Dunn-Rankin D., Barr P.K., Sawyer R.F. // Proc. 21th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburg: The Combust. Inst., 1988. P. 1291.
- 25. *Clanet C., Searby G.* // Combust. and Flame. 1996. V. 105. № 1–2. P. 225.

# ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 541.124

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСИ СО<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> ЗА ФРОНТОМ СИЛЬНОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

© 2021 г. П. В. Козлов<sup>1</sup>, И. Е. Забелинский<sup>1</sup>, Н. Г. Быкова<sup>1</sup>, Г. Я. Герасимов<sup>1</sup>, В. Ю. Левашов<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия \*e-mail: vyl69@mail.ru, levashovvy@imec.msu.ru Поступила в редакцию 18.02.2021;

после доработки 11.03.2021; принята в печать 22.03.2021

Представлены результаты измерения радиационных характеристик ударно-нагретой смеси CO<sub>2</sub>— N<sub>2</sub>, моделирующей атмосферу Марса. Эксперименты проведены на модифицированной двухдиафрагменной ударной трубе DDST-M Института механики МГУ для двух комбинаций начальных давлений и скоростей ударной волны: 5.4—6.8 км/с при давлении 1.0 Торр и 5.3—8.1 км/с при давлении 0.3 Торр. Получены панорамные спектры излучения в интервале длин волн 200—850 нм (ультрафиоле-товый и видимый спектральные диапазоны), а также временные зависимости интенсивности излучения одной из наиболее интенсивных полос излучения. Данные измерений сравниваются с экспериментальными данными других авторов.

*Ключевые слова:* ударные волны, излучение, атмосфера Марса, ударная труба, детонационное горение. **DOI:** 10.31857/S0207401X21120104

# введение

Радиационные характеристики высокотемпературных газовых смесей, содержащих СО<sub>2</sub>, представляют интерес для различных аэрокосмических приложений. С одной стороны, их исследование необходимо при изучении процесса сгорания топлива и анализе выхлопных газов в двигательных установках. С другой стороны, СО<sub>2</sub> является основным компонентом атмосфер таких планет, как Марс и Венера, а радиационный нагрев космического аппарата (КА) во время его входа в атмосферу представляет собой одну из ключевых проблем [1]. Радиационная составляющая общего теплового потока к поверхности спускаемого аппарата в атмосфере Марса или Венеры играет важную роль при скоростях КА порядка 7 км/с и выше [2]. При этом излучение от частиц, образованных потоками диссоциированного СО2, охватывает широкую область длин волн. поскольку некоторые частицы газовой среды излучают в вакуумном ультрафиолетовом, а другие – в инфракрасном спектральном диапазонах.

Основным инструментом для исследования физико-химических процессов, связанных с излучением ударно-нагретых газовых смесей, служат ударные трубы [3]. Экспериментальные данные, получаемые в ударных трубах, представляют существенный интерес как для аэрокосмических приложений, так и для фундаментальных исследований [4]. Основной массив данных по излучению ударно-нагретой смеси СО2-N2, моделирующей атмосферы Марса и Венеры, получен на электроразрядной ударной установке EAST (Electric Arc Shock Tube). эксплуатируемой в Исследовательском центре NASA Ames [5-9]. Аналогичные измерения были проведены в ударной трубе ADST (Arc Driven Shock Tube), функционирующей в ЦАГИ (Россия) [10]. Японское агентство аэрокосмических исследований (ЈАХА) эксплуатирует в настоящее время поршневую ударную трубу HVST (Hyper Velocity Shock Tube), изучая термохимические неравновесные явления и, в частности, излучение, испускаемое из сильно нагретой области за ударной волной в условиях, моделирующих атмосферу Марса [11]. Большой объем информации по радиационным характеристикам ударно-нагретых газов получен в детонационных ударных трубах МФТИ [12] и Института механики МГУ [13-16].

Развитие экспериментальной техники в последнее десятилетие позволяет получать более точные и детальные данные о параметрах высокотемпературных газовых потоков за фронтом ударной волны по сравнению с данными, полученными в предыдущие десятилетия. В настоящей работе представлены новые экспериментальные результаты по излучению ударно-нагретой смеси CO<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>, моделирующей атмосферу Марса. Эксперименты проведены в модернизированной двухдиафрагменной ударной трубе DDST-M с детонационным инициированием сильных ударных волн, в которой за счет оптимального сжигания водорода в камере высокого давления удается получить более высокие скорости ударной волны, а также добиться практически полной повторяемости экспериментов.

# ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Модернизированная двухдиафрагменная ударная труба DDST-М входит в состав экспериментального комплекса "Ударная труба" Института механики МГУ [17]. Она имеет цилиндрическую форму с внутренним диаметром 50 мм, в которой инициирование ударной волны осуществляется за счет детонационного сжигания в камере высокого давления стехиометрической смеси кислорода с водородом, разбавленной гелием. Экспериментальная установка состоит из трех секций: камеры высокого давления (КВД) длиной 1.55 м, промежуточной камеры (ПК) длиной 3.5 м и камеры низкого давления (КНД) длиной 3 м. В качестве диафрагмы между КВД и ПК используется медная фольга толщиной 300 мкм с насечками. При этом практически отсутствует увлечение в поток обрывков материала диафрагмы. Камера промежуточного давления заполнена гелием, а камера низкого давления — исследуемой газовой смесью. В качестве диафрагмы между ПК и КНД также используется медная фольга толщиной 400 мкм с насечками.

Модернизация исходной двухдиафрагменной ударной трубы DDST заключается во включении в ее конструкцию дополнительного элемента форкамеры. Форкамера отделена от торцевой стенки трубы, на которой расположено поджигающее устройство, от основного объема КВД перфорированным диском, имеющим 19 сопловых микроотверстий. Наличие форкамеры повышает работоспособность продуктов горения гремучей смеси в первую очередь за счет ее более полного сгорания, а также за счет того, что часть смеси сгорает в энергетически наиболее выгодном режиме детонации Чепмена-Жуге. Это позволяет получать более высокие скорости ударной волны при прочих равных условиях. Дополнительно решается ряд технических проблем, таких как практически полная повторяемость выбранных режимов и защита поджигающего устройства от воздействия отраженной от диафрагмы ударной волны.

Ударная труба DDST-M оборудована двумя измерительными секциями, что позволяет в од-

ном эксперименте определять временное и спектральное распределение излучения газа за фронтом ударной волны в ультрафиолетовом (УФ) и видимом (ВД) диапазонах. Схема системы регистрации излучения приведена на рис. 1. Главная измерительная секция, собранная на базе спектрографа В&M50, позволяет наблюдать панорамный спектр излучения в одном из спектральных диапазонов (200–420, 405–635 и 625–850 нм). Для регистрации излучения используется прибор с зарядовой связью (ПЗС) с электрооптическим преобразователем. Запуск ПЗС-камеры в экспериментах осуществляется от сигнала с пьезодатчика. Момент запуска контролируется на осциллографе с точностью не хуже 0.4 мкс.

Во вспомогательной секции спектральные измерения проводятся с помощью стробируемой ПЗС-линейки Hamamatsu, установленной на выходе спектрографа Horiba CP140-1824. Эта секция измерений позволяет наблюдать панорамный спектр излучения в спектральном диапазоне 350-1100 нм. Она также используется для проведения временных измерений в узком выделенном спектральном интервале. Измерения интенсивности в обеих секциях относительные, но их амплитуда в серии экспериментов, когда оптическая схема не перестраивается, может быть откалибрована в абсолютных единицах. Измерение скорости ударной волны в измерительном сечении осуществляется пьезодатчиками, расположенными на фиксированном расстоянии друг от друга.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов получены данные по излучению смеси CO<sub>2</sub> (70%) и N<sub>2</sub> (30%), моделирующей атмосферу Марса, для двух комбинаций значений скоростей и начальных давлений ударной волны:  $V_{\rm YB} = 5.3-8.1$  км/с,  $P_1 = 0.3$  Торр и  $V_{\rm YB} = 5.4-6.8$  км/с,  $P_1 = 1.0$  Торр. Основной объем информации дают интегральные по времени развертки излучения (панорамный спектр) в интервале длин волн  $\lambda = 200-850$  нм, который соответствует спектральному УФ/ВД-диапазону. Анализ подобных панорамных спектров позволяет выделить закономерности излучения ударно-нагретого газа на различных участках траектории спуска КА в зависимости от скорости ударной волны и начального давления газа.

На рис. 2 приведен панорамный спектр излучения ударно-нагретого газа при  $P_1 = 0.3$  Торр и скоростях ударной волны около 7 км/с, что примерно соответствует второй космической скорости для Марса. Из анализа этого рисунка следует, что в спектральном диапазоне  $\lambda = 200-300$  нм интенсивность излучения слабо зависит от скорости ударной волны. В этом диапазоне основное влияние на спектр оказывает молекулярное излучение,



**Рис. 1.** Система регистрации излучения в УФ/ВД-диапазоне на ударной трубе DDST-M: *1*–*4* – зеркала, ФЭУ – фотоэлектронный умножитель, ПК – персональный компьютер, ПЭ – прибор с зарядовой связью с электрооптическим преобразователем.

формирующееся в результате перехода СО ( $A^{1}\Pi \rightarrow X^{1}\Sigma^{+}$ ), который называется четвертой положительной системой СО и обозначается как CO(4+) [18]. Результаты измерений на ударной установке EAST показывают, что вклад CO(4+) в общую интенсивность излучения для условий входа КА в атмосферы Марса и Венеры составляет порядка 5% [7]. В этом же спектральном диапазоне регистрируется излучение молекулы NO( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ), а также второй положительной системы молекулы азота N<sub>2</sub>(2+).

В спектральном диапазоне  $\lambda = 300-450$  нм интенсивность излучения в рассматриваемых условиях также слабо зависит от скорости ударной волны. Здесь основной вклад в излучение нагретого газа дает фиолетовая система полос цианистого радикала CN, которая формируется в результате перехода CN( $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ) с максимумами интенсивности при  $\lambda = 358$ , 386, 410 и 450 нм [19]. В окрестности длины волны  $\lambda = 386$  нм локализуется также излучение первой отрицательной

системы молекулярного иона  $N_2^+$ . В этом спектральном диапазоне наблюдается излучение радикала ОН ( $\lambda = 307 - 317$  нм), наличие которого вызвано присутствием паров воды в исследуемой смеси. Пары воды образуются в толкающем газе при сжигании гремучей смеси в КВД, откуда они

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

могут попадать в КНД. Вклад данного спектрального диапазона в общую интенсивность излучения составляет примерно 30% [7].

В спектральном диапазоне  $\lambda = 450-850$  нм интенсивность излучения сильно зависит от скорости ударной волны. Здесь основной вклад в излучение дает система полос Свана молекулы С<sub>2</sub>, формирующаяся в результате перехода С<sub>2</sub>( $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ ) и наблюдающаяся в интервале  $\lambda = 450-570$  нм [20]. Как видно из рис. 2, излучение системы полос Свана С<sub>2</sub> играет заметную роль только при скоростях ударной волны выше 6 км/с. В данном спектральном диапазоне при скоростях ударной волны выше 5 км/с наблюдается также красная система полос цианистого радикала CN, которая формируется в результате переходе CN( $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ ) с максимумом интенсивности при  $\lambda = 790$  нм.

Несколько иная картина наблюдается в панорамном спектре излучения, полученном при давлении газа  $P_1 = 1.0$  Торр и изображенном на рис. 3. Здесь измерения проведены при более низких скоростях ударной волны ( $V_{\rm YB} = 5.1-5.8$  км/с), что меняет поведение спектральных кривых по сравнению с данными, полученными при более высоких величинах  $V_{\rm YB}$ . В спектральном диапазоне  $\lambda = 200-300$  нм интенсивность излучения практически на порядок ниже, чем в случае,



**Рис. 2.** Панорамный спектр излучения ударно-нагретого газа при  $P_1 = 0.3$  Торр в спектральных диапазонах  $\lambda = 200 - 420$  (*a*) и 400–850 нм (*б*) при различных скоростях  $V_{\rm YB}$  ударной волны: 1 - 7.35 км/с, 2 - 6.94 км/с, 3 - 6.76 км/с, 4 - 7.58 км/с, 5 - 6.76 км/с, 6 - 6.58 км/с, 7 - 6.33 км/с.



**Рис. 3.** Панорамный спектр излучения ударно-нагретого газа при  $P_1 = 1.0$  Торр в спектральных диапазонах  $\lambda = 200 - 420$  (*a*) и 400–850 нм (*b*) при различных скоростях  $V_{\rm YB}$  ударной волны: 1 - 5.81 км/с, 2 - 5.43 км/с, 3 - 5.33 км/с, 4 - 5.21 км/с, 5 - 5.13 км/с, 6 - 5.13 км/с, 7 - 5.10 км/с.

изображенном на рис. 2, и сильно зависит от скорости ударной волны. Основной вклад в излучение вносит молекулярное излучение CO(4+), а также системы полос NO( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) и N<sub>2</sub>(2+). В спектральном диапазоне  $\lambda = 300-450$  нм интенсивность излучения также сильно зависит от скорости ударной волны и определяется в основном системой полос CN.

В спектральном интервале  $\lambda = 450-850$  нм наблюдается только фоновое излучение и линии излучения металлов. Появление атомарных линий Си можно объяснить использованием медных



**Рис. 4.** Зависимости интенсивности полосы молекулы СN на длине волны 389 нм от скорости ударной волны  $V_{\rm YB}$  и давления  $P_1$  перед ударной волной: 1 - 0.3 Topp, 2 - 1.0 Topp.

диафрагм, раскрытие которых приводит к захвату мелкодисперсных частиц потоком газа за ударной волной. Излучение атомов Na, Li, K и Ca вызвано присутствием этих элементов в кварцевом стекле, из которого сделаны окна наблюдения. Как отмечалось в работе [21], при замене материала окон на  $MgF_2$  интенсивность излучения этих линий уменьшается на порядок.

Рассмотренные выше особенности поведения интенсивностей излучения различных спектральных линий в зависимости от скорости ударной волны и начального давления удобно проиллюстрировать на примере пиковой интенсивности наиболее заметной линии CN с  $\lambda = 389$  нм. На рис. 4 показано изменение данной величины при двух значениях давления:  $P_1 = 0.3$  и 1.0 Торр. Видно, что в интервале значений скоростей  $V_{\rm VB} = 5.0 -$ 6.5 км/с пиковая интенсивность рассматриваемой линии резко растет, увеличиваясь на два порядка. При дальнейшем увеличении V<sub>ув</sub> кривые проходят через максимум при  $V_{yB} = 7 \text{ км/c}$ , и далее интенсивность начинает постепенно уменьшаться. Максимум интенсивности при  $P_1 = 1.0$  Торр значительно выше соответствующей величины при  $P_1 = 0.3$  Торр.

Временна́я эволюция интенсивности излучения линии с  $\lambda = 389$  нм CN при различных значениях начального давления и скорости ударной волны приведена на рис. 5. Как видно из этого рисунка, начальный этап процесса в интервале времени *t* от нуля до 1.5 мкс характеризуется сильным всплеском интенсивности излучения, что связано с неравновесностью протекания процесса [8]. Далее процесс переходит в равновесную стадию с



Рис. 5. Временная зависимость интенсивности фиолетовой линии с  $\lambda = 389$  нм цианистого радикала:  $1 - P_1 = 0.3$  Торр,  $V_{\rm YB} = 7.41$  км/с;  $2 - P_1 = 1.0$  Торр,  $V_{\rm YB} = 6.10$  км/с.

последующим постепенным затуханием интенсивности излучения. Следует отметить, что в двух приведенных случаях максимальные интенсивности излучения примерно одинаковы, а длительность процесса при  $P_1 = 0.3$  Торр в два раза короче, чем при  $P_1 = 1.0$  Торр.

Интересно сравнить результаты измерения спектральных характеристик смеси СО2-N2 в ударной трубе DDST-M с результатами других исследований. Как уже отмечалось выше, наибольшее количество информации по излучению ударно-нагретого газа, моделирующего атмосферу Марса и Венеры, получено в ударном тоннеле EAST. На рис. 6 проводится сравнение панорамных спектров, полученных на ударных установках DDST-M и EAST [9] примерно в одинаковых условиях. Видно, что обе спектральные кривые качественно схожи. Данные настоящей работы лежат несколько выше результатов измерений на установке EAST, что можно объяснить более высокими давлением и скоростью ударной волны в экспериментах на установке DDST-M. С другой стороны, смесь, исследованная в настоящей работе (70% СО<sub>2</sub> и 30% N<sub>2</sub>), несколько отличается по составу от смеси, исследованной на ударной установке EAST (96% CO2 и 30% N2), что также влияет на измеренные спектральные характеристики газа.

#### выводы

1. Измерены панорамные спектры излучения смеси CO<sub>2</sub> (70%) и N<sub>2</sub> (30%), моделирующей атмосферу Марса, в интервале длин волн  $\lambda = 200-$ 850 нм (спектральный УФ/ВД-диапазон) для двух



**Рис. 6.** Сравнение панорамных спектров в УФ/ВД-диапазоне для смеси  $CO_2$ – $N_2$ , полученных в ударной трубе DDST-M при  $P_1 = 0.3$  Topp,  $V_{\rm YB} = 6.76$  км/с (1) и на ударной установке EAST при  $P_1 = 0.25$  Topp,  $V_{\rm YB} = 6.60$  км/с (2).

комбинаций начальных давлений и скоростей ударной волны:  $V_{\rm YB} = 5.3 - 8.1$  км/с,  $P_1 = 0.3$  Торр и  $V_{\rm VB} = 5.4 - 6.8$  км/с,  $P_1 = 1.0$  Торр.

 Идентифицированы основные спектральные полосы излучения и их зависимость от скорости ударной волны и начального давления газа.

3. Показано, что в интервале значений скоростей  $V_{\rm YB} = 5.0-6.5$  км/с пиковая интенсивность наиболее заметной линии CN с  $\lambda = 389$  нм резко растет (на два порядка). При дальнейшем увеличении  $V_{\rm YB}$  она достигает максимума при  $V_{\rm YB} = 7$  км/с и далее начинает постепенно уменьшаться.

Работа выполнена при поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 20-08-00343, а также в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации "Экспериментальное и теоретическое исследование кинетических процессов в газах" (номер гос. регистрации АААА-А19-119012990112-4).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Reyner P. // Galaxies. 2021. V. 9. № 15.
- Bose D., Grinstead J.H., Bogdanoff D.W., Wright M.J. // Proc. 3rd Intern. Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry. Heraklion: ESA, 2008. № ESA SP-667.
- 3. Reyner P. // Prog. Aerospace Sci. 2016. V. 85. P. 1.
- 4. Gu S., Olivier H. // Ibid. 2020. V. 113. № 100607.
- Grinstead J.Y., Wright M.J., Bogdanoff D.W., Allen G.A. // J. Thermophys. Heat Transfer. 2009. V. 23. P. 249.
- 6. Cruden B.A., Prabhu D., Martinez R. et al. // AIAA Paper. 2010. № 2010-4508.

- Cruden B.A., Prabhu D., Martinez R. // J. Spacecraft Rockets. 2012. V. 49. P. 1069.
- 8. *Brandis A.M., Johnston C.O., Cruden B.A. et al.* // AIAA Paper. 2013. № 2013-1055.
- Brandis A.M., Johnston C.O., Cruden B.A. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 121. P. 91.
- Горелов В.А., Киреев А.Ю., Шиленков С.В. // ПМТФ. 2005. Т. 46. № 2. С. 13.
- 11. Takayanagi H., Lemal A., Nomura S., Fujita K. // J. Thermophys. Heat Transfer. 2018. V. 32. P. 483.
- Анохин Е.М., Иванова Т.Ю., Кудрявцев Н.Н., Стариковский А.Ю. // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 6. С. 807.
- 13. Dikalyuk A.S., Surzhikov S.T., Kozlov P.V. et al. // AIAA Paper. 2012. № 2012-0795.
- 14. Dikalyuk A.S., Surzhikov S.T., Kozlov P.V. et al. // AIAA Paper. 2013. № 2013-2505.
- 15. Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 35.
- 16. Левашов В.Ю., Козлов П.В., Быкова Н.Г., Забелинский И.Е. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 16.
- Surzhikov S., Kozlov P. // Proc. 55th AIAA Aerospace Sci. Meeting. AIAA Sci. Tech. Forum. V. 157. P. 1. Grapevine, TX: AIAA, 2017. P. 1; https://doi.org/10.2514/6.2017-0157
- McGuirea S.D., Tibère-Inglessea A.C., Mariotto P.B. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 245. P. 106855.
- Ridenti M.A., Amorim J. // Plasma Chem. Plasma Process. 2018. V. 38. P. 311.
- 20. Carbone E., D'Isa F., Hecimovic A., Fantz U. // Plasma Sources Sci. Technol. 2020. V. 29. № 055003.
- 21. Залогин Г.Н., Козлов П.В., Кузнецова Л.А., и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 6. С. 10.

# ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 533.6 : 621.373

# ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ПРОДУКТОВ ГАЗИФИКАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2021 г. А. М. Тереза<sup>1\*</sup>, Г. Л. Агафонов<sup>1</sup>, Э. К. Андержанов<sup>1</sup>, А. С. Бетев<sup>1</sup>, С. П. Медведев<sup>1</sup>, С. В. Хомик<sup>1</sup>, Г. Н. Мохин<sup>1</sup>

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

\**E-mail: tereza@chph.ras.ru* Поступила в редакцию 14.03.2021; после доработки 25.03.2021; принята в печать 20.04.2021

Проведено численное моделирование термической конверсии (ТК) продуктов газификации полипропилена в диапазоне температуры от 700 до 1400 К. За начальные составы исследуемых смесей были приняты экспериментальные данные, представленные в литературе. Расчеты показали, что различные детальные кинетические механизмы (ДКМ) одинаково описывают характер ТК, но значительно различаются по временному интервалу протекания основной фазы изучаемого процесса. Показано, что с повышением температуры продуктов газификации полипропилена наблюдается выход метана, водорода и ароматических соединений  $C_6^+$  с одновременной убылью углеводородов  $C_2^+$  исходных смесей. Обнаружено, что процесс ТК сопровождается выделением тепла, которое с ростом начальной температуры изучаемого процесса ослабевает, что объясняется увеличением роли эндотермической реакции диссоциации  $C_3H_6$ . Установлено, что различные ДКМ предсказывают различающиеся составы вторичных продуктов ТК в виде ароматических углеводородов  $C_6^+$ . Показано, что достоверность расчетов повышается с учетом в ДКМ углеводородов  $C_4^+$ .

*Ключевые слова:* пиролиз, утилизация, полипропилен, отходы, продукты газификации, численное моделирование, химическая кинетика, термическая конверсия.

DOI: 10.31857/S0207401X21120141

### введение

Полипропилен наряду с полиэтиленом является одним из основных видов пластика, нашедшим широкое применение во многих сферах жизнедеятельности человека [1-3]. Утилизация использованного пластика, широко представленного в различных бытовых, коммунальных и технологических отходах, требует комплексного подхода, направленного на рациональное снижение материальных и энергетических затрат [4-8]. Не менее важную роль играют экологические аспекты процессов переработки пластика. В этой связи в последнее время большой интерес представляет пиролиз полипропилена, в результате которого происходит его разделение на твердую, жидкую и газовую фазы [4, 9–13]. Последняя формируется в безокислительном процессе, что позволяет избежать образования токсичных окислов и получить газовые смеси, содержащие ценные с точки зрения дальнейшего их использования компоненты [6, 10, 14–17]. Установлено, что в своем большинстве основными газообразными продуктами пиролиза различных отходов химической промышленно-

29

сти, пластика и переработки биомассы в технологическом окне температур от 500 до 800 К является смесь углеводородов не выше С<sub>3</sub>, в совокупности с молекулярным водородом [8, 18, 19]. Доля углеводородов С<sub>4</sub>+ при этом составляет не более 10 мас.% в отходах, содержащих как пластик, так и каучук [8, 18]. При этом состав газовой фазы продуктов пиролиза углеводородов С0-С3 практически всегда един для всех отходов и представлен следующими химическими соединениями:  $H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6$  и  $C_3H_8$ . Различие в долях С<sub>0</sub>-С<sub>3</sub> определяется только исходным составом перерабатываемых отходов [8, 10, 15, 18]. Подобная ситуация с образованием той же линейки углеводородов С<sub>0</sub>-С<sub>3</sub> наблюдается и при пиролизе углеводородного горючего, используемого в качестве авиационного топлива [20-22]. Данный факт объясняется единством процесса разрыва химических связей и каналов химических превращений, происходящих при повышении температуры [23]. Все перечисленные компоненты газообразных продуктов пиролиза углеводородов С<sub>0</sub>-С<sub>3</sub> представляют собой ценное химическое сырье.

Дальнейшее разделение  $C_0 - C_3$ , их переработка и конверсия представляют несомненный интерес [24-31]. Однако развитие использования газообразных продуктов пиролиза полипропилена осложнено рядом причин. В первую очередь к ним относятся различия в технологиях и физико-химических условиях, при которых проводится утилизация его отходов, а также необходимость учета особенностей структуры полипропилена и присутствия в его составе добавочных включений, состоящих не только из атомов углерода и водорода. В результате на выходе из промышленных установок образуются газообразные продукты пиролиза, различающееся как по составу, так и в пропорциях компонентов [2, 25, 26, 32–35]. Дальнейшая их раздельная переработка требует больших материальных затрат [2, 25, 26, 35].

Пиролиз и газификация, как составляющие общей технологии термической конверсии (ТК) полипропилена обладают большим потенциалом для решения поставленных проблем химической переработки отходов полипропилена с экологической и экономической точек зрения [2]. Обе эти технологии способны превращать пластиковое сырье при высокой температуре в полезные продукты. Чтобы осуществить конструкторские работы по созданию промышленных установок переработки газообразных продуктов пиролиза (ГПП) пластика, необходимы надежные знания о кинетике процессов, определяющей их ТК. Численное моделирование данного процесса является важным инструментом в ее изучении [33]. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по выходу самих ГПП полипропилена [2, 8, 12, 26, 36]. Однако процесс дальнейшей термической конверсии этих смесей является малоизученным. Основной проблемой численного моделирования ГПП полипропилена является большая вариативность детальных кинетических механизмов (ДКМ), которые конструируются блочным образом на основе описания пиролиза отдельных углеводородов [37–39]. Поэтому возникает необходимость адаптации каждого ДКМ под конкретные физико-химические условия пиролиза углеводородов [40, 41]. Применительно к термической конверсии ГПП полипропилена численное моделирование было проведено в работе [42]. При этом была рассмотрена смесь ГПП полипропилена С0-С3 без участия углеводородов С<sub>4</sub>+. Такой подход используется достаточно часто при расчетах горения и пиролиза различных углеводородных топлив и энергетических смесевых систем [43-46], что обусловлено потребностями упрощения сложных газодинамических расчетов [47]. Эффект, оказываемый на результаты расчетов при включении в рассмотрение углеводородов С<sub>4</sub>+ при таком численном моделировании, требует отдельного изучения.

Целью настоящей работы было изучение термической конверсии ГПП полипропилена с более полным учетом всех компонентов газовой фазы, регистрируемых на выходе из пиролитической установки, посредством численного моделирования. Получение подобных результатов представляет не только научный интерес, но и позволяет определять пути и направления развития технологий, способствующих совершенствованию процесса утилизации разнообразных отходов с позиций их эффективного и рационального использования.

# ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Расчеты проводились с использованием программного пакета СНЕМКІМ III [48]. Расчетный интервал времени не превышал 1 ч. Гетерогенные процессы, теплообмен с внешней средой и межфазовые переходы не учитывались. В качестве начальных использовались экспериментальные данные из работы [36], в которой измерялся выход газовой фазы из газогенератора, где термически разлагались гранулы чистого полипропилена. Начальный состав ГПП полипропилена представлен в табл. 1 в виде двух смесей. Согласно [36], состав смесей № 1 и № 2 определялся хроматографическим методом анализа на выходе из газогенератора, в котором поддерживалась постоянная температура. Процесс термического разложения полипропилена в газогенераторе проходил в диапазонах температуры 950-1100 К и давления 1.1-1.6 атм. Температура в зоне отбора проб составляла для смеси № 1 около 850 К, а для смеси № 2 – 960 К. Углеводороды С4 в работе [36] были идентифицированы в основном как изобутен ( $i-C_4H_8$ ), а небольшая фракция  $C_5$  – как 2-метилбутен-1 (*i*- $C_5H_{10}$ ). Из табл. 1 видно, что при более высокой температуре в зоне отбора проб доля молекулярного водорода в смеси ГПП значительно вырастет, а доля углеводородов С<sub>4</sub>+ уменьшается. Также почти в два раза падают доли этана, пропена и пропана, доля этилена слабо возрастает, а доля метана увеличивается почти в два раза. При условии, что температура в газогенераторе в обоих случаях получения смесей №№ 1, 2 была одинакова [36], факт значительного изменения с ростом температуры мольных долей углеводородов на выходе показывает, что уже на пути от газогенератора до зоны отбора проб происходит термическая конверсия ГПП полипропилена.

С использованием единого начального состава смесей №№ 1, 2, представленных в табл. 1, проводился расчет для заданного значения начальной температуры  $T_0$  при начальном давлении 1 атм и постоянном объеме (V = const). Посредством варьирования значения начальной температуры, изучалось ее влияние на состав продуктов ТК

| Номер<br>смеси | H <sub>2</sub> | $CH_4$ | $C_2H_4$ | $C_2H_6$ | $C_3H_6$ | $C_3H_8$ | <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | i-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> |
|----------------|----------------|--------|----------|----------|----------|----------|---|----------------------------------|
| 1              | 5.3            | 22.6   | 12.3     | 14.3     | 32.8     | 3.2      | 8.9                                     | 0.6                              |
| 2              | 23.7           | 31.6   | 15.0     | 8.0      | 15.7     | 1.4      | 4.5                                     | 0.1                              |

Таблица 1. Исходный состав газообразных продуктов полимеризации полипропилена (мольн.%)

компонентов смесей №№ 1, 2 и характер протекающих процессов.

Критерием для выбора ДКМ было наличие в них блоков реакций с участием углеводородов *i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> и *i*-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>. Кроме того, учитывалась полнота ДКМ в отношении на присутствия углеводородов  $C_5+$ , и особенно ароматических соединений С<sub>6</sub>+, поскольку с ростом температуры в экспериментах отмечен рост их концентраций [49]. Была важна также применимость ДКМ к относительно низкотемпературной области пиролиза и окисления углеводородов ( $T_0 < 1000$  K) [40]. Наиболее полно этим критериям соответствуют последние версии следующих исследовательских объелинений: CRECK Modeling Group [37] (версия 1412), HAL [38] и LLNL+NUIG [39] (версия nbch-mech-062920 developed).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 представлены временны́е профили концентрации компонентов [ $X_i$ ] смесей № 1 и № 2 в процессе ТК при начальной температуре  $T_0 = 1000$  К, рассчитанные по ДКМ из работ [37–39]. Для большей наглядности концентрации [ $C_3H_8$ ] и [i- $C_5H_{10}$ ] показаны в увеличенном масштабе, как это указано в подписи к рис. 1. Расчеты по всем трем ДКМ показывают рост концентрации метана и водорода при убыли мольной доли остальных углеводородов  $C_2$ +. При этом, если для смеси № 1 все три ДКМ предсказывают S-образный вид кривой роста [ $H_2$ ], то для смеси № 2 первоначально наблюдается небольшая убыль водорода.

Концентрация этилена на начальном участке ТК растет, а затем, достигая максимума, спадает почти до нулевых значений. Такая тенденция в поведении профилей концентрации С<sub>2</sub>H<sub>4</sub> характерна для всех трех ДКМ и для обеих смесей. Концентрация метана после достижения максимума также начинает медленно понижаться, оставаясь, однако, выше своего начального значения. Концентрация всех остальных углеводородов С2+ убывает сразу с начала ТК. Детальный кинетический механизм из [37] предсказывает очень быстрый распад  $i-C_5H_{10}$  для обеих смесей, в то время, как по ДКМ из [38] концентрация [*i*-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>] спадает до нуля значительно медленнее, а по ДКМ из [39] вообще заметно плавнее. Концентрации этана, пропена, пропана и изобутена снижаются

практически монотонно в расчетах по всем трем ДКМ, достигая своих нулевых значений в моменты времени, близкие к достижению максимума  $[C_2H_4]$ .

Расчеты по всем трем ДКМ демонстрируют рост температуры в обеих смесях с достижением максимума и ее медленный спад затем до значений, превышающих  $T_0$ . Только в случае ДКМ из [38] кривая температуры растет постоянно, фактически симбатно с ростом кривой концентрации метана, повторяя по форме профиль [CH<sub>4</sub>] (рис. 2). Расчеты по ДКМ из [37] и [39] демонстрируют сначала небольшое понижение температуры для смеси № 1, а затем ускоряющийся S-образный рост ее профиля (рис. 1*а* и рис. 3*а*). В случае смеси № 2 расчеты по ДКМ из [37] и [39] (рис. 1*б* и рис. 3*б*) демонстрируют профили температуры, полученные для смеси № 1 и представленные на рис. 2.

Согласно расчетам по ДКМ из [42], учитывающему только относительно легкие углеводороды  $C_0 - C_3$ , концентрация водорода падает, а концентрация этилена растет в процессе ТК полипропилена до квазистационарного уровня. Этот же ДКМ демонстрирует падение температуры в процессе ТК. В случае учета реакций с участием С<sub>4</sub>+ концентрация С2Н4, после достижения максимума падает до уровня 1-2% от своего первоначального значения, а понижение концентрации Н<sub>2</sub> и температуры, если и происходит, то незначительно, и в процессе развития процесса конверсии смесей №№ 1, 2 концентрация водорода и тепловыделение увеличиваются (рис. 1-3). Такое расхождение с данными работы [42] в поведении зависимостей температуры и концентраций водорода и этилена указывает на важность учета реакций с участием углеводородов С<sub>4</sub>+ при численном моделировании термической конверсии ГПП полипропилена.

Сравнение рис. 1–3 показывает, что расчеты по всем трем ДКМ [37–39] показывают не только формирование максимумов роста температуры и концентрации метана и этилена, но и близкие значения времени их достижения. Для обеих смесей достижение этих максимумов определяет формирование квазистационарных уровней температуры и концентраций водорода и метана с одновременной убылью до практически нулевых значений концентраций всех остальных углеводородов смесей № 1, 2. Концентрация этилена хотя и достигает максимума для обеих смесей со-



**Рис. 1.** Временны́е зависимости изменения температуры и концентрации исходных компонентов в процессе ТК смесей № 1 (*a*) и № 2 (*б*). Линии соответствуют расчетам по ДКМ из [37] при  $T_0 = 1000$  К,  $P_0 = 1$  атм:  $I - [H_2]$ ,  $2 - [CH_4]$ ,  $3 - [C_2H_4]$ ,  $4 - [C_2H_6]$ ,  $5 - [C_3H_6]$ ,  $6 - [C_3H_8]$ ,  $7 - [i-C_4H_8]$ ,  $8 - [i-C_5H_{10}]$ ,  $\bullet$  – температура. Изменение масштаба для смеси № 1:  $[i-C_5H_{10}] \times 10$ ; для смеси № 2:  $[C_3H_8] \times 10$ ,  $[i-C_5H_{10}] \times 100$ .

гласно расчетам с использованием всех ДКМ [37–39], но затем убывает до значения 1–2% от своей первоначального уровня. Такой вид профилей температуры и концентраций исходных компонентов позволяет рассматривать время достижения максимумов температуры ( $t_{max}$ ) и концентрации метана в качестве характерного времени протекания активной фазы ТК смесей №№ 1, 2. На рис. 4 представлена температурная зависимость  $t_{max}(T_0)$ , рассчитанная по каждому из ДКМ [37–39]. Видно, что для обеих смесей ДКМ из [37] дает одинаковое значение  $t_{max}(T_0)$ . По ДКМ из [39] при  $T_0 < 1000$  К  $t_{max}(T_0)$  для смеси № 1 в 4—5 раз больше, чем для смеси № 2, а с повышением температуры эти значения сближаются и при  $T_0 > 1200$  К становятся фактически равными. Для ДКМ из [38]  $t_{max}(T_0)$  для смесей №№ 1, 2 при  $T_0 < 1000$  К приблизительно равны, но с ростом температуры ТК для смеси № 1 проходит немного быстрее. Следует заметить, что при  $T_0 < 1000$  К наблюдаются наибольшие расхождения в значениях  $t_{max}(T_0)$ , рассчитанных по ДКМ из работ [37–39]. Так, для



Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но расчеты по ДКМ из [38]. Изменение масштаба то же, что и на рис. 1.

смеси № 1 время ТК при  $T_0 < 900$  К по ДКМ из [39] более чем на порядок больше, чем по ДКМ [37]. Рисунок 4 показывает, что с ростом начальной температуры все три ДКМ предсказывают все более близкие значения  $t_{max}(T_0)$ . Также с увеличением  $T_0$  уменьшается влияние состава смеси на  $t_{max}(T_0)$ .

Поскольку термическая конверсия ГПП требует затрат энергии, то целесообразно проанализировать тепловые эффекты, связанные с этим процессом. Рисунки 1–3 демонстрируют рост температуры, что позволяет рассмотреть еще один характерный параметр ТК смесей №№ 1, 2, а именно, макси-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

мальный тепловой эффект, определяемый как  $\Delta T = T(t_{max}) - T_0$ . На рис. 5 представлены температурные зависимости  $\Delta T$  для смесей №№ 1, 2, рассчитанные по ДКМ из работ [37–39]. Видно, что с увеличением температуры тепловыделение при термической конверсии смесей №№ 1, 2 падает, и в области температур выше 1300 К процесс становится фактически термонейтральным. Несмотря на то, что составы смесей различаются, расчеты показывают одинаковый для них тепловой эффект в рамках каждого ДКМ. Наибольшее тепловыделение показывают расчеты по ДКМ из [38], а наименьшее – по ДКМ из [37]. С ростом темпера-



Рис. 3. То же, что и на рис. 1, но расчеты по ДКМ из [39]. Изменение масштаба то же, что и на рис. 1.

туры различие в расчетах  $\Delta T$  по ДКМ из работ [37–39] уменьшается, и при  $T_0 > 1300$  К оно не превышает 40 К.

Из рис. 1*а* и З*а* видно, что на начальном этапе ТК наблюдается падение температуры смесей. С ростом  $T_0$  такое уменьшение температуры демонстрируют расчеты по всем трем ДКМ. Анализ показывает, что на начальной стадии ТК с ростом  $T_0$ увеличивается роль эндотермической реакции диссоциации  $C_3H_6$ . На рис. 6 представлена температурная зависимость параметра  $\Delta T_c = T(t_c) - T_0$ , где  $t_c$  – времени, в который температура смесей №№ 1, 2 наиболее низкая. Расчеты по всем трем ДКМ показывают, что с увеличением  $T_0$  усиливается и охлаждение этих смесей в начальной фазе ТК. Согласно рис. 6, наименьшее изменение  $\Delta T_c$ предсказывает ДКМ из [38]. По ДКМ из [37] и [39] смеси охлаждаются значительно сильнее и при  $T_0 = 1400 \text{ K} \Delta T_c$  составляет около 100 К. Если по ДКМ из [38]  $\Delta T_c$  одинаково для обеих смесей, то по ДКМ из [37] и [39] смесь № 1 охлаждается на 20-30 К больше, чем смесь № 2. Как следствие, охлаждение смеси № 1 в начальной фазе ТК по ДКМ из [37] и [39] наблюдается при значениях  $T_0$ ниже 1100 К. Увеличение абсолютного значения  $\Delta T_c$  с ростом  $T_0$  приводит к тому, что суммарный эффект тепловыделения понижается (рис. 5). Следует заметить, что колебания температуры играют важную роль не только в скорости роста количества атомов в молекулах, но и в скорости их фрагментации [50]. С ростом T<sub>0</sub> выше 1400 К в рас-



**Рис. 4.** Температурная зависимость характерного времени *t<sub>max</sub>* протекания ТК. Смесь № 1: линии *1*, *3*, *5* соответствуют расчетам по ДКМ из работ [37–39]. Смесь № 2: линии *2*, *4*, *6* – расчеты по тем же ДКМ.



Рис. 5. Тепловой эффект ТК для смесей № 1 и № 2. Обозначения те же, что и на рис. 4.

четах необходимо учитывать конденсацию атомов углерода с образованием частиц сажи [51], что будет сопровождаться дополнительным выделением тепла. Тепловой эффект при температурах выше 1400 К с учетом конденсированной фазы углерода будет уже в целом термонейтральным [50]. В данном исследовании такие процессы не учитывались, поскольку при температурах ниже 1400 К сажеобразование незначительно [51].

Из анализа рис. 1–3 видно, что количество атомов углерода в увеличивающемся количестве метана значительно меньше, чем в углеводородах



**Рис. 6.** Охлаждение смесей № 1 и № 2 в начальной фазе ТК. Обозначения те же, что и на рис. 4.

С<sub>2</sub>+, содержание которых убывает. Расчеты по всем трем ДКМ показали, что в процессе ТК образуется целый ряд вторичных продуктов, которые представляют собой ароматические углеводороды, преимущественно С6+. При этом, в каждом из **ДКМ** [37−39] предсказывается свой ряд таких vглеводородов. В табл. 2 представлены основные вторичные продукты ТК смесей №№ 1, 2. Единым продуктом ТК для всех ДКМ является только бензол ( $C_6H_6$ ). Кроме него по ДКМ из [37] образуется коранулен (C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>), диметилбензантрацен ( $C_{20}H_{16}$ ) и трифенилэтилен ( $C_{20}H_{16}$ ), по ДКМ из [38] — бициклопропил-1,1 (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>) и нафталин (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>), а по ДКМ из [39] – толуол (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), нафталин ( $C_{10}H_8$ ) и фенантрен ( $C_{14}H_{10}$ ). Такой разброс по продуктам ТК смесей №№ 1, 2, демонстрируемый в расчетах с применением различных ДКМ позволяет сделать только качественное утверждение, что наряду с ростом концентрации метана и водорода образуются ароматические соединения  $C_6^+$ . Наличие  $C_6H_6$  во вторичных продуктах термической конверсии ГПП полипропилена согласуется с экспериментальными данными по регистрации этого углеводорода при пиролизе различных отходов [49, 52–54]. В этих же работах указывается на появление толуола, что соответствует расчетам по ДКМ из [39]. С ростом температуры ДКМ из [38] предсказывает появление ацетилена. Такой результат вполне ожидаем, если учесть, что увеличение температуры приводит к разложению бензола с образованием ацетилена в качестве одного из продуктов его пиролиза [40].

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Провеленное численное молелирование термической конверсии ГПП полипропилена показало, что используемые в работе ДКМ качественно одинаково описывают изучаемый процесс по профилям как концентраций углеводородных компонентов исходных смесей, так и температуры. Однако временные масштабы процесса ТК для разных ДКМ сильно различаются. Установлено, что характер кинетики термической конверсии малочувствителен к изменению состава исходных смесей. Все расчеты демонстрируют рост концентрации CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> и одновременную убыль остальных углеводородов С2+ исходных смесей ГПП полипропилена. Рост концентрации метана характеризуется достижением максимума, в то время как концентрация водорода асимптотически приближается к своему стационарному уровню. Температура смеси достигает своего максимума в момент окончания активной фазы ТК, когда наблюдается резкое уменьшение количества углеводородов С<sub>2</sub>+ в исходной смеси.

Обнаружено, что включение углеводородов С<sub>4</sub>+ в ДКМ вносит существенный вклад в характер

| Вторичный продукт  | [37] | [38] | [39] |
|--|------|------|------|
| Бензол C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                         | +    | +    | +    |
| Толуол С <sub>7</sub> Н <sub>8</sub>                         |      |      | +    |
| Бициклопропил-1,1 (1,1-Bicyclopropyl $C_6H_{10}$ )           |      | +    |      |
| Инден (Indene C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> )                |      |      | +    |
| Нафталин (Naphthalene $C_{10}H_8$ )                          |      | +    | +    |
| Бифенил (Biphenyl C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> )          |      |      | +    |
| Фенантрен (Phenanthrene $C_{14}H_{10}$ )                     |      |      | +    |
| Коранулен (Corannulene $C_{20}H_{10}$ )                      | +    |      |      |
| Диметилбензантрацен (Dimethylbenzanthracene $C_{20}H_{16}$ ) | +    |      |      |
| Трифенилэтилен (Triphenylethylene $C_{20}H_{16}$ )           | +    |      |      |

Таблица 2. Основные вторичные продукты ТК смесей № 1, 2, рассчитанные по ДКМ из работ [37-39]
термической конверсии ГПП полипропилена. С ростом начальной температуры ТК тепловой эффект процесса уменыцается вслелствие роста влияния на ранней стадии эндотермической реакции диссоциации пропена. В процессе ТК из присутствующих углеводородов С<sub>2</sub>+ образуется целый ряд ароматических углеводородов С<sub>6</sub>+, чем и объясняется убыль первых. При этом в расчетах по различным ДКМ наблюдаются различия в составе и концентрациях этих вторичных продуктов термической конверсии ГПП полипропилена.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Российской академии наук на 2013-2021 гг. по теме ФИЦ ХФ РАН № 49.23 (регистрационный номер ШИТИС AAAA-A18-118031590088-8).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. La Mantia F.P. Polymer Sci. Technology Series / Ed. Karger-Kocsis J. V. 2. Dordrecht: Springer, 1999. P. 701: https://doi.org/10.1007/978-94-011-4421-6 95
- 2. Bora R.R., Wang R., You F. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2020. V. 8. № 43. P. 16350; https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06311
- 3. Canopoli L., Coulon F., Wagland S.T. // Sci. Total Environ. 2020. V. 698. Paper № 134125; https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134125
- 4. *Wilkins E.S., Wilkins M.G.* // J. Environ. Sci. Health, Part A. 1985. V. 20. № 2. P.149; https://doi.org/10.1080/10934528509375217
- 5. Kaminsky W. // J. Physique IV. 1993. V. 3. P. 1543.
- 6. Shudo T., Nagano T., Kobayashi M. // Intern. J. Automotive Technol. 2003. V. 4. № 1. P. 1.
- 7. Zhang G.-H., Zhua J.-F., Okuwaki A. // Resources, Conservation and Recycling. 2007. V. 50. № 3. P. 231.
- 8. Czaiczvn'ska D., Anguilano L., Ghazal H. et al. // Therm. Sci. Engineer. Progress. 2017. V. 3. P. 171.
- 9. Bridgwater A.V. // Resource Recovery and Conservation. 1980. V. 5. P. 99.
- 10. Conesa J.A., Font R., Fullana A. et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2009. V. 84. P. 95.
- 11. Chen D., Yin L., Wang H., He P. // Waste Management. 2014. V. 34. P. 2466.
- 12. Abbas-Abadi M.S., Haghighi M.N., Yeganeh H., Mc-Donald A.G. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2014. V. 109. P. 272.
- 13. Saptoadi H., Rohmat T. A., Sutoyo // AIP Conf. Proceed. 2016. V. 1737. Paper 030006; https://doi.org/10.1063/1.4949286
- 14. Cho M.-H., Jung S.-H., Kim J.-S. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 1389.
- 15. Soler A., Conesa J.A., Iniguez M.E., Ortuno N. // Sci. Total Environ. 2018. V. 622-623. P.1258.
- 16. Цветков М.В., Кислов В.М., Салганский Е.А. // ЖПХ. 2019. Т. 92. Вып. 11. С. 1363.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА 2021 том 40 № 12

- 17. Xu Z., Xiao X., Fang P. et al. // Sustainability. 2020. V. 12. P. 464: https://doi.org/10.3390/su12020464
- 18. Williams P.T. // Waste Management. 2013. V. 33. P. 1714.
- 19. Zeaiter J. // Fuel. 2014. V. 133. P. 276.
- 20. *Huang H., Sobel D.R., Spadaccini L.J.* // Proc. AIAA/ASME/SAE/ASEE. Indianapolis, Indiana: AIAA, 2002. Paper № 2002-3871.
- 21. Fan X.J., Zhong F.Q., Yu G., Li J.G. // J. Propulsion Power. 2009. V. 25. № 6. P. 1226.
- 22. Ruan B., Meng H., Yang V. // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2014. V. 69. P. 455.
- 23. Ямпольский Ю.П. Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов. М.: Химия, 1990. C. 216.
- 24. Conesa J.A., Ortuño N., Palmer D. // Sci. Reports. 2020. V. 10. P. 6750; https://doi.org/10.1038/s41598-020-63807-w
- 25. Tangri N., Wilson M. Waste gasification and pyrolysis: High risk, low yield processes for waste management. A technology risk analysis. Report: no-burn.org/gasification-pyrolysis-risk-analysis. US: GAIA, 2017.
- 26. Xue Y. Ph. D. Theses. Capstones, US: Iowa State University, 2017. № 16242; https://lib.dr.iastate.edu/etd/16242
- 27. Салганский Е.А., Полианчик Е.В., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 1. С. 45.
- 28. Veksha A., Giannis A., Chang V.W.-C. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2017. V. 124. P. 16.
- 29. Al-Salem S.M., Antelava A., Constantinou A. et al // J. Environ. Manage. 2017. V. 197. P. 177.
- 30. Кислов В.М., Жолудев А.Ф., Кислов М.Б., Салганский Е.А. // ЖПХ. 2019. Т. 92. Вып. 1. С. 61.
- 31. Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Глазов С.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 64.
- 32. Westerhout R.W.J., Waanders J., Kuipers J.A.M., Van Swaaij W.P.M. // Indust. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 1955.
- 33. Buah W.K., Cunliffe A.M., Williams P.T. // Process Saf. Environ. Prot. 2007. V. 85 (B5). P. 450.
- 34. Cho M.-H., Jung S.-H., Kim J.-S. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 1389.
- 35. Chen D., Yin L., Wang H., He P. // Waste Manage. (Oxford). 2014. V. 34. P. 2466.
- 36. Фролов С.М., Звегинцев В.И., Аксёнов В.С. и др. // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 4. С. 44.
- 37. Ranzi E., Frassoldati A., Grana R. et al. // Prog. Energy Combust. Sci. 2012. V. 38. № 4. P. 468; http://creckmodeling.chem.polimi.it/
- 38. Schönborn A., Le M.D., Fournet R. et al. // Combust. and Flame. 2019. V. 205. P. 466.
- 39. Pitz W.J., Liang J., Kukkadapu G. et al. // Intern. J. Chem. Kinet. 2020. V. 53. Issue 3. P. 465; https://doi.org/10.1002/kin.21457
- 40. Tereza A., Agafonov G., Anderzhanov E. et al. // High Temp. Mater. Processes. 2019. V. 23. P. 291; https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2019033024
- 41. Xu Z., Xiao X., Fang P. et al. // Sustainability. 2020. V. 12. P. 464; https://doi.org/10.3390/su12020464

- 42. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. //* Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 58.
- Edwards T. // Combust. Sci. Tech. 2006. V. 178. № 1– 3. P. 307.
- 44. Kick T., Herbst J., Kathrotia T. et al. // Energy. 2012. V. 43. P. 111; https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.01.035
- 45. *Zhong B.-J.*, *Peng H.-S.* // J. Propul. Power. 2019. V. 35.
- $\mathbb{N}$  3. P. 1.
- Yang S., Jia M. // Front. Mech. Eng. 2019. V. 5. P. 21; https://doi.org/10.3389/fmech.2019.00021
- 47. Nikitin V.F., Mikhalchenko E.V., Kushnirenko A.G. // Proc. AIP Conf. 2020. V. 2304. Paper № 020017; https://doi.org/10.1063/5.0034720

- 48. *Kee R.J., Rupley F.M., Meeks E., Miller J.A.* CHEM-KIN III Tech. Report № SAND96-8216. Livermor, CA: Sandia National Laboratories, 1996.
- 49. *Gaurh P., Pramanik H. //* Waste Manage. (Oxford). 2018. V. 77. P. 114.
- 50. Wang H. // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. P. 41.
- 51. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 21.
- 52. *Kiran N., Ekinci E., Snape C.E.* // Resources, Conservation and Recycling. 2000. V. 29. P. 273.
- 53. Nishino J., Itoh M., Fujiyoshi H., Uemichi Y. // Fuel. 2008. V. 87. P. 3681.
- 54. Ramirez-Canon A., Munoz-Camelo Y.F., Singh P. // Environments. 2018. V. 5. P. 72.

# ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 534.222.2

# РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ДЕТОНАЦИИ ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА ТКХ-50

© 2021 г. Я. О. Иноземцев<sup>1</sup>, А. В. Иноземцев<sup>1</sup>, М. Н. Махов<sup>1\*</sup>, А. Б. Воробьёв<sup>1</sup>, Ю. Н. Матюшин<sup>1</sup>

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

> \*E-mail: mmn13makhov@yandex.ru Поступила в редакцию 13.04.2021; после доработки 30.04.2021; принята в печать 20.05.2021

Анализ литературных данных показал, что оценки детонационных характеристик взрывчатого вещества 5,5'-бистетразол-1,1'-диолята дигидроксиламмония (ТКХ-50) были выполнены авторами ряда публикаций на основе завышенного расчетного значения стандартной энтальпии образования этого соединения. В Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН путем тщательно проведенных калориметрических измерений была получена существенно более низкая величина энтальпии образования ТКХ-50. С использованием этого значения были выполнены расчеты скорости и давления детонации, теплоты взрыва и метательной способности ТКХ-50. Из результатов оценок следует, что рассматриваемое соединение относится к категории взрывчатых веществ, обладающих умеренной мощностью.

*Ключевые слова:* взрывчатое вещество, энтальпия образования, скорость детонации, давление детонации, теплота взрыва, метательная способность. **DOI:** 10.31857/S0207401X21120074

В работах [1–4] соединение 5,5'-бистетразол-1,1'-диолят дигидроксиламмония (ТКХ-50) характеризуется как весьма перспективное взрывчатое вещество (ВВ), которое может быть использовано в качестве более мощной альтернативы гексогену. Утверждается также, что это соединение обладает более низкой чувствительностью к внешним воздействиям, чем гексоген и октоген, а метод синтеза позволяет создать промышленное производство этого ВВ. Однако, как показали дальнейшие исследования, параметры детонации ТКХ-50 были оценены авторами [1–4] на основании завышенного расчетного значения стандартной энтальпии образования этого вещества: 446.6 кДж · моль<sup>-1</sup>.

В результате тщательно проведенных калориметрических измерений в Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН (ФИЦ ХФ РАН) была получена существенно более низкая величина энтальпии образования ТКХ-50, а именно: (194.1  $\pm$  0.9) кДж/моль [5]. В связи с тем, что вещество ТКХ-50 вызывает значительный интерес у исследователей и разработчиков взрывчатых материалов, цель настоящей работы заключалась, во-первых, в анализе влияния различий в значениях энтальпии образования на детонационные характеристики ТКХ-50, а во-вторых, в оценке взрывчатых свойств этого соединения в сравнении с параметрами ряда известных BB.

В табл. 1 представлены значения детонационных характеристик для ТКХ-50 и с целью сравнения еще для четырех известных ВВ разной мощности. Данные по плотности  $\rho$  приведены в работе [1]. Значения стандартной энтальпии образования BB, использованные в работах [1–4], обозначены как

 $\Delta H_{fl}^{\circ}$ . Скорости детонации рассчитаны на основе

значений  $\Delta H_{f1}^{\circ}$  с использованием термодинамических кодов: EXPLO5.05 –  $D_1$  [1], EXPLO5 V6.01 –  $D_2$  [2], CHEETAH 2.0 –  $D_3$  [3] и EXPLO5 V6.02 –  $D_4$  [4]. Величина  $D_5$  оценивалась по методу Камлета–Джейкобса [6]. Остальные данные получены расчетным путем авторами настоящей работы с использованием значений энтальпии образования BB, измеренных в ФИЦ ХФ РАН ( $\Delta H_f^{\circ}$ ). Скорость детонации, D, и давление в точке Чепмена–Жуге,  $P_{CJ}$ , рассчитывали по методу Камлета–Джейкобса [6]. Для расчета теплоты взрыва Q ( $H_2O$  – газ) использовался способ, предложенный в работе [7].

Метательная способность (MC) является одной из важнейших характеристик BB. В предлагаемой работе рассматривается MC, соответствующая условиям испытаний по методу M-40. Эта

| ВВ Формул | Формула              | р,<br>г/см <sup>3</sup> | $\Delta H_{f1}^{\circ}$ | $\Delta H_f^{\circ}$ | $D_1$ | <i>D</i> <sub>2</sub> | <i>D</i> <sub>3</sub> | <i>D</i> <sub>4</sub> | $D_5$ | D      | $P_{\rm CJ},$ | $P_{\rm CJ}, Q, \eta$ | η, %  |
|-----------|----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|--------|---------------|-----------------------|-------|
|           |                      |                         | кДж/моль                |                      | км/с  |                       |                       |                       | 111a  | МДЖ/КГ | T             |                       |       |
| THT       | $C_7H_5O_6N_3$       | 1.648                   | -55.5                   | -62.7                | 7.459 | 7.287                 | _                     | _                     | 7.01  | 7.00   | 20.6          | 4.43                  | 75.5  |
| Гексоген  | $C_3H_6O_6N_6$       | 1.806                   | 86.3                    | 70.7                 | 8.983 | 8.834                 | 8.965                 | —                     | 8.85  | 8.82   | 34.6          | 5.67                  | 96.0  |
| Октоген   | $C_4H_8O_8N_8$       | 1.904                   | 116.1                   | 85.8                 | 9.221 | 9.175                 | 9.339                 | _                     | 9.18  | 9.15   | 38.3          | 5.70                  | 100.0 |
| CL-20     | $C_6H_6O_{12}N_{12}$ | 2.035                   | 365.4                   | 374.9                | 9.455 | 9.674                 | _                     | —                     | 9.59  | 9.60   | 43.9          | 6.14                  | 106.1 |
| TKX-50    | $C_2H_8O_4N_{10}$    | 1.877                   | 446.6                   | 194.1                | 9.698 | 9.766                 | 9.656                 | 10.026                | 9.19  | 8.75   | 34.8          | 4.64                  | 91.8  |

Таблица 1. Значения детонационных характеристики рассматриваемых ВВ

методика в нашей стране принята в качестве базовой [8]. В методе М-40 исследуется процесс ускорения стальной пластины диаметром 40 и толщиной 4 мм, метаемой с торца цилиндрического заряда диаметром и толщиной 40 мм в канале толстостенной стальной оболочки. Мерой МС служит скорость пластины на расстоянии 40 мм от торца заряда. Относительная скорость пластины, η (эталон — октоген при плотности 1.904 г/см<sup>3</sup>) оценивалась способом, предложенным в работе [9].

Как следует из табл. 1, в случае гексогена, октогена и CL-20 различие в результатах расчета значений  $D_1, D_2, D_3$  и  $D_5$ , с одной стороны, и D, с другой, невелико, так как  $\Delta H_{f1}^{\circ}$  и  $\Delta H_{f}^{\circ}$  для этих BB различаются на относительно небольшую величину. Напротив, в случае ТКХ-50 наблюдается значительное расхождение значений скоростей, рассчитанных с использованием двух разных величин энтальпии образования. Кроме того, согласно значениям  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  и  $D_4$ , рассчитанным по термодинамическим кодам, вещество ТКХ-50 по скорости детонации должно не только превосходить гексоген и октоген, но и, по крайней мере, не уступать CL-20. При этом обращает на себя внимание очень высокое значение  $D_4$  для TKX-50 (≈10 км/с). Более низкая скорость для ТКХ-50 получена по методу Камлета-Джейкобса [6], хотя и в этом случае величина  $D_5$  остается на уровне значения скорости детонации октогена.

В соответствии с результатами расчета, выполненного с использованием измеренных в ФИЦ ХФ РАН энтальпий образования  $\Delta H_f^{\circ}$ , ТКХ-50 по скорости детонации *D* незначительно уступает гексогену, но заметно проигрывает октогену и, в особенности, веществу CL-20. По давлению детонации это соединение близко к гексогену. Однако МС и теплота взрыва у ТКХ-50 ниже, чем у гексогена. Более того, по теплоте взрыва ТКХ-50 приближается к ТНТ, веществу с относительно невысокими параметрами детонации.

Для повышения работоспособности ВВ широко используются энергетические добавки. Наиболее распространенной добавкой такого рода является порошкообразный алюминий. Известно, что введение алюминия в состав с ВВ приводит к увеличению теплоты взрыва и МС. Наибольший эффект достигается для ВВ с положительным кислородным балансом [10–12]. Кислородный баланс CL-20, гексогена (октогена) и ТКХ-50 равен -11%, -21.6% и -27.1% соответственно. В связи с этим не следует ожидать более значительного повышения теплоты взрыва и МС при добавлении алюминия к ТКХ-50, чем в случае, когда алюминий вводится в состав с гексогеном, октогеном и CL-20.

Таким образом, результаты сравнения данных, представленных в табл. 1, подчеркивают необходимость использования при расчетах взрывчатых свойств ВВ надежных значений энтальпии образования как одной из их важнейших характеристик. Некоторые выводы, сформулированные авторами работ [1–4] по поводу высокой мощности ТКХ-50, не подтверждаются результатами расчета, проведенного на основе измеренного в ФИЦ ХФ РАН значения энтальпии образования этого ВВ.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по темам 0082-2019-0016 "Создание высокоэнергетических материалов нового поколения и исследование их характеристик" (регистрационный номер АААА-А18-118031490034-6) и 0082-2019-0006 "Фундаментальные исследования процессов превращения энергоемких материалов и разработка научных основ управления этими процессами" (регистрационный номер АААА-А21-121011990037-8).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fischer N., Fischer D., Klapötke T.M. et al. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 20418; https://doi.org/10.1039/c2jm33646d
- 2. *Golubev V.K., Klapötke T.M.* // Proc. 17th Sem. on New Trends in Research of Energetic Materials. Pardubice: University of Pardubice, 2014. P. 672.
- 3. Klapötke T.M., Witkowski T.G., Wilk Z., Hadzik J. // Proc. 19th Sem. on New Trends in Research of Ener-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

getic Materials. Pardubice: University of Pardubice, 2016. P. 642.

- 4. *Golubev V.K., Klapötke T.M.* // Proc. 20th Sem. on New Trends in Research of Energetic Materials. Pardubice: University of Pardubice, 2017. P. 152.
- 5. *Kon'kova T.S., Matyushin Yu.N., Miroshnichenko E.A. et al.* // Proc. 47th Intern. Annual Conf. of ICT. Pfinztal: Fraunhofer Institute for Chemical Technology, 2016. P. 90.
- Kamlet M.J., Jacobs S.J // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 23.
- 7. *Махов М.Н., Архипов В.И.* // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25. № 3. С. 87.

- 8. Андреев С.Г., Бабкин А.В., Баум Ф.А. и др. Физика взрыва (в 2-х томах) / Под ред. Орленко Л.П. Т. 1. М.: Физматлит, 2002.
- 9. *Makhov M.N.* // Proc. 32nd Intern. Annual Conf. of ICT. Pfinztal: Fraunhofer Institute for Chemical Technology, 2001. P. 97.
- 10. *Махов М.Н.* // Горение и взрыв. 2019. Т. 12. № 1. C. 122; https://doi.org/10.30826/CE19120115
- 11. *Махов М.Н.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 23; https://doi.org/10.31857/S0207401X20010094
- 12. *Махов М.Н.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 71; https://doi.org/10.31857/S0207401X20090083

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 678:579. 504.5

# БИОДЕГРАДАЦИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ С НАТУРАЛЬНЫМ КАУЧУКОМ В ПОЧВЕ

© 2021 г. И. А. Варьян<sup>1, 2\*</sup>, Н. Н. Колесникова<sup>1</sup>, А. А. Попов<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Российской академии наук, Москва, Россия <sup>2</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

> \**E-mail: ivetta.varyan@yandex.ru* Поступила в редакцию 18.12.2020; после доработки 14.04.2021; принята в печать 20.04.2021

Исследована биологическая деградация смесевых композитов полиэтилена низкой плотности с натуральным каучуком в почве. Биоразлагаемость композитов проанализирована по изменению массы, внешнего вида, а также химического состава материалов с использованием метода инфракрасной спектроскопии. Анализ изменения ИК-спектров образцов после экспозиции в почве показал уменьшение *цис*-1,4-двойных связей, образование карбонильных групп, а также функциональных групп, принадлежащих биоматериалу. Полученные результаты согласуются с представлениями об окислительном механизме начального этапа процесса биодеградации натурального каучука и дают информацию о накоплении биомассы в образцах смеси полиэтилена низкой плотности и натурального каучука в зависимости от состава.

*Ключевые слова:* полиэтилен низкой плотности, натуральный каучук, смеси, биодеградация, инфракрасная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0207401X21120153

## введение

С ростом объема производства и потребления синтетических полимеров связана проблема накопления их отходов, необходимость утилизации которых становится все более острой проблемой [1, 2]. Значительную часть полимерных отходов представляют изделия из полиэтилена (ПЭ), наиболее широко применяемого в упаковочной отрасли и в сельском хозяйстве [3].

С целью снижения загрязнения окружающей среды полимерными отходами активно развивается направление создания биоразлагаемых смешанных композиций синтетических полимеров с натуральными компонентами, представляющими питательные среды для микроорганизмов. Такие материалы должны иметь достаточно высокий уровень эксплуатационных показателей и в тоже время обладать способностью к биоразложению в определенных условиях.

Для придания материалам на основе полиэтилена способности к биоразложению в естественных условиях часто предлагают использовать натуральные наполнители из возобновляемого сырья и отходов промышленного и сельскохозяйственного производства [4–12]. Эти добавки экономически предпочтительны, однако получаемые материалы обладают существенно более низкими механическими свойствами по сравнению с исходным полимером.

Проводятся исследования смесевых композиций ПЭ с добавлением биоразлагаемых полимеров, таких как полигидроксиалканоаты или полилактид [13–16]. Эти полимерные композиции обладают высокой биоразлагаемостью, но сложности биотехнологического процесса их получения и довольно большие затраты на оборудование обуславливают высокую стоимость материалов на их основе.

Одним из известных биодеградирующих полимеров является натуральный каучук (НК). В природе широко распространены разрушающие его микроорганизмы. Описаны многие бактериальные штаммы, которые способны использовать НК в качестве единственного источника углерода и энергии [17, 18]. Наиболее активными являются актиномицеты.

Первоначально научные исследования были направлены на предотвращение микробной деградации природного полиизопрена. Но в последние годы из-за интенсивного использования и накопления отходов этого материала микробная деградация рассматривается как один из альтернативных путей очистки окружающей среды. Растет количество исследований, направленных на изучение биохимического механизма биологического разложения натурального каучука [19– 21].

В настоящей работе натуральный каучук (НК) использовали в качестве природной добавки к ПЭ с целью придания материалу способности разлагаться под воздействием почвенных микроорганизмов. Для определения биоразлагаемости композиций ПЭ/НК разного состава применили лабораторный почвенный тест (ISO 846), имитирующий поведение материалов в естественных почвенных условиях.

Ранее в работе [22] было показано насколько легко при наличии воды НК подвергается биоразложению под воздействием почвенных микроорганизмов. Так, потеря массы пленочного образца НК во влажном лабораторном грунте за 90 сут составила 38 мас.%.

Цель настоящей работы — изучение процесса микробиологического разрушения композиций ПЭ/НК разного состава при экспонировании в почве с применением метода инфракрасной спектроскопии.

# МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Объекты

Объектами исследования в работе были образцы: полиэтилен низкой плотности (ПЭ) (марка 15803-020, "Нефтехимсевилен", Россия), натуральный каучук НК (марка SVR 3L, Вьетнам), а также двойные смеси полиэтилен/натуральный каучук (ПЭ/НК), содержащие 10, 20, 30, 40 и 50 мас.% каучука. Молекулярные характеристики ПЭ  $M_w = 1.0 \cdot 10^5$ ,  $M_n = 1.5 \cdot 10^4$ ,  $M_w/M_n = 6.7$  (гель – проникающая хроматография, растворитель – 1,2,4-трихлорбензол, 140 °C) [10].

#### Получение образцов

Приготовление композиций осуществляли на лабораторном смесителе типа Брабендер (Россия) в атмосфере технического аргона (ГОСТ 10157-79) при температуре 140°С и скорости вращения ротора 45 об/мин. Рассчитанную навеску предварительно гранулированного образца НК помещали в смесительную камеру, через 2 мин добавляли взвешенное количество образца ПЭ, перемешивание проводили в течение 8 мин. Атмосфера инертного аргона была использована для уменьшения окисления полимеров. После окончания цикла смешения полученные композиции извлекали из смесительной камеры и охлаждали при комнатной температуре до их полного остывания. Далее измельченный материал помещали на целлофановую подложку и путем прессования на ручном гидравлическом прессе ПРГ-10 с

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

электронным блоком для нагрева плит (Россия) при температуре 140°С, давлении 7.8 МПа (80 кгс/см<sup>2</sup>) и с последующей закалкой в воде при температуре  $(22 \pm 2)$ °С получали пленочные образцы диаметром 8 см и толщиной (180 ± 10) мкм.

#### Методы исследования

Испытания на биоразрушение выполняли путем инкубирования пленочных образцов в почвенном грунте, подготовленном согласно стандарту ГОСТ 9.060-75, в лабораторных условиях при температуре ( $22 \pm 3$ ) °С. Влагоемкость почвы поддерживали на уровне 60%, что является оптимальным для биологической активности микроорганизмов. Образцы, помещенные в почву, выдерживали в течение различных промежутков времени с последующей очисткой от почвы проточной водой и высушиванием при комнатной температуре до постоянной массы.

Оценку деградации проводили по изменению внешнего вида, массы и химического состава образцов после экспонирования во влажной почве. Изменение окраски и физические дефекты образцов оценивали визуально и с помощью оптического микроскопа Axio Imager Z2m (Carl Zeiss, Германия) при увеличении  $50 \times и 200 \times в$  проходящем и отраженном свете. Оценка изменения массы образцов проводилась путем взвешивания с погрешностью  $\pm 0.1$  мг. Изменения молекулярного состава образцов определяли методом ИКспектроскопии с использованием ИК-фурьеспектрометра Spectrum 100 (Perkin Elmer, США) при температуре ( $22 \pm 2$ )°C в проходящем свете в области 4000-450 см<sup>-1</sup>.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из параметров, по которым оценивают биоразлагаемость испытуемых материалов, может быть показатель потери массы после экспонирования в почве [23]. На рис. 1 показаны результаты определения изменения массы образцов ПЭ/НК с разным содержанием НК за определенные интервалы времени экспонирования в почве. Снижение массы наблюдается для всех образцов, однако для образцов с содержанием НК 10 и 20 мас.% изменения незначительны; наибольшую потерю массы показали композиции с 40 и 50 мас.% натурального каучука. За 24 месяца эксперимента образец с 40%-ным содержанием НК потерял 30.5% массы, а с 50%-ным содержанием натурального каучука – 42%. С ростом содержания НК в смеси (начиная с 30 мас.%) повышается его доступность для микроорганизмов вследствие изменения фазовой структуры композиции - перехода от дисперсного распределения фазы НК в матрице ПЭ к взаимопроникающим системам [24].



**Рис. 1.** Зависимости изменения массы образцов композитов ПЭ/НК с разным содержанием НК: 0 (*1*), 10 (*2*), 20 (*3*), 30 (*4*), 40 (*5*) и 50 мас.% НК (*6*) от времени экспозиции в почве.

Обращает на себя внимание факт снижения скорости потери массы образцов со временем выдержки в почве. Как отмечено в работе [25], показатель потери массы не всегда может быть однозначным критерием биоразлагаемости материалов в условиях окружающей среды, так как он является суммарным параметром, зависящим как от снижения массы в результате деструкции, так и от прироста биомассы.

Визуально и с помощью оптического микроскопа наблюдали изменения внешнего вида образцов после экспонирования в почве: появление окрашенных участков разной степени интенсивности, изменение рельефных характеристик и целостности (наличие полостей и сквозных отверстий) пленок. Для композиций с содержанием НК 40 и 50 мас.% эти изменения проявляются в наибольшей степени. Представленные на рис. 2 микрофотографии демонстрируют изменения структуры поверхности образца ПЭ/НК состава 50/50 после 24-месячного почвенного теста.

Контроль изменений химического состава композитов в процессе их деструкции в почве проводили с использованием метода ИК-спектроскопии в проходящем свете. На рис. 3 в качестве примера представлены ИК-спектры поглощения образцов ПЭ/НК состава 70/30 исходного (1) и после экспонирования в грунте в течение 24 месяцев (2). В спектрах исходного образца присутствует полоса поглощения, принадлежащая макромолекулам натурального каучука [20, 26] полоса при 836 см<sup>-1</sup>, относящаяся к С-Н-внеплоскостному деформационному колебанию группы  $C(CH_3)=CH$ , а также полоса при 1663 см<sup>-1</sup>, относящаяся к валентным колебаниям С=Сгрупп каучука. Интенсивность этих полос растет пропорционально содержанию НК в образце.

Сравнительный анализ спектров до и после почвенного теста показывает, что через 24 месяца выдержки в почве исчезают полосы, принадлежащие макромолекулам каучука при 836 и 1663 см<sup>-1</sup>. В то же время после почвенного теста на ИКспектре образца наблюдаются полосы поглощения в областях 3600–3000, 1770–1500 и 1200–900 см<sup>-1</sup>, обусловленные появлением в структуре образцов функциональных кислородсодержащих (гидроксильных, карбонильных) групп.

На рис. 4 показаны ИК-спектры образцов композитов с разным содержанием НК после экспонирования в почве в течение 24 месяцев (область 1800–1500 см<sup>-1</sup>). Как видно из рисунка, спектры образцов с разным содержанием НК, подвергнутых воздействию почвенных микроорганизмов, различаются не только интенсивностью полос поглощения. Для образцов с содержанием каучука до 30 мас. % наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения с максимумом при 1714 см<sup>-1</sup>, относящейся к колебаниям кетонной, альдегидной и других карбонильных групп, с ростом содержания НК в образцах. Для образцов с 40 и 50%-ным содержанием НК интенсивность полосы уменьшается наряду с появлением полос поглошения в области 1660–1640 и при 1548 см<sup>-1</sup>. Следует отметить, что эти же образцы в наибольшей степени подверглись структурным изменениям, изменениям окраски и потере массы. Полученные по ИК-спектрам данные можно объяснить с использованием представлений о механизме биодеградации НК.

Из-за высокой молекулярной массы каучук не может поглощаться бактериальными клетками и должен быть расщеплен внеклеточно до низкомолекулярного олигомера. Согласно литературным данным [27–30], за первичное воздействие



**Рис. 2.** Микрофотографии образца композиции ПЭ/НК с содержанием НК 50 мас.% (отраженный свет, увеличение  $50 \times \mu 200 \times$ ) до (*a*, *b*) и после экспонирования в почве в течение 24 месяцев (*a*, *c*).

на гидрофобный и водонерастворимый полиизопрен (основной компонент НК) ответственны ферменты оксигеназы. Для микроорганизмов использование каучука в качестве источника углерода



**Рис. 3.** ИК-спектры образцов композиции ПЭ/НК с содержанием НК 30 мас.%: *1* – исходного и *2* – после экспонирования в почве в течение 24 месяцев.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

и энергии зависит от способности синтезировать расщепляющие каучук оксигеназы и транспортировать эти ферменты из клетки для достижения нерастворимого полимерного субстрата. В результате этого воздействия в аэробных условиях происходит разрыв двойной полиизопреновой связи и образование олигомеров с кетонной и альдегидной группами.

Наблюдаемое нами на спектрах образцов композиций ПЭ/НК после почвенного теста появление полос, принадлежащих карбонильным группам, наряду со снижением интенсивности полос, принадлежащих полиизопрену, свидетельствует об окислительном расщеплении молекул полиизопрена на начальном этапе биодеструкции в почве. Низкомолекулярные промежуточные альдегиды неустойчивы и дополнительно окисляются до кислот, которые дальше участвуют в биосинтезе, обеспечивая рост микроорганизмов.

Полосы поглощения на ИК-спектрах в области 1660–1640 и при 1548 см<sup>-1</sup> относятся к валентным колебаниям С=О и деформационным колебаниям N-H и С-N амидных групп. Согласно работам [31, 32], в которых исследовались ИКспектры биологических образцов, эти полосы поглощения представляют собой принадлежащие бактериям маркерные полосы амидных групп. Появление соответствующих полос на спектрах композиций ПЭ/НК обусловлено накоплением биомассы в образцах при выдерживании их в поч-



**Рис. 4.** ИК-спектры образцов композиций ПЭ/НК с разным содержанием НК: 0 (*1*), 10 (*2*), 20 (*3*), 30 (*4*), 40 (*5*) и 50 мас.% НК (*6*) после экспонирования в почве в течение 24 месяцев в области 1850–1500 см<sup>-1</sup>.

ве, и позволяет судить о приросте биомассы микроорганизмов в процессе деградации материалов.

На спектрах образцов, после экспонирования в почве, наблюдается интенсивная широкая полоса поглощения в области 1200–900 см<sup>-1</sup> (рис. 3). Авторы работы [18], исследовавшие биопленки актиномицетов, разлагающих НК, относят эту полосу к колебаниям С–О-, С–О–С-групп полисахаридов. Наличие полос поглощения полисахаридов подтверждает образование биоматериала в образцах ПЭ/НК, подвергнутых почвенному тесту. Согласно полученным данным, образцы смесевых композиций ПЭ/НК с содержанием НК > 30 мас.%, подвергаются более глубокому окислению, сопровождаемому увеличением биомассы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, деструкция композитов полиэтилена низкой плотности с добавками натурального каучука в почве сопровождается потерей массы, изменением цветовых характеристик, нарушением целостности пленочных образцов. Применение метода инфракрасной спектроскопии позволяет контролировать использование НК почвенными микроорганизмами посредством ферментативного окисления с разрывом двойных связей и образованием концевых карбонильных групп, а также накопление биоматериала в образцах. Информацию о накоплении биомассы ИК-спектроскопия дает по характерным для функциональных групп белковых соединений спектральным полосам поглощения. Основным эффектом деградации, вызванным микробным усвоением НК в смесях с ПЭ, является увеличение площади поверхности синтетического полимера, что может делать его более восприимчивым к абиотическому окислению.

Работа выполнена с использованием приборов Центра коллективного пользования (ЦКП ИБХФ РАН) "Новые материалы и технологии" и Центра коллективного пользования (ЦКП РЭУ им. Г.В. Плеханова) "Новое оборудование".

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования по теме госзадания "Полимерное материаловедение: кинетика и механизмы химических и физических процессов в полимерах, композитах и биологических системах" (номер госрегистрации 01201253305).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Prata J.C., Patrício Silva A.L., da Costa J.P., Mouneyrac C., Walker T.R. // Intern. J. Environ. Res. Public Health. 2019. V. 16. Issue 13. P. 2411; https://doi.org/10.3390/ijerph16132411
- 2. *Потапова Е.В.* // Изв. Байкальского гос. ун-та. 2018. Т. 28. № 4. С. 535.
- Kyrikou I., Briassoulis D. // J. Polym. Environ. 2007. V. 15. P. 125.
- 4. Orhan Y., Buyukgungor H. // Intern. Biodeterior. Biodegrad. 2000. V. 45. P. 49.
- Khvatov A.V., Lukanina J.K., Kolesnikova N.N., Popov A.A. // J. Balk. Tribol. Assoc. 2007. V. 13. № 4. P. 527.
- 6. Роговина С.З., Ломакин С.М., Алексанян К.В., Прут Э.В. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 6. С. 54.
- Pantyukhov P.V., Khvatov A.V., Monakhova T.V., Popov A.A., Kolesnikova N.N. // Intern. Polym. Sci. Technol. 2013. T. 40. № 5. P. T55.
- 8. Ayswarya E.P., Francis K.F.V., Renju V.S., Thachil E.T. // Mater. Des. 2012. V. 41. P. 1.
- 9. Pantyukhov P.V., Kolesnikova N.N., Popov A.A. // Polym. Compos. 2016. V. 37. P. 1461.
- Mastalygina E.E., Shatalova O.V., Kolesnikova N.N., Popov A.A., Krivandin A.V. // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2016. V. 7. № 1. P. 58.
- 11. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Волик В.Г., Прут Э.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 72.
- 12. Попов А.А., Зыкова А.К., Масталыгина Е.Е. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 71.
- Madhu G., Bhunia H., Bajpai P.K. // Polym. Eng. Sci. 2014. V. 54. P. 2155.
- Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Попов А.А. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 9. С. 57.
- Ol'khov A.A., Iordanskii A.L., Zaikov G.E. // J. Balk. Tribol. Assoc. 2014. V. 20. P. 101.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

46

- Тертышная Ю.В., Подзорова М.В. // Прикл. химия. 2018. Т. 91. № 3. С. 377.
- Yikmis M., Steinbüchel A. // Appl. Environ. Microbiol. 2012. V. 78. № 13. P. 4543.
- Linos A., Berekaa M., Reichelt R., Keller U., Schmitt J. // Appl. Environ. Microbiol. 2000. V. 66. № 4. P. 1639.
- Rose K., Steinbuchel A. // Ibid. 2005. V. 71. № 6. P. 2803.
- 20. Shah A.A., Hasan F., Shah Z., Kanwal N., Zeb S. // Intern. Biodeterior. Biodegrad. 2013. V. 83. P. 145.
- 21. *Nanthini J., Sudesh K.* // J. Polym. Environ. 2017. V. 25. P. 606.
- 22. Колесникова Н.Н., Луканина Ю.К., Попов А.А. // Деформация и разрушение материалов. 2012. № 7. С. 33.
- 23. Ермолович О.А., Макаревич А.В., Гончарова Е.П., Власова Г.М. // Биотехнология. 2005. № 4. С. 47.
- 24. Varyan I.A., Kolesnikova N.N., Mastalygina E.E., Popov A.A. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2310. P. 020345; https://doi.org/10.1063/5.0035238

- 25. *Луканина Ю.К.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИБХФ РАН, 2011.
- Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Пер. с нем. М.: Химия, 1976.
- 27. Birke J., Jendrossek D. // App. Environ. Microbiol. 2014. V. 80. № 16. P. 5012.
- 28. Hiessl S., Bose D., Oetermann S., Eggers J., Pietruszka J. et al. // Ibid. № 17. P. 5231.
- Braga S.P., Santos A.P., Paganini T., Barbosa D., Epamino G.W. et al. // Braz. J. Microbiol. 2019. V. 50. P. 1051.
- Jendrossek D., Birke J. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2019. V. 103. P. 125.
- Schmitt J., Flemming H.-C. // Intern. Biodeterior. Biodegrad. 1998. V. 41. P. l.
- Maquelin K., Kirschner C., Choo-Smith L.-P., van den Braak N., Endtz H.Ph. et al. // J. Microbiol. Methods. 2002. V. 51. P. 255.

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 577:346

# РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОРГАНИЗМ И ГЕНОТОКСИЧЕСКИЕ НАРУШЕНИЯ СИСТЕМЫ КРОВИ

© 2021 г. И. И. Пелевина<sup>1</sup>, А. В. Аклеев<sup>2</sup>, И. Н. Когарко<sup>1</sup>, В. В. Петушкова<sup>1\*</sup>, Б. С. Когарко<sup>1</sup>, Е. А. Пряхин<sup>2</sup>, Е. А. Нейфах<sup>1</sup>, О. В. Ктиторова<sup>1</sup>, С. С. Андреев<sup>2</sup>

> <sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия <sup>2</sup>Уральский научно-практический центр радиационной медицины Федерального медико-биологического агентства России, Челябинск, Россия \*E-mail: vladapetushkova@yandex.ru Поступила в редакцию 02.03.2021; после доработки 02.04.2021; принята в печать 20.04.2021

В эксперименте по изучению радиационных "эффектов свидетеля" на межорганизменном (системном) уровне использовались облученные в дозе 3 Гр и необлученные мыши-"свидетели", содержавшиеся совместно. У облученных животных на 3-и и 60-е сут при содержании без перегородки и на 14-е сут при содержании в клетках как с перегородкой, так и без нее, было выявлено статистически значимое снижение частоты нормальных хроматофильных (оксифильных) эритроцитов с микроядрами при сравнении с гамма-контролем. У необлученных мышей-"свидетелей", содержавшихся с облученными мышами в клетке с перегородкой на 14-е сут и без перегородки на 60-е сут, выявлена тенденция к превышению частоты микроядерных эритроцитов показателей в биоконтроле. На основании полученных в настоящем эксперименте данных, делается предположение, что радиационный "эффект свидетеля" имеет обратный характер, т.е. необлученные организмы способны снижать радиационные эффекты у облученных особей – "эффект спасения".

*Ключевые слова:* "немишенные эффекты", радиационно-индуцированный "эффект свидетеля", радиационно-индуцированный "эффект спасения", микроядра, беспородные мыши-самки. **DOI:** 10.31857/S0207401X2112013X

## введение

В настоящее время установлено, что биологические эффекты в клетках после действия ионизирующего излучения (ИИ) обусловлены не только повреждением ядерной ДНК. У клеток, которые находятся рядом с облученными или в культуральной среде, полученной от облученных клеток, также могут наблюдаться изменения, схожие с радиационно-индуцированными. Так называемые "немишенные эффекты" ИИ, включая "эффект свидетеля" (ЭС) достаточно хорошо изучены in vitro и in vivo [1, 2]. Показано, что ЭС характеризуется не только переносом повреждений от облученных клеток к необлученным в виде хромосомных аберраций, генных мутаций, изменения экспрессии генов, но и апоптозом, неопластической трансформацией клеток-"свидетелей". Необходимо отметить, что наряду с цитотоксическим эффектом в клетках-"свидетелях" регистрируются и цитопротективные эффекты, например, повышение их радиорезистентности.

яснения этого явления предлагается несколько механизмов: 1) непосредственный контакт и передача "повреждающих" факторов; 2) выделение соединений, которые могут вызывать изменения у необлученных животных на расстоянии [7]; 3) действие биофотонов [8]; 4) действие внеклеточной ДНК [9].

Ранее считалось, что "эффект свидетеля" может реализовываться только в пределах одного

органа или системы. Недавно было показано, что

"эффект свидетеля" может быть зарегистрирован

не только в клеточных культурах или *in vivo* в од-

ном организме, но и на межорганизменном уров-

не – облученный организм может индуцировать

изменения у необлученного организма. Такие

эффекты были выявлены у беспозвоночных

(Daphnia magna) [3] и высших позвоночных жи-

вотных – рыб [4, 5] и крыс [6] и получили назва-

ние "межорганизменные радиационно-индуци-

рованные эффекты свидетеля" (radiation-induced

inter-organism level bystander effects) [3]. Для объ-

Дистанционный "эффект свидетеля" - наименее изученный с точки зрения проявлений и механизмов феномен, относящийся к "немишенным эффектам". В работах авторов [10, 11] приведены первые результаты исследований и наблюдения в рамках комплексного проекта по оценке радиационно-индуцированных "немишенных эффектов". В нашем предыдущем эксперименте у необлученных мышей, находившихся на протяжении 3 мес в контакте с облученными (3 Гр) особями, выявлены признаки патологий, сходных с радиационно-индуцированными, а именно: изменение поведенческих реакций, статистически значимая тенденция к уменьшению веса селезенки (r = -0.416; p = 0.048), увеличению площади алопеции (r = -0.631; p == 0.001) и иные аномалии.

Под воздействием ИИ облученные клетки млекопитающих способны передавать внеклеточные сигналы необлученным соседним клеткам. В работе [12] описано также явление, названное "эффект спасения", при котором клетки-"свидетели" снижали радиационно-индуцированные изменения в облученных клетках с помощью сигнала межклеточной обратной связи.

Данная тематика может быть применима при экологической оценке влияния радиоактивности на человека и природные ресурсы [13–15]. Цель нашего эксперимента – изучение радиационных "эффектов свидетеля" на межорганизменном уровне у облученных и необлученных животных (мыши) при их совместном содержании.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование выполнено на 60 беспородных мышах-самках. В опыте использовали здоровых животных, не подвергавшихся ранее другим экспериментальным воздействиям. Группы формировали методом сплошной выборки. При проведении экспериментальных процедур соблюдались соответствующие международные правила работы с лабораторными животными [16, 17]. Животные (n = 20) были облучены в дозе 3 Гр на исследовательской радиобиологической гамма-установке ИГУР-1М с четырьмя источниками изотопов <sup>137</sup>Cs, мощность дозы гамма-излучения — 0.79 Гр/мин, неравномерность  $\gamma$ -поля в рабочем пространстве — не более 5%. Поглощенная доза для мышей составила 3.0 Гр.

После обучения мыши были рассажены группами в четыре клетки, в каждой из которых находилось по пять облученных мышей и по пять необлученных (мыши-"свидетели", n = 20). В двух из четырех клеток облученные и необлученные мыши могли свободно контактировать друг с другом. В двух других клетках мыши облученной и необлученной групп были разделены металлической сеткой, что исключало их тактильный кон-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

такт. Для контроля были использованы еще две группы: группа биоконтроля (n = 10) и группа гамма-контроля облученные в дозе 3 Гр животные, (n = 10), каждая из которых содержалась в отдельной клетке. Всего сформировано шесть экспериментальных групп. Эксперимент продолжался три месяца.

Для решения поставленных задач был применен анализ частоты микроядерных (МЯ) эритроцитов. Микроядерный тест – эффективный инструмент оценки генотоксического действия различных факторов, нарушений, связанных с нестабильностью генома, а также других клеточных патологических процессов, связанных с повреждением ДНК, хроматина и нарушением деления клеток [18]. Кровь из хвостовой вены мышей отбирали на 3-и, 7-, 14-, 30-, 60-, 90-е сут после начала эксперимента. Готовили мазки крови для определения частоты эритроцитов с микроядрами и клеточного состава периферической крови. Мазки фиксировали метанолом в течение 3 мин. высушивали. окрашивали по методу Романовского-Гимза. Препараты для анализа кодировали и затем анализировали с помощью микроскопов "Axio Scope A1" и "Axio Imager M2" (Carl Ziess, Германия). Максимальный разовый объем кровопотери для каждого животного не превышал 3% от объема циркулируюшей крови (для мышей данной возрастной группы). Для определения частоты эритроцитов с микроядрами анализировали 1000 полихроматофильных эритроцитов (ПХЭ) и не менее 2000 нормальных (оксифильных) эритроцитов (НХЭ).

Статистический анализ проводили с помощью t-критерия Стьюдента. Различия принимали статистически значимыми при вероятности нулевой гипотезы p < 0.05. Для сравнительного анализа полученных данных выделили следующие воздействующие факторы: гамма-облучение; время после начала эксперимента; "фактор контакта" — вид контакта между облученными и необлученными животными (0 — отсутствие контакта между облученными и необлученными и необлученными и необлученными и необлученными и спергородкой); 2 — тактильный и обонятельный контакт (клетка с перегородкой); 2 — тактильный и обонятельный контакт (клетка без перегородки). Проводили многофакторный дисперсионный анализ признаков сопряженности с применением обобщенной линейной модели.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В исследованиях оценивали частоту ПХЭ с микроядрами, НХЭ с микроядрами, суммарного количества эритроцитов в периферической крови у мышей на 3-и, 7-, 14-, 30-, 60- и 90-е сут после начала эксперимента. Средняя частота ПХЭ с микроядрами в периферической крови мышей из группы биологического контроля составила 0.2–0.6‰. Гамма-облучение животных приводило к статистически значимому (t = 2.95; p = 0.01) по-



**Рис. 1.** Изменения частоты микроядерных полихроматофильных эритроцитов (ПХЭ) в крови двух групп животных: *1* – биологический контроль и *2* – гаммаконтроль в зависимости от времени после облучения.

вышению частоты ПХЭ с микроядрами, начиная с седьмых суток после облучения, когда этот показатель превышал значение в группе биологического контроля почти в 5 раз. Такой высокий уровень цитогенетических повреждений сохранялся до 14 дней, далее происходило снижение частоты хромосомных повреждений (рис. 1).

В группах необлученных мышей-"свидетелей" не было выявлено статистически значимых изменений частоты ПХЭ с микроядрами. На 7-е сут в группе "свидетелей", содержавшихся с облученными мышами в клетке с перегородкой, выявлена тенденция к повышению частоты микроядерных эритроцитов ( $t_1 = 0.88$ ; p = 0.39; рис. 2). В группе облученных животных, которых содержали в одной клетке с перегородкой с необлученными мышами-"свидетелями" на 14-е сут после начала эксперимента было зарегистрировано достоверное (t = 2.32; p = 0.03) снижение частоты ПХЭ с микроядрами по сравнению со значением показателя в группе гамма-контроля (рис. 3). При сравнении частоты ПХЭ с микроядрами в группах облученных животных, которых содержали вместе с необлученными "свидетелями", не выявлено других достоверных изменений.

При проведении многофакторного дисперсионного анализа в главной обобщенной модели выявлено достоверное влияние на частоту ПХЭ с микроядрами фактора "Облучение" (F = 59.45;  $p = 1.3 \cdot 10^{-13}$ ) и времени после начала эксперимента (F = 4.58; p = 0.033; табл. 1, 2). При этом гамма-облучение приводило к повышению ча-



**Рис. 2.** Частота микроядерных полихроматофильных эритроцитов (ПХЭ) в зависимости от времени после облучения для групп животных: 1 - биоконтроль; 2 - "свидетели", контактировавшие с облученными животными тактильно; 3 - "свидетели", контактировавшие с облученными мышами через перегородку; 4 - суммарные значения (контроль). На 7-е сут в группе "свидетелей", содержавшихся с облученными мышами в клетке с перегородкой, выявлена тенденция к повышению частоты микроядерных эритроцитов ( $t_1 = 0.88$ ; p = 0.39).

стоты ПХЭ с микроядрами в среднем на 0.97‰, и показатель снижался на 0.0042‰ в сутки.

При анализе частоты НХЭ с микроядрами в группе биологического контроля выявлено, что этот показатель в начале эксперимента составлял ( $1.09 \pm 0.18$ )‰. В дальнейшем происходило его снижение, и на 90-е сут после начала эксперимента в группе биологического контроля частота

Таблица 1. Влияние различных факторов на частоту полихроматофильных эритроцитов с микроядрами в периферической крови экспериментальных животных (многофакторный анализ с использованием обобщенной линейной модели)

| Параметры                   | F     | Значимость, р        |
|-----------------------------|-------|----------------------|
| Облучение                   | 59.45 | $1.3 \cdot 10^{-13}$ |
| Фактор контакта             | 1.52  | $2.2\cdot 10^{-1}$   |
| День                        | 4.58  | $3.3 \cdot 10^{-2}$  |
| Облучение + Фактор контакта | 0.49  | $6.1 \cdot 10^{-1}$  |

*Примечание.* Коэффициент детерминации  $R^2 = 0.162$ ; *F* – критерий Фишера.



Рис. 3. Частота микроядерных полихроматофильных эритроцитов (ПХЭ) в зависимости от времени после облучения для групп животных: 1 - гамма-контроль; 2 - облученные животные, контактировавшие со "свидетелями" тактильно; 3 - облученные мыши, контактировавшие со "свидетелями" тактильно; 4 - суммарное количество микроядерных эритроцитов в гамма-контроле (полихроматофильные + нормохроматофильные). На 14-е сут выявлено статистически значимое (t = 2.32; p = 0.03) снижение частоты МЯ эритроцитов у облученных мышей, контактировавших со "свидетелями" через перегородку.

НХЭ с микроядрами составила  $0.26 \pm 0.12\%$ . Гамма-облучение животных в дозе 3 Гр приводило к статистически значимому повышению частоты хромосомных аберраций во все сроки обследования. На 14-е сут после начала эксперимента значение этого показателя в 3.7 раз превышало его уровень в группе биологического контроля. Далее с 30-х по 90-е сут после начала эксперимента в

Таблица 2. Параметры обобщенной линейной модели при анализе влияния различных факторов на частоту полихроматофильных эритроцитов с микроядрами в периферической крови экспериментальных животных

| Параметры      | В       | t     | Значимость,<br><i>р</i> |  |
|----------------|---------|-------|-------------------------|--|
| Свободный член | 1.45    | 13.2  | $1.33 \cdot 10^{-32}$   |  |
| Облучение = 0  | 0       | _     | —                       |  |
| Облучение = 1  | 0.966   | 7.71  | $1.26 \cdot 10^{-13}$   |  |
| День           | -0.0042 | -2.14 | $3.29 \cdot 10^{-2}$    |  |

Примечания: *В* — значение коэффициента в главной линейной модели соответствующего исследуемому фактору; *t* — значение коэффициента Стьюдента для данного фактора.



**Рис. 4.** Изменения частоты микроядерных нормохроматофильных эритроцитов (НХЭ) в крови двух групп животных в зависимости от времени после начала эксперимента: *1* – биологический контроль и *2* – гамма-контроль.

группе гамма-контроля частота НХЭ эритроцитов с микроядрами существенно не менялась и составляла около 1‰, что превышало значения в группе биологического контроля в 2–3 раз (рис. 4).

В группах необлученных животных-"свидетелей" не выявлено статистически значимых изменений частоты НХЭ с микроядрами по сравнению со значениями показателя в группе биологического контроля (рис. 5). В группах, где облученных мышей содержали с необлученными "свидетелями", у облученных животных выявлено статистически значимое снижение частоты НХЭ с микроядрами при сравнении с гамма-контролем  $t_2$  (рис. 6). Приведен также показатель сравнения с биоконтролем  $t_1$ , где p — уровень значимости.

У облученных мышей отмечалось значимое снижение частоты НХЭ с микроядрами:

1) на 3-и сут после начала эксперимента при содержании в одной клетке без перегородки  $t_1 = = 0.39$ ; p = 0.701;  $t_2 = 2.35$ ; p = 0.03;

2) на 14-е сут как в группе животных, содержавшихся в клетках без перегородки,  $t_1 = 1.72$ ; p = 0.1;  $t_2 = 6.03$ ; p = 0.000011, так и в группе, находившихся в клетках с перегородкой,  $t_1 = 4.28$ ; p = 0.0005;  $t_2 = 3.29$ ; p = 0.004.

В тот же момент времени (на 14-е сут) у необлученных мышей-"свидетелей", содержавшихся с облученными мышами в клетке с перегородкой, выявлена тенденция к превышению частоты



**Рис. 5.** Зависимость частоты микроядерных нормохроматофильных эритроцитов (НХЭ) от времени, прошедшего после облучения для групп животных: *I* – биоконтроль; *2* – "свидетели", контактировавшие с облученными животными тактильно; *3* – "свидетели", контактировавшие с облученными мышами через перегородку.

микроядерных эритроцитов показателей в биоконтроле ( $t_1 = 1.79$ ; p = 0.09; рис. 5);

3) на 60-е сут в группе, где животных содержали в клетках без перегородки,  $t_1 = 0.75$ ; p = 0.46;  $t_2 = 2.8$ ; p = 0.01;

Также на 60-е сут у необлученных мышей-"свидетелей", находившихся с облученными мышами в клетке без перегородки, выявлена тенденция к превышению частоты микроядерных эритроцитов показателей в биоконтроле ( $t_1 = 1.39$ ; p = 0.18; рис. 5).

Таблица 3. Влияние различных факторов на частоту нормохроматофильных эритроцитов с микроядрами в периферической крови экспериментальных животных (многофакторный анализ с использованием обобщенной линейной модели)

| Параметры                   | F     | Значимость,<br><i>р</i> |
|-----------------------------|-------|-------------------------|
| Фактор контакта             | 4.38  | $1.3 \cdot 10^{-2}$     |
| День                        | 73.51 | $3.2 \cdot 10^{-16}$    |
| Облучение                   | 97.74 | $1.7 \cdot 10^{-20}$    |
| Облучение + Фактор контакта | 3.42  | $3.4 \cdot 10^{-2}$     |

*Примечание*. Критерий детерминации  $R^2 = 0.346$ ; *F* – критерий Фишера.



**Рис. 6.** Зависимость частоты микроядерных нормохроматофильных эритроцитов (НХЭ) от времени, прошедшего после облучения для групп животных: *1* – гамма-контроль; *2* – облученные мыши, контактировавшие со "свидетелями" тактильно; *3* – облученные мыши, контактировавшие со "свидетелями" через перегородку.

Было выявлено также повышение частоты НХЭ с микроядрами в периферической крови у облученных животных, которых содержали с необлученными "свидетелями" в одной клетке с перегородкой (группа "3") на 30-е сут после начала эксперимента (рис. 6).

Проведение многофакторного анализа выявило достоверное влияние факторов: "облучение", времени после начала эксперимента и фактора контакта (табл. 3, 4).

Частота всех эритроцитов с микроядрами фактически представляет собой объединение данных для частоты ПХЭ и НХЭ с микроядрами, однако в связи с увеличением числа проанализированных эритроцитов в этом случае повышается статистическая сила анализа (табл. 5, 6). При содержании облученных и необлученных мышей в одной клетке без перегородки у облученных мышей регистрируется снижение частоты эритроцитов с микроядрами в среднем на 0.43‰.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, воздействие ионизирующего излучения приводило к повышению частоты эритроцитов с микроядрами в периферической крови мышей, показатель снижался в зависимости от времени после начала эксперимента. Тактильный и обонятельный контакт приводил к

52

| Параметры                                   | В      | t     | Значимость, р         |
|---|--------|-------|-----------------------|
| Свободный член                              | 2.10   | 19.75 | $5.00 \cdot 10^{-59}$ |
| Фактор контакта = 0                         | 0      | _     | _                     |
| Фактор контакта = 1                         | -0.083 | -0.60 | $5.47 \cdot 10^{-1}$  |
| Фактор контакта = 2                         | -0.47  | -3.43 | $6.75 \cdot 10^{-4}$  |
| День  | -0.01  | -8.57 | $3.18 \cdot 10^{-16}$ |
| Облучение = 0*                              | 0      | _     | _                     |
| Облучение = 1**                             | 1.05   | 7.60  | $2.61 \cdot 10^{-13}$ |
| Облучение = $0 + \Phi$ актор контакта = $1$ | 0.27   | 1.41  | $1.59 \cdot 10^{-1}$  |
| Облучение = 0 + Фактор контакта = 2         | 0.509  | 2.61  | $9.36 \cdot 10^{-3}$  |
| Облучение = $0 + \Phi$ актор контакта = $0$ | 0      | _     | _                     |
| Облучение = 1 + Фактор контакта = 1         | 0      | _     | _                     |
| Облучение = $1 + \Phi$ актор контакта = 2   | 0      | _     | _                     |
| Облучение = 1 + Фактор контакта = 0         | 0      | _     | _                     |

Таблица 4. Параметры обобщенной линейной модели при анализе влияния различных факторов на частоту нормохроматофильных эритроцитов с микроядрами в периферической крови экспериментальных животных

*Примечание*: *В* – значение коэффициента в главной линейной модели, соответствующего исследуемому фактору; *t* – значение коэффициента Стьюдента для данного фактора. Фактор контакта: 1 – контакт облученных и необлученных животных в клетках с перегородкой; 2 – контакт животных в клетках без перегородки; 0 – контакт отсутствует.

\* Отсутствие облучения.

\*\* Облучение в дозе 3 Гр.

снижению частоты НХЭ с микроядрами у облученных мышей, которых содержали в клетках с необлученными животными-"свидетелями". У облученных животных было выявлено статистически значимое снижение частоты НХЭ с микроядрами при сравнении с гамма-контролем  $t_2$ : 1) на 3-и сут после начала эксперимента при содержании мышей в одной клетке без перегородки  $t_2 = 2.35; p = 0.03; 2$ ) на 14-й день как в группе, где животных содержали в клетках без перегородки,  $t_2 = 6.03; p = 0.000011$ , так и в группе животных, находящихся в клетках с перегородкой  $t_2 = 3.29; p = 0.004; 3$ ) на 60-е сут в группе, где животных содержали в клетках без перегородки  $t_2 = 2.8; p = 0.01.$ 

Таблица 5. Влияние различных факторов на частоту эритроцитов с микроядрами в периферической крови экспериментальных животных (многофакторный анализ с использованием обобщенной линейной модели)

| Параметры                   | F      | Значимость,<br><i>р</i> |
|-----------------------------|--------|-------------------------|
| Фактор контакта             | 3.80   | $2.3 \cdot 10^{-2}$     |
| День                        | 67.64  | $3.8 \cdot 10^{-15}$    |
| Облучение                   | 129.39 | $9.4 \cdot 10^{-26}$    |
| Облучение + Фактор контакта | 3.04   | $4.9 \cdot 10^{-2}$     |

*Примечание*. Коэффициент детерминации  $R^2 = 0.374$ ; *F* – критерий Фишера.

В те же сроки отмечалась тенденция к повышению частоты микроядерных НХЭ у необлученных мышей-"свидетелей". У таких "свидетелей", содержавшихся с облученными мышами в клетке с перегородкой, на 14-е сут выявлена тенденция к превышению частоты микроядерных эритроцитов показателей в биоконтроле ( $t_1 = 1.79$ ; p = 0.09).

Анализ литературных данных при изучении "эффекта свидетеля" на уровне клетки [9], показал роль внеклеточной ДНК в формировании радиационных эффектов в необлученных клетках. По мнению А.В. Ермакова и соавт., цепочка последовательных событий в сигнальной системе состоит в следующем: облучение — первичный окислительный стресс → модификация ДНК →  $\rightarrow$  апоптоз поврежденных клеток  $\rightarrow$  свободная модифицированная внеклеточная ДНК → прием сигнала необлученными клетками → вторичный окислительный стресс → модификация ДНК и т.д. Индуцированный радиацией ЭС с участием "ДНК-сигнального" пути наблюдали в недифференцированных и дифференцированных клетках человека, образующих суспензионные или монослойные культуры.

Обсуждение возможных механизмов радиационного "эффекта свидетеля" на уровне организма с точки зрения биохимии связывалось авторами с теорией радиотоксинов А.М. Кузина [19, 20]. Нами высказывалось предположение о важной роли производных липоперекисей в формировании изучаемого эффекта. Липоперекиси, образующиеся в результате воздействия ионизирующего из-

| Параметры                                   | В      | t     | Значимость, р         |
|---|--------|-------|-----------------------|
| Свободный член                              | 2.017  | 20.80 | $2.83 \cdot 10^{-63}$ |
| Фактор контакта = 0                         | 0      | _     | _                     |
| Фактор контакта = 1                         | -0.15  | -1.18 | $2.37 \cdot 10^{-1}$  |
| Фактор контакта = 2                         | -0.43  | -3.44 | $6.59 \cdot 10^{-4}$  |
| День  | -0.009 | -8.22 | $3.81 \cdot 10^{-15}$ |
| Облучение = 0*                              | 0      | —     | _                     |
| Облучение = 1**                             | 1.06   | 8.46  | $7.36 \cdot 10^{-16}$ |
| Облучение = $0 + \Phi$ актор контакта = $0$ | 0      | —     | _                     |
| Облучение = $0 + \Phi$ актор контакта = 1   | 0.28   | 1.58  | $1.15 \cdot 10^{-1}$  |
| Облучение = $0 + \Phi$ актор контакта = 2   | 0.43   | 2.43  | $1.57 \cdot 10^{-2}$  |
| Облучение = $1 + \Phi$ актор контакта = $0$ | 0      | —     | —                     |
| Облучение = $1 + \Phi$ актор контакта = $1$ | 0      | —     | —                     |
| Облучение = 1 + Фактор контакта = 2         | 0      | _     | _                     |

Таблица 6. Параметры обобщенной линейной модели при анализе влияния различных факторов на частоту эритроцитов с микроядрами в периферической крови экспериментальных животных

*Примечание*: *В* – значение коэффициента в главной линейной модели, соответствующего исследуемому фактору; *t* – значение коэффициента Стьюдента для данного фактора. Фактор контакта: 1 – контакт облученных и необлученных животных в клетках с перегородкой; 2 – контакт животных в клетках без перегородки; 0 – контакт отсутствует.

\* Отсутствие облучения.

\*\* Облучение в дозе 3 Гр.

лучения на организм, являются высокотоксичными летучими соединениями [21]. Продукты липоперекисного окисления, появление летучих метаболитов могут стать причиной возникновения молекулярного сигнала, приводящего к изменению в клетках необлученных организмов-"свидетелей" [10, 11].

В серии экспериментов, проводимых группой канадских исследователей университета г. Макмастера [4—6] в качестве объяснения механизмов "эффекта свидетеля" проверяется гипотеза о роли биофотонов ультрафиолетового спектра в передаче сигнала "свидетеля" между организмами, и некоторые положения данной теории уже находят свое подтверждение. Предполагается, что использование указанных принципов квантовой биофизики выведет обсуждение механизма феномена на принципиально новый уровень [5, 6].

Из данных зарубежных источников известен также феномен "эффекта спасения". Эффект наблюдался как в первичном фибробласте человека (NHLF), так и в раковых клетках (HeLa) с использованием двуклеточных систем совместной культуры. После совместного культивирования облученных клеток с необлученными клетками-"свидетелями" в течение 24 ч число очагов p53связывающего белка 1, соответствующих количеству разрывов двойной нити ДНК в облученных клетках, было меньше, чем в облученных клетках, которые не культивировались совместно с клетками-"свидетелями" (0.78  $\pm$  0.04 очагов/клетку против 0.90  $\pm$  0.04 очагов/клетку) на статистически значимом уровне. Аналогичным образом, образование микроядер и степень апоптоза в облученных клетках отличались на статистически значимых уровнях, если они были "со-культивированы" с клетками-"свидетелями" [12].

На основании полученных в настоящем эксперименте данных и результатов исследований других авторов "эффекта свидетеля" при воздействии облучения, можно сделать предположение, что необлученные организмы способны снижать радиационные эффекты у облученных особей. На организменном (системном) уровне сочетание эффектов модификации ДНК с последующим апоптозом, другими клеточными явлениями и образование летучих метаболитов, воздействующих на клетки крови, индуцируют "эффект свидетеля", обратной стороной которого является "эффект спасения". Результаты говорят о необходимости проведения дальнейших исследований радиационно-индуцированного "эффекта свидетеля" с использованием молекулярно-клеточных методических подходов.

Авторы выражают благодарность к. б. н. Е.И. Селивановой и к. м. н. Н.С. Кузьминой за участие в подготовке статьи.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН, тема 0082-2019-0015

"Изучение принципов структурно-функциональной организации биомолекулярных систем, разработка методов дизайна их физико-химических аналогов и создание на этой основе биологически активных препаратов нового поколения", № государственной регистрации АААА-А20-120031490003-7; частично работа поддержана грантом РФФИ 16-04-00963/18.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mothersill C., Rusin, A., Fernandez-Palomo C., Seymour C. // Intern. J. Radiat. Biol. 2018. V. 94(8). P. 696; https://doi.org/10.1080/09553002.2017.1398436
- Пелевина И.И., Петушкова В.В., Бирюков В.А. и др. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2019. Т. 59. № 3. С. 261; https://doi.org/10.1134/S086980311903010X
- Reis P., Lourenço J., Carvalho F.P. et al. // Aquat. Toxicol. 2018. V. 198. P. 206; https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2018.03.007
- Mothersill C., Smith R.W., Saroya R. et al. // Intern. J. Radiat. Biol. 2010. V. 86. № 10. P. 817; https://doi.org/10.3109/09553002.2010.486018
- Mothersill C., Smith R., Wang J. et al. // Dose-Response. 2018. V. 16. № 1. P. 1559325817750067; https://doi.org/10.1177/1559325817750067
- Smith R., Wang J., Seymour C. et al. // Dose Response. 2018. V. 16. № 1. P. 1559325817750068; https://doi.org/10.1177/1559325817750068
- 7. *Суринов Б.П., Духова Н.Н., Исаева В.Г.* // Радиация и риск. 2015. Т. 24. № 3. С. 105.
- Mothersill C., Rusin A., Seymour C. // Environ. Res. 2017. V. 159. P. 484; https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.08.029
- 9. Ермаков А.В., Конькова М.С., Костюк С.В., Вейко Н.Н. //
- 9. Ермаков А.Б., Конькова М.С., Костнок С.Б., Веико Н.Н. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2011. Т. 51. № 6. С. 1.

- Петушкова В.В., Пелевина И.И., Когарко И.Н. и др. // Там же. 2020. Т. 60. № 3. С. 229; https://doi.org/10.31857/S0869803120030108
- Petushkova V.V., Pelevina I.I., Kogarko I.N. et al. // Biol. Bull. 2020. V. 47. № 12. P. 1610; https://doi.org/10.1134/S1062359020120079
- Chen S., Zhao Y., Han W. et al. // Mutat. Res. 2011.
   V. 706. № 1–2. P. 59; https://doi.org/10.1016/i.mrfmmm.2010.10.011
- 13. *Травин С.О., Скурлатов Ю.И., Рощин А.В. //* Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 3.
- 14. Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Рощин А.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 42.
- 15. *Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В., Шишкина Л.Н. и др. //* Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 50.
- 16. Директива 2010/63/EU Европейского Парламента и Совета Европейского Союза от 22 сентября 2010 года охране животных, используемых в науч. целях. Пер. с англ. СПб.: Rus-LASA, 2012; https://ruslasa.ru/istochniki/
- Прил. А к Европейской Конвенции об охране позвоночных животных, используемых для экспериментов и в других науч. целях (ETS № 123) "Рук. по содержанию и уходу за лаб. животными (статья № 5 Конвенции)". СПб.: Rus-LASA, 2014; https://ruslasa.ru/istochniki/
- Hayashi M. // Genes. Environ. 2016. V. 38. Article: 18(2016); https://doi.org/10.1186/s41021-016-0044-x
- Радиотоксины, их природа и роль в биологическом действии радиации высокой энергии. Сб. ст. / Под ред. (с предисл. и послесл.) Кузина А.М. М.: Атомиздат, 1966.
- 20. *Кузин А.М., Копылов В.А.* Радиотоксины. М.: Наука, 1983.
- 21. Нейфах Е.А. // Вопр. мед. химии. 1977. Т. 23. С. 131.

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 697.941; 544.47; 544.344; 544.52

# ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ ПРОФИЛИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОДВИЖНОЙ И НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗАХ СОРБЦИОННОЙ КОЛОНКИ

© 2021 г. И. В. Кумпаненко<sup>1\*</sup>, М. В. Дюбанов<sup>1</sup>, Н. А. Иванова<sup>1</sup>, В. В. Новиков<sup>1</sup>, В. И. Кривенко<sup>1</sup>, А. В. Рощин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия \*E-mail: ivkumpan@chph.ras.ru Поступила в редакцию 27.07.2020; после доработки 18.08.2020; принята в печать 20.08.2020

Исследованы пространственно-временные профили (ПВП) концентраций загрязняющих веществ (ЗВ) в подвижной и неподвижной фазах сорбционной колонки. При теоретическом исследовании установлено, что ПВП концентраций ЗВ в подвижной фазе, C(x, t), играет определяющую роль в формировании ПВП в неподвижной фазе, q(x, t), и непосредственно влияет на ход кривой проскоковой концентрации C(t). В предположении о существовании в динамической сорбционной системе ленгмюровского межфазного равновесия выведены формулы логистического типа, описывающие C(x, t), q(x, t) и C(t). С целью апробации выведенных формул проведен эксперимент по определению концентраций  $C(x_i, t_j)$ ,  $q(x_i, t_j)$  и  $C(t_j)$  (i = 1, 2, ..., 10, j = 1, 2, ..., 10) в процессе очистки воды от ионов двухвалентной ртути с помощью специальной многосекционной колонки (10 секций), заполненной сильно-кислотным катионитом Dowex<sup>®</sup> XZS-1. Полученные экспериментальные зависимости концентраций от времени были аппроксимированы функциями C(x, t), q(x, t) и C(t), характеризующимися соответствующими параметрами. Определенные в ходе подгонки величины этих параметров для всех трех функций оказались близкими, что указывает на корректность теоретического рассмотрения.

*Ключевые слова:* загрязняющие вещества, пространственно-временные профили концентраций, подвижная и неподвижная фазы сорбционной колонки, зависимость проскоковой концентрации от времени, динамический процесс адсорбции, ленгмюровское межфазное равновесие. **DOI:** 10.31857/S0207401X21120116

### 1. ВВЕДЕНИЕ

При разработке теоретических основ очистки воды от загрязняющих веществ (ЗВ) методом динамической колоночной адсорбции на неподвижном слое сорбента все чаще требуется введение в рассмотрение функциональной зависимости концентрации ЗВ в колонке от ее осевой координаты и времени. В одной из наших предыдущих статей [1] мы уже анализировали взаимосвязь зависимости от времени проскоковой концентрации (выходной или проскоковой кривой) и зависимости концентрации ЗВ в неподвижной фазе колонки от ее осевой координаты и времени. При этом не принималось во внимание наличие в рассматриваемой системе распределения в пространстве и времени концентраций ЗВ в подвижной фазе в самой колонке.

Настоящая статья посвящена дальнейшему усовершенствованию предложенного в работе [1] подхода путем введения в рассмотрение зависимости концентрации ЗВ в очищаемой жидкости внутри колонки от координаты и времени.

### 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Под пространственно-временным профилем (ПВП) концентраций ЗВ C(x, t) [моль/см<sup>3</sup>] в подвижной фазе сорбционной колонки нами подразумевается функциональная зависимость концентрации адсорбтива в очищаемой жидкости (в воде), находящейся внутри колонки, от координаты точки измерения вдоль оси колонки x (см) и времени t (мин). Схема такой колонки длиной L (см) показана на рис. 1. Аналогично под ПВП концентраций ЗВ q(x, t) [моль/см<sup>3</sup>] в неподвижной фазе подразумевается функциональная зависимость от x и t концентрации адсорбата в наполняющем колонку сорбенте.

Концентрации C(x, t) и q(x, t) в точках, находящихся в сечении, перпендикулярном оси колон-



Рис. 1. Схема колонки, заполненной сорбентом.

ки, считаются одинаковыми. Подчеркнем, что в данном разделе статьи концентрация q(x, t) рассматривается относительно насыпного объема сорбента.

Зависимость C(x, t) принципиально отличается от общеизвестной зависимости концентрации ЗВ на выходе из колонки от времени, выражаемой проскоковой кривой зависимости C(t) [моль/см<sup>3</sup>], тем, что первая описывается двумерной функцией, аргумент *x* которой определен на интервале 0 < x < L(внутри колонки), а вторая — одномерной: от х не зависит и определяется вне колонки (на выходе из нее). Ниже мы выведем формулы, описывающие взаимосвязь функций C(t), C(x, t) и q(x, t). На рис. 1 в качестве иллюстрации приведены примеры замера концентраций C(x, t), и q(x, t) в точках  $x_1$  и  $x_2$  в момент времени *t*. При исследовании материального баланса процесса очистки потока воды от ЗВ в адсорбционной колонке, наполненной сорбентом, учет функции C(x,t) может оказаться определяющим, что будет продемонстрировано ниже.

Рассмотрим процесс поступления в колонку, прохождения через неподвижный слой сорбента и выхода из нее водного потока, содержащего ЗВ. При рассмотрении нас будет интересовать материальный баланс ЗВ.

На вход в колонку вместе с очищаемой водой за время *t* от начала процесса поступает следующее количество **3B** (моль):

$$C_0 v St, \tag{1}$$

где  $C_0$  (моль/см<sup>3</sup>) — исходная концентрация ЗВ в воде, v (см/мин) — линейная скорость очищаемого потока жидкости, S (см<sup>2</sup>) — площадь поперечного сечения колонки.

Поступившее в колонку в виде раствора в воде 3В перераспределяется следующим образом. Первая его часть адсорбируется на поверхности сорбента в колонке в интервале толщины неподвижного слоя 0-L (см) и накапливается в нем (моль):

$$S\int_{0}^{L}q(x,t)dx.$$
 (2)

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

Вторая часть ЗВ в момент времени t находится в заполнившей колонку подвижной фазе в виде раствора с профилем C(x, t). Количество ЗВ, оказавшееся в момент t в колонке в подвижной фазе, очевидно равно (моль)

$$S\int_{0}^{L} C(x,t)dx.$$
 (3)

Фактическое уменьшение объема раствора внутри колонки в результате его замещения насыпным объемом неподвижной фазы здесь в первом приближении не учитывается, так как не влияет принципиальным образом на полученные ниже выводы.

И, наконец, третья часть ЗВ перемещается в растворе за время 0-t сквозь сечение колонки и выходит через ее конец, находящийся на расстоянии L от ее начала, в виде выходного потока с проскоковой концентрацией ЗВ (моль):

$$vS\int_{0}^{t}C(L,t)dt.$$
 (4)

Согласно закону сохранения массы вещества из (1)–(4) следует, что

$$vSC_{0}t = S\int_{0}^{L} q(x,t)dx + S\int_{0}^{L} C(x,t)dx + vS\int_{0}^{t} C(L,t)dt.$$
(5)

Взяв производную по *t* от обеих частей уравнения (5), сделав соответствующие преобразования и учтя, что

$$C(L,t) = C(t), \tag{6}$$

получим

$$C(t) = C_0 - \frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^L [q(x,t) + C(x,t)] dx.$$
(7)

Уравнение (7) описывает зависимость проскоковой кривой от ПВП концентраций ЗВ в неподвижной и подвижной фазах сорбционной колонки. Область применения этого уравнения, при выводе которого использовался только закон сохранения массы вещества, достаточно широка. В частности, его можно использовать для расчета проскоковых кривых на основе экспериментально определенных ПВП концентраций ЗВ.

Однако в настоящей статье предлагается более простой и быстрый способ вывода корреляций, описывающих взаимозависимость функций q(x, t), C(x, t) и C(t). Вывод основывается на предположении о том, что ПВП C(x, t) и, как следствие, проскоковая кривая зависимости C(t) имеют логистический вид. Но прежде рассмотрим еще одно немаловажное допущение, позволяющее связать между собой ПВП концентраций ЗВ в подвижной и неподвижной фазах колонки.

Как правило, в адсорбционных колонках осуществляется межфазное равновесие, которое можно описать изотермой Ленгмюра [2]:

$$q(x,t) = q_m \frac{KC(x,t)}{1 + KC(x,t)},\tag{8}$$

где  $q_m$  (моль/см<sup>3</sup>) — концентрация адсорбированных в неподвижной фазе молекул ЗВ при максимальной степени заполнения поверхности; K (см<sup>3</sup>/моль) =  $= k_{aa}/k_{aec}$  — константа равновесия адсорбции, равная отношению констант скорости адсорбции и десорбции.

Формула (8) справедлива для проточных систем водоочистки, так как в них скорость диффузии молекул ЗВ к поверхности сорбента, в основном определяющая скорость адсорбции, достаточно высока (обычно до 95% адсорбтива связывается адсорбентом в течение первых двух-трех секунд), а скорость очищаемого потока жидкости выбирается не очень высокой (~1–20 см/мин).

Ранее [3] мы уже отмечали, что решить с помощью уравнения типа (7) обратную задачу, т.е. рассчитать ПВП q(x, t) и C(x, t) на основе только экспериментальных данных функциональной зависимости C(t), не вводя никаких дополнительных предположений относительно вида этих функций, невозможно. К настоящему времени в мировой научной литературе накоплен большой материал, как теоретический, так и экспериментальный, указывающий на то, что проскоковые кривые зависимости C(t) хорошо описываются так называемой логистической функцией ниспадающего сигмоидального вида.

В работе [4] мы детально анализировали теоретико-экспериментальные модели таких функций в применении к описанию проскоковых кривых колоночно-адсорбционных систем очистки воды. В частности, обсуждались и сравнивались модели Бохарта–Адамса [5–7], BDST (bed depth service time) [8], Юна–Нельсона [9–11] и Томаса [12–14]. Не вдаваясь здесь в детальное обсуждение преимуществ и недостатков той или иной модели, отметим, что общим для них является вид функциональной зависимости для проскоковых кривых.

Наиболее простой эта зависимость выглядит для модели Юна-Нельсона:

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + \exp\{-k_{YN}(t - t_{YN1/2})\}},$$
(9)

где  $k_{YN}$  (мин<sup>-1</sup>) — константа скорости адсорбции Юна–Нельсона,  $t_{YN 1/2}$  (мин) — время, когда для модели Юна–Нельсона концентрация адсорбтива в потоке воды достигнет значения, равного  $0.5C_0$ .

Таблица 1. Обозначения параметров k<sub>bt</sub> и t<sub>b 1/2</sub> в уравнении (10) для различных моделей

| Модели [5-14] | k <sub>bt</sub> | <i>t</i> <sub>b1/2</sub>   |
|---------------|-----------------|----------------------------|
| BDST          | $k_{BA}C_0$     | $\frac{q_m H \rho}{v C_0}$ |
| Юна–Нельсона  | $k_{YN}$        | $t_{YN1/2}$                |
| Томаса        | $k_{Th}C_0$     | $\frac{q_m M}{wC_0}$       |

Примечания:  $k_{bt}$  (мин<sup>-1</sup>) – условная константа скорости процесса адсорбции;  $t_{b\ 1/2}$  (мин) – время достижения концентрацией адсорбтива в потоке воды значения  $0.5C_0$ ;  $k_{BA}$  и  $k_{Th}$  (см<sup>3</sup> · мг<sup>-1</sup> · мин<sup>-1</sup>) – соответственно константы скорости адсорбции Бохарта–Адамса и Томаса;  $q_m$  (мг/г) – динамическая адсорбционная емкость (ДАЕ) адсорбента (максимальная возможная концентрация ЗВ в адсорбенте); H (см) и M (г) – соответственно толщина слоя и масса адсорбента в колонке;  $C_0$  (мг/см<sup>3</sup>) – исходная концентрация ЗВ в жидкой фазе;  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>) – удельный вес (объемная плотность) адсорбента; w (см<sup>3</sup>/мин) – объемная скорость потока жидкости; размерности  $C_0$ ,  $q_m$  и обозначение H в данной таблице отличаются от размерности и обозначений настоящей статьи, так как здесь мы используем данные, взятые из первоисточников.

Обобщив результаты вышеупомянутых моделей, формулу для зависимости концентрации ЗВ на выходе из сорбционной колонки от времени аналогично формуле (9) можно представить в виде

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + \exp\{-k_{bt}(t - t_{b1/2})\}},$$
(10)

где значения параметров  $k_{bl}$  и  $t_{b1/2}$  для различных моделей сведены в табл. 1.

Представление функциональной зависимости от времени для проскоковых кривых в виде (10) позволяет максимально просто отслеживать расположение кривой вдоль координатной оси времени t: величина  $t_{1/2}$  соответствует положению точки перегиба кривой относительно оси t. При увеличении/уменьшении значения  $t_{1/2}$  проскоковая кривая целиком, без изменения формы перемещается вправо/влево вдоль этой оси.

Такое перемещение проскоковых кривых с сохранением формы неоднократно наблюдалось в эксперименте [2, 15]. Так, например, еще при разработке известного метода длины неиспользуемого слоя (length of unused bed) сорбента его автор Дж. Коллинс [15] основывался на наблюдении, что "для относительно длинных колонок, соответствующих заданной скорости потока и размеру слоя сорбента, проскоковая кривая часто демонстрирует постоянную форму и не зависит от длины колонки. Такое поведение делает возможным предсказывать технические данные неподвижного слоя сорбента, основываясь на единичном измерении проскоковой кривой" [2]. Кроме того, в работе [2] было показано, что ход кривых зависимо-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

=



0

*t*. мин

1.0

0.5

Рис. 2. Пространственно-временные профили концентраций ЗВ в подвижной фазе гипотетической сорбционной колонки со следующими параметрами:  $k_x = 0.2 \text{ см}^{-1}, k_t = 0.2 \text{ мин}^{-1}, x_{1/2} = 2 \text{ см}, t_{1/2} = 4 \text{ мин}, C_0 = 1.0 \text{ моль/см}^3.$ 

х. см

стей концентрации адсорбата в неподвижной фазе от осевой координаты колонки, как и кривой зависимости проскоковой концентрации от времени, описывается сигмоидальной (логистической) кривой, но ниспадающего, а не возрастающего типа.

Базируясь на единой формуле (10) для описания проскоковых кривых в рамках вышеупомянутых моделей и учитывая сказанное выше относительно постоянства формы проскоковых кривых, ее независимости от длины колонки и подобия форм кривых для зависимостей двух типов, мы предложили следующую формулу для описания ПВП концентраций ЗВ в подвижной фазе сорбционной колонки:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{1 + \exp\left\{k_x(x - x_{1/2}) - k_t(t - t_{1/2})\right\}},$$
 (11)

где  $k_x$  (см<sup>-1</sup>) — коэффициент, характеризующий "крутизну" распределения концентрации адсорбтива C(x, t) в подвижной фазе вдоль оси колонки;  $x_{1/2}$  (см) – расстояние от начала колонки, вдоль ее оси, до точки, в которой  $C(x, t) = 0.5 C_0$ , при условии, что  $t = t_{1/2}$ ;  $k_t$  (мин<sup>-1</sup>) – константа, характеризующая скорость адсорбции;  $t_{1/2}$  (мин) время достижения концентрацией адсорбтива в подвижной фазе значения в  $0.5C_0$  при условии, что  $x = x_{1/2}$ .

Для того чтобы наши рассуждения сделать более наглядными, мы построили ПВП концентраций ЗВ в подвижной фазе, описываемый зависимостью (11) для условного процесса очистки воды на колонке с произвольными параметрами в трехмерном изображении (рис. 2). Из уравнения

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 2021 № 12

(11) и рис. 2 следует, что максимальная концентрация ЗВ в подвижной фазе определяется величиной исходной концентрации С<sub>0</sub> загрязняющих веществ. То есть, чем выше исходная концентрация, тем больше величина максимальной концентрации адсорбтива в подвижной фазе, что и следовало ожидать.

Из рис. 2 видно, что самая большая концентрация ЗВ в подвижной фазе наблюдается на входе в колонку (лобовом слое, x = 0) при максимальном времени ее измерения (*t* = 20 мин). Другими словами, измеряется концентрация С<sub>0</sub> исходного раствора, поступающего в колонку после полного цикла ее работы, когда все "посадочные места" сорбента (особенно на входе в нее) уже заполнены и сорбент "не работает".

Пространственно-временные профили концентраций ЗВ в неподвижной фазе, q(x, t), можно рассчитать с помощью уравнения (8), подставив в него выражение (11) для C(x, t). После подстановки и соответствующих преобразований получим

$$=\frac{q(x,t)=}{\frac{q_m C_0}{1/K+C_0+(1/K)\exp\left\{k_x(x-x_{1/2})-k_t(t-t_{1/2})\right\}}}.$$
(12)

С помощью уравнения (12) по аналогии с рис. 2 нами было построено показанное на рис. 3 трехмерное изображение ПВП концентраций ЗВ в неподвижной фазе гипотетической колонки с теми же значениями параметров  $k_x$ ,  $k_t$ ,  $x_{1/2}$ ,  $t_{1/2}$   $C_0$ , что и в случае рис. 2, и произвольными величинами К= = 1 см<sup>3</sup>/моль и  $q_m$  = 3 моль/см<sup>3</sup>, подобранными таким образом, чтобы максимальные концентрации профилей, показанных на двух этих рисунках, приблизительно совпадали. Это было сделано для того, чтобы легче было визуально сравнивать вклад профилей для неподвижной и подвижной фаз в проскоковую кривую. Для удобства рассмотрения на поверхностях ПВП, показанных на рис. 2 и 3, нанесены сетки, соответствующие сечениям поверхности плоскостями, расположенными перпендикулярно осям x и t, с шагом разбивки в 1 см и 1 мин соответственно.

Сечения поверхности плоскостями, перпендикулярными оси t, выявляют на рисунках кривые распределения концентраций ЗВ вдоль оси колонки в ее подвижной (рис. 2) и неподвижной (рис. 3) фазах, измеренные через равные промежутки времени, соответствующие 1 мин. Как и следовало ожидать, эти кривые монотонно снижаются, имеют сигмоидальную (логистическую) форму и при возрастании времени измерения они, не изменяя своей формы, сдвигаются вправо (осевая координата расположения точки перегиба увеличивается).

Очевидно, что истинные значения констант  $C_0, K, q_m, k_x, k_t, x_{1/2}, t_{1/2}$  могут быть определены пу-



**Рис. 3.** Пространственно-временные профили концентраций 3В в неподвижной фазе гипотетической сорбционной колонки. Значения параметров  $k_x$ ,  $k_t$ ,  $x_{1/2}$ ,  $t_{1/2}$ ,  $C_0$ , такие же, как и в случае на рис. 2, а также  $K = 1 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $q_m = 3 \text{ моль/см}^3$ .

тем аппроксимации экспериментальных точек функциями (11) и (12), что будет продемонстрировано в следующем разделе статьи.

Напомним, что основная цель настоящей статьи — формулы, описывающей связь проскоковой кривой зависимости C(t) с ПВП концентраций ЗВ в неподвижной, q(x, t), и/или подвижной, C(x, t), фазах сорбционной колонки (зависимость q(x, t) от C(x, t) описана выше формулой (8)).

Проще всего такую формулу получить, используя выражение (11) и учитывая, что согласно (6), C(t) = C(L,t):

$$C(t) = C(L,t) = \frac{C_0}{1 + \exp\left\{k_x(L - x_{1/2}) - k_t(t - t_{1/2})\right\}}.(13)$$

С помощью формулы (13) была построена проскоковая кривая зависимости C(t) для процесса очистки воды от ЗВ в гипотетической сорбционной колонке, которая изображена на рис. 4.

В следующем разделе статьи мы проиллюстрируем применение формул (11)—(13) на примере анализа процесса сорбционной очистки воды от ртути.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОФИЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ РТУТИ В ПОДВИЖНОЙ И НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗАХ СОРБЦИОННОЙ КОЛОНКИ

Эксперименты по определению ПВП концентраций ЗВ проводились с помощью разработанной и изготовленной нами ранее многосекционной колонки на установке, которая детально описана в ра-



**Рис. 4.** Проскоковая кривая концентраций ЗВ процесса очистки воды с помощью гипотетической сорбционной колонки с теми же значениями параметр  $k_x$ ,  $k_t$ ,  $x_{1/2}$ ,  $t_{1/2}$   $C_0$ , что и в случае рис. 2.

ботах [1, 16]. В [1] эта колонка уже применялась для экспериментального определения ПВП ртути в в неподвижном слое сорбента в процессе ее адсорбции на ионите Amberlite<sup>®</sup> GT-73. Однако измерение ПВП в подвижной фазе сорбционной колонки и, самое главное, теоретическая обработка экспериментальных данных, содержащих этот профиль, в [1] не проводились.

В настоящей статье приводятся результаты экспериментального определения ПВП концентраций ЗВ как в подвижной, C(x, t) (мг/л), так и в неподвижной, q(x, t) (мг/г), фазах сорбента, проскоковой кривой зависимости C(t) (мг/л) и их теоретического анализа с помощью формул (11)–(13). Обратим внимание на то, что в данном разделе статьи размерность указанных величин, а также  $C_0$  (мг/л),  $q_m$  (мг/г) и K (л/мг) иная, нежели в предыдущем разделе, что продиктовано удобством практического применения результатов.

Кратко напомним [1], что сорбционная колонка состоит из 10 секций с внутренним диаметром d = 2 см и толщиной неподвижного слоя сорбента в каждой секции h = 2 см, скрепленных между собой с помощью сочетания внутреннего/наружного резьбовых соединений с силиконовыми уплотнениями, отделенных друг от друга сетчатыми вкладышами, не позволяющими сорбенту из разных секций перемешиваться. В качестве сорбента нами использовался сильнокислотный катионит Dowex<sup>®</sup> XZS-1, представляющий собой полистирол-дивинилбензольную смолу с функциональными группами  $-S(=O)_2-OH$ , обладающую значительной селективностью по отношению к ртути.



**Рис. 5.** Пространственно-временные профили концентраций ртути в подвижной фазе колонки с сорбентом Dowex<sup>®</sup> XZS-1. Поверхность рассчитана с помощью формулы (11) с параметрами из табл. 2.

Перед проведением эксперимента в каждую из колоночных секций было засыпано по  $(\pi d^2/4)h = 6.28 \text{ см}^3$  (8.6 г) катионита Dowex<sup>®</sup> XZS-1. Для проведения опыта было приготовлено около 80 л водного раствора HgCl<sub>2</sub> с концентрацией  $C_0 = 70 \text{ мг/л}$  в пересчете на ртуть. Такая исходная концентрация раствора соответствует типичному загрязнению ртутью сточных вод на ртутных рудниках: 70–90 ppm (мг/л) [17].

В ходе эксперимента раствор прокачивался перистальтическим насосом через колонку с линейной скоростью v = 30 см/мин. Эксперимент проводился при комнатной температуре.

Через равные промежутки времени  $\Delta t = 60$  мин перистальтический насос выключался, движение потока раствора прерывалось, многосекционная колонка разбиралась на секции и из каждой из них из слоя сорбента, расположенного в конце секции, брались его пробы для дальнейшего анализа на содержание ртути. Одновременно из этого же места колонки с помощью шприца брались пробы раствора. Концентрация ртути в сорбенте, а также в водном растворе в опытах по измерению ПВП концентраций ЗВ в подвижной фазе и проскоковой кривой определялась с помощью анализатора ртути РА 915М с приставками РП-92 или УРП, соответствующими виду проб (твердые вещества или растворы). После отбора проб индивидуальные колонки в той же самой последовательности собирались, включался перистальтический насос и процесс динамической адсорбции продолжался. Так как процедура отбора проб должна быть максимально быстрой (продолжительность составляет не более 1.5—2.0 мин) во избежание нарушения единого процесса сорбции к реализации этой процедуры следует привлекать ассистентов.

В результате эксперимента по динамической адсорбции ртути катионитом Dowex<sup>®</sup> XZS-1 из водного раствора были определены наборы величин  $C(x_i, t_j)$  и  $q(x_i, t_j)$ , i = 1, 2, ..., 10; j = 1, 2, ..., 10. Как уже отмечалось выше, концентрация измерялась через равные промежутки времени  $\Delta t = 60$  мин т.е. при значениях  $t_j = 60, 120, ..., 600$  мин. Так как толщина неподвижного слоя индивидуальной секции колонки равна 2 см, число секций – 10 шт, а пробы сорбента и раствора брались из конечной части неподвижного слоя секции, то, следовательно измерения проводились при значениях  $x_i = 2, 4, ..., 20$  см.

Измеренные экспериментально величины  $C(x_i, t_i)$  и  $q(x_i, t_i)$ , описывающие ПВП концентраций ртути в подвижной и неподвижной фазах колонки в трехмерном представлении, показаны в виде шариков на рис. 5 и 6. На этих рисунках изображены также трехмерные поверхности, рассчитанные с помощью формул (11) и (12), параметры в которых определялись путем аппроксимации экспериментальных точек теоретическими зависимостями по нелинейному методу наименьших квадратов Левенберга-Марквардта (Levenberg-Marquardt). Величины этих параметров приведены в табл. 2, где даны также значения коэффициентов детерминации  $R^2$  процесса подгонки. Как видно, несмотря на относительно большой разброс экспериментальных точек, в особенности при больших концентрациях  $C(x_i, t_i)$  и  $q(x_i, t_i)$ , значения  $R^2 > 0.999$  указывают на высокое качество полгонки.

Следует обратить внимание на близость значений соответствующих параметров, полученных в результате аппроксимации ПВП подвижной и неподвижной фаз. Этот факт указывает на корректность проведенного теоретического исследования и качественную схожесть концентрационных профилей двух фаз.

Интересно сравнить рассчитанные в процессе аппроксимации значения ДАЕ  $q_m$  и константы *К* межфазного равновесия Ленгмюра с литературными данными. Так, например, в работе [17] для ДАЕ катионита Dowex<sup>®</sup> XZS-1 приведено значение 4.39 мг-экв/г, что для двухвалентной ртути равно 441.195 мг/г. Полученная нами величина  $q_m = 325.219$  мг/г в разумных пределах близка к указанной в [17].

К сожалению, найти литературные данные по определению констант межфазного равновесия в ходе динамической адсорбции ртути на катионите Dowex<sup>®</sup> XZS-1 нам не удалось. Наиболее близким к нашей сорбционной системе оказалось исследование [18] по адсорбции ртути на катионите Duolite GT-73, изготовленном, так же как и Dowex<sup>®</sup> XZS-1, на основе полистирол-дивинилбензольной смолы, но только с функциональными группами –SH/H<sup>+</sup>, обладающим не столь высокой, как Dowex<sup>®</sup> XZS-1, селективностью по отношению к ртути. Ленгмюровская константа межфазного равновесия, согласно [18], равна 0.466 л/мг, т.е. одного порядка величины с константой, определенной нами.

Представленные в табл. 2 данные позволяют рассчитать ДАЕ для Dowex<sup>®</sup> XZS-1, воспользовавшись формулами, приведенными в табл. 1, согласно моделям Томаса и BDST. Из этих формул следует, что

$$q_m = \frac{t_{b1/2} v C_0}{H \rho},$$
 (14)

где  $\rho = 1.37$  г/см<sup>3</sup> для Dowex<sup>®</sup> XZS-1 [17].

Предположив, что  $t_{b1/2} = t_{1/2}$  и подставив в левую часть уравнения (14) значения из табл. 2, получим  $q_m = 43.029$  мг/г. То есть ДАЕ, рассчитанная с помощью моделей Томаса и BDST, оказалась на порядок меньше определенной нами величины  $q_m = 325$  мг/г. Так как сравнение этих моделей с описанным в статье методом не является целью нашей работы, оставим пока этот факт без комментариев.

Заметим, что спустя 600 мин после начала эксперимента мы не прекратили измерять концентрации ртути на выходе из колонки еще на протяжении 240 мин. То есть общее время опыта составило 840 мин. Это позволило нам получить полное изображение проскоковой кривой.

Полученные данные представлены на рис. 7. Кружочками показаны концентрации ртути на выходе из 10-й секции колонки (x = L), измеренные в ходе эксперимента по отбору жидких проб в разобранной колонке в конце каждой секции во временном интервале 0—600 мин. Треугольниками отмечены данные, полученные для концентраций ртути в жидкой фазе при ее выходе из неразобранной колонки во временном интервале 600—840 мин.



**Рис. 6.** Пространственно-временные профили концентраций ртути в неподвижной фазе колонки с сорбентом Dowex<sup>®</sup> XZS-1. Поверхность рассчитана с помощью формулы (12) с параметрами из табл. 2.

Как и следовало ожидать, все экспериментальные точки ложатся на единую кривую. Их аппроксимация теоретической функцией C(L, t), определяемой формулой (13), позволила определить ее параметры, которые представлены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что величины параметров, описывающих проскоковую кривую, близки к соответствующим величинам, описывающим ПВП концентраций ЗВ в подвижной, C(x, t), и неподвижной, q(x, t), фазах. Максимальное отклонение (16%) наблюдается только для константы  $k_{x}$ . Второй примечательной особенностью представленных в табл. 2 данных является близость величин параметров  $x_{1/2} \approx 19.7 - 19.9$  см, описывающих как ПВП концентраций ЗВ в неполвижной и подвижной фазах, так и проскоковую концентрацию, к величине длины колонки L = 20 см, т.е.  $L - x_{1/2} \approx 0$ . Данное обстоятельство указывает на справедливость выражения (6) и позволяет, согласно (13), записать уравнение для проскоковой кривой в виде

*Таблица 2.* Параметры уравнений (11)—13), полученные в результате аппроксимации этими уравнениями экспериментальных зависимостей  $C(x_i, t_i)$ ,  $q(x_i, t_j)$  и  $C(t_i)$ , а также константы, используемые в расчетах

| Параметры,<br>константы | $k_x,  { m cm}^{-1}$ | <i>k</i> <sub>t</sub> , мин <sup>-1</sup> | <i>x</i> <sub>1/2</sub> , см | <i>t</i> <sub>1/2</sub> , мин | $q_m$ , мг/г | <i>К</i> , л/мг | <i>R</i> <sup>2</sup> | Формула |
|-------------------------|----------------------|---|------------------------------|-------------------------------|--------------|-----------------|-----------------------|---------|
| C(x, t)                 | 0.5987               | 0.0401                                    | 19.85                        | 566.98                        | _            | -               | 0.9995                | (11)    |
| q(x, t)                 | 0.5991               | 0.0399                                    | 19.988                       | 569.93                        | 325.22       | 0.499           | 0.9993                | (12)    |
| C(L, t)                 | 0.6981               | 0.0396                                    | 19.736                       | 565.1                         | _            | _               | 0.9992                | (13)    |
| C(t)                    | —                    | 0.0396                                    | —                            | 569.74                        | —            | —               | 0.9993                | (15)    |

*Примечания*:  $C_0 = 70$  мг/л, L = 20 см, v = 30 см/мин.



**Рис. 7.** Проскоковая кривая зависимости концентрации ртути на выходе из колонки с сорбентом Dowex<sup>®</sup> XZS-1. Пояснения даны в тексте.

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + \exp\left\{-k_t(t - t_{1/2})\right\}}.$$
(15)

Экспериментальная зависимость, показанная на рис. 7, была также аппроксимирована функцией (15). Кривые, полученные в результате аппроксимации функциями (13) и (15) практически совпадают и на рис. 7 неразличимы. Соответствующие параметры этих функций также близки между собой. Этот факт подтверждает справедливость уравнений (5) и (7), по крайней мере, для функций логистического вида.

### 4. ВЫВОДЫ

1. При теоретическом исследовании ПВП концентраций ЗВ в сорбционной колонке установлено, что ПВП в подвижной фазе, C(x, t), играет определяющую роль в формировании ПВП в неподвижной фазе, q(x, t), и непосредственно влияет на ход кривой проскоковой концентрации C(t).

2. Выведены формулы логистического типа, описывающие ПВП C(x, t), q(x, t) и C(t). При выводе формулы для q(x, t) предполагалось, что в динамической сорбционной системе осуществляется ленгмюровское межфазное равновесие.

3. С целью апробации выведенных формул проведен эксперимент по определению C(x, t), q(x, t) и C(t) в процессе очистки воды от ионов двухвалентной ртути с помощью специальной 10секционной колонки, заполненной сильнокислотным катионитом Dowex<sup>®</sup> XZS-1. Через равные промежутки времени эксперимента определены концентрации ртути в подвижной и неподвижной фазах колонки,  $C(x_i, t_j)$  и  $q(x_i, t_j)$ , на выходе из каждой секции, а также концентрация ртути  $C(t_i)$  на выходе из общей колонки (i = 1, 2, ..., 10, j = 1, 2, ..., 10).

4. Полученные экспериментальные зависимости концентраций от времени аппроксимированы функциями C(x, t), q(x, t) и C(t). Определенные в ходе подгонки величины соответствующих параметров для всех трех функций оказались близкими, что указывает на корректность теоретического рассмотрения.

5. Значения определенных таким путем параметров, а именно константы ленгмюровского межфазного равновесия K и динамической адсорбционной емкости  $q_m$ , оказались близки к соответствующим значениям, взятым для сравнения из литературных источников.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15 по теме ФАНО 0082-2014-0005 (регистрационный номер ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кумпаненко И.В., Рощин А.В., Иванова Н.А. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 33; https://doi.org/10.7868/S0207401X17070093
- Tien C. Adsorption calculations and modeling. Butterworth-Heinemann series in chemical engineering. Ch. 8. Fixed-bed adsorption calculations. Boston, 1994.
- 3. *Кумпаненко И.В., Рощин А.В., Иванова Н.А. и др. //* Хим. физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 3; https://doi.org/10.7868/S0207401X17080088
- Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Дюбанов М.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 52; https://doi.org/10. 1134/S0207401X1903004X
- Bohart G.S., Adams E.Q. // J. Amer. Chem. Soc. 1920. V. 42. P. 523; https://doi.org/10.1021/ja01448a018

- Srivastava V.C., Prasad B., Mishra I.M., Mall I.D., Swamy M.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 1603; https://doi.org/10.1021/ie0708475
- Ayoob S., Gupta A.K., Bhakat P.B. // Sep. Purif. Technol. 2007. V. 52. P. 430; https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.05.021
- 8. Hutchins R.A. // Chem. Eng. 1973. V. 80. P. 133.
- Yoon J.H., Nelson J.H. // Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1984. V. 45. P. 509; https://doi.org/10.1080/15298668491400197
- Maji S.K., Pal A., Pal T., Adak A. // Sep. Purif. Technol. 2007. V. 56. P. 284;
- https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.02.011
  11. *Tsai W.-T., Chang C.-Y., Ho C.-Y., Chen L.Y.* // J. Hazard. Mater. 1999. V. B69. P. 53; https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00058-8
- Aksu Z., Gönen F. // Process Biochem. 2004. V. 39. P. 599:

https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8

- Ghasemi M., Keshtkar A.R., Dabbagh R., Safdari S.J. // J. Hazard. Mater. 2011. V. 189. P. 141; https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.011
- Han R., Ding D., Xu Y., Zou W. et al. // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. P. 2938; https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.027
- Collins J.J. // Chem. Eng. Prog. Sympos. Ser. 1967. V. 63. № 74. P. 31.
- Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Дюбанов М.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 59; https://doi.org/10.1134/S0207401X19060062
- Monteagudo J.M., Ortiz M.J. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2000. V. 75. P. 767; https://doi.org/10.1002/1097-4660(200009)75:9<767:: AID-JCTB281>3.0.CO;2-1
- Chiarle S., Ratto M., Rovatti M. // Wat. Res. 2000. V. 34. № 11. P. 2971; https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00044-0

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 577:541.124

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В МАТРИЦЕ СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2021 г. В. А. Александрова<sup>1\*</sup>, А. М. Футорянская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

\**E-mail: alexandrova@ips.ac.ru* Поступила в редакцию 18.03.2021; после доработки 16.04.2021; принята в печать 20.04.2021

Разработан подход к созданию макромолекулярных систем, содержащих наночастицы серебра, на основе водорастворимого сукцинамида хитозана и восстановителя — D-глюкозы при воздействии микроволнового излучения. Определены оптимальные параметры процесса синтеза наночастиц серебра: концентрации раствора полимера, исходной соли серебра и восстановителя — D-глюкозы. Наличие наночастиц серебра в полученном коллоидном растворе подтверждали электронные спектры плазмонного резонанса ( $\lambda_{max} = 420$  нм). Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, наночастицы серебра имели сферическую форму, при этом их размер составлял 9–33 нм.

*Ключевые слова:* микроволновый синтез, D-глюкоза, наночастицы серебра, хитозан, сукцинамид хитозана.

DOI: 10.31857/S0207401X21120025

#### введение

Возросший интерес исследователей в различных областях науки и техники к металлополимерным композитам обусловлен возможностью сочетать в таких "гибридных" системах особенности полимерной природы матрицы и уникальные свойства наночастиц (НЧ) металлов [1]. Так, важнейшей особенностью композитов, содержащих НЧ серебра, является их бактерицидная и противовирусная активность [2-5]. Создание таких композитов на основе нетоксичных, биодеградируемых и биосовместимых полимеров природного происхождения – хитина и хитозана, а также их водорастворимых производных – в настоящее время является актуальной проблемой [6, 7]. Для получения НЧ серебра из ионов в полимерной матрице используют различные методы: радиационнохимическое и фотохимическое восстановление [8, 9], а также способы, связанные с превращениями под действием ультразвукового или микроволнового излучения и др. [10, 11].

Перспективность использования микроволновой энергии при создании композитных материалов с наноразмерными частицами металлов обусловлена возможностью быстрого и равномерного нагрева по всему объему рабочего раствора или материала. Эти особенности действия микроволнового излучения определяют ряд его преимуществ перед обычными методами нагрева конденсированных систем, что оказывает существенное влияние на свойства получаемых продуктов. Так, в работе [12] показано, что при проведении реакции в автоклаве при 180°С в растворе поливинилпирролидона в присутствии глюкозы в качестве восстановителя были получены наночастицы серебра сферической формы и размером около 80 нм. При использовании микроволнового излучения в присутствии крахмала и восстановителя — глюкозы, получены НЧ серебра сферической формы и размером около 10 нм [13].

Данные, приведенные в указанных работах, подтверждают, что условия синтеза наночастиц серебра в полимерной матрице оказывают существенное влияние на их размер. Известно, что этот параметр является важной характеристикой, определяющей бактерицидную активность НЧ. Следует отметить, что продолжительный нагрев водных растворов производных хитозана, имеющих функциональные группы в боковой цепи полимера, в том числе карбоксильные, может приводить к межмолекулярному взаимодействию с изменением структуры полимерной матрицы и ее способности стабилизировать образующиеся НЧ серебра [14].

Учитывая вышеизложенное, цель настоящей работы — разработка подхода к синтезу наночастиц серебра из ионов в матрице водораствори-



Рис. 1. Структура сукцинамида хитозана.

мого производного хитозана — сукцинаимида хитозана с использованием кратковременного воздействия микроволнового излучения на ранних стадиях процесса формирования зародышей в присутствии D-глюкозы. Дальнейшие превращения в облученных растворах будут изучены при выдержке системы в темноте при комнатной температуре. В задачу исследования также входило изучение стабильности НЧ серебра в коллоидных растворах, полученных в матрице сукцинамида хитозана при различных условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Материалы

В качестве полимерной матрицы-стабилизатора в работе использовали образцы сукцинамида хитозана (СХТЗ) ("Биопрогресс", Россия) с молекулярной массой 200 кДа. Степень дезацетилирования хитозана, из которого получен СХТЗ, составляла 85%. Для проведения реакции в гомогенных условиях в качестве растворителя использовали бидистиллированную воду (18 МОМ  $\cdot$  см<sup>-1</sup>), азотнокислое серебро (AgNO<sub>3</sub>), D-глюкозу и аммиачный раствор (NH<sub>4</sub>OH) марки "х. ч.".

#### Условия синтеза наночастиц серебра из ионов в матрице сукцинамида хитозана

Для подбора условий синтеза наночастиц серебра в матрице СХТЗ проведены предварительные исследования. При этом концентрация полимера была подобрана таким образом, чтобы реакция протекала в гомогенных условиях. В ходе эксперимента варьировали концентрации AgNO<sub>3</sub> и D-глюкозы.

Образец сукцинамида хитозана растворяли в бидистиллированной воде при комнатной температуре с использованием магнитной мешалки. К 5 мл раствора полимера в воде (концентрация – 0.25 мас.%) при перемешивании добавляли водный раствор AgNO<sub>3</sub>. Полученную реакционную смесь доводили 10%-ным раствором  $NH_4OH$  до pH 8–8.5; затем в нее добавляли D-глюкозу.

#### Методы

Для восстановления ионов серебра полученные растворы обрабатывали в микроволновой печи "Midea" мощностью 700 Вт (модель MI 9252 RGI-B, Китай) в течение 20 с.

#### УФ-спектроскопия

Электронные спектры полученных растворов регистрировали на УФ-спектрофотометре "SPE-CORD M40" ("Carl Zeiss", Германия) в кварцевой кювете с длинной оптического пути 0.1 см при температуре 25°С, раствор сравнения — бидистиллированная вода.

#### Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Размеры НЧ серебра в коллоидном растворе на основе СХТЗ изучали при помощи просвечивающего электронного микроскопа "LEO 912 AB OMEGA" ("Leo Electron Microscopy", Великобритания).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Среди полимеров, в растворах которых может быть осуществлено восстановление ионов металлов в наночастицы, особое место занимают полиэлектролиты, в структуре которых присутствуют карбоксильные группы, способные образовывать комплексы с катионами различных металлов, в частности серебра [15]. Макромолекулы в таких системах принимают непосредственное участие в формировании НЧ металла, контролируя их размер и форму.

С учетом этого в качестве исходной полимерной матрицы мы исследовали образцы водорастворимого производного хитозана – сукцинамида хитозана (CXT3). Этот полимер представляет собой полиэлектролит, в структуре которого присутствуют как катионогенные (первичные аминогруппы,  $-NH_2$ ), так и анионогенные группы (карбоксильные, -СООН). На рис. 1 приведена структура СХТЗ, в которой *m* и *n* – мольные доли этих групп: m = 0.25 (аминогруппы) и n = 0.75(карбоксильные группы) соответственно. Наличие карбоксильных групп в структуре полимера способствует равномерному распределению ионов серебра в макромолекуле в растворе полимера, а образующиеся комплексы отвечают в дальнейшем за формирование кластеров и НЧ металлов [15].

В данной работе в качестве восстановителя использовали D-глюкозу. Такой выбор обусловлен ее высокой восстанавливающей способностью, что подтверждено в ряде исследований [16, 17].



**Рис. 2.** Электронные спектры поглощения коллоидного раствора HЧ серебра в матрице СХТЗ при различных концентрациях D-глюкозы (моль/л): 1 - 0, 2 - 0.02, 3 - 0.03, 4 - 0.05, 5 - 0.075, 6 - 0.1; продолжительность микроволнового облучения - 20 с; разбавление - 1: 4.

#### Синтез наночастиц серебра в матрице сукцинамида хитозана

Условия синтеза НЧ металлов в значительной степени влияют на свойства образующихся наночастиц: на электронную структуру и состояние поверхности, устойчивость и характер взаимодействия со средой, что важно принимать во внимание при создании композитных материалов [16, 18]. С учетом вышесказанного в настоящей работе проведено исследование влияния ряда физико-химических факторов на размер, форму и стабильность НЧ серебра, полученных восстановлением из ионов в матрице сукцинамида хитозана в присутствии восстановителя – D-глюкозы при воздействии микроволнового излучения.

Для определения продолжительности действия микроволнового излучения на начальном этапе синтеза были проведены предварительные опыты, в ходе которых установлена оптимальная продолжительность СВЧ-экспозиции — 20 с. Такое кратковременное воздействие излучения позволяет избежать интенсивного испарения воды из рабочего раствора и в то же время обеспечивает быстрое и равномерное нагревание системы по всему объему, что приводит к однородности в условиях нуклеации и роста зародышей.

Отметим, что при воздействии СВЧ-облучения в течение 10 с наблюдали уменьшение оптической плотности поглощения макромолекулярной системы. Возможно, это связано с тем, что действие микроволнового излучения в течение этого времени недостаточно эффективно для интенсивного образования зародышей.

Образование НЧ серебра в макромолекулярной системе подтверждено на основе данных УФспектрофотометрии — по появлению в спектре полосы поглощения, характерной для НЧ серебра, в диапазоне длин волн 410—420 нм.

Изучение влияния концентрации D-глюкозы на процесс восстановления ионов в HЧ серебра проводили в интервале концентраций восстановителя 0–0.1 М, при этом концентрация AgNO<sub>3</sub> составляла 0.0018 М. С повышением концентрации глюкозы наблюдали увеличение интенсивности в максимуме полос поглощения, характерной для HЧ серебра (рис. 2, кривые 2–6). Такой прирост интенсивности может быть обусловлен действием CBЧ-излучения в сочетании с высокой восстанавливающей способностью глюкозы, что приводит к образованию на начальном этапе превращений большого количества мелких кластеров, из которых в дальнейшем формировались HЧ серебра.

Отметим также, что с повышением концентрации восстановителя происходит небольшое (на 8 нм) смещение положения максимума плазмонного поглощения в коротковолновую область (рис. 2, кривая 5), что свидетельствует об увеличении доли частиц с меньшим диаметром [16]. Такая концентрация D-глюкозы (0.075 M) является



Рис. 3. Электронные спектры поглощения коллоидного раствора НЧ серебра в матрице СХТЗ при различных концентрациях AgNO<sub>3</sub> (моль/л): 1 - 0.0018, 2 - 0.0036, 3 - 0.0054; продолжительность микроволнового облучения - 20 с; разбавление - 1: 4.

оптимальной для данной системы. Дальнейшее увеличение концентрации восстановителя нецелесообразно, так как это приводит к смещению положения максимума полосы поглощения в длинноволновую область (рис. 2, кривая 6), что свидетельствует об образовании частиц с бо́льшим диаметром.

В данной работе также изучено влияние концентрации AgNO<sub>3</sub> в исходном растворе полимера на процесс формирования НЧ серебра в макромолекулярной системе (рис. 3). Концентрацию AgNO<sub>3</sub> варьировали в интервале 0.0018-0.0054 М, при этом концентрация восстановителя (D-глюкозы) была постоянной и составляла 0.05 М. Из представленных на рис. 3 данных видно, что увеличение исходной концентрации AgNO<sub>3</sub> в растворе СХТЗ приводит к росту интенсивности оптической плотности полосы поглошения. характеризующей плазмонный резонанс НЧ серебра ( $\lambda_{max} = 420$  нм). Дальнейшее повышение концентрации AgNO3 в исходном растворе приводит к уширению полосы поглошения и слвигу ее максимума в ллинноволновую область, что может быть обусловлено увеличением доли частиц, имеющих больший диаметр (рис. 3, кривые 2 и 3). На основе полученных данных можно заключить, что оптимальная концентрация AgNO<sub>3</sub> для данной системы составляет 0.0018 М.

Синтез НЧ из ионов серебра в матрице СХТЗ проводили при значениях рН 8–8.5. При этом были учтены закономерности, полученные авторами ранее при изучении влияния рН на процесс формирования НЧ серебра при радиационно-химическом восстановлении ионов серебра в матрице карбоксиметилхитина [19].

В результате проведенных исследований выявлены оптимальные условия синтеза HU серебра в матрице СХТЗ: концентрации СХТЗ,  $AgNO_3$  и D-глюкозы, рекомендуемый интервал значений pH среды, а также продолжительность кратковременного воздействия микроволнового излучения на начальном этапе процесса синтеза. Такой подход позволяет сочетать условия, необходимые как для быстрой однородной нуклеации и образова-



**Рис. 4.** Электронные спектры поглощения коллоидного раствора НЧ серебра в матрице СХТЗ после действия СВЧизлучения в течение 20 с (1) и после выдержки в темноте в течение 30 сут (2); разбавление – 1 : 4.



**Рис. 5.** Электронные микрофотографии и дифракционные картины (на вставках) пленок (*a*, *b*) из коллоидных растворов полимера СХТЗ и НЧ серебра при СВЧ-экспозиции в течение 10 (*a*) и 20 с (*b*), а также соответствующие им гистограммы (б и *г*).

ния зародышей, так и для процесса дальнейшего формирования кластеров и наночастиц серебра при выдержке системы в темноте при комнатной температуре. Важно отметить, что эта стадия процесса проходит без термического воздействия на систему, что позволяет избегать образования сшитых структур в макромолекуле.

## Изучение стабильности наночастиц серебра

Стабильность НЧ серебра в полимерной матрице СХТЗ оценивали путем выдержки полученного коллоидного раствора в темноте при комнатной температуре в течение месяца. После этого проводили измерения оптической плотности исследуе-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

мого раствора (рис. 4, кривые *1* и *2*). Отсутствие уменьшения оптической плотности коллоидного раствора по окончании контрольного периода подтверждает стабильность синтезированных НЧ серебра в матрице СХТЗ.

## Исследование размеров и морфологии наночастиц серебра

Оценку формы и размеров синтезированных НЧ серебра в коллоидном растворе полимера СХТЗ проводили с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На основании представленных данных ПЭМ (рис. 5*a*, 5*b*) и соответствующих им гистограмм (рис. 56, 5г), построенных с применением компьютерного приложения "DEAM" [20], можно заключить, что при воздействии микроволнового облучения длительностью 20 с образуются НЧ серебра сферической формы. При этом содержание НЧ, имеющих размеры в диапазоне 9–33 нм, составляло 95% от их общего числа. На врезках к рис. 5a и 5e представлены микродифрактограммы, на основании которых определены межплоскостные расстояния – 2.36, 2.04, 1.23, 1.17 Å, характерные для кристаллической решетки металлического серебра.

При воздействии СВЧ-облучения в течение 10 с можно отметить небольшое увеличение доли частиц с размерами до 51 нм (рис. 56), что, возможно, связано с недостаточно эффективным процессом образования зародышей при указанной продолжительности облучения.

Полученные результаты исследований морфологии и стабильности синтезированных НЧ серебра подтверждают, что СХТЗ может быть использован в качестве матрицы и стабилизатора при микроволновом восстановлении ионов серебра в наночастицы в присутствии D-глюкозы.

При обсуждении возможного механизма стабилизирующего действия СХТЗ следует отметить, что наличие карбоксильных групп в структуре полимера обуславливает не только его способность образовывать комплексы с катионами серебра, но и взаимодействовать с положительно заряженными кластерами и атомами поверхности образующихся НЧ серебра, обеспечивая их стабилизацию [15, 21].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан подход к созданию макромолекулярных систем, содержащих наночастицы серебра, на основе сукцинамида хитозана и восстановителя — D-глюкозы при кратковременном воздействии микроволнового излучения в течение 20 с, необходимого для образования зародышей, из которых в дальнейшем формируются кластеры и наночастицы серебра при выдержке системы в темноте при комнатной температуре. В результате проведенных исследований найдены оптимальные условия синтеза, позволяющие получать стабильные наночастицы серебра.

Полученные коллоидные растворы наночастиц серебра, стабилизированные сукцинамидом хитозана, могут найти применение при разработке биодеградируемых пленочных покрытий для лечения открытых ран и ожогов, а также при создании антибактериальных препаратов (аэрозоли, мази, жидкие пластыри и другие материалы). Актуальность проблемы создания композитов, содержащих наночастицы серебра, на основе нетоксичных биодеградируемых природных полисахаридов обусловлена сильно возросшей в последнее время резистентностью различных микроорганизмов к антибиотикам. В связи с этим возникает необходимость разработки альтернативных методов получения антибактериальных и противовирусных средств с иным механизмом действия на основе экологически безопасных веществ.

Работа выполнена в рамках госзадания по теме 3 ИНХС РАН "Материалы, нанокомпозиты и адгезивы на основе полимеров: синтез, модификация, структура, свойства, создание функциональных материалов на их основе" (номер государственной регистрации 075-00660-21-00).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. М.: Наука, 2015.
- 2. Базунова М.В., Шарафутдинова Л.А., Лаздин Р.Ю., Чернова В.В., Миксонов Д.Н., Захаров В.П. // Прикл. биохимия и микробиология. 2018. Т. 54. № 5. С. 472;
  - https://doi.org/10.1134/S0555109918050057
- 3. *Palza H.* // Intern. J. Mol. Sci. 2015. V. 16. № 1. P. 2099; https://doi.org/10.3390/ijms16012099
- Ibrahim H.M., El-Zairy E.M.R. // J. Appl. Pharm. Sci. 2016. V. 6(7). P. 043; https://doi.org/10.7324/JAPS.2016.60706
- An J., Ji Z., Wang D., Luo Q., Li X. // Mater. Sci. Eng., C. 2014. V. 36. P. 33; https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.11.037
- 6. Анпилова А.Ю., Масталыгина Е.Е., Храмеева Н.П., Попов А.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 66; https://doi.org/10.31857/S0207401X20010021
- 7. Колесов С.В., Бадыкова Л.А., Мударисова Р.Х. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 73; https://doi.org/10.31857/S0207401X20110072
- Nhien L.T.A., Luong N.D., Tien L.T.T., Luan L.Q. // J. Nanomater. 2018. Article ID 7121549; https://doi.org/10.1155/2018/7121549
- Barrera N., Guerrero L., Debut A., Santa-Cruz P. // PLoS One. 2018. V. 13. № 7. P. 1; https://doi.org/10.1371/journal.pone.0200918
- 10. *Nguyen T.H., Huynh C.K., Vo V.T.N. et al.* // Intern. J. Polym. Sci. 2016. № 3. P. 11.
- Torabfam M., Jafarizadeh-Malmiri H. // Green Process. Synth. 2018. № 7. P. 530; https://doi.org/10.1515/gps-2017-0139
- Madhu K.R., Lakshmeesha R.B., Asha S., Narayana B., Byrappa K. et al. // Adv. Mater. Lett. 2015. V. 6. № 12. P. 1088; https://doi.org/10.5185/amlett.2015.6002
- Raveendran P., Fua J., Wallen S.L. // Green Chem. 2006. V. 8. P. 34; https://doi.org/10.1039/B512540E
- 14. Sun X., Li Y. // Langmuir. 2005. V. 45. № 21. P. 6019.
- 15. *Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. //* Вест. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 308.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

- Вишнякова Е.А., Сайкова С.В., Жарков С.М., Лихацкий М.Н., Михлин Ю.Л. // Журн. Сибирского федерального ун-та. Сер. Химия. 2009. Т. 2(1). С. 48.
- 17. Коляда Л.Г., Ершова О.В., Ефимова Ю.Ю., Тарасюк Е.В. // Альм. современной науки и образования. 2013. № 10. С. 79.
- Чернышова К.Ф., Ревина А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 17; https://doi.org/10.1134/S0207401X19050029
- Aleksandrova V.A., Shirokova L.N. // Polym. Sci. Ser. B. 2018. T. 60. № 6. C. 727; https://doi.org/10.1134/S1560090418060027
- Васильев А.А., Карпачева Г.П., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Компьютерное приложение "ДЕАМ" для определения размерных характеристик материалов и анализ данных: А.с. 2019660702. РФ // 2019. Реестр программ для ЭВМ.
- 21. Kiryukhin M.V., Sergeev B.M., Sergeyev V.G., Prusov A.N. // Polym. Sci. B. 2000. V. 42. № 5–6. P. 158.

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64; 543.51

# ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

© 2021 г. Т. В. Гриневич<sup>1\*</sup>, М. Л. Придатченко<sup>1</sup>, А. Н. Щеголихин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия <sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия \*E-mail: grin@chph.ras.ru Поступила в редакцию 26.03.2021; после доработки 17.04.2021; принята в печать 20.04.2021

Исследовалась полимеризация аллилглицидилового эфира под действием каталитической системы  $BF_3-H_2O$ . Методом масс-спектрометрии показано, что реакция идет с получением олигодиолов с полидисперсностью, не превышающей 1.1. Отмечено, что полученные олигодиолы при комнатной температуре неустойчивы и переходят из вязкотекучего состояния в стеклообразное. Методом ИК-спектроскопии показано, что процесс стеклования сопровождается исчерпанием двойной связи с сохранением гидроксильных групп.

*Ключевые слова:* аллилглицидиловый эфир, ионная полимеризация, диолы, масс-спектрометрия. **DOI:** 10.31857/S0207401X21120050

#### введение

Настоящее исследование продолжает серию работ, посвященных получению олигоэфирдиолов с функциональными группами в полимерной цепи в заданном диапазоне молекулярных масс (MM = 500–2000) с полидисперсностью не выше 1.3. Данный класс соединений может рассматриваться в качестве полифункциональных сшивающих агентов, соединений для формирования концевых групп, а также для проведения реакций полимераналогичного превращения по функциональным группам полимерной цепи с целью создания материалов с новым комплексом свойств.

В качестве объекта исследований была выбрана катионная полимеризация аллилглицидилового эфира (АГЭ) под действием каталитической системы  $BF_3-H_2O$ . Аллилглицидиловый эфир имеет в своем составе реакционноспособные эпоксидную и виниловую группы. В рамках данной работы стояла задача проведения полимеризации по эпоксидной группе, не затрагивая двойную связь.

Как было показано ранее для каталитической системы  $BF_3-H_2O$  реакция полимеризации оксиранов идет на активном центре типа  $H[OCH_2CH(R)]_n^+[F_3BO-OH]^-$  путем внедрения мономера по диссоциированой ионной паре кислота Льюиса – гидроксил диола с получением линейных продуктов с концевыми OH-группами [1, 2]:

$$BF_{3} + H_{2}O \longrightarrow H^{+}[BF_{3}OH]^{-}$$

$$A\Gamma \Im$$

$$HOCH(CH_{2}OCH_{2}CH=CH_{2})CH_{2}^{+}[BF_{3}OH]^{-}$$

$$A\Gamma \Im_{(n-1)}$$

$$H[OCH(CH_{2}OCH_{2}CH=CH_{2})CH_{2}]_{n}OH.$$

Для исследования состава продуктов реакции был применен метод масс-спектрометрии, позволяющий выявить тонкие особенности механизма полимеризации, рост цепи, формирование функциональных групп. Данный метод в настоящее время широко применяется при работе с биомакромолекулами высокой степени сложности [3–5] и практически не использовался в работах, связанных с исследованием процессов синтеза полимеров.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию полимеризации АГЭ проводили в стеклянном реакторе с мешалкой и термометром при комнатной температуре. В реактор с растворителем добавляли катализатор и воду. Раствор перемешивали, и затем из емкости с мономером в реакционную смесь прикапывали фиксированный для данной ММ объем мономера. Остановка


**Рис. 1.** Масс-спектры продуктов полимеризации аллилглицидилового эфира в присутствии каталитической системы  $BF_3-H_2O$  в растворе  $CH_2Cl_2$  при T = 20°C;  $V_{o6}$ , мл: 8.00 (АГЭ), 0.16 ( $H_2O$ ), 0.07 ( $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2$ ), 10.00 ( $CH_2Cl_2$ ), скорость подачи мономера – 0.05 мл/мин.

реакции и отмывка катализатора проводилась водой. Аллилглицидиловый эфир и  $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2$ (каталог "Acros Organics", номера 102945000 и 174561000 соответственно) применялись без дополнительной подготовки, а  $CH_2Cl_2$  выдерживался в течение недели над  $CaH_2$  и перегонялся над ним же.

Молекулярно-массовый состав олигоэфиров изучали методом масс-спектрометрии в положительной моде на приборе "AmaZon SL" компании Bruker Daltonics (Germany). Ионизацию проводили методом электрораспыления при падении потенциала от 4000 до 500 В. Температура осушающего газа (азот) составляла 160°С. Для накопления ионов параметр, отвечающий за максимальное число ионных зарядов в ловушке, устанавливали равным ICC (Ion Charge Control) = 100000 усл. ед. Полимер растворялся в ацетонитриле компании J.T. Baker (USA), степень очистки – HPLC grade, с добавлением 0.1%-ного раствора муравьиной кислоты фирмы "Fluka Analytical" (Germany), степень отчистки – 98%. Гель-хроматографичекский анализ продуктов реакции выполнен на хроматографе фирмы "Waters" с ультрастирогелевыми колонками с размером пор 100, 500, 1000 Å при

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

36°С. Анализ полимера на содержание в нем двойных связей осуществляли с использованием метода озонирования [6]. Исследование продуктов полимеризации методом ИК-спектроскопии регистрировали с помощью фурье-ИК-спектрометра Spectrum Two компании PerkinElmer, Inc. (USA) при оптическом разрешении 4 см<sup>-1</sup> (цифровое разрешение —  $1 \text{ см}^{-1}$ ), усредняя 16 индивидуальных сканов. Спектры жидкого олигодиола АГЭ и твердой пленки сшитого продукта регистрировали в режиме диффузного отражения-поглощения с использованием приставки PE-DRAFT компании PerkinElmer, Inc. (USA) по методике, опубликованной ранее в [7, 8]. Микрокаплю жидкого диола (10 мкл) наносили на поверхность отражающей подложки и распределяли в тонкую жидкую пленку. Спектр отвержденного продукта записывали, используя фрагмент тонкой пленки, помещенный на поверхность отражающей подложки на той же приставке.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены масс-спектры продуктов полимеризации АГЭ. Полимеры представле-



**Рис. 2.** Гель-хроматограммы олигоэфирдиола АГЭ (1) и продукта его стеклования (2). Условия реакции те же, что и в случае рис. 1.

ны в виде трех серий пиков с шагом m/z = 114.1, что соответствует массе мономера. Из масс-спектров видно, что олигомеры являются диолами. Нами были обнаружены три серии пиков с шагом  $m/z \approx 114.1$  (ММ АГЭ), которые соответствуют синтезированным диолам с присоединенными ионами Na, OH, K. Таким образом, серия пиков с m/z = 497.3, 611.4, 725.5, 839.6, 953.7, 1067.7, 1181.8соответствует комплексам 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-членных диолов с ионом Na. На спектре фрагментации сигнала с m/z = 725.5 наблюдается уменьшение MM на m/z = 42.0, видимо, за счет отщепления фрагмента боковой цепи с передачей протона и образования продукта CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>. Пики с m/z = 606.4, 720.5, 834.6, 948.7, 1062.7, 1176.8 были отнесены к комплексам 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-членных диолов АГЭ с молекулой воды соответственно. Для них на спектре фрагментации



**Рис. 3.** ИК-спектры олигоэфирдиола АГЭ (*1*) и продукта его стеклования (*2*).

сигнала с m/z = 720.5 наблюдается отщепление фрагмента с ионной массой m/z = 17.1, предположительно иона гидроксила. Пики с m/z = 627.4, 741.5, 855.5, 969.6, 1083.7, 1197.7 были нами отнесены к комплексам 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-членных диолов с ионом К. Для них на спектре фрагментации сигнала с m/z = 741.5 наблюдается отщепление фрагмента с m/z = 42.1 и 20.1. По данным масс-спектрометрии среднечисленная ММ олигомера, представленного в качестве примера на рис. 1, составляла ~850, а полидисперсность — 1.05. Полученные олигоэфирдиолы АГЭ в данном диапазоне ММ — вязкие жидкости.

Было установлено, что при комнатной температуре для олигоэфирдиола на основе аллилглицидилового эфира наблюдается переход олигомера из вязкотекучего состояния в стеклообразное. Время "самопроизвольного" перехода составляет от нескольких недель до месяца.

На рис. 2 представлены гель-хроматограмма олигоэфирдиола АГЭ (1) и хроматограмма того же олигомера, перешедшего в стеклообразное состояние (2). При этом продукт в твердофазном состоянии до введения в хроматограф выдерживался в растворе тетрагидрофуран в течение 24 ч. То, что в стеклообразном состоянии продукт не растворялся в ТГФ, указывает на образование сетки и отсутствие реакции роста цепи с получением линейного полимера больших молекулярных масс.

Дополнительно вязкотекущий олигомер был проанализирован методом озонирования. Было показано, что реакция полимеризации идет по эпоксидному кольцу, не затрагивая двойной связи. Об этом свидетельствуют результаты по озонированию образцов полимера и исходного мономера. Для мономера молекулярная масса, вычисленная из данных по озонированию, составляет  $107 \pm 8$ , что соответствует молекулярной массе аллилглицидилового эфира, равной 114, а для полимера в эксперименте получена величина, равная  $108 \pm 10$ .

Значение полидисперсности, рассчитанное из интенсивности пиков – гомологов в радиочастотной ловушке, может быть не совсем точным, так как набор гомологов ограничен массой в 1000 Да и, кроме того, отклик ловушки в широком диапазоне масс может быть нелинейным. Сравнительный анализ значений полидисперсности, полученных из данных хроматогамм (рис. 2, кривая *I*) и массспектрометрии, равных соответственно ~1.04 и 1.05, указывает на корректность использования метода масс-спектрометрии для определения полидисперсности олигоэфира.

Для ответа на вопрос о том, какие группы олигодиола участвуют в процессе образования сетки, олигоэфир и продукт его стеклования были исследованы методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 представлены ИК-спектры синтезированного олигоэфирдиола АГЭ и отвержденной пленки того же олигоэфира. Из ИК-спектров видно, что стеклование идет за счет исчерпания двойных связей (полосы при 3080, 3014 и 1645 см<sup>-1</sup> на рис. 3 (спектр *I*)), не затрагивая гидроксильную группу (область 3200–3600 см<sup>-1</sup> на рис. 3 (спектры *I* и *2*)).

Таким образом, в работе показано, что процесс полимеризации АГЭ в присутствии каталитической системы  $BF_3$ — $H_2O$  вода идет с получением полифункциональных олигоэфирдиолов с полидисперсностью, не превышающей 1.1. Использование метода масс-спектрометрии позволяет выявить тонкие особенности механизма полимеризации, рост цепи, формирование функциональных групп.

Работа выполнена по госзаданию № 0082-2019-0003.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гриневич Т.В., Мешков С.В., Соловьянов А.А // Высокомолекуляр. соединения. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1838.
- 2. Гриневич Т.В., Таганов Н.Г., Придатченко М.Л., Берлин А.А. // Докл. РАН. 2017. Т. 472. № 1. С. 40.
- 3. *Aebersold R., Mann M.* // Nature. 2016. V. 537. № 7620. P. 347.
- 4. *Кононихи А.С., Захарова Н.В., Юсупов А.Э. и др. //* Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 59.
- 5. Иванов Д.Г., Пеков С.И., Бочаров К.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 41.
- 6. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
- Shchegolikhin A., Lazareva O. // Intern. J. Vib. Spect. 1997. V. 1. № 4. P. 26; www.irdg.org/ijvs
- Стовбун С.В., Ломакин С.М., Щеголихин А.И., Скоблин А.А., Мельников В.П. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 21.

## \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА Наноматериалов

УДК 543.27

# ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА ZnO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> НА ЕГО СЕНСОРНУЮ АКТИВНОСТЬ ПРИ ДЕТЕКТИРОВАНИИ ВОДОРОДА

© 2021 г. В. Ф. Громов<sup>1</sup>, М. И. Иким<sup>1\*</sup>, Г. Н. Герасимов<sup>1</sup>, Л. И. Трахтенберг<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия <sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия \*E-mail: ikim1104@rambler.ru Поступила в редакцию 06.04.2021; после доработки 17.04.2021;

принята в печать 20.04.2021

Проведено сравнение сенсорной активности при детектировании водорода композитов  $ZnO-In_2O_3$ , полученных методом импрегнирования наночастиц порошка  $In_2O_3$  нитратом цинка и смешения стандартных наночастиц порошков оксидов цинка и индия. Обнаружена более высокая сенсорная активность импрегнированных композитов, что обусловлено каталитической активностью кластеров ZnO размером до 10 нм, расположенных на поверхности более крупных нанокристаллов  $In_2O_3$ .

*Ключевые слова:* способ получения, композит, метод импрегнирования, проводимость, сенсорный отклик, водород.

DOI: 10.31857/S0207401X21120062

Резкий подъем промышленного производства, наблюдаемый во всем мире, сопровождается выделением в атмосферу различных химических соединений, загрязняющих окружающую среду и оказывающих вредное влияние на здоровье человека. В связи с этим возникла необходимость создания сенсорных материалов, позволяющих контролировать содержание вредных веществ в атмосфере. К числу наиболее эффективных и быстродействуюших сенсоров, которые можно использовать как в быту, так и на производстве, относятся материалы на основе полупроводниковых металлоксидов. Действительно, оксиды металлов могут изменять свою проводимость в присутствии большого ряда соединений восстановительной и окислительной природы (водород, оксид углерода, метан, оксиды азота, озон и многие другие газы).

Согласно общепринятой модели на сенсорный эффект полупроводниковых оксидов основное влияние оказывают хемосорбция анализируемых соединений и молекул кислорода на их поверхности, а также взаимодействие адсорбированных соединений с образовавшимися при этом кислородными центрами О<sup>-</sup> (см., например, [1]). Важно также отметить, что для достижения высокой сенсорной активности в состав сенсора должен входить богатый электронами металлоксид (например,  $In_2O_3$ ) и каталитически активный оксид (в частности, CeO<sub>2</sub>, ZnO и др.) [2–6]. Сорбционная емкость материала, а следовательно, его способность образовывать активные радикалы О<sup>–</sup> зависит не только от природы металлоксида, но и от удельной поверхности этого материала. Поэтому уменьшение размера частиц оксидов металла, образующих чувствительный слой сенсорного материала, может приводить к повышению его эффективности.

Исходя из вышесказанного, в данной работе изучена сенсорная активность композита  $ZnO-In_2O_3$ , синтезированного методом импрегнирования порошка  $In_2O_3$  с размером частиц 70 нм солью цинка с последующей трансформацией последней в ZnO. Ранее нами было показано, что такая обработка соли металла приводит к образованию кластеров оксида этого металла размером не более 10 нм, которые расположены на поверхности более крупных нанокристаллов матричного оксида [7]. Полученные результаты сравниваются с нашими данными [5] по эффективности системы ZnO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сформированной путем смешения порошков обоих оксидов с размером частиц 50–70 нм.

В работе использовали порошок  $In_2O_3$  марки AnalaR grade со средним размером частиц 70 нм чистотой 99.5% компании BDH/Merck Ltd., Lutterworth, Leicestershire (UK), а также  $Zn(NO_3)_2$ марки "ХЧ" (ГОСТ 5106-77). Процесс импрегнирования заключался в следующем. Определенное количество нанопорошка  $In_2O_3$  перемешивали в течение 24 ч в водном растворе  $Zn(NO_3)_2$ , после чего выдерживали эту суспензию при комнатной температуре еще сутки. Такая обработка гарантировала равномерное распределение водного раствора по всему объему порошка. Далее воду испаряли при 70–80°С, и оставшийся импрегнированный порошок длительное время сушили сначала при 100°С, а затем – при 300°С. Применяемый режим аэробной термической обработки обеспечивал протекание гидролиза нитрата цинка и последующую трансформацию образовавшегося в результате гидролиза гидроксида цинка в ZnO. Состав сформированного таким образом импрегнированного порошка рассчитывали по количеству соли, добавляемой в исходную суспензию.

Для изучения сенсорных свойств импрегнированных порошков их перемешивали с небольшим количеством бидистиллированной воды. Образовавшуюся водную пасту, содержащую не менее 50% порошка, наносили на специальный чип, в конструкции которого имеется диэлектрическая поликоровая подложка размером  $3 \times 3$  мм<sup>2</sup>, снабженная электрическими контактами. Пасту нагревали при 550 °C до достижения постоянного значения сопротивления композита. Образующаяся в результате такой обработки однородная металлоксидная пленка обладает хорошей адгезией к подложке.

Сенсорную активность композитов при детектировании водорода, а также их проводимость измеряли при температуре в интервале 250—420 °C. Чистый воздух или анализируемый газ пропускали через камеру, в которой находился сенсор, со скоростью 200—250 см<sup>3</sup>/мин. Сенсорный отклик определяли как отношение сопротивления сенсорной пленки в чистом воздухе и в воздухе, содержащем 1100 ppm водорода.

Исследование проводимости сенсорных композитов  $ZnO-In_2O_3$ , полученных методом импрегнирования, показало, что повышение температуры в изученном интервале температур сопровождается уменьшением сопротивления на 1.5–2 порядка величины, как в случае образцов, сформированных путем смешения наночастиц порошков  $In_2O_3$  и ZnO. Следует отметить, что температурная зависимость проводимости композитов, полученных различными способами, отклоняется от аррениусовской. Вероятно, это обусловлено десорбцией образующихся на поверхности частиц хемосорбированных кислородных центров при повышении температуры.

В то же время способ формирования композитов существенным образом влияет на характер изменения сопротивления в зависимости от его состава. Увеличении содержания ZnO вплоть до 40 вес.% сопровождается практически одинаковым изменением сопротивления композитов, полученных разными методами. Вплоть до содержания ZnO в 15—20 вес.% оксида цинка сопротивление образцов изменяется незначительно и находится в пределах 100—500 кОм.

При дальнейшем повышении содержания ZnO до 40 вес.% наблюдается более быстрый рост сопротивления образцов, достигающего 1–1.5 МОм. Однако при концентрации выше 40 вес.% сопротивление импрегнированного композита изменяется более резко и уже при содержании ZnO 80 вес.% составляет 45 МОм. С другой стороны, сопротивление композита, сформированного путем смешения наночастиц оксидов, медленно возрастает до 2.5 МОм при 65%-ном содержании ZnO и затем растет быстрее, достигая 10 МОм в композите, содержащем 80 вес.% оксида цинка. Такое различие в характере изменения сопротивления связано с путями проводимости тока в изученных системах.

Согласно данным работы [8], процесс проводимости тока в системе ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно рассматривать на основе перколяционной модели [9]. При малом содержании оксида цинка ток протекает через наночастицы оксида индия, обладающего более высокой концентрацией электронов проводимости по сравнению с ZnO. Перколяционный переход, заключающийся в изменении проводимости через наночастицы оксида индия на проводимость через наночастицы оксида цинка и вызывающий резкое уменьшение проводимости последнего, наблюдается для импрегнированного композита при 40%-ном содержании в нем ZnO, а для нанокомпозита, полученного методом смешения – при 65%-ном содержании ZnO. Основной причиной такого различия является значительно меньший размер наночастиц оксида цинка, нанесенных в процессе импрегнирования на поверхность нанокристаллов In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Малый размер импрегнированных частиц ZnO (не более 10 нм) обеспечивает боле развитую поверхность их контакта с частицами  $In_2O_3$ , чем в смешанном нанокомпозите (размер компонентов в которых равен около 70 нм). Это приводит к более эффективному переходу электронов проводимости из оксида индия на контактирующий с ним оксид цинка. При этом основным путем протекания тока становятся агрегаты, состоящие из слабопроводящих молекул оксида цинка. В результате уменьшение проводимости импрегнированного композита наблюдается при меньшем содержании в нем оксида цинка по сравнению с нанокомпозитом, полученным методом смешения компонентов. Поскольку переход к проводимости через кластеры оксида цинка для импрегнированного композита происходит при меньшем содержании ZnO в композите, то при содержании ZnO больше 40% проводимость импрегнированного композита становится значительно меньше, чем проводимость стандартного композита такого же состава, в котором протекание тока осуществляется через нанокристаллы  $In_2O_3$ .

Способ формирования композитов  $ZnO-In_2O_3$ оказывает существенное влияние и на их сенсорный отклик при детектировании водорода. Зависимость сенсорного отклика от температуры, как и для других металлоксидных сенсоров, проходит через максимум. Такая экстремальная зависимость обусловлена конкуренцией двух факторов. Во-первых, повышением с ростом температуры скорости взаимодействия адсорбированного на поверхности чувствительного сенсорного слоя анализируемого газа с активными центрами, а следовательно, и сенсорного отклика. И, во-вторых, увеличением скорости десорбции газа, приводящей к уменьшению отклика.

Температура, при которой наблюдается максимальный отклик ( $T_{max}$ ) при детектировании водорода, для импрегнированного композита заметно выше, чем для композита, сформированного из коммерческих нанопорошков (рис. 1). Такое увеличение  $T_{max}$  можно объяснить тем, что в импрегнированных композитах малые нанокластеры ZnO, сенсибилизирующие в композите сенсорный отклик в результате диссоциации кислорода на поверхности наночастиц, содержат больше каталитически активных дефектов, чем частицы в смесях стандартных порошков, размер которых составляет около 50 нм.

Эти дефекты катализируют образование кислородных атомов. При этом образующиеся атомы оказываются связанными с дефектами, что увеличивает затраты энергии на десорбцию кислорода и в том числе на переход атомов с частиц ZnO на частицы  $In_2O_3$ , определяющий проводимость композита. Поэтому сенсибилизация сенсорного отклика наночастицами ZnO проявляется в импрегнированных композитах при более высоких температурах, чем в стандартных смесях, и заметно эффективнее вследствие повышенной концентрации дефектов.

Изучена зависимость максимального сенсорного отклика ( $S_{max}$ ) на 1100 ppm H<sub>2</sub> от содержания ZnO в композитах, полученных методом импрегнирования (рис. 2). Для сравнения приведены аналогичные данные для композитов, сформированных путем смешения коммерческих порошков оксидов [5]. Из этих данных следует, что качественно характер указанной зависимости для сенсоров, полученных различными методами, практически одинаков.

Для системы, сформированной при смешении коммерческих порошков оксидов индия и цинка, так же как и для импрегнированного композита, зависимость максимального сенсорного отклика от концентрации ZnO характеризуется наличием максимума при его содержании в интервале 15– 20 вес.%. В то же время при всех составах импре-



**Рис. 1.** Температурная зависимость сенсорного отклика *S* композитных пленок состава 20% ZnO-80%In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом импрегнирования (*1*) и из смеси наночастиц коммерческих порошков (*2*).



**Рис. 2.** Зависимость максимального сенсорного отклика  $S_{max}$  на 1100 ppm H<sub>2</sub> от содержания ZnO в пленках, полученных методом импрегнирования (*1*) и путем смешения наночастиц порошков оксидов индия и цинка (*2*).

гнированных композитов абсолютное значение максимального сенсорного отклика в 1.3–1.5 раз превышает максимальный отклик композитов, сформированных при смешении компонентов.

Одной из основных причин такого эффекта также является значительно меньший размер нанокластеров оксида цинка в импрегнированном композите по сравнению с размерами наночастиц

78

порошка ZnO в смешанном композите. Меньшая прочность связи в кристаллической решетке малых кластеров приводит к значительному снижению энергии образования вакансий, являющихся активными центрами сенсорного процесса. В результате наблюдается увеличение концентрации этих центров в решетке кластеров, чем и обусловлено увеличение сенсорной активности композита.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме "Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными свойствами" (регистрационный номер АААА-А18-118012390045-2), и грантов Российского фонда фундаментальных исследований №№ 18-29-25038\_мк, 20-07-00158\_а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Korotcenkov G. // Mater. Sci. Eng. B. 2007. V. 139. P. 1.
- Белышева Т.В., Спиридонова Е.Ю., Иким М.И. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 39.
- Румянцева М.Н., Коваленко В.А., Гаськов А.М. и др. // Рос. хим. журн. 2007. Т. 51. С. 61.
- Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Белышева Т.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 76.
- 5. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 41.
- Lin C.-Yu., Fang Yu.-Yu., Lin Ch.-W. et al. // Sens. Actuators, B. 2010. V. 146. P. 28.
- 7. Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. // Sens. Actuators, B. 2017. V. 240. P. 613.
- 8. Savage N., Chwieroth B., Ginwalla A. et al. // Sens. Actuators, B. 2001. V. 79. P. 17.
- 9. *Efros A.L.* Physics and geometry of disorder: percolation theory. M.: Mir Pudl., 1986.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 2021 год

- Абзалов Н.И., см. Сеплярский Б.С.
- Аболтин П.В., см. Константинова Т.С.
- Авакян С.В, см. Голубков Г.В.
- Агафонов Г.Л., см. Тереза А.М.
- Агеев М.В., Ведерников Ю.Н., Зегря Г.Г., Мазур А.С., Побережная У.М., Попов В.К., Савенков Г.Г. Свойства двух- и трехкомпонентных взрывчатых композиций на основе пористого кремния. № 3, 41–47.
- Адамсон С.О., см. Голубков Г.В.
- Адамсон С.О., см. Дьяков Ю.А.
- Адамсон С.О., Харлампиди Д.Д., Голубков Г.В., Дьяков Ю.А., Уманский С.Я., Голубков М.Г. Особенности теории резонансного рассеяния электронов на атомах. № 10, 8–16.
- Азатян В.В. Роль теории цепных реакций Н.Н. Семёнова в формировании современных представлений о процессах горения, взрыва и детонации газов. № 4, 27–33.
- Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В., Кабанов Д.К., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. Импульсная модель бимолекулярной рекомбинации тяжелых ионов. № 12, 3–17.
- Акимов В.М., см. Азриель В.М.
- Акимов Ю.В., см. Забелинский И.Е.
- Акимов Ю.В., см. Козлов П.В.
- Аклеев А.В., см. Пелевина И.И.
- Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Фокин И.Г. Новые некаталитические методы переработки углеводородных газов. № 5, 46–54.
- Александров И.А., см. Муранов А.Н.
- Александрова В.А., Футорянская А.М. Влияние условий синтеза на формирование наночастиц серебра в матрице сукцинамида хитозана при воздействии микроволнового излучения. № 12, 65–71.
- Алексанян А.Г., см. Долуханян С.К.
- Алексеева О.В., Козлов С.С., Константинова М.Л., Шевалеевский О.И. Модификация озоном наноструктурированных пленок диоксида титана для сенсибилизированных красителем солнечных элементов. № 2, 84–90.
- Алоян А.Е., см. Ларин И.К.
- Алфимов М.В., см. Громов С.П.
- Алымов М.И., Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г., Зеленский В.А., Рубцов Н.М., Кочетков Р.А.,

Щукин А.С., Ковалев И.Д. Влияние режимов нагрева компактированных образцов из порошков никеля с частицами наноразмера на их взаимодействие с воздухом. № 4, 85–92.

- Амосова Е.С., см. Волохов В.М.
- Андержанов Э.К., см. Тереза А.М.
- Андержанов Э.К., см. Тереза А.М.
- Андержанов Э.К., см. Хомик С.В.
- Андреев С.С., см. Пелевина И.И.
- Андрианова З.С., см. Кулагина Т.П.
- Антина Е.В., см. Клименко И.В.
- Апарина Е.В., см. Зеленов В.В.
- Арутюнов В.С., см. Алдошин С.М.
- Атанов Г.А., Ежов В.М., Куликов С.В., Папанов О.А., Червонная Н.А. Зависимость порога детонации смеси Н<sub>2</sub>-воздух от малых добавок Хе. № 3, 31–40.
- Базунова М.В., Мустакимов Р.А., Кулиш Е.И. Получение биосовместимых материалов на основе полимерных комплексов сукцинила хитозана с поли-N-винилпирролидоном или полиэтиленгликолем. № 9, 72–79.
- Бакланова О.В., см. Ковалевский С.А.
- Балашов Е.М., см. Ковалевский С.А.
- Барачевский В.А., см. Валова Т.М.
- Барсков И.В., см. Константинова Т.С.
- Бархатов Д.А., см. Фуфурин И.Л.
- Безуглов Н.Н., см. Голубков Г.В.
- Бельский В.М., Мильченко Д.В., Михайлов А.Л. Зависимость детонационной способности взрывчатых веществ от дефектности кристаллов взрывчатого наполнителя. № 4, 34–40.
- Беляев Е.С., см. Климович М.А.
- Белякова Т.И., см. Ларин И.К.
- Березин М.Б., см. Клименко И.В.
- Берлин А.А., см. Голубков Г.В.
- Бессараб Ф.С., см. Клименко М.В.
- Бессонов А.В., см. Голубков Г.В.
- Бетев А.С., см. Тереза А.М.
- Бобкова Н.В., см. Герасимов Н.Ю.
- Большова Т.А., см. Коробейничев О.П.
- Борулева Е.А., Наговицын И.А., Чудинова Г.К., Лобанов А.В. Влияние ДНК на флуоресценцию композитных пленок ZnO, содержащих наноразмерные алмазы. № 11, 78-86.
- Борчевкина О.П., см. Голубков Г.В.

- Боярченко О.Д., см. Сычёв А.Е.
- Бревнов П.Н., см. Перова А.Н.
- Бутковская Н.И., см. Васильев Е.С.
- Быкова Н.Г., см. Герасимов Г.Я.
- Быкова Н.Г., см. Забелинский И.Е.
- Быкова Н.Г., см. Козлов П.В.
- Быкова Н.Г., см. Левашов В.Ю.
- Быховский М.Я., см. Корчак В.Н.
- Вадченко С.Г., см. Алымов М.И.
- Валиулин С.В., Онищук А.А., Палеев Д.Ю., Замащиков В.В., Коржавин А.А., Фомин В.М. Влияние органического аэрозоля в угольных шахтах на предел воспламенения метано-воздушной смеси. № 4, 41–48.
- Валова Т.М., Барачевский В.А., Шиенок А.И., Зайченко Н.Л. Фотохромизм комплексов молекул спирооксазинов с ионами металлов. № 7, 3–10.
- Ванг П.К., см. Дьяков Ю.А.
- Ванг П.К., см. Дьяков Ю.А.
- Варламов Д.А., см. Волохов В.М.
- Варьян И.А., Колесникова Н.Н., Попов А.А. Биодеградация смесей подиэтилена низкой плотности с натуральным каучуком в почве. № 12, 42–47.
- Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П. Влияние температуры синтеза и соотношения металлов на структурные характеристики нанокомпозитов на основе ИК-пиролизованного хитозана и биметаллических наночатиц Fe–Co. № 6, 18–26.
- Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В., Морозов И.И., Нигматуллин Д.Р., Сайгина Е.А., Савилов С.А., Уманский С.Я., Бутковская Н.И. Определение константы скорости реакции бензола с атомарным фтором методом конкурирующих реакций. № 10, 30–35.
- Васильев Е.С., Карпов Г.В., Волков Н.Д., Морозов И.И., Савилов С.В. Общность процессов гидратации хлоруксусных кислот. № 3, 17-22.
- Васильев Р.Ф., см. Наумов В.В.
- Васильева А.Д., см. Вассерман Л.А.
- Васильева А.Д., см. Щеголихин А.Н.
- Василяк Л.М., см. Шумова В.В.
- Вассерман Л.А., Филатова А.Г., Хатефов Э.Б., Гольдштейн В.Г., Плащина И.Г. Некоторые структурные и термодинамические характеристики кукурузных крахмалов в зависимости от генотипа растений. № 2, 74–83.
- Вассерман Л.А., Юрина Л.В., Васильева А.Д., Розенфельд М.А. Влияние индуцированного гипохлоритом и пероксидом водорода окисления

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

фибриногена на его тепловую денатурацию. № 11, 59-64.

- Ведерников Ю.Н., см. Агеев М.В.
- Вепринцев Т.Л., см. Наумов В.В.
- Веретенников В.А., см. Трофимов В.С.
- Ветчинкин А.С., см. Дьяков Ю.А.
- Виноградов А.Н., см. Родионов А.И.
- 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. № 5, 9–16.
- Винтайкин И.Б., см. Фуфурин И.Л.
- Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В., Заваринский В.И. Влияние графеновых нанопластин, синтезированных методом саморастпространяющегося высокотемпературного синтеза, на твердость и теплопроводность алюминиевого композита. № 6, 14–17.
- Возняковский А.П., см. Возняковский А.А.
- Волков Н.Д., см. Васильев Е.С.
- Волохов А.В., см. Волохов В.М.
- Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В., Амосова Е.С., Варламов Д.А., Лемперт Д.Б., Яновский Л.С. Квантовохимическое моделирование углеводородных соединений с высокой энтальпией образования. № 1, 3–15.
- Волохов В.М., Полуянов Л.В. Синглет-триплетное взаимодействие состояний <sup>3</sup>П и <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> в линейных трехатомных молекулах. № 3, 3–9.
- Волохов В.М., см. Зюзин И.Н.
- Воробьев А.Б., см. Иноземцев Я.О.

Галина А.Р., см. Шуршина А.С.

- Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Дохликова Н.В., Гришин М.В. Морфология, электронное строение и адсорбционные свойства структурированого на наноуровне медно-никелевого покрытия, нанесенного на поверхность высокоориентированного пиролитического графита. № 6, 3–9.
- Гатин А.К., см. Гришин М.В.
- Гатин А.К., см. Дохликова Н.В.
- Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И. Влияние состава и структуры металлоксидных наноструктурированных композитов на их проводящие сенсорные свойства. № 11, 65–77.
- Герасимов Г.Н., см. Громов В.Ф.
- Герасимов Г.Н., см. Громов В.Ф.
- Герасимов Г.Я., см. Забелинский И.Е.
- Герасимов Г.Я., см. Козлов П.В.
- Герасимов Г.Я., см. Туник Ю.В.

- Герасимов Г.Я., Туник Ю.В., Козлов П.В., Левашов В.Ю., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г. Упрощенная кинетическая модель горения керосина. № 8, 10–18.
- Герасимов Н.Ю., Иваненко Г.Ф., Бобкова Н.В., Неврова О.В., Голощапов А.Н. Исследование изменений микровязкости мембран эритроцитов и глутатиона в плазме крови у животных при развитии экспериментальной патологии, моделирующей нейродегенерацию альцгеймеровского типа. № 2, 53–60.
- Герасимов Н.Ю., см. Климович М.А.
- Голощапов А.Н., см. Герасимов Н.Ю.
- **Голубева И.Ю.,** см. Кулагина Т.П.
- Голубков Г.В., Авакян С.В, Берлин А.А., Бессонов А.В. Легенда атомного проекта и один из создателей Ракетно-ядерного щита Советского Союза. № 10, 3–7.
- Голубков Г.В., Манжелий М.И., Берлин А.А., Безуглов Н.Н., Ключарев А.Н., Борчевкина О.П., Адамсон С.О., Дьяков Ю.А., Карпов И.В., Морозов И.И., Эппельбаум Л.В., Голубков М.Г. Зондирование поверхности Земли с использованием GPS. № 3, 86–92.
- Голубков Г.В., см. Адамсон С.О.
- Голубков Г.В., см. Дьяков Ю.А.
- Голубков М.Г., см. Адамсон С.О.
- **Голубков М.Г.,** см. Голубков Г.В.
- Голубков М.Г., см. Дьяков Ю.А.
- Гольдштейн В.Г., см. Вассерман Л.А.
- Голяк И.С., см. Винтайкин И.Б.
- Гончаров Т.К., см. Назин Г.М.
- Григоренко Б.Л., см. Поляков И.В.
- Григорьев Г.И., см. Толмачева А.В.
- Гриневич Т.В., Придатченко М.Л., Щеголихин А.Н. Полимеризация аллилглицидилового эфира под действием каталитической системы BF<sub>3</sub>−H<sub>2</sub>O. № 12, 72–75.
- Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Федотов А.С., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. Окисление СО на покрытии из наночастиц палладия при подаче на него электрического напряжения. № 6, 10–13.
- Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Федотов А.С., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. Электрическое стимулирование каталитической активности палладиевых наноразмерных покрытий при окислении СО. № 9, 3–7.
- Гришин М.В., см. Гатин А.К.
- **Гришин М.В.,** см. Дохликова Н.В.
- **Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.** Влияние способа получения композита ZnO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на его сенсорную актив-

ность при детектировании водорода. № 12, 76-80.

- Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. Краун-эфиры – селективные сорбенты радиоактивных и тяжелых металлов. № 1, 55–68.
- Громов В.Ф., см. Герасимов Г.Н.
- Громов О.И., см. Кокорин А.И.
- Громов С.П., Чибисов А.К., Алфимов М.В. Разработка фотоактивных супрамолекулярных устройств и машин. № 4, 9–17.
- Гудкова И.Ю., см. Зюзин И.Н.
- Гук И.В., см. Хомик С.В.
- Гущина Е.А., см. Ковалевский С.А.

Далидчик Ф.И., см. Ковалевский С.А.

- Далингер И.Л., см. Назин Г.М.
- Дзидзигури Э.Л., см. Васильев А.А.
- Дмитриев Д.В., см. Кривнов В.Я.
- Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Мурадян Г.Н., тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л., Мнацаканян А.С. Получение сплавов на основе Ti-Nb-Zr, перспективных для изготовления имплантов. № 7, 76-84.
- Дороватовский **П.В.**, см. Кокорин А.И.
- Дорофеенко Е.М., Лемперт Д.Б. Зависимость оптимального состава ракетного топлива без металла с максимально достижимой величиной удельного импульса от элементного состава и энтальпии образования окислителя. № 3, 48–52.
- Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Озерин С.А., Руденко Е.И., Гришин М.В., Шуб Б.Р. Моделирование адсорбции водорода на наночастице золота, нанесенной на подложку графита с различными дефектами. № 7, 67-75.
- Дохликова Н.В., см. Гатин А.К.
- Дубихин В.В., см. Назин Г.М.
- Дубовик А.В. Инициирование ударом смесей окфола-3,5 с алюминием. № 8, 76-81.
- Дьяков Ю.А., Адамсон С.О., Ванг П.К., Ветчинкин А.С., Голубков Г.В., Морозов И.И., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А., Голубков М.Г. Столкновительная диссоциация интермедиатов Криге CH<sub>3</sub>CHOO и метана в верхней атмосфере Земли. № 10, 22–29.
- 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. № 5, 68–74.

Дьяков Ю.А., см. Адамсон С.О.

Дьяков Ю.А., см. Голубков Г.В.

Дюбанов М.В., см. Кумпаненко И.В.

- Дюбанов М.В., см. Кумпаненко И.В.
- Егоров А.Е., см. Климович М.А.
- Егоров В.В., см. Родионов А.И.

Егоров С.Б., см. Муранов А.Н.

- Ежов В.М., Куликов С.В., Мягков Ю.П., Папанов О.А., Червонная Н.А., Яновский Л.С. Измерение времен задержки воспламенения метана в воздухе на установке "Ударная труба" при низких начальных давлениях. № 6, 66–70.
- **Ежов В.М.,** см. Атанов Г.А.
- Емельянов А.В., Ерёмин А.В., Фортов В.Е. Волна химической конденсации, инициирующая бескислородное горение и детонация. № 4, 49–56.
- Ерёмин А.В., см. Емельянов А.В.
- Ермаков А.Н., см. Ларин И.К.
- Ермолаев Б.С., Романьков А.В., Сулимов А.А., Храповский В.Е. Смесевое топливо в режиме низкоскоростной детонации. № 4, 57–62.

Ермолаев Б.С., см. Храповский В.Е.

Ермолова Е.В., см. Азриель В.М.

Ефимов М.Н., см. Васильев А.А.

Жданова О.А., см. Калинина И.Г.

- Забелинский И.Е., Козлов П.В., Акимов Ю.В., Быкова Н.Г., Герасимов Г.Я., Туник Ю.В., Левашов В.Ю. Детонационное инициирование сильных ударных волн для исследования радиационных характеристик высокотемпературных газов. № 11, 22–28.
- Забелинский И.Е., см. Герасимов Г.Я.
- Забелинский И.Е., см. Козлов П.В.
- Забелинский И.Е., см. Левашов В.Ю.
- Заваринский В.И., см. Возняковский А.А.
- Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Салганская М.В., Цветков М.В., Салганский Е.А. Зажигание и горение торфа различной проницаемости при естественной конвекции воздуха. № 8, 3–9.
- Зайченко А.Ю., см. Кислов В.М.
- Зайченко А.Ю., см. Салганский Е.А.
- Зайченко Н.Л., см. Валова Т.М.
- Замащиков В.В., см. Валиулин С.В.
- Замилацков И.А., см. Климович М.А.
- Зарипов Р.Б., Хайрутдинов И.Т., Салихов К.М. Особенности изучения парамагнитной релаксации спинов методом Карра–Парселла–Мейбума–Гилла, чвязанные с наложением сигналов эха. № 6, 27–32.
- Захаров В.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В., Малков Г.В., Ларикова Т.С., Неделько В.В., Корепин А.Г., Корсунский Б.Л. Фазовые превращения 2,4,6-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазина. № 7, 35-42.

- Зегря Г.Г., см. Агеев М.В.
- Зеленов В.В., Апарина Е.В. Вопрос о механизме захвата О<sub>3</sub> на покрытии из метановой сажи. № 5, 55–67.
- Зеленов В.В., Апарина Е.В. Времязависимый захват О<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub> на покрытии из метановой сажи в условиях их конкурентной адсорбции. № 10, 76-84.
- Зеленский В.А., см. Алымов М.И.
- Зобов В.Е., см. Лундин А.А.
- Зубавичус Я.В., см. Кокорин А.И.
- Зюбина Т.С., см. Волохов В.М.
- Зюзин И.Н., Волохов В.М., Лемперт Д.Б. Энергетические возможности некоторых производных азофуроксанов в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив. № 9, 18–26.
- Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. Энергетические возможности некоторых производных 1,2,4,5-тетразин *N*-оксидов как компонентов смесевых твердых ракетных топлив. № 7, 24–34.
- Иваненко Г.Ф., см. Герасимов Н.Ю.
- Иванов В.Б., см. Калинина И.Г.
- Иванов В.С., см. Фролов С.М.
- Иванова Н.А., см. Кумпаненко И.В.
- Иванцов А.Н., см. Хомик С.В.
- Ивашкевич Н.М., см. Ковалевский С.А.
- Иким М.И., см. Герасимов Г.Н.
- **Иким М.И.,** см. Громов В.Ф.
- Иноземцев А.В., см. Иноземцев Я.О.
- Иноземцев Я.О., Иноземцев А.В., Махов М.Н., Воробьев А.Б., Матюшин Ю.Н. Расчет параметров детонации взрывчатого вещества ТКХ-50. № 12, 39-41.
- Исаева Е.И., см. Ковалевский С.А.

Кабанов Д.К., см. Азриель В.М.

- Каблов В.Ф., Страхов В.Л., Каледин В.О., Кейбал Н.А. Математическое моделирование физико-химических свойств теплозащитного материала из высоконаполненных эластомеров. № 9, 64–71.
- Казаков А.И., см. Назин Г.М.
- Казарин В.В., см. Калинина И.Г.
- Каламкаров Г.Р., см. Константинова Т.С.
- Каледин В.О., см. Каблов В.Ф.
- Калинин А.П., см. Родионов А.И.
- Калинина И.Г., Иванов В.Б., Семенов С.А., Казарин В.В., Жданова О.А. Влияние температурно-влажностных условий на адгезионное вза-

- имодействие спор гриба *Aspegillus niger* с лакотканью. № 6, 71–75.
- Капитанов А.В., см. Муранов А.Н.
- Карнаух Г.Е., см. Кулагина Т.П.
- Карпачева Г.П., см. Васильев А.А.
- Карпов Г.В., см. Васильев Е.С.
- Карпов И.В., см. Голубков Г.В.
- Карпов И.В., см. Клопова А.И.
- Карпова С.Г., см. Тертышная Ю.В.
- Кейбал Н.А., см. Каблов В.Ф.
- Киверин А.Д., см. Смыгалина А.Е.
- Киверин А.Д., Тюрнин А.В., Яковенко И.С. Автомодельность процесса распространения пламени в канале. № 12, 18–22.
- Кидалов С.В., см. Возняковский А.А.
- Киселёв А.Ф., Лебедь И.В. Концепция хаотического искажения когерентных структур для интерпретации турбулентности. 1. Влияние неупорядоченных возмущений. № 1, 79–89.
- Киселёв А.Ф., Лебедь И.В. Концепция хаотического искажения когерентных структур для интерпретации турбулентности. 2. Искажение возбужденной зоны закручивания. № 9, 80–90.
- Кислов В.М., Цветков М.В., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Салганский Е.А. Энергоэффективность газификации плотного слоя твердых топлив в режиме фильтрационного горения. № 9, 27–34.
- Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Цветков М.В., Пилипенко Е.Н., Салганская М.В. Нейтрализация соединений серы при фильтрационном горении бурых углей с минеральными добавками. № 8, 19–25.
- Клименко В.В., см. Клименко М.В.
- Клименко И.В., Ксенофонтов А.А., Клименко М.С., Антина Е.В., Березин М.Б., Лобанов А.В. Новая водорастворимая форма BODIPY люминофоров на основе *кремофора*®: синтез, спектральные свойства и исследование *in vitro*. № 2, 18–23.
- 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. № 5, 75–80.
- Клименко М.В., Ратовский К.Г., Клименко В.В., Бессараб Ф.С., Суходолов Т.В., Розанов Е.В. Влияние атмосферы на вариативность электронной концентрации в ионосфере в январе 2009 года. № 10, 85–90.
- Клименко М.С., см. Клименко И.В.
- Климович М.А., Сажина Н.Н., Радченко А.Ш., Герасимов Н.Ю., Егоров А.Е., Неврова О.В., Шибаева А.В., Шкирдова А.О., Маркова А.А.,

Беляев Е.С., Замилацков И.А., Спиридонов В.В., Кузьмин В.А., Шевелёв А.Б. Физико-химические характеристики и противоопухолевые свойства липосомальной формы метилового эфира пирофеофорбида-*a*. № 2, 33–43.

- Клопова А.И., Лебле С.Б., Карпов И.В. Проекционные операторы для идентификации планетарных волн Россби и Пуанкаре в атмосфере. № 5, 81–85.
- Ключарев А.Н., см. Голубков Г.В.
- Князьков Д.А., см. Коробейничев О.П.
- Ковалев И.Д., см. Алымов М.И.
- Ковалева Н.Ю., см. Кумпаненко И.В.
- Ковалевский С.А., Лопатина О.А., Гущина Е.А., Исаева Е.И., Федякина И.Т., Бакланова О.В., Мезенцева М.В., Балашов Е.М., Ивашкевич Н.М., Кулак А.И., Далидчик Ф.И. Деструкция оболочек вирусов гриппа А гетерополикислотами Кеггина. № 11, 40-47.
- Коверзанова Е.В., см. Перова А.Н.
- Когарко Б.С., см. Пелевина И.И.
- Когарко И.Н., см. Пелевина И.И.
- Козлов М.В., см. Шишкина Л.Н.
- Козлов П.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю., Акимов Ю.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г. Высокотемпературное воспламенение смесей пропан— кислород—аргон в ударной трубе при давлении 30 атм. № 9, 35—40.
- Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г., Акимов Ю.В., Левашов В.Ю., Герасимов Г.Я., Тереза А.М. Развитие методики регистрации интенсивности излучения газов за фронтом сильных ударных волн. № 8, 26–33.
- Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю. Экспериментальное исследование радиационных характеристик смеси CO<sub>2</sub>−N<sub>2</sub> за фронтом сильной ударной волны. № 12, 23–28.
- Козлов П.В., см. Герасимов Г.Я.
- Козлов П.В., см. Забелинский И.Е.
- Козлов П.В., см. Левашов В.Ю.
- Козлов С.Н., Тереза А.М., Медведев С.П. Влияние насыпного слоя катализатора на прохождение фронта водородно-воздушного пламени в органическом пространстве. № 8, 34–42.
- Козлов С.С., см. Алексеева О.В.
- Кокорин А.И., Громов О.И., Путников А.Е., Дороватовский П.В., Зубавичус Я.В., Хрусталёв В.Н. Строение и свойства бирадикала, содержащего ацетиленовые и фениленовые группы в мостике. № 3, 10–16.

Колесникова Л.И., см. Азриель В.М.

Колесникова Н.Н., см. Варьян И.А.

- Кольцов Н.И. Нелинейные кинетические законы сохранения в нелинейных химических реакциях. № 11, 3–8.
- Кольцов Н.И. Решение обратной задачи химической кинетики по данным стационарных мультиэкспериментов. № 6, 47–53.

Константинова М.Л., см. Алексеева О.В.

Константинова Т.С., Шевченко Т.Ф., Барсков И.В., Тактаров В.Г., Кузнецова К.В., Аболтин П.В., Каламкаров Г.Р. Изменение относительного содержания оксида азота в коре головного мозга крысы в условиях острой ишемии. № 2, 61-65.

Корепин А.Г., см. Захаров В.В.

Коржавин А.А., см. Валиулин С.В.

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. № 5, 22–35.

Королев П.А., см. Винтайкин И.Б.

Корсунский Б.Л., см. Захаров В.В.

Корсунский Б.Л., см. Назин Г.М.

Корсунский Б.Л., см. Самойленко Н.Г.

- Корчак В.Н., Быховский М.Я., Романов А.Н., Сильченкова О.Н. Влияние УФ-облучения на протекание некаталитического окисления дибензотиофена в дибензотифен–сульфон кислородом воздуха. № 1, 69–72.
- Костин С.В., Кришеник П.М., Рогачев С.А. Аккумуляция тепловой энергии при прохождении волны горения через фигурную преграду в безгазовой системе. № 1, 24–29.
- Кочетков Р.А., см. Алымов М.И.
- Кочетков Р.А., см. Сеплярский Б.С.
- Кривенко В.И., см. Кумпаненко И.В.
- Кривнов В.Я., Дмитриев Д.В. Ферримагнетизм спиновой цепочки с конкурирующими обменными взаимодействиями. № 2, 29–32.

Кришеник П.М., см. Костин С.В.

- Кротова И.Н., см. Кутлугильдина К.Р.
- Крупкин В.Г., Мохин Г.Н. Очаговое зажигание гомогенного пороха накаленной поверхностью. № 8, 43–48.
- Крупянский Ю.Ф. Архитектура нуклеотида в покоящихся клетках *Escherichia coli*. № 3, 60–79.
- Крупянский Ю.Ф., см. Терешкин Э.В.
- Ксенофонтов А.А., см. Клименко И.В.

Ктиторова О.В., см. Пелевина И.И.

Кузнецова К.В., см. Константинова Т.С.

Кузьмин В.А., см. Климович М.А.

**Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е., Голубева И.Ю.** Влияние трехспиновых групп на первичное эхо в

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

линейных полимерах со свободными концами. № 10, 17–31.

Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С. Моделирование низкочастотного механического воздействия на жидкофазную реакцию с временной неустойчивостью и ассоциацией молекул реагента. № 5, 17–21.

Кулак А.И., см. Ковалевский С.А.

Кулакова А.М., Хренова М.Г. Взаимосвязь констант ингибирования матриксной металлопротеиназы-2 олигопептидом APP-IP и его мутантными формами и электронных дескрипторов связывания. № 6, 33–37.

Куликов С.В., см. Атанов Г.А.

- **Куликов С.В.,** см. Ежов В.М.
- Кулиш Е.И., см. Базунова М.В.
- Кулиш Е.И., см. Шуршина А.С.
- Кумпаненко И.В., Дюбанов М.В., Иванова Н.А., Новиков В.В., Кривенко В.И., Рощин А.В. Пространственно-временные профили концентраций загрязняющих веществ в подвижной и неподвижной фазах сорбционной колонки. № 12, 56-64.
- Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Дюбанов М.В., Шаповалова О.В., Эпинатьев И.Д., Рощин А.В. Математическое моделирование гетерогенной фотокаталитической минерализации органических загрязнителей воздуха. № 10, 48–60.
- Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Ковалева Н.Ю., Сахарова Н.А., Шиянова К.А., Рощин А.В. Исследование просачивания в грунт нефти и нефтепродуктов при их разливах. № 1, 45–54.
- Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Скрыльников А.М., Панин Е.О., Эпинатьев И.Д., Рощин А.В. Замедление и предотвращение инфильтрации в грунты разлившихся нефти и нефтепродуктов. № 6, 76-82.

Кустова Л.В., см. Самойленко Н.Г.

Кутлугильдина К.Р., Чистякова П.А., Николаев С.А., Кротова И.Н., Эзжеленко Д.И., Чистяков А.В. Селективное гидрирование фурфурола в присутствии платиносодержащих катализаторов. № 6, 38–46.

Кънчева В.Д., см. Меньшов В.А.

Кънчева В.Д., см. Наумов В.В.

Лаздин Р.Ю., см. Шуршина А.С.

Ларикова Т.С., см. Захаров В.В.

Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н. Влияние сульфатного аэрозоля в нижней стратосфере на время жизни нечетного кислорода. № 3, 80-85.

- **Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н.** Влияние частиц слоя Юнге на скорость разрушения озона в нижней стратосфере. № 5, 86–90.
- Ларин И.К., Белякова Т.И., Мессинева Н.А., Спасский А.И., Трофимова Е.М. Фотолиз смеси C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> с O<sub>2</sub> в диапазоне давлений кислорода 1–3.5 Торр. № 10, 36–41.

Лебедь И.В., см. Киселёв А.Ф.

- Лебле С.Б., см. Клопова А.И.
- Левашов В.Ю., Козлов П.В., Быкова Н.Г., Забелинский И.Е. Особенности излучения аргоновой плазмы на начальном этапе за фронтом ударной волны. № 1, 16–23.
- Левашов В.Ю., см. Герасимов Г.Я.
- Левашов В.Ю., см. Забелинский И.Е.
- Левашов В.Ю., см. Козлов П.В.
- Левашов В.Ю., см. Туник Ю.В.
- Лемперт Д.Б., см. Волохов В.М.
- Лемперт Д.Б., см. Дорофеенко Е.М.
- Лемперт Д.Б., см. Зюзин И.Н.
- Лисина Т.Г., см. Сеплярский Б.С.
- Лобанов А.В., см. Борулева Е.А.
- Лобанов А.В., см. Клименко И.В.
- Лойко Н.Г., см. Терешкин Э.В.
- Ломакин С.М., см. Перова А.Н.
- Лопатина О.А., см. Ковалевский С.А.
- Лукин В.Г., Хвостенко О.Г., Хатымова Л.З., Туймедов Г.М., Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н. Индуцированный заряд и диссоциация отрицательных ионов на проводящей поверхности. № 11, 29–39.
- **Лундин А.А., Зобов В.Е.** Сигнал свободной прецессии ЯМР твердого тела, его моделирование посредством системы классических магнитных моментов и квантовые корреляции. № 9, 41–49.
- **Мазур А.С.,** см. Агеев М.В.
- Малков Г.В., см. Захаров В.В.
- Манжелий М.И., см. Голубков Г.В.
- Манташян А.А. Многообразие кинетических проявлений цепных разветвленных реакций. № 4, 18-26.
- Маркова А.А., см. Климович М.А.
- Мартоян Г.А., см. Тавадян Л.А.
- Матюшин Ю.Н., см. Иноземцев Я.О.
- Махов М.Н., см. Иноземцев Я.О.
- Медведев С.П., см. Козлов С.Н.
- Медведев С.П., см. Тереза А.М.
- Медведев С.П., см. Хомик С.В.
- Мезенцева М.В., см. Ковалевский С.А.

- Меньшов В.А., Кънчева В.Д., Яблонская О.И., Трофимов А.В. Трансформация антиоксидантных свойств смолы табачного дыма в метаболических процессах. Модельное хемилюминесцентное исследование. № 2, 49–52.
- Мессинева Н.А., см. Ларин И.К.
- Мильченко Д.В., см. Бельский В.М.
- Михайлин А.И., см. Хомик С.В.
- Михайлов А.Л., см. Бельский В.М.
- Мнацаканян А.С., см. Долуханян С.К.
- Морозов А.Н., см. Винтайкин И.Б.
- Морозов А.Н., см. Фуфурин И.Л.
- Морозов И.И., см. Васильев Е.С.
- Морозов И.И., см. Голубков Г.В.
- Морозов И.И., см. Дьяков Ю.А.
- Мохин Г.Н., см. Крупкин В.Г.
- Мохин Г.Н., см. Тереза А.М.
- Мурадян Г.Н., см. Долуханян С.К.
- Муранов А.Н., Александров И.А., Капитанов А.В., Егоров С.Б. Термокинетическая диаграмма отверждения хлорсодержащего эпоксидного связующего марки ЭХД-МД. № 1, 73-78.
- Муратов Д.Г., см. Васильев А.А.
- Мустакимов Р.А., см. Базунова М.В.
- Мягков Ю.П., см. Ежов В.М.

Набатова А.В., см. Назин Г.М.

- Наговицын И.А., см. Борулева Е.А.
- Надточенко В.А., см. Островский М.А.
- Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К., Казаков А.И., Набатова А.В., Шастин А.В. Кинетика разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7). 1. Природа первой стадии разложения. № 6, 54–65.
- Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К., Казаков А.И., Набатова А.В., Шастин А.В. Кинетика разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7). № 7, 16–23.
- Назин Г.М., Дубихин В.В., Далингер И.Л., Казаков А.И., Набатова А.В. Влияние полярности растворителя на скорость термического разложения нитропиразолов. № 1, 30–36.
- Назин Г.М., Корсунский Б.Л. Определение термической стабильности взрывчатых веществ методом опорного ряда. № 3, 53–59.
- Наумов В.В., Федорова Г.Ф., Васильев Р.Ф., Кънчева В.Д., Вепринцев Т.Л., Трофимов А.В., Яблонская О.И. Механизм хемилюминесценции при термическом распаде 2,2'-азодиизобутиронитрила в жидкой кислородсодержащей среде. № 2, 24–28.

Небритова О.А., см. Фуфурин И.Л.

Неврова О.В., см. Герасимов Н.Ю.

- Неврова О.В., см. Климович М.А.
- Неделько В.В., см. Захаров В.В.
- Нейфах Е.А., см. Пелевина И.И.
- Немухин А.В., см. Поляков И.В.
- Нигматуллин Д.Р., см. Васильев Е.С.
- Никитин А.В., см. Алдошин С.М.
- Николаев С.А., см. Кутлугильдина К.Р.
- Новиков В.В., см. Кумпаненко И.В.
- Озерин С.А., см. Дохликова Н.В.
- Ольхов О.А., см. Дьяков Ю.А.
- Ольхов О.А., Шестаков Д.В. Геометрическое квантовое описание ионосферной задержки спутниковых сигналов и "скрытые параметры" теории. № 7, 85–90.
- Онищук А.А., см. Валиулин С.В.
- Островский М.А., Надточенко В.А. Фемтохимия родопсинов. № 4, 76-84.
- Палеев Д.Ю., см. Валиулин С.В.
- Панин Е.О., см. Кумпаненко И.В.
- Папанов О.А., см. Атанов Г.А.
- Папанов О.А., см. Ежов В.М.
- Пелевина И.И., Аклеев А.В., Когарко И.Н., Петушкова В.В., Когарко Б.С., Пряхин Е.А., Нейфах Е.А., Ктиторова О.В., Андреев С.С. Радиационно-химическое воздействие ионизирующего излучения на организм и генотоксические нарушения системы крови. № 12, 48–55.
- Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачёв С.В., Коверзанова Е.В., Хватов А.В., Ломакин С.М. Сравнительный анализ термических и физико-механических свойств композиций полиэтилена, содержащих микрокристалическую и нанофибриллярную целлюлозу. № 7, 49–57.
- Песков В.Д., см. Дьяков Ю.А.
- Петров Е.В., см. Трофимов В.С.
- Петров Л.В., Соляников В.М. Окисление молекулярным кислородом тройной системы эпоксид циклогексана – хлорид меди(II) – ионол. № 11, 9–13.
- Петров Л.В., Соляников В.М. Поглощение кислорода тройной системой эпоксид стирола хлорид меди(II) ионол в растворе метанола. № 7, 11–15.
- Петушкова В.В., см. Пелевина И.И.
- Пилипенко Е.Н., см. Кислов В.М.
- Плащина И.Г., см. Вассерман Л.А.
- Побережная У.М., см. Агеев М.В.
- Повх А.Ю., см. Шишкина Л.Н.
- Подзорова М.В., см. Тертышная Ю.В.
- Подлесный Д.Н., см. Зайченко А.Ю.

- Подлесный Д.Н., см. Кислов В.М.
- Подлесный Д.Н., см. Салганский Е.А.
- Позвонков А.А., см. Фуфурин И.Л.
- Полуянов Л.В., см. Волохов В.М.
- **Полуянов Л.В., Ушаков В.Г.** Синглет-триплетное взаимодействие термов <sup>1</sup>Π и <sup>3</sup>Σ<sup>−</sup> в линейных трехатомных молекулах. № 5, 3–8.
- Поляков Д.Н., см. Шумова В.В.
- Поляков И.В., Григоренко Б.Л., Немухин А.В. Модель комплекса РНК-полимеразы вируса SARS-CoV-2 с фавипиравиром. № 2, 44–48.
- Попов А.А., см. Варьян И.А.
- Попов В.К., см. Агеев М.В.
- Придатченко М.Л., см. Гриневич Т.В.
- **Пронкин П.Г., Татиколов А.С.** Полиметиновые красители как зонды для обнаружения коронавируса SARS-COV-2: исследование *in silico* методом молекулярного докинга. № 2, 3–10.
- Пряхин Е.А., см. Пелевина И.И.
- Путников А.Е., см. Кокорин А.И.
- Радченко А.Ш., см. Климович М.А.
- Ратовский К.Г., см. Клименко М.В.
- Рогачев С.А., см. Костин С.В.
- Родионов А.И., Родионов И.Д., Родионова И.П., Уманский С.Я., Шестаков Д.В., Егоров В.В., Калинин А.П. Бортовая аппаратура малого спутника для комплексного исследования атмосферы и ионосферы Земли. № 10, 61-67.
- Родионов А.И., Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П., Родионов И.Д., Трошин К.Я., Цветков Г.И., Черныш В.И., Сеплярский Б.С. Образование колебательно-возбужденных молекул НF при ингибировании горения водорода и метана в кислороде и воздухе дихлордифторметаном. № 8, 82–90.
- Родионов А.И., см. Дьяков Ю.А.
- Родионов И.Д., см. Родионов А.И.
- Родионова И.П., см. Дьяков Ю.А.
- Родионова И.П., см. Родионов А.И.
- Розанов Е.В., см. Клименко М.В.
- Розенфельд М.А., см. Вассерман Л.А.
- Розенфельд М.А., см. Щеголихин А.Н.
- Романов А.Н., см. Корчак В.Н.
- Романьков А.В., см. Ермолаев Б.С.
- Рощин А.В., см. Кумпаненко И.В.
- Рубцов Н.М., см. Алымов М.И.
- Рубцов Н.М., см. Родионов А.И.
- Руденко Е.И., см. Дохликова Н.В.
- Русин Л.Ю., см. Азриель В.М.

Савенков Г.Г., см. Агеев М.В.

- Савилов С.А., см. Васильев Е.С.
- Савченко В.И., см. Алдошин С.М.
- Сажина Н.Н., см. Климович М.А.
- Сайгина Е.А., см. Васильев Е.С.
- Салганская М.В., см. Зайченко А.Ю.
- Салганская М.В., см. Кислов В.М.
- Салганский Е.А., см. Зайченко А.Ю.
- Салганский Е.А., см. Кислов В.М.
- Салганский Е.А., Цветков М.В., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Седов И.В. Термодинамическая оценка режимов некаталитической конверсии природного газа с получением синтез-газа. № 11, 14–21.
- Салихов К.М., см. Зарипов Р.Б.
- Самойленко Н.Г., Шатунова Е.Н., Шкадинсий К.Г., Корсунский Б.Л., Кустова Л.В. Колебательные режимы в проточном реакторе идеального смешения. Гетерогенная система жидкость– жидкость. № 10, 42–47.
- Сарвадий С.Ю., см. Гатин А.К.
- Сарвадий С.Ю., см. Дохликова Н.В.
- Сахарова Н.А., см. Кумпаненко И.В.
- Светличный С.И., см. Фуфурин И.Л.
- Севрюк М.Б., см. Азриель В.М.
- Седов И.В., см. Алдошин С.М.
- Седов И.В., см. Салганский Е.А.
- Семенов С.А., см. Калинина И.Г.
- Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. Влияние содержания поливинилбутиралят на режим горения гранулированной смеси (Ti + C) + xNi. № 3, 23–30.
- Сеплярский Б.С., см. Алымов М.И.
- Сеплярский Б.С., см. Родионов А.И.
- Сильников М.В., см. Хомик С.В.
- Сильченкова О.Н., см. Корчак В.Н.
- Скрыльников А.М., см. Кумпаненко И.В.
- Слуцкий В.Г., см. Гришин М.В.
- Смирнов Л.П., см. Кулагина Т.П.
- Смирнова А.Н., Швыдкий В.О., Шишкина Л.Н. Физико-химические свойства и состав липидов цветков календулы и плодов облепихи. № 7, 43-48.
- Смыгалина А.Е., Киверин А.Д. Самовоспламенение водорода при его истечении под высоким давлением в канал, заполненный кислородом с нейтральными добавками. № 8, 49–55.
- Соляников В.М., см. Петров Л.В.
- Соляников В.М., см. Петров Л.В.
- Спасский А.И., см. Ларин И.К.
- Спиридонов В.В., см. Климович М.А.
- Страхов В.Л., см. Каблов В.Ф.
- Сулимов А.А., см. Ермолаев Б.С.

**Сулимов А.А.,** см. Храповский В.Е. **Суходолов Т.В.,** см. Клименко М.В.

- Табалин С.Е., см. Винтайкин И.Б.
- Тавадян Л.А., Мартоян Г.А. Ценностное численное выявление и анализ критических состояний химических реакционных систем. № 5, 36-45.
- Тактаров В.Г., см. Константинова Т.С.
- Татиколов А.С. Элементарные фотохимические процессы с участием *мезо*-замещенных анионных цианиновых красителей в растворах и комплексах с сывороточными альбуминами. № 2, 11–17.
- Татиколов А.С., см. Пронкин П.Г.
- Тер-Галстян О.П., см. Долуханян С.К.
- Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Бетев А.С., Медведев С.П., Хомик С.В., Мохин Г.Н. Численное моделирование термической конверсии продуктов газификации полипропилена. № 12, 29–38.
- Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Медведев С.П. Численное моделирование термической конверсии газообразных продуктов пиролиза полиэтилена. № 8, 56-62.
- Тереза А.М., см. Козлов П.В.
- Тереза А.М., см. Хомик С.В.
- Терешкин Э.В., Лойко Н.Г., Терешкина К.Б., Крупянский Ю.Ф. Миграция 4-гексилрезорцина через клеточные мембраны *Escherichia coli*. № 11, 48–58.
- Терешкина К.Б., см. Терешкин Э.В.
- **Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Подзорова М.В.** Влияние озона на структуру и динамику полимерных смесей полиактида с полиэтиленом. № 9, 50–56.
- Тимашова Л.Н., см. Винтайкин И.Б.
- **Толмачева А.В., Григорьев Г.И.** Политропические процессы в нижней термосфере. № 5, 91–98.
- Трахтенберг Л.И., см. Герасимов Г.Н.
- Трахтенберг Л.И., см. Громов В.Ф.
- Трофимов А.В., см. Меньшов В.А.
- Трофимов А.В., см. Наумов В.В.
- Трофимов В.С., Веретенников В.А., Петров Е.В. Особенности химического превращения взрывчатых веществ и других конденсированных средств в ударно-волновых процессах. № 4, 63–67.
- Трофимова Е.М., см. Ларин И.К.
- Трошин К.Я., см. Родионов А.И.
- Трубачев С.А., см. Коробейничев О.П.
- Туймедов Г.М., см. Лукин В.Г.

Туник Ю.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю. Сравнительный анализ детонационного горения паров керосина и бензина в сопле Лаваля. № 9, 8–17.

Туник Ю.В., см. Герасимов Г.Я.

**Туник Ю.В.,** см. Забелинский И.Е. **Тюрнин А.В.,** см. Киверин А.Д.

Уманский С.Я., см. Адамсон С.О.

Уманский С.Я., см. Васильев Е.С.

Уманский С.Я., см. Дьяков Ю.А.

Уманский С.Я., см. Родионов А.И.

Усачёв С.В., см. Перова А.Н.

Ушаков В.Г., см. Полуянов Л.В.

Федорова Г.Ф., см. Наумов В.В.

Федотов А.С., см. Гришин М.В.

Федякина И.Т., см. Ковалевский С.А.

Филатова А.Г., см. Вассерман Л.А.

Фокин И.Г., см. Алдошин С.М.

Фомин В.М., см. Валиулин С.В.

Фортов В.Е., см. Емельянов А.В.

Фролов С.М., Иванов В.С. Прорыв в теории прямоточных двигателей. № 4, 68–75.

Футорянская А.М., см. Александрова В.А.

Фуфурин И.Л., Шлыгин П.Е., Позвонков А.А., Винтайкин И.Б., Светличный С.И., Бархатов Д.А., Небритова О.А., Морозов А.Н. Температурная зависимость чувствительности инфракрасного фурье-спектрометра. № 10, 68–75.

Хайрутдинов И.Т., см. Зарипов Р.Б.

- Харитонов В.А., см. Гришин М.В.
- Харлампиди Д.Д., см. Адамсон С.О.

Хатефов Э.Б., см. Вассерман Л.А.

Хатымова Л.З., см. Лукин В.Г.

Хватов А.В., см. Перова А.Н.

Хвостенко О.Г., см. Лукин В.Г.

Хомик С.В., Гук И.В., Иванцов А.Н., Медведев С.П., Андержанов Э.К., Михайлин А.И., Сильников М.В., Тереза А.М. Моделирование взаимодействия сферической ударной волны со слоем насыпного материала в конической ударной трубе. № 8, 63–69.

**Хомик С.В.,** см. Тереза А.М.

Храповский В.Е., Ермолаев Б.С., Сулимов А.А. Переход конвективного горения в низкоскоростную детонацию в низкопористой стехиометрической смеси перхлората аммония с полиметилметакрилатом в устройстве с отстрелом массы. № 1, 37–44.

Храповский В.Е., см. Ермолаев Б.С.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 12 2021

**Хренова М.Г.,** см. Кулакова А.М. **Хрусталёв В.Н.,** см. Кокорин А.И.

Цветков Г.И., см. Родионов А.И. Цветков М.В., см. Зайченко А.Ю. Цветков М.В., см. Кислов В.М. Цветков М.В., см. Салганский Е.А. Цветкова Ю.Ю., см. Кислов В.М. Цеплин Е.Е., см. Лукин В.Г. Цеплина С.Н., см. Лукин В.Г.

Чайкина Ю.А., см. Дьяков Ю.А. Червонная Н.А., см. Атанов Г.А. Червонная Н.А., см. Ежов В.М. Чернова В.В., см. Шуршина А.С. Черныш В.И., см. Родионов А.И. Чибисов А.К., см. Громов С.П. Чистяков А.В., см. Кутлугильдина К.Р. Чистякова П.А., см. Кутлугильдина К.Р. Чудинова Г.К., см. Борулева Е.А. Чуканов Н.В., см. Захаров В.В.

Шаповалов В.Л., см. Дьяков Ю.А.

Шаповалова О.В., см. Кумпаненко И.В.

Шастин А.В., см. Назин Г.М.

Шатунова Е.Н., см. Самойленко Н.Г.

Шварцберг В.М., см. Коробейничев О.П.

Швыдкий В.О., см. Смирнова А.Н.

Швыдкий В.О., см. Шишкина Л.Н.

Шевалеевский О.И., см. Алексеева О.В.

Шевелёв А.Б., см. Климович М.А.

Шевченко Т.Ф., см. Константинова Т.С.

- Шестаков Д.В., см. Дьяков Ю.А.
- Шестаков Д.В., см. Ольхов О.А.

Шестаков Д.В., см. Родионов А.И.

Шибаева А.В., см. Климович М.А.

Шиенок А.И., см. Валова Т.М.

Шилов Г.В., см. Захаров В.В.

- Шишкина Л.Н., Козлов М.В., Повх А.Ю., Швыдкий В.О. Роль перекисного окисления липидов в оценке последствий воздействия химических токсикантов на биообъекты. № 9, 57–63.
- Шишкина Л.Н., см. Смирнова А.Н.
- Шиянова К.А., см. Кумпаненко И.В.

Шкадинсий К.Г., см. Самойленко Н.Г.

Шкирдова А.О., см. Климович М.А.

Шлыгин П.Е., см. Фуфурин И.Л.

Шмаков А.Г., см. Коробейничев О.П.

**Шуб Б.Р.,** см. Гришин М.В.

Шуб Б.Р., см. Дохликова Н.В.

- Шумова В.В., Поляков Д.Н., Василяк Л.М. Константа скорости хемиионизации метастабильных атомов неона в тлеющем разряде при криогенной температуре. № 8, 70–75.
- Шуршина А.С., Галина А.Р., Лаздин Р.Ю., Чернова В.В., Кулиш Е.И. Влияние модифицирующих добавок на процесс высвобождения лекарственных веществ из жидких лекарственных форм. № 7, 58–66.

Щеголихин А.Н. см. Гриневич Т.В.

- Шеголихин А.Н., Васильева А.Д., Юрина Л.В., Розенфельд М.А. Индуцированные гипохлоритом нарушения вторичной структуры коагуляционного фактора XIII. № 2, 66–73.
- Щукин А.С., см. Алымов М.И.

Эзжеленко Д.И., см. Кутлугильдина К.Р. Эпинатьев И.Д., см. Кумпаненко И.В. Эппельбаум Л.В., см. Голубков Г.В.

Юрина Л.В., см. Вассерман Л.А.

Юрина Л.В., см. Щеголихин А.Н.

- Яблонская О.И., см. Меньшов В.А. Яблонская О.И., см. Наумов В.В. Яковенко И.С., см. Киверин А.Д. Яновский Л.С., см. Волохов В.М. Яновский Л.С., см. Ежов В.М. Ясюкевич А.С., см. Клименко М.В.
- Кулагина Татьяна Павловна (04.10.1947—16.09.2021). № 11, 87.
- Основоположник химической физики Николай Николаевич Семёнов. № 4, 3–8.
- Поправка к статье Голубкова Г.В., Маслова Т.А., Бычкова В.Л., Борчевкиной О.П., Адамсона С.О., Дьякова Ю.А., Лушникова А.А., Голубкова М.Г. "Атомарный кислород в Е-слое ионосферы" (Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 47.). № 1, 90.

Правила для авторов. № 11, 88-90.