

СОДЕРЖАНИЕ

Том 40, номер 3, 2021

Строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия

Волохов В.М., Полуянов Л.В.

Синглет-триплетное взаимодействие состояний $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$
в линейных трехатомных молекулах 3

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 10

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Васильев Е.С., Карпов Г.В., Волков Н.Д.,
Морозов И.И., Савилов С.В.

Общность процессов гидратации хлоруксусных кислот 17

Горение, взрыв и ударные волны

Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г.

Влияние содержания поливинилбутираля на режим горения
гранулированной смеси $(Ti + C) + xNi$ 23

Атанов Г.А., Ежов В.М., Куликов С.В., Папанов О.А., Червонная Н.А.

Зависимость порога детонации смеси H_2 —воздух от малых добавок Хе 31

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 41

Дорофеев 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 48

Назин Г.М., Корсунский Б.Л.

Определение термической стабильности взрывчатых веществ
методом опорного ряда 53

Химическая физика биологических процессов

Крупянский Ю.Ф.

Архитектура нуклеоида в покоящихся клетках *Escherichia coli* 60

Химическая физика атмосферных явлений

Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н.

Влияние сульфатного аэрозоля в нижней стратосфере
на время жизни нечетного кислорода 80

Голубков Г.В., Манжелей 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., Эпельбаум Л.В., Голубков М.Г.

Зондирование поверхности Земли с использованием сигналов GPS

86

СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОСТОЯНИЙ
 $^3\Pi$ И $^1\Sigma^+$ В ЛИНЕЙНЫХ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ© 2021 г. В. М. Волохов^{1*}, Л. В. Полуянов¹¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: vvm@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.11.2019;
после доработки 23.12.2019;
принята в печать 20.01.2020

В работе предложена двухэлектронная модель, описывающая синглет-триплетное взаимодействие состояний $^1\Sigma^+$ и $^3\Pi$ в линейных трехатомных молекулах. Анализ основан на учете спин-орбитального взаимодействия в электронном гамильтониане, а также на использовании его свойств симметрии. Показано, что операторы симметрии электронного гамильтониана содержат как пространственные (действующие на координаты электронов), так и матричные операции (действующие на электронные спины). В работе учитываются только деформационные π -моды, и полученная вибронная матрица 7×7 фактически описывает релятивистский псевдо-эффект Реннера ($^3\Pi + ^1\Sigma^+$) $\times \pi$. Собственные значения вибронной матрицы (т.е. поверхности потенциальной энергии) являются аксиально-симметричными. Вибронная матрица содержит девять параметров. Три из них имеют электростатическое происхождение, а шесть параметров обусловлены спин-орбитальным взаимодействием.

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

DOI: 10.31857/S0207401X21030110

ВВЕДЕНИЕ

В нерелятивистской теории потенциальные поверхности электронных состояний $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$ линейной трехатомной молекулы имеют различную пространственную симметрию и мультиплетность и могут пересекаться вдоль одной или нескольких кривых [1]. При учете спин-орбитального взаимодействия молекулярный спин и проекция орбитального углового момента на молекулярную ось не сохраняются, и упомянутые электронные состояния начинают взаимодействовать. В результате возможное пересечение нерелятивистских термов $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$ заменяется более сложной его конфигурацией.

В данной работе предложена двухэлектронная модель взаимодействия термов $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$ с учетом только деформационных π -мод и спин-орбитального взаимодействия в электронном гамильтониане [2]. Поскольку функциональный вид результирующей вибронной матрицы определяется только свойствами симметрии системы и соответствующими квантовыми числами [3], то двухэлектронная модель взаимодействия термов $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$ может быть применена и к многоэлектронным линейным трехатомным молекулам с четным числом электронов и тремя различными атомами. От числа

электронов будут зависеть только значения постоянных параметров вибронной матрицы [4].

Взаимодействие термов $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$ проявляется наиболее существенно, когда в молекулярном спектре электронные состояния $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$ являются соседними и разделены сравнительно небольшим энергетическим интервалом. В этом случае взаимодействие $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$ фактически представляет собой релятивистский псевдо-эффект Реннера типа ($^3\Pi + ^1\Sigma^+$) $\times \pi$.

Полученная в работе вибронная матрица может быть применена к изучению интеркомбинационных переходов типа $^3\Pi \leftarrow ^1\Sigma^+$ в линейных трехатомных молекулах.

СИММЕТРИЯ ДВУХЭЛЕКТРОННОГО
ГАМИЛЬТОНИАНА

Основным релятивистским эффектом в ренеровских системах является спин-орбитальное взаимодействие. С учетом последнего электронный гамильтониан представим в виде суммы двух операторов — электростатического гамильтониана \hat{H}_{es} и спин-орбитального взаимодействия \hat{H}_{so} :

$$\hat{H} = \hat{H}_{es} + \hat{H}_{so}. \quad (1)$$

Мы не приводим здесь конкретный вид операторов \hat{H}_{es} и \hat{H}_{so} , которые представлены во многих публикациях и хорошо известны [3–6].

Если молекула имеет линейную форму, то электронный гамильтониан (1) характеризуется точечной группой симметрии $C_{\infty v}$. Операторы этой группы, коммутирующие с гамильтонианом \hat{H} , имеют вид

$$\hat{G}_z^\varepsilon = \hat{C}_1(\varepsilon)\hat{C}_2(\varepsilon) \begin{pmatrix} e^{i\varepsilon/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varepsilon/2} \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} e^{i\varepsilon/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varepsilon/2} \end{pmatrix}_2 \quad (2)$$

единичный оператор,

$$\hat{Z}_\sigma = \hat{\sigma}_{xz}^{(1)}\hat{\sigma}_{xz}^{(2)} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_2. \quad (3)$$

В формулах (2), (3) индексы “1” и “2” указывают, на какой электрон в электронном гамильтониане действует данный оператор. Пространственно-матричные двухэлектронные операторы \hat{G}_z^ε и \hat{Z}_σ соответствуют повороту на угол ε вокруг молекулярной оси z (\hat{G}_z^ε) и отражению в вертикальной плоскости xz (\hat{Z}_σ). Они действуют как на координаты электронов, так и на операторы электронных спинов (матрицы Паули) в электронном гамильтониане \hat{H} .

Помимо этих пространственно-матричных операторов симметрии, электронный гамильтониан \hat{H} характеризуется еще одним оператором симметрии – оператором обращения времени [7, 8]; в частности, \hat{H} коммутирует с оператором \hat{T} :

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_2 \widehat{\text{с.с.}}, \quad (4)$$

где $\widehat{\text{с.с.}}$ – оператор комплексного сопряжения. Отметим, что оператор обращения времени \hat{T} является антиунитарным [8]. Для рассматриваемой модели с четным числом электронов имеет место равенство $\hat{T}^2 = +1$.

РАЗЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ГАМИЛЬТОНИАНА В РЯД ТЕЙЛОРА

Разложение электронного гамильтониана в ряд Тейлора по π -модам удобно вести в терминах величин, принадлежащих неприводимым представлениям группы молекулярной симметрии $C_{\infty v}$. В табл. 1 мы приводим соответствующие симметризованные комбинации вплоть до вкладов второго порядка по π -модам. Разложение электростатического гамильтониана в ряд Тейлора имеет вид

$$\hat{H}_{es} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots, \quad (5)$$

где \hat{H}_0 – нерелятивистский (электростатический) гамильтониан линейной молекулы,

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_+(\pi_-)q_+ + \hat{H}_-(\pi_+)q_-, \quad (6)$$

$$\hat{H}_2 = \hat{H}_{++}(\delta_-)q_+^2 + \hat{H}_{--}(\delta_+)q_-^2 + \hat{H}_{+-}(\sigma^+)q_+q_-. \quad (7)$$

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

$$\hat{H}_{so} = \hat{h}_0 + \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \dots, \quad (8)$$

где

$$\hat{h}_0 = \sum_{k=1,2} [{}^k\hat{h}_+(\pi_-)\hat{\sigma}_+^{(k)} + {}^k\hat{h}_-(\pi_+)\hat{\sigma}_-^{(k)} + {}^k\hat{h}_z(\sigma^-)\hat{\sigma}_z^{(k)}], \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 = & \sum_{k=1,2} [{}^k\hat{h}_+(\delta_-)q_+\hat{\sigma}_+^{(k)} + {}^k\hat{h}_-(\delta_+)q_-\hat{\sigma}_-^{(k)} + \\ & + {}^k\hat{h}^+(\sigma^+)(q_+\hat{\sigma}_+^{(k)} + q_-\hat{\sigma}_-^{(k)}) + {}^k\hat{h}^-(\sigma^-) \times \\ & \times (q_-\hat{\sigma}_+^{(k)} - q_+\hat{\sigma}_-^{(k)}) + {}^k\hat{h}_z^+(\pi_-)q_+\hat{\sigma}_z^{(k)} - \\ & - {}^k\hat{h}_z^-(\pi_+)q_-\hat{\sigma}_z^{(k)}], \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \hat{h}_2 = & \sum_{k=1,2} \{ [{}^k\hat{h}_+^{++}(\Phi_-)q_+^2 + {}^k\hat{h}_+^{--}(\pi_+)q_-^2 + \\ & + {}^k\hat{h}_+^{+-}(\pi_-)q_+q_-] \hat{\sigma}_+^{(k)} + [{}^k\hat{h}_-^{++}(\pi_-)q_+^2 + \\ & + {}^k\hat{h}_-^{--}(\Phi_+)q_-^2 + {}^k\hat{h}_-^{+-}(\pi_+)q_+q_-] \hat{\sigma}_-^{(k)} + \\ & + [{}^k\hat{h}_z^{++}(\delta_-)q_+^2 - {}^k\hat{h}_z^{--}(\delta_+)q_-^2 + {}^k\hat{h}_z^{+-}(\sigma^-)q_+q_-] \hat{\sigma}_z^{(k)} \} \end{aligned} \quad (11)$$

Каждый операторный коэффициент рядов Тейлора (5)–(11) преобразуется по неприводимому представлению и его строчке, указанных в качестве аргумента этого оператора. Подчеркнем, что все операторные коэффициенты рядов Тейлора (5)–(11) преобразуются по неприводимым представлениям, которые комплексно сопряжены неприводимым представлениям соответствующих симметризованных комбинаций. В соответствии с изложенным в §102 из работы [7] данная симметрия операторных коэффициентов обеспечивает необходимую инвариантность в симметрии $C_{\infty v}$ операторов \hat{H}_i ($i = 1, 2$) и \hat{h}_j ($j = 0, 1, 2$).

ДИАБАТИЧЕСКИЙ БАЗИС ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Ниже будем использовать цилиндрические координаты, в которых ось z совпадает с осью симметрии линейной молекулы, r – цилиндрический радиус и ϕ – угол поворота вокруг оси z . Введем одну электронную молекулярную орбиталь, $Q(r, z)$, с симметрией Σ^+ и две молекулярные П-орбитали, $P(r, z) \exp(\pm i\phi)$.

Диабатический базис двухэлектронных спин-орбиталей $\psi_{J_z}(L_z, S_z)$ записываем в порядке уменьшения квантового числа проекции полного углового момента $J_z = L_z + S_z$:

Таблица 1. Симметризованные комбинации нормальных мод и матриц Паули

Степени нормальных мод	Номера симметризованных комбинаций	Симметрия	Тип нормальной моды и матриц Паули	Симметризованные комбинации
1-й орбитальный	1	π	q	$q_+ = q_x + iq_y, q_- = q_x - iq_y$
2-й орбитальный	2	σ^+	qq	q_+q_-
	3	δ	qq	q_+^2, q_-^2
0-й спин-орбитальный	4, 5	σ^-	σ	$\hat{\sigma}_z^{(1)}, \hat{\sigma}_z^{(2)}$
	6	π	σ	$\hat{\sigma}_+^{(1)} = (\hat{\sigma}_y^{(1)} - i\hat{\sigma}_x^{(1)})/2,$ $\hat{\sigma}_-^{(1)} = (\hat{\sigma}_y^{(1)} + i\hat{\sigma}_x^{(1)})/2$
	7			$\hat{\sigma}_+^{(2)} = (\hat{\sigma}_y^{(2)} - i\hat{\sigma}_x^{(2)})/2,$ $\hat{\sigma}_-^{(2)} = (\hat{\sigma}_y^{(2)} + i\hat{\sigma}_x^{(2)})/2$
1-й спин-орбитальный	8, 9 $k = 1, 2$	σ^+	$q\sigma$	$q_-\hat{\sigma}_+^{(k)} + q_+\hat{\sigma}_-^{(k)}$
	10, 11 $k = 1, 2$	σ^-	$q\sigma$	$q_-\hat{\sigma}_+^{(k)} - q_+\hat{\sigma}_-^{(k)}$
	12, 13 $k = 1, 2$	π	$q\sigma$	$q_+\hat{\sigma}_z^{(k)}, -q_-\hat{\sigma}_z^{(k)}$
	14, 15 $k = 1, 2$	δ	$q\sigma$	$q_+\hat{\sigma}_+^{(k)}, q_-\hat{\sigma}_-^{(k)}$
2-й спин-орбитальный	16, 17 $k = 1, 2$	σ^-	$q^2\sigma$	$q_+q_-\hat{\sigma}_z^{(k)}$
	18, 19 $k = 1, 2$	π	$q^2\sigma$	$q_+q_-\hat{\sigma}_+^{(k)}, q_+q_-\hat{\sigma}_-^{(k)}$
	20, 21 $k = 1, 2$	π	$q^2\sigma$	$q_+^2\hat{\sigma}_-^{(k)}, q_-^2\hat{\sigma}_+^{(k)}$
	22, 23 $k = 1, 2$	δ	$q^2\sigma$	$q_+^2\hat{\sigma}_z^{(k)}, -q_-^2\hat{\sigma}_z^{(k)}$
	24, 25 $k = 1, 2$	Φ	$q^2\sigma$	$q_+^2\hat{\sigma}_+^{(k)}, q_-^2\hat{\sigma}_-^{(k)}$

$$\left\{ \begin{aligned}
 \Psi_2(1,1) &= \frac{1}{2^{1/2}} [Q(2)P(1)e^{i\varphi_1} - Q(1)P(2)e^{i\varphi_2}] \alpha_1\alpha_2, \\
 \Psi_1(1,0) &= \frac{1}{2} [Q(2)P(1)e^{i\varphi_1} - Q(1)P(2)e^{i\varphi_2}] (\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1), \\
 \Psi_0(1,-1) &= \frac{1}{2^{1/2}} [Q(2)P(1)e^{i\varphi_1} - Q(1)P(2)e^{i\varphi_2}] \beta_1\beta_2, \\
 \bar{\Psi}_0(0,0) &= \frac{1}{2^{1/2}} Q(1)Q(2) (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1), \\
 \underline{\Psi}_0(-1,+1) &= \frac{1}{2^{1/2}} [Q(2)P(1)e^{-i\varphi_1} - Q(1)P(2)e^{-i\varphi_2}] \alpha_1\alpha_2, \\
 \Psi_{-1}(-1,0) &= \frac{1}{2} [Q(2)P(1)e^{-i\varphi_1} - Q(1)P(2)e^{-i\varphi_2}] (\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1), \\
 \Psi_{-2}(-1,-1) &= \frac{1}{2^{1/2}} [Q(2)P(1)e^{-i\varphi_1} - Q(1)P(2)e^{-i\varphi_2}] \beta_1\beta_2,
 \end{aligned} \right. \quad (12)$$

где

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

Для вычисления электронного гамильтониана в представлении адабатического базиса (12) целесообразно найти матричные представления операторов симметрии (2)–(4) с последующей формулировкой вибронных операторов симметрии [2, 9]. С учетом ортогональности и нормированности базисных состояний (12) мы приходим к следующим ниже результатам.

А. Вибронный оператор симметрии, соответствующий повороту системы вокруг оси z на угол ε , можно представить в виде

$$\hat{G}_z^{vib}(\varepsilon) = \begin{pmatrix} e^{2i\varepsilon} & & & & & & & & & & & \Psi_2 \\ & e^{i\varepsilon} & & & & & & & & & & \Psi_1 \\ & & 1 & & & & & & & & & \Psi_0 \\ & & & 1 & & & & & & & & \bar{\Psi}_0 \\ & & & & 1 & & & & & & & \underline{\Psi}_0 \\ & & & & & 1 & & & & & & \Psi_{-1} \\ & & & & & & e^{-i\varepsilon} & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & e^{-2i\varepsilon} & & & \Psi_{-2} \end{pmatrix} \hat{C}_q(\varepsilon), \quad (13)$$

где $\hat{C}_q(\varepsilon)q_{\pm} = e^{\pm i\varepsilon}q_{\pm}$.

Б. Вибронный оператор симметрии, соответствующий отражению в вертикальной плоскости xz , имеет вид

$$\hat{Z}_\sigma^{vib} = \begin{pmatrix} & & & & & & & & 1 & & & \Psi_2 \\ & & & & & & & & & & & \Psi_1 \\ & & & & & & & & & & & \Psi_0 \\ & & & & & & & & & & & \bar{\Psi}_0 \\ & & & & & & & & & & & \underline{\Psi}_0 \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-1} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \end{pmatrix} \hat{\sigma}_q, \quad (14)$$

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

В. Оператор обращения времени:

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} & & & & & & & & & & -1 & \Psi_2 \\ & & & & & & & & & & & \Psi_1 \\ & & & & & & & & & & +1 & \Psi_0 \\ & & & & & & & & & & -1 & \Psi_0 \\ & & & & & & & & & & & \bar{\Psi}_0 \\ & & & & & & & & & & & \underline{\Psi}_0 \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-1} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \\ & & & & & & & & & & & \Psi_{-2} \end{pmatrix} \widehat{с.с.} \quad (15)$$

Вибронная матрица 7×7 , которую мы стремимся найти, должна будет коммутировать с операторами симметрии (13)–(15). Эти требования сокращают число независимых параметров, которые должна содержать искомого вибронная матрица 7×7 .

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

В данной работе мы исходили из того, что матричные элементы блоков 3×3 , соответствующих вибронному взаимодействию $^3\Pi$ -состояний, уже получены и описаны в работах [10, 11]. Целью настоящего исследования являются 12 матричных элементов, соответствующих взаимодействию состояний $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$. Получив их, мы сможем представить полную вибронную матрицу 7×7 для релятивистского псевдо-эффекта Реннера в виде $(^3\Pi + ^1\Sigma^+) \times \pi$. Результаты, полученные в [10, 11], и групповые правила отбора по J_z позволяют представить искомого вибронную матрицу 7×7 в следующем виде:

$$\hat{H} = (^3\Pi + C\rho^2)\text{diag}(1,1,1,0,1,1,1) + (^1\Sigma^+ + D\rho^2)\text{diag}(0,0,0,1,0,0,0) +$$

$$+ \begin{pmatrix} \Delta + \varepsilon\rho^2 & \alpha q_- & & \delta q_-^2 & c q_-^2 & & & \Psi_2 \\ \alpha q_+ & & \alpha q_- & \gamma q_- & & c q_-^2 & & \Psi_1 \\ & \alpha q_+ & -\Delta - \varepsilon\rho^2 & \beta & & & c q_-^2 & \Psi_0 \\ & \delta^* q_+^2 & \gamma^* q_+ & \beta^* & & \beta'^* & \gamma'^* q_- & \delta'^* q_-^2 \\ & c q_+^2 & & & & \beta' & -\Delta - \varepsilon\rho^2 & -\alpha q_- \\ & & c q_+^2 & & & \beta' & -\Delta - \varepsilon\rho^2 & -\alpha q_- \\ & & & c q_+^2 & & \gamma' q_+ & -\alpha q_+ & -\alpha q_- \\ & & & & & \delta' q_+^2 & -\alpha q_+ & \Delta + \varepsilon\rho^2 \\ \Psi_2 & \Psi_1 & \Psi_0 & \bar{\Psi}_0 & \underline{\Psi}_0 & \Psi_{-1} & \Psi_{-2} & \Psi_{-2} \end{pmatrix}, \quad (16)$$

где параметры $\beta, \beta', \gamma, \gamma', \delta, \delta'$ считаются пока комплексными, тогда как $\alpha, \varepsilon, c, C, D$, согласно ре-

зультатам [10, 11], являются вещественными. Требование коммутации матрицы (16) с оператором

ром обращения времени (15) ведет к следующим соотношениям между параметрами:

$$\beta' = \beta^*, \quad \gamma' = -\gamma^*, \quad \delta' = \delta^*.$$

Коммутация с оператором отражения в вертикальной плоскости (14) дает три соотношения:

$$\beta^* = \beta, \quad \gamma^* = \gamma, \quad \delta^* = \delta,$$

которые означают вещественность параметров β , γ , δ .

Коммутация с оператором поворота (13) не ведет к дополнительным соотношениям между параметрами и удовлетворяется автоматически. В итоге мы приходим к следующей вибронной матрице релятивистского псевдо-эффекта Реннера (${}^3\Pi + {}^1\Sigma^+$) $\times \pi$:

$$\hat{H} = ({}^3\Pi + C\rho^2)\text{diag}(1,1,1,0,1,1,1) + ({}^1\Sigma^+ + D\rho^2)\text{diag}(0,0,0,1,0,0,0) +$$

$$+$$

$\Delta + \varepsilon\rho^2$	αq_-		δq_-^2	cq_-^2				ψ_2
αq_+		αq_-	γq_-		cq_-^2			ψ_1
	αq_+	$-\Delta - \varepsilon\rho^2$	β			cq_-^2		ψ_0
δq_+^2	γq_+	β		β	$-\gamma q_-$	δq_-^2		$\bar{\psi}_0$
cq_+^2			β	$-\Delta - \varepsilon\rho^2$	$-\alpha q_-$			$\underline{\psi}_0$
	cq_+^2			$-\alpha q_+$		$-\alpha q_-$		ψ_{-1}
		cq_+^2	δq_+^2	$-\gamma q_+$	$-\alpha q_+$	$-\alpha q_-$	$\Delta + \varepsilon\rho^2$	ψ_{-2}
	ψ_2	ψ_1	ψ_0	$\bar{\psi}_0$	$\underline{\psi}_0$	ψ_{-1}	ψ_{-2}	

$$\quad (17)$$

где $\rho^2 = q_+, q_-$; электростатические параметры c , C , D и спин-орбитальные параметры α , β , γ , δ , Δ , ε являются вещественными постоянными. Эти параметры не определяются по свойствам симметрии электронного гамильтониана и для их определения требуется проведение *ab initio* расчетов точек потенциальных поверхностей молекулы.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ВИБРОННОЙ МАТРИЦЫ К БАЗИСУ ТИПА BODY-FIXED. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ

Вибронная матрица (17) представлена в диабатическом базисе (12) типа space-fixed. При $q_{\pm} \neq 0$

молекулярной группой симметрии является группа C_s , содержащая тождественную операцию и отражение в плоскости изогнутой трехатомной молекулы и характеризующаяся неприводимыми представлениями A' и A'' . Поэтому вибронная матрица (17) приобретает наиболее простой вид в базисе электронных состояний A' - и A'' -симметрии. Этот базис связан с плоскостью изогнутой молекулы и в международных терминах имеет наименование "body-fixed". В рассматриваемом случае унитарное преобразование подобия к новому базису осуществляется с помощью матрицы \hat{S} , которая имеет следующий вид:

$$\hat{S} =$$

$\frac{1}{2^{1/2}} e^{-2ix}$						$\frac{1}{2^{1/2}} e^{-2ix}$
	$\frac{1}{2^{1/2}}$	$\frac{1}{2^{1/2}} e^{-ix}$	$\frac{1}{2^{1/2}} e^{-ix}$			$\frac{1}{2^{1/2}}$
	$-\frac{1}{2^{1/2}}$			1		$\frac{1}{2^{1/2}}$
		$\frac{1}{2^{1/2}} e^{ix}$	$-\frac{1}{2^{1/2}} e^{ix}$			$\frac{1}{2^{1/2}}$
$-\frac{1}{2^{1/2}} e^{2ix}$						$\frac{1}{2^{1/2}} e^{2ix}$

Преобразованная вибронная матрица имеет блочно-диагональный вид и не зависит от угла χ :

$$\hat{H} = \hat{S}^+ \hat{H} \hat{S} =$$

$$= \begin{array}{ccc|ccc|ccc} \Delta + \varepsilon\rho^2 & -c\rho^2 & \alpha\rho & & & & & & \\ -c\rho^2 & -\Delta - \varepsilon\rho^2 & \alpha\rho & & & & & & \\ \alpha\rho & \alpha\rho & c\rho^2 & & & & & & \\ \Phi_2 & \Phi_0 & \Phi_{-1} & & & & & & \\ \hline & & & -c\rho^2 & 2^{1/2}\gamma\rho & \alpha\rho & \alpha\rho & & \\ & & & 2^{1/2}\gamma\rho & & 2^{1/2}\beta & 2^{1/2}\delta\rho^2 & & \\ & & & \alpha\rho & 2^{1/2}\beta & -\Delta - \varepsilon\rho^2 & c\rho^2 & & \\ & & & \alpha\rho & 2^{1/2}\delta\rho^2 & c\rho^2 & \Delta + \varepsilon\rho^2 & & \\ \Phi_2 & \Phi_0 & \Phi_{-1} & \Phi_1 & \bar{\Phi}_0 & \bar{\Phi}_0 & \Phi_{-2} & & \\ \hline \end{array} + \begin{array}{l} \Phi_2 \\ \Phi_0 \\ \Phi_{-1} \\ \Phi_1 \\ \bar{\Phi}_0 \\ \bar{\Phi}_0 \\ \Phi_{-2} \end{array} \quad (18)$$

$$+ ({}^3\Pi + C\rho^2)\text{diag}(1, 1, 1, 1, 0, 1, 1) + ({}^1\Sigma^+ + D\rho^2)\text{diag}(0, 0, 0, 0, 1, 0, 0).$$

В вибронной матрице (18) блок 3×3 соответствует базису состояний A'' -симметрии, блок 4×4 — базису состояний A' -симметрии. Функции нового электронного базиса определяются матрицей \hat{S} и имеют следующий вид:

$$\begin{array}{l} \Phi_2(A'') \\ \Phi_0(A'') \\ \Phi_{-1}(A'') \\ \Phi_1(A') \\ \bar{\Phi}_0(A') \\ \underline{\Phi}_0(A') \\ \Phi_{-2}(A') \end{array} = \begin{array}{c|c|c|c|c|c} \frac{1}{2^{1/2}} e^{-2ix} & & & & & -\frac{1}{2^{1/2}} e^{2ix} \\ & \frac{1}{2^{1/2}} e^{-ix} & & & \frac{1}{2^{1/2}} e^{ix} & \\ & \frac{1}{2^{1/2}} e^{-ix} & & & -\frac{1}{2^{1/2}} e^{ix} & \\ & & 1 & & & \\ & & & 1 & & \\ \frac{1}{2^{1/2}} e^{-2ix} & & & & & \frac{1}{2^{1/2}} e^{2ix} \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} \psi_2 \\ \psi_1 \\ \psi_0 \\ \bar{\psi}_0 \\ \underline{\psi}_0 \\ \psi_{-1} \\ \psi_{-2} \end{array} \quad (19)$$

Очевидно, что базисные состояния (19) не соответствуют каким-либо определенным проекциям полного углового момента J_z на молекулярную ось симметрии z . Базисные состояния (19) не являются адиабатическими, так как зависят от угла χ , определяющего положение плоскости изогнутой молекулы. Собственные значения вибронных матриц (17) и (18) совпадают, так как эти матрицы связаны унитарным преобразованием подобия.

Для системы в состоянии A'' -симметрии собственные значения (поверхности потенциальной энергии) могут быть представлены аналитическими выражениями:

$$U_1(A'') = {}^3\Pi + (c + C)\rho^2, \quad U_{2,3}(A'') = {}^3\Pi + C\rho^2 \pm [\Delta^2 + 2\rho^2(\varepsilon\Delta + \alpha^2) + \rho^4(c^2 + \varepsilon^2)]^{1/2} \quad (20)$$

Как следует из соотношений (20), параметры ${}^1\Sigma^+$ -состояния не влияют на потенциальные поверхности A'' -симметрии. Потенциальные по-

верхности A' -состояний являются собственными значениями блока 4×4 вибронной матрицы (18). В рассматриваемом случае эти потенциальные поверхности $U_4(A')$, ..., $U_7(A')$ имеют чрезвычайно громоздкий вид и должны быть исследованы численно при определенных параметрах вибронного взаимодействия.

При линейной конфигурации молекулы ($\rho \rightarrow 0$) семь электронных уровней имеют следующие значения:

$$\begin{array}{l} U_1(A'') = {}^3\Pi, \quad U_{2,3}(A'') = {}^3\Pi \pm \Delta, \\ U_4(A') = {}^3\Pi, \quad U_5(A') = {}^3\Pi + \Delta, \\ U_{6,7}(A') = \frac{1}{2}({}^1\Sigma^+ + {}^3\Pi - \Delta) \pm [\frac{1}{4}({}^1\Sigma^+ - {}^3\Pi + \Delta) + 2\beta^2]^{1/2}. \end{array} \quad (21)$$

Как следует из соотношений (21), при $\rho \rightarrow 0$ имеются две пары двукратно вырожденных уров-

ней: $U_1(A'') = U_4(A') = ^3\Pi$ и $U_2(A'') = U_5(A') = ^3\Pi + \Delta$, и три невырожденных уровня $-U_3(A'')$, $U_6(A')$, $U_7(A')$.

Отметим, что при отсутствии спин-орбитального взаимодействия (т.е. при $\rho = 0$), имелся бы один шестикратно вырожденный уровень $^3\Pi$ и один простой уровень $^1\Sigma^+$. Когда $\rho \neq 0$, то при наличии спин-орбитального взаимодействия все уровни являются невырожденными, за исключением некоторых точек, соответствующих пересечению адиабатических термов A' - и A'' -состояний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Группами симметрии электронного гамильтониана линейной и изогнутой молекул являются соответственно группы $C_{\infty v}$ и C_s как в чисто орбитальном анализе, так и с учетом спин-орбитального взаимодействия. Роль последнего заключается в усложнении групповых операторов симметрии, которые обретают матричные факторы и действуют на спиновые операторы гамильтониана.

Для двухэлектронной модели минимальный электронный адиабатический базис релятивистского псевдо-эффекта Реннера ($^3\Pi + ^1\Sigma^+$) \times π включает в себя семь базисных функций. Линейные электростатические вклады в вибронную матрицу 7×7 отсутствуют; имеются только постоянные и квадратичные по π -модам вклады (вклады более высоких порядков не рассматривались).

Спин-орбитальное взаимодействие дает постоянные, линейные и квадратичные вклады в вибронную матрицу. Вибронное взаимодействие между $^3\Pi$ - и $^1\Sigma^+$ -состояниями обусловлено только спин-орбитальной частью электронного гамильтониана.

Отметим, что вибронное Π - Σ -взаимодействие состояний одинаковой мультиплетности является в основном электростатическим [12]. В базисе состояний A'' - и A' -симметрии вибронная матрица и ее собственные значения (поверхности потенциальной энергии) являются аксиально-сим-

метричными, т.е. зависят только от $\rho = (q_+q_-)^{1/2}$. При этом вибронная матрица имеет блочный вид с блоками 3×3 (A'' -состояния) и 4×4 (A' -состояния).

Если линейная конфигурация молекулы устойчива, то потенциальные кривые возрастают при увеличении ρ . При этом возможны пересечения A' - и A'' -состояний. Точки такого типа (наряду с $\rho = 0$) ответственны за неадиабатические переходы, генерируемые колебательным угловым моментом [10, 13].

Работа выполнена в рамках госзадания (регистрационные номера АААА-А19-119071190017-7 и АААА-А19-119120690042-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ошеров В.И., Полуянов Л.В. // Теорет. и эксперим. химия. 1978. Т. 14. № 5. С. 590.
2. OsheroV V.I., OsheroV M.V., Poluyanov L.V. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 692. P. 232.
3. Poluyanov L.V., Domcke W. // Adv. Ser. Phys. Chem. 2011. V. 17. P. 117.
4. Poluyanov L.V., Domcke W. // Springer Ser. Chem. Phys. 2009. V. 97. P. 77.
5. Ошеров В.И., Полуянов Л.В., Ушаков В.Г. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 3.
6. Банкер Ф., Йенсен П. Симметрия молекул и спектроскопия. Пер. с англ. / Под ред. Степанова Н.Ф. М.: Мир, Научный мир, 2004.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
8. Вигнер Е. Теория групп. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
9. Poluyanov L.V., Domcke W. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 13. 114101.
10. Mishra S., Poluyanov L.V., Domcke W. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 13. P. 134312.
11. Mishra S., Domcke W., Poluyanov L.V. // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 446. P. 256.
12. Köppel H., Domcke W., Cederbau L.S. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 5. P. 2945.
13. Poluyanov L.V., Domcke W. // Chem. Phys. 2004. V. 301. P. 111.

СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 543.422.27:541.515

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА БИРАДИКАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО
АЦЕТИЛЕНОВЫЕ И ФЕНИЛЕНОВЫЕ ГРУППЫ В МОСТИКЕ

© 2021 г. А. И. Кокорин^{1,2*}, О. И. Громов³, А. Е. Путников²,
П. В. Дороватовский⁴, Я. В. Зубавичус⁵, В. Н. Хрусталёв^{6,7}

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

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

⁵Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

⁶Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва, Россия

⁷Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: alex-kokorin@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.06.2020;

после доработки 09.07.2020;

принята в печать 20.07.2020

Методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) X-диапазона исследованы строение и свойства нитроксильного бирадикала **Б1** и его радикального аналога **Р1**, в котором радикальные пиперидиноксильные кольца связаны двумя ацетиленовыми ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) и двумя *para*-фениленовыми ($-p-\text{C}_6\text{H}_4-$) группами. Доказано существование **Б1** в растворах в виде двух (*цис*- и *транс*-) конформеров, характеризующихся разными величинами обменного интеграла $|J|$, с переходами между ними. Геометрия стабильного нитроксильного бирадикала **Б1** в обеих конформациях, рассчитанная методом функционала плотности (DFT), хорошо согласуется с данными РСА.

Ключевые слова: нитроксильный бирадикал, структура, спиновый обмен, рентгеноструктурный анализ, ЭПР, DFT-расчеты.

DOI: 10.31857/S0207401X21030067

ВВЕДЕНИЕ

Многие органические, металлоорганические и радикальные соединения, содержащие несколько парамагнитных центров в своей структуре (радикалы и/или ионы переходных металлов), представляют большой интерес для создания на их основе новых молекулярных магнетиков и ферромагнетиков [1–5]. Значительное число систем этого типа могут быть созданы на основе стабильных нитроксильных олиго- и полирадикалов, синтез которых хорошо разработан [6–9]. Важную роль в реализации магнитных и ферромагнитных свойств играет внутри- и межмолекулярный спиновый обмен между спинами неспаренных электронов, подробно изученный в работах [10–12].

Значительный интерес в этом плане представляет исследование внутримолекулярного спинового обмена в нитроксильных бирадикалах с различными величинами обменного интеграла J , которые содержат разное число ацетиленовых и фениленовых

групп в мостике, соединяющем 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидиновые радикальные фрагменты [6, 8, 12–19]. Меняя число групп $-\text{C}\equiv\text{C}-$ и $-p-\text{C}_6\text{H}_4-$, можно варьировать величину обменного интеграла в диапазоне $10 < |J| < 3200$ МГц [20]. Синтез таких бирадикалов и исследование особенностей их поведения в растворах представляют несомненный интерес в плане получения органических магнетиков с новыми свойствами. При этом первостепенными задачами остаются выяснение точного строения и возможности конформационных переходов в них. Основной целью данной работы было детальное исследование структуры и конформационных особенностей нового стабильного бирадикала, в котором радикальные кольца соединены между собой мостиком, содержащим по две ацетиленовые и *para*-фениленовые группы, а также его монарадикального аналога.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы бирадикала $R_6-C\equiv C-(p-C_6H_4)_2-C\equiv C-R_6$ (**B1**) и радикала $p-C_6H_5-C\equiv C-R_6$ (**P1**) (R_6 есть 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-3-ен-), синтезированные по методике, подробно изложенной в работе [18], и любезно предоставленные проф. Т. Kálai (Institute of Organic and Medicinal Chemistry, University of Pécs, Hungary). Бирадикал **B1** выделен в виде темно-желтого кристаллического порошка с $T_{пл} = 230-233^\circ\text{C}$, $R_f = 0.60$ (смесь гексан/этилацетат в соотношении 2 : 1). В качестве побочного продукта получен монорадикал **P1** [18].

Рентгеноструктурное исследование

Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для соединений **P1** и **B1** измерены на экспериментальной станции Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, оснащенной двухкоординатным CCd -детектором Rayonix SX165 ($T = 100\text{ K}$, ϕ -сканирование с шагом 1.0°). Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы iMOSFLM, входящей в комплекс программ CCP4 [21]. Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения по программе Scala [22]. Основные кристаллоструктурные данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Структуры определены прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Нитроксидный цикл 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-3-ен- в соединении **P1** и бензольные циклы в соединении **B1** разупорядочены по двум положениям, каждый — с равными заселенностями. Абсолютная структура соединения **P1** определена объективно уточнением параметра Флэка, который равен 0.2(5). Положения атомов водорода в обоих соединениях рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель “наездник”, “riding” model) и изотропными параметрами смещения ($U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$ для CH_3 -групп и $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ для остальных групп). Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [23]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных и торсионных углов и анизотропных параметров смещения для соединений **P1** и **B1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных, номера депонирования — CCDC 1900147 (**P1**) и CCDC 1900148 (**B1**).

В качестве растворителя был выбран толуол марки “ч.д.а” (Fluka), который дополнительно очищали и сушили над молекулярными ситами в соответствии с рекомендациями из работы [24]. Растворы **P1** и **B1** в концентрации не более

$2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, чтобы исключить межмолекулярный спиновый обмен [10], в объеме 0.4 мл раствора помещали в тонкую кварцевую ампулу диаметром 3.5 мм, затем три раза вакуумировали (10^{-3} Торр), замораживая при 77 К и размораживая ампулу для удаления кислорода, а затем отпаивали под вакуумом.

ЭПР-измерения и расчеты

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре X-диапазона Varian E3 (частота модуляции — 100 кГц), оборудованным термостатирующим блоком ER 4131VT (точность термостабилизации составляет $\pm 0.5\text{ K}$). Температуру варьировали в диапазоне 200–350 К. Для каждого спектра ЭПР определяли величину константы a сверхтонкого взаимодействия (СТВ), измеряли положение линий спектра в магнитном поле, ширины и амплитуды индивидуальных линий. Для точности измерений градуировали магнитное поле, используя эталон, содержащий примесные ионы Mn^{2+} в матрице MgO . Обработку экспериментальных и расчет теоретических спектров ЭПР проводили, используя пакет компьютерных программ, разработанный проф. А.Х. Воробьевым (Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова) [25].

Геометрические параметры нитроксильного бирадикала **B1** в триплетном состоянии рассчитаны в рамках теории функционала плотности (DFT) на уровне UDFT/B3LYP с полноэлектронным базисным набором cc-PVTZ [26]. Стационарные точки определяли как минимумы на поверхности потенциальной энергии (PES), достижение минимума доказывалось с помощью расчета частот нормальных колебаний. Равновесные геометрии рассчитывали с учетом растворителя (толуола), используя модель COSMO [27]. Расчеты проводили с использованием программного пакета ORCA 4.1 [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение соединений **P1** и **B1** в кристалле было однозначно установлено методом РСА. Их молекулярные структуры показаны на рис. 1 и 2, а избранные геометрические параметры представлены в табл. 2 и 3.

Молекулы **P1** в кристаллической структуре занимают частное положение на оси второго порядка. Поскольку соединение **P1** не обладает собственной симметрией C_2 (2), то это означает, что его различные конформеры занимают в кристалле одни и те же кристаллографические позиции и, следовательно, статистически разупорядочены.

Радикал **P1** содержит длинную цепь сопряженных связей $Ph-C2\equiv C1-C3=C4-C5$. Однако

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры для соединений Р1 и Б1

Параметры	Р1	Б1
Эмпирическая формула	C ₁₇ H ₂₀ NO	C ₃₄ H ₃₈ N ₂ O ₂
Масса, а.е.	254.33	506.66
T, К	100(2)	100(2)
λ, Å	0.96600	0.96260
Размеры кристалла, мм	~0.25 × 0.20 × 0.20	~0.05 × 0.20 × 0.40
Тип кристалла (сингония)	орторомбический	моноклинный
Пространственная группа	Fdd2	P2 ₁ /c
a, Å	11.931(2)	17.822(4)
b, Å	14.313(3)	8.2444(16)
c, Å	16.521(3)	10.369(2)
α, °	90	90
β, °	90	99.97(3)
γ, °	90	90
V, Å ³	2821.3(9)	1500.5(5)
Z	8	2
d _c , г · см ⁻³	1.198	1.121
F(000)	1096	544
μ, мм ⁻¹	0.148	0.138
2θ _{max} , °	76.4	71.0
Диапазон индексов отражения	-15 ≤ h ≤ 15 -14 ≤ k ≤ 17 -18 ≤ l ≤ 17	-21 ≤ h ≤ 14 -9 ≤ k ≤ 9 -12 ≤ l ≤ 12
Количество собранных рефлексов	8858	11381
Количество уникальных рефлексов, R _{int}	1269(0.113)	2709(0.116)
Количество рефлексов с I > 2σ(I)	1142	1565
Количество независимых рефлексов/зафиксированные параметры/всего параметров уточнения	1269/5/104	2709/18/172
R ₁ , wR ₂ (I > 2σ(I))	0.059, 0.138	0.103, 0.227
R ₁ и wR ₂ (все данные)	0.073, 0.157	0.162, 0.262
Фактор GOF на F ²	1.071	1.016
Коэффициент экстинкции	0.0096(9)	0.009(1)
T _{min} , T _{max}	0.955, 0.961	0.940, 0.980

Примечание: V, Å³ – объем элементарной ячейки, Z – число молекул в элементарной ячейке, d_c, г/см³ – расчетная плотность, F(000) – число электронов в элементарной ячейке, μ, мм⁻¹ – коэффициент поглощения рентгеновского излучения, h, k, l – кристаллографические индексы плоскостей; фактор GOF (Goodness of fit) – показатель добротности подгонки, T_{min}, T_{max} – коэффициенты пропускания рентгеновского излучения.

следует отметить, что фрагмент Ph–C2≡C1–C3 развернут относительно базальной плоскости тетрагидропиридинового цикла на 37.4(4)°. В радикале Р1 1,2,5,6-тетрагидропиридиновый цикл принимает конформацию типа слегка искаженной “софы” с отклонением атома углерода C4A от средней плоскости, проведенной через остальные атомы цикла, на 0.664(5) Å. Атом азота N1 имеет

тригонально-планарную конфигурацию (сумма значений валентных углов при атоме азота равна 360.0(6)°).

Длина связи N–O* в Р1 (1.298(4) Å, табл. 2) несколько превышает длины соответствующих связей в ранее изученных родственных соединениях (1.279(4)–1.2858(9) Å, [29–31]). Кратчайшие межмолекулярные расстояния O*...O* между пара-

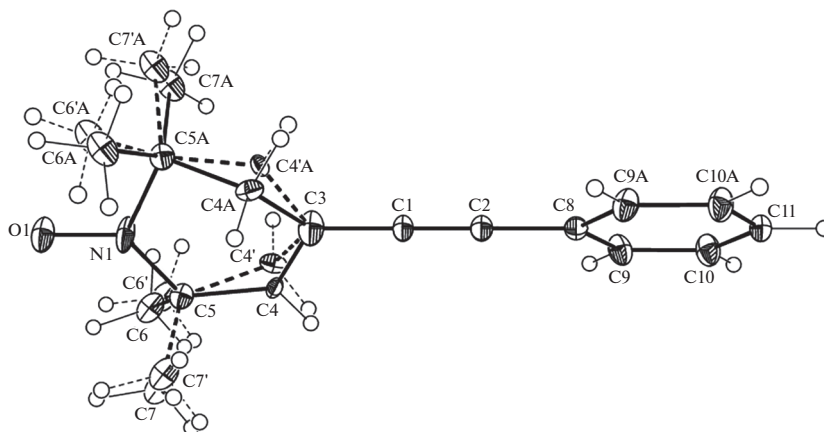


Рис. 1. Молекулярная структура радикала **P1** с 50%-ными вероятностными эллипсоидами анизотропных смещений. Атомы водорода не изображены. Альтернативное положение 1-оксил-2,2,6,6-тетрамethyl-3-ен-нитроксильного кольца показано пунктирными линиями.

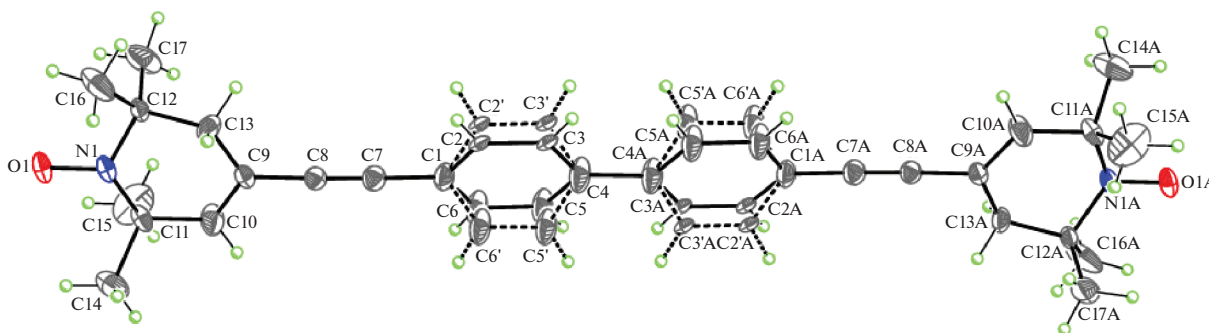


Рис. 2. Молекулярная структура бирадикала **B1** с 50%-ными вероятностными эллипсоидами анизотропных смещений. Альтернативные положения бензольных колец показаны пунктирными линиями.

магнитными центрами в структуре **P1** равны $6.226(3) \text{ \AA}$ (симметрические операции $-\ [1/4 + x, 1/4 - y, 1/4 + z], [1/4 + x, 3/4 - y, -1/4 + z], [-1/4 + x, 1/4 - y, -1/4 + z], [-1/4 + x, 3/4 - y, 1/4 + z]$). В кристалле молекулы **P1** образуют стопки вдоль кристаллографической оси a и расположены на ван-дер-ваальсовых расстояниях.

Бирадикал **B1** представляет собой димер, образованный связыванием друг с другом молекул **P1** посредством атомов углерода в *para*-положениях фенильных заместителей. Молекулы **B1** в кристаллической структуре занимают частное положение в центре. Однако вследствие стерических взаимодействий между центральными бензольными циклами наличие собственной симметрии $C_i (\bar{1})$ в молекуле **B1** является энергетически невыгодным. Поэтому в кристалле существует статистическая разупорядоченность, связанная с суперпозицией двух молекул, имеющих скрученный на $30.7(6)^\circ$ бифенильный фрагмент.

Как и в случае радикала **P1**, 1,2,5,6-тетрагидропиридиновый цикл в **B1** принимает конформацию типа слегка искаженной “софы” с отклонением атома углерода C12 от средней плоскости, проведенной через остальные атомы цикла, на $0.338(6) \text{ \AA}$. Тем не менее важно заметить, что тетрагидропиридиновые циклы в **B1** являются более уплощенными, чем в соединении **P1**. Кроме того, наибольший угол между плоскостями бензольных циклов и базальными плоскостями тетрагидропиридиновых циклов (в случае C1/C2/C3/C4/C5/C6 и N1/C9/C10/C11/C12/C13) значительно меньше ($16.9(5)^\circ$), чем в **P1**. Интересно отметить, что атомы O1–N1...C9–C8≡C7–C1–C4–C4A...C1A–C7A≡C8A–C9...N1A–O1A лежат фактически на одной прямой, приводя к внутримолекулярному расстоянию O'...O', равному $23.667(9) \text{ \AA}$.

В отличие от соединения **P1** длина связи N–O' в **B1** ($1.299(4) \text{ \AA}$, см. табл. 3) хорошо согласуется со значениями соответствующих связей в известных бирадикальных соединениях ($1.285(2)$ – $1.32(1) \text{ \AA}$, [17, 23, 32]). Кратчайшее межмолекулярное рас-

стояние $O^{\bullet} \dots O^{\bullet} [-x, 1 - y, -z]$ между парамагнитными центрами в структуре **B1** равно 3.940(6) Å. В кристалле молекулы **B1** образуют стопки вдоль кристаллографической оси *b* и расположены на ван-дер-ваальсовых расстояниях.

Исследование методом ЭПР растворов бирадикала **B1** в толуоле показало, что в спектре (рис. 3), наряду с тремя основными характерными для нитроксильных радикалов, присутствуют линии, свидетельствующие о наличии внутримолекулярного спинового обмена и позволяющие определить величину обменного интеграла. Действительно, положение и интенсивность всех линий в спектре ЭПР описывается одним значением обменного интеграла $|J|$, равным (12.5 ± 0.5) МГц при 350 К, что подтверждается расчетом теоретического спектра, приведенным на рис. 3. Измеренная величина $a = (1.5 \pm 0.02)$ мТл, что согласуется с данными, известными из литературы [15, 33].

В общем случае в магнитно-разбавленных жидких маловязких растворах спектр бирадикала можно описать спин-гамильтонианом \hat{H} , учитывая только изотропное сверхтонкое, зеемановское и спин-обменное взаимодействия, так как магнитное диполь-дипольное взаимодействие усредняется до нуля быстрой вращательной диффузией молекул [11]:

$$\hat{H} = g\beta_e H_0 (\sum S_z^{(k)}) + a (\sum S_z^{(k)} I_z^{(k)}) + \sum J_{km} S^{(k)} S^{(m)},$$

где все радикальные фрагменты считаются одинаковыми, индексы *k* и *m* обозначают разные радикальные фрагменты, и *k*, *m* ≤ 2 для бирадикала. Кроме того, *k* < *m*, J_{km} – величина обменного интеграла между радикальными фрагментами *k* и *m*. Такое приближение выполняется, а заметные поправки могут возникнуть только в случае $S_k > 1/2$, как это было проанализировано в работе [34].

При варьировании температуры от 270 до 350 К наблюдаются изменения в спектрах ЭПР, подтверждаемые компьютерным моделированием. Отметим, что все изменения спектров ЭПР при варьировании температуры были полностью обратимы. На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости константы СТВ *a* и величины обменного интеграла (в единицах *a*) бирадикала **B1**. Из рисунка видно, что значение *a* практически не меняется, в то время как величина $|J/a|$ заметно убывает при повышении температуры, что указывает на ослабление внутримолекулярного спинового обмена. Такую зависимость $|J|$ от *T* можно объяснить увеличением подвижности отдельных радикальных колец в **B1** в виде почти свободного вращения радикалов R_6 вокруг главной молекулярной оси **B1** и линейных групп $-C \equiv C-$, как это было показано в работах [17, 18] для бирадикалов $R_6-C \equiv C-R_6$, $R_6-C \equiv C-C \equiv C-R_6$.

Таблица 2. Избранные длины связей и углы для радикала **P1**

Тип связи	Длина связи, Å	Тип связи	Валентный угол, °
O1–N1	1.298(4)	O1–N1–C5	117.30(13)
N1–C5	1.479(2)	C5A–N1–C5	125.4(3)
C1–C2	1.205(5)	C1–C3–C4	119.2(2)
C1–C3	1.419(5)	C1–C3–C4A	119.9(2)
C2–C8	1.439(5)	C4–C3–C4A	116.0(3)
C3–C4	1.386(5)	C3–C4–C5	123.0(3)
C3–C4A	1.525(5)	C3–C4A–C5A	110.3(3)
C4–C5	1.490(5)	N1–C5–C4	113.1(2)
C4A–C5A	1.557(6)	N1–C5A–C4A	108.4(2)
O1*...O1**	6.226(3)	–	–

*Симметрически эквивалентный атом соседней молекулы **P1**.

Таблица 3. Избранные длины связей и углы для бирадикала **B1**

Связь	Длина связи, Å	Тип связи	Величина, °
O1–N1	1.299(4)	O1–N1–C11	115.8(3)
N1–C12	1.498(4)	O1–N1–C12	117.7(3)
N1–C11	1.502(5)	C11–N1–C12	123.4(3)
C7–C8	1.211(5)	C8–C9–C10	121.1(4)
C8–C9	1.450(5)	C8–C9–C13	119.4(3)
C9–C10	1.369(5)	C10–C9–C13	119.5(3)
C9–C13	1.418(5)	C9–C10–C11	125.5(4)
C10–C11	1.495(6)	N1–C11–C10	110.3(3)
C12–C13	1.494(5)	N1–C12–C13	108.9(3)
O1*...O1*	23.667(3)	C9–C13–C12	122.1(3)
O1*...O1**	3.940(3)	–	–

* Симметрически эквивалентный атом соседней молекулы **B1**.

и $R_6-C \equiv C-p-C_6H_4-C \equiv C-R_6$. На аналогичную возможность быстрых переходов между *транс*- и *цис*-конформациями указывает также наличие этих изомеров, обнаруженное методом РСА (рис. 2, табл. 3). Отметим, что величина *a* в случае радикала **P1** совпадает с графиком для **B1** в пределах погрешности измерения.

Важные результаты были получены квантово-химическими расчетами по методу DFT. Геометрическое строение бирадикала **B1** показано на рис. 5, на котором приведены значения длин связей, величины валентных углов для *транс*- и *цис*-конформеров. Рассчитанный важный структурный параметр – расстояние R_{NO-NO} между неспаренными электронами $>N-O^{\bullet}$ -групп нитроксильных фрагментов в **B1**, равный 23.28 Å, весьма близок к

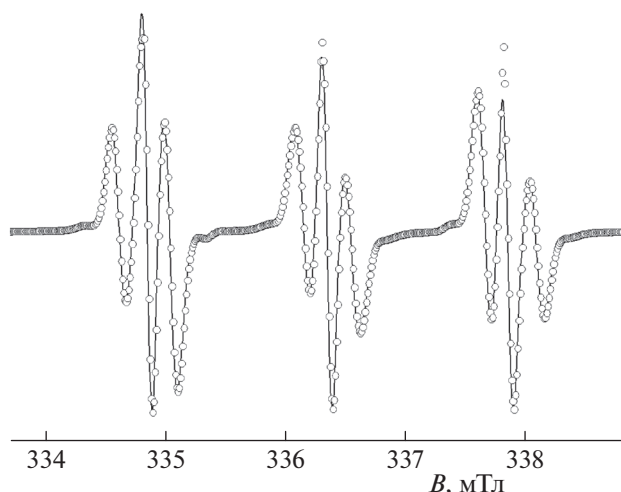


Рис. 3. Экспериментальный (линия) и теоретический (кружки) спектры ЭПР бирадикала **Б1** в толуоле при 313 К.

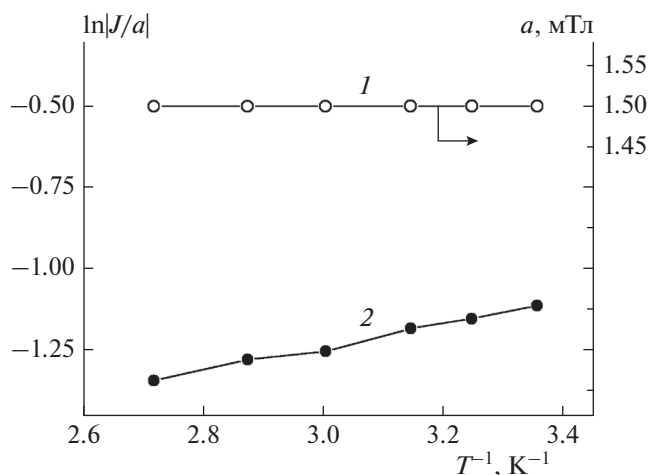


Рис. 4. Зависимость константы СТВ a (1) и величины обменного интеграла $|J/a|$ (2) бирадикала **Б1** от температуры.

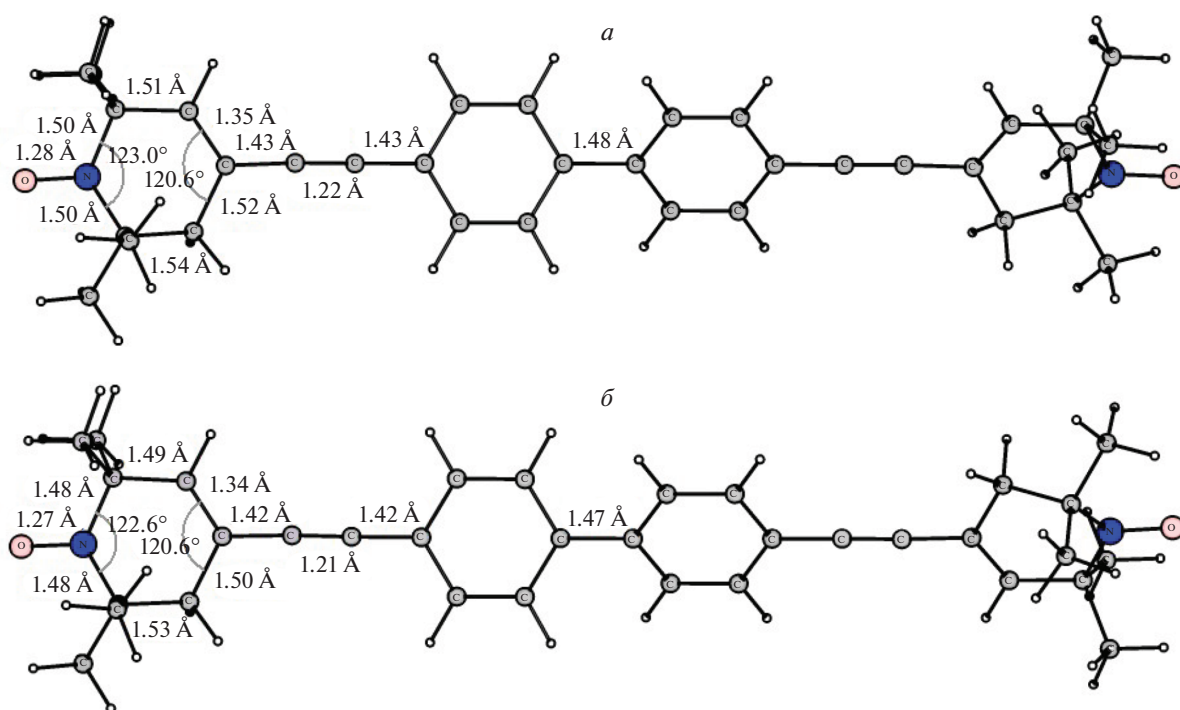


Рис. 5. Геометрические строения *транс*- (а) и *цис*- (б) конформаций бирадикала **Б1**, рассчитанные в рамках теории функционала плотности на уровне B3LYP/cc-pVTZ.

значению, полученному методом РСА для монокристалла.

Рассчитанное из температурной зависимости $|J/a|$ эффективное значение разности энтальпий ΔH двух конформаций, между которыми происходят быстрые переходы в бирадикале **Б1**, равен $-(2.9 \pm 0.3)$ кДж/моль (4.0 кДж/моль по данным расчета в рамках теории функционала плотно-

сти). Следовательно, даже при довольно низких температурах легко происходят конформационные переходы, что приводит к усреднению значений $|J/a|$. Этому способствует низкий потенциальный барьер E_a переходов, приводящий к усреднению спектральных параметров конформеров при высоких температурах, как это было показано в работах [16, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование строения и свойств нитроксильного бирадикала **Б1**, в котором радикальные пиперидиноксильные кольца связаны двумя ацетиленовыми и двумя *пара*-фениленовыми группами, а также его аналога – радикала **Р1** методами рентгеноструктурного анализа и электронного парамагнитного резонанса. Доказано существование бирадикала в растворах в виде *цис*- и *транс*-конформеров, имеющих разные величины обменного интеграла $|J|$, с быстрыми переходами между ними. Квантовохимические расчеты методом DFT геометрии *цис*- и *транс*-изомеров бирадикала **Б1** показали хорошее согласие с данными РСА для обоих конформеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 075-03-2020-223 (FSSF-2020-0017)). Я.В. Зубавичус благодарен Министерству науки и высшего образования РФ за частичную финансовую поддержку по госзаданию Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (проект АААА-А19-119020890025-3). Авторы благодарят проф. А.Х. Воробьева (Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова) за предоставление пакета программ для расчета спектров ЭПР, проф. Т. Kálai (Institute of Organic and Medicinal Chemistry, University of Pécs, Hungary) за предоставление образцов моно- и бирадикала и О.А. Романова за помощь в оформлении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miller J.S., Epstein A.J., Reiff W.M. // Science. 1988. V. 240. № 1. P. 40.
2. Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 5. С. 381.
3. Yang B., Xiao Z., Yuan Y. et al. // Polymer. 2013. V. 54. № 2. P. 490.
4. Miller J.S. // Mater. Today. 2014. V. 17. № 5. P. 224.
5. Tuček J., Holá K., Bourlino A.B. et al. // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 14525.
6. Розанцев Э.Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970.
7. Имидазолиновые нитроксильные радикалы / Под ред. Молина Ю.Н. Новосибирск: Наука, 1988.
8. Rassat A. // Pure Appl. Chem. 1990. V. 62. № 2. P. 223.
9. Volodarsky L.B., Reznikov V.A., Ovcharenko V.I. Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides. Boca Raton, FL: CRC Press, 1994.
10. Замараев К.И., Молин Ю.Н., Салихов К.М. Спиновый обмен: Теория и физико-химические приложения. Новосибирск: Наука, 1977.
11. Пармон В.Н., Кокорин А.И., Жидомиров Г.М. Стабильные бирадикалы. М.: Наука, 1980.
12. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение. М.: Химия, 1973.
13. Кокорин А.И., Павликов В.В., Шаниро А.Б. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 147.
14. Corvaja C., De Marchi M., Toffoletti A. // Appl. Magn. Reson. 1997. V. 12. № 1. P. 1.
15. Kokorin A.I. // Ibid. 2004. V. 26. № 2. P. 253.
16. Kokorin A.I., Golubeva E.N., Mladenova B. et al. // Ibid. 2013. V. 44. № 9. P. 1041.
17. Gromov O.I., Golubeva E.N., Khrustalev V.N. et al. // Ibid. 2014. V. 45. № 10. P. 981.
18. Kokorin A.I., Gromov O.I., Kalai T., Hideg K. // Ibid. 2016. V. 47. № 11. P. 1283.
19. Кокорин А.И., Громов О.И., Калай Т., Хидег К., Пумников А.Е. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 17.
20. Likhtenshtein G.I. Nitroxides. Brief History, Fundamentals, and Recent Developments. Ch. 5. Berlin: Springer, 2020. P. 93.
21. Evans P.R. // Acta Crystallogr. D. 2006. V. 62. P. 72.
22. Battye T.G.G., Kontogiannis L., Johnson O. et al. // Ibid. 2011. V. 67. P. 271.
23. Шубаева Р.П., Розенберг Л.П. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. № 2. С. 236.
24. Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K. Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification. Techniques of Chemistry. V. II. New York: Wiley-Interscience, 1986.
25. Vorobiev A.Kh., Chumakova N.A. // Nitroxides – Theory, Experiment and Applications / Ed. Kokorin A.I. Riecka: InTech Publ., 2012. P. 57.
26. Dunning T.H., Jr. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1007.
27. Sinnecker S., Rajendran A., Klamt A., Diedenhofen M., Neese F. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 2235.
28. Neese F. // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2017. V. 8. Issue 1. P. e1327.
29. Igonin V.A., Shklover V.E., Struchkov Yu.T., Lazareva O.L., Vinogradov G.A. // Acta Crystallogr. 1990. V. 46. P. 776.
30. Wiley D.W., Calabrese J.C., Harlow R.L., Miller J.S. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1991. V. 30. P. 450.
31. Bats J.W., Frolow O., Engels J.W. // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. Issue 3. P. o529.
32. Shklover V.E., Zamaev I.A., Struchkov Yu.T. et al. // Z. Kristallogr. 1990. V. 191. P. 9.
33. Lebedev Ya.S., Grinberg O.Ya., Dubinsky A.A., Poluektov O.G. // Bioactive Spin Labels / Ed. Zhdanov R.I. Berlin: Springer, 1992. P. 228.
34. Цукерблат Б.С., Белинский М.И. Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров. Кишинев: Штиинца, 1983.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 577.4+546.131+541.132+545.85

ОБЩНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ХЛОРУКСУСНЫХ КИСЛОТ

© 2021 г. Е. С. Васильев¹, Г. В. Карпов¹, Н. Д. Волков¹, И. И. Морозов^{1*}, С. В. Савилов²

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: igormrzyv@gmail.com

Поступила в редакцию 07.05.2020;
после доработки 07.05.2020;
принята в печать 20.05.2020

Масс-спектрографическим методом электрораспыления растворов электролитов в вакууме получены масс-спектры отрицательных ионов водных растворов полностью нейтрализованных монохлоруксусной, дихлоруксусной и трихлоруксусной кислот с концентрацией 0.01 моль/л при 20°C. Во всех распределениях по степени гидратации кислотного остатка обнаружена зависимость интенсивности ионного тока от количества молекул воды в гидратной оболочке иона. При концентрации кислоты 0.01 моль/л количество гидратированных ионов монохлоруксусной и дихлоруксусной кислот монотонно уменьшается с увеличением степени их гидратации. Для раствора трихлоруксусной кислоты интенсивность ионного тока достигает максимума распределения при двух молекулах воды в ионе.

Ключевые слова: хлоруксусные кислоты, гидратация, водный раствор, масс-спектр, идентификация, электрораспыление в вакуум.

DOI: 10.31857/S0207401X20120171

ВВЕДЕНИЕ

Галогенизированные уксусные кислоты широко распространены в окружающей среде и были обнаружены в воздухе, осадках, поверхностных и грунтовых водах [1] и в почве [2]. Глобальное распространение и высокая стабильность некоторых галогенуксусных кислот вызывают беспокойство в связи с тем, что они накапливаются в поверхностных водах и представляют угрозу для людей и экосистемы [3]. Интерес к источникам происхождения хлоруксусных кислот (ХК) и их судьбе быстро рос в течение последних десятилетий, однако многие вопросы, относящиеся к поведению их в водной среде, не до конца понятны [4]. Образование хлорсодержащих кислот в атмосфере также связывают в значительной степени с деградацией хлорвинила, широко используемого в производстве поливинилхлорида и образующегося при утилизации последнего.

Галогенсодержащие соединения в окружающую среду попадают в основном в результате деятельности предприятий органического синтеза, а также гидролизных, целлюлозно-бумажных, деревообрабатывающих, коксохимических, лакокрасочных и фармацевтических производств. Кроме того, галогенорганические вещества образуются при хлорировании природных вод [5]. Благодаря сво-

ей устойчивости хлоруксусные кислоты могут накапливаться, и их негативное воздействие [6] может приобрести немалые масштабы. Достоверно известно, что галогенуксусные кислоты по содержанию в хлорированной воде занимают второе место после тригалогенметанов [7].

Монохлоруксусная кислота (МХК) играет заметную роль в тонком органическом синтезе. Наиболее значимыми направлениями использования МХК с коммерческой точки зрения считаются: производство карбометилцеллюлозы, синтез средств защиты растений, синтез стабилизаторов полимеров, производство натриевой соли монохлоруксусной кислоты и синтез поверхностно-активных компонентов.

Дихлоруксусная кислота (ДХК) широко используется в технологии органического синтеза, агрохимии и фармакологии. Особую беспокойность вызывает наличие этого токсиканта в природной и питьевой воде.

Трихлоруксусная кислота (ТХК) принадлежит к широкому классу хлорированных органических соединений, часто встречающихся в окружающей природе. Она создает агрессивную среду для всего живого [8] и ранее широко использовалась в качестве сильнодействующего гербицида. Методы количественного определения ТХК в водных и твердых

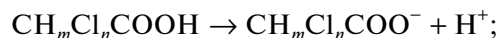
образцах и процессы формирования в естественных условиях установлены в работе [9]. Трихлоруксусная кислота в высоких концентрациях оказалась токсичной для водных и наземных организмов. С учетом высоких концентраций ТХК, измеренных в различных почвах [10], существуют риски и для наземных организмов. Было показано, что поглощение растениями ТХК из почв происходит довольно интенсивно. Совместное поглощение ТХК из почвы и непосредственно из атмосферы также было показано в работе [10]. Моно- и дихлоруксусные кислоты могут одновременно с ТХК присутствовать в атмосфере и почве. Совокупное воздействие ТХК и соединений с аналогичными токсическими эффектами, обнаруженными в воздухе и почве, должно учитываться при оценках риска для наземных экосистем. В работе [11] показано, что ХК формируются в атмосфере естественным путем – в химических реакциях с участием таких хлорорганических соединений, как хлорэтилен, тетрахлорэтилен, хлорэтан, окисляющихся в присутствии озона, а также оксидов водорода, азота и углерода. Существуют биотические пути, которые важны для естественного образования ХК в почве.

Моно-, ди- и трихлоруксусные кислоты – продукты атмосферной деградации 1,1,1-трихлорэтана (максимальное время жизни – 4.8 лет) и тетрахлорэтилена (максимальное время жизни – 6 мес.), которые широко используются в производстве. Галогенуксусные кислоты, как правило, накапливаются в природных водах. Период полувыведения ТХК, МХК и ДХК в водной среде при температуре 288 К составляет 46, 15 и 68 лет соответственно [12]. По стабильности по отношению к термической деградации в природных водах эти кислоты можно распределить в следующем порядке, начиная с наиболее стабильной ДХК: ДХК > МХК > ТХК.

Физико-химических свойств, описывающих поведение ХК в воде, недостаточно для понимания процессов их трансформации и воздействия на окружающую среду. Это относится и к гидратации ионов, являющейся важнейшей стадией жидкофазных реакций. Гидратация определяет подвижность ионов, влияя на скорость химических реакций, что существенно для прогресса химической и биологической промышленности. В процессах диффузии должны учитываться как сами ионы, так и ионы с гидратной оболочкой. Наличие гидратных оболочек ионов, в частности, важно учитывать при изучении процессов, протекающих в аэрозолях, которые играют особую роль в атмосферных процессах.

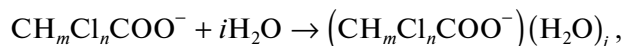
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общая схема диссоциации водного раствора ХК на отрицательные ионы кислотного остатка (КО) и положительный ион водорода приведена ниже:



при $m = 2, n = 1$, при $m = 1, n = 2$, при $m = 0, n = 3$.

Далее происходит процесс гидратации иона $\text{CH}_m\text{Cl}_n\text{COO}^-$ иона в воде:



где $i = 1, 2, 3, 4, \dots$

Кислоты диссоциируют на положительный ион водорода и отрицательный ион кислотного остатка. Масс-спектры положительных ионов кислот идентичны: это ряд гидратированных ионов водорода $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_i$, $i = 0, 1, 2, \dots$. Эти спектры малоинформативны, и поэтому эксперименты проводились с отрицательными ионами кислотного остатка ХК.

Эксперименты по изучению строения гидратированных анионов ХК проводились с помощью масс-спектрографического метода электрораспыления растворов электролитов в вакууме (ЭРРЭВ). Методика проведения эксперимента и экспериментальная установка подробно описаны в работе [13]. На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки, подробно описанной в работе [14]. В этом методе раствор электролита по металлическому капилляру *б* подается непосредственно в высоковакуумную камеру *II* масс-спектрографа. При подаче на капилляр *г* высокого потенциала (~10 кВ) на выходном конце капилляра в вакуумной камере масс-спектрографа происходит электрораспыление раствора электролита, и в газовой фазе появляются ионы, эмитированные из раствора электролита. Знак заряда ионов совпадает со знаком высокого потенциала, поданного на капилляр. На выходном конце капилляра происходят следующие процессы. Поле высокого электрического потенциала, поданного на капилляр, провисает внутрь капилляра на его выходном конце. Когда поверхность раствора, движущегося по капилляру, достигает области провисания, в растворе возникают токи ионов, в результате чего на поверхности раствора образуется заряженный слой ионов, заряд которых совпадает со знаком высокого потенциала, поданного на капилляр, а величина потенциала этого слоя стремится стать равной величине высокого потенциала.

Как правило, эмиссия ионов из растворов электролитов осуществляется методами ЭРРЭВ и полевого испарения из растворов (ПИР). Зонами эмиссии ионов в обоих случаях служат кончики жидких “иголок”, которые вытягиваются из заряженной поверхности раствора на конце капилляра под действием электрического поля, создаваемого высоким потенциалом.

При эмиссии ионов методом ПИР жидкие “иголки” сохраняют свою форму, и эмиссия ионов с них может происходить непрерывно в течение долгого времени. При электрораспылении

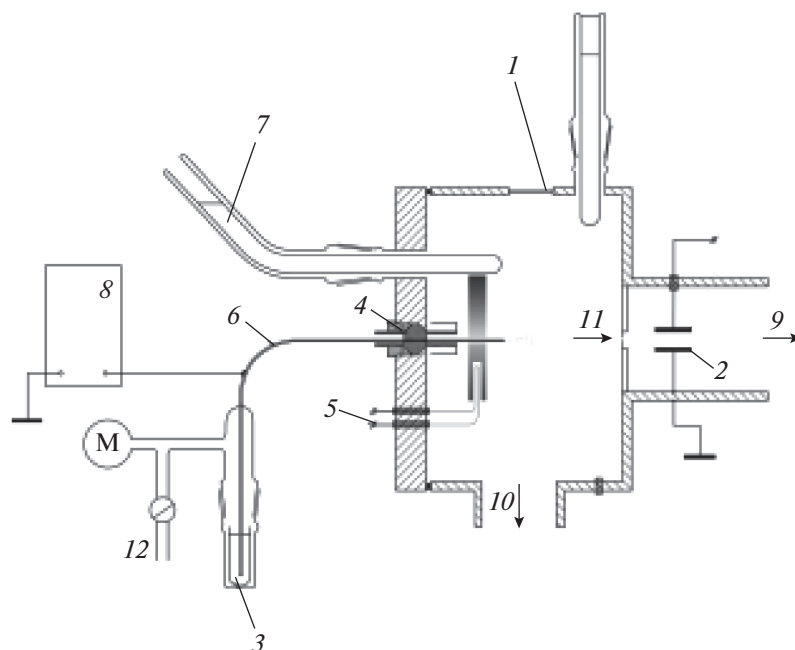


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – смотровое окно, 2 – отклоняющий конденсатор, 3 – исследуемый раствор, 4 – изолятор, 5 – нагреватель, 6 – медный капилляр, 7 – ловушка для жидкого азота, 8 – источник высокого напряжения, 9 – в масс-спектрограф, 10 – высоковакуумная откачка, 11 – входная диафрагма масс-спектрографа, 12 – регулировка потока раствора.

происходит периодическое взрывообразное разрушение кончика жидкой “иголки”. Поэтому ПИР-ионы могут проявиться в масс-спектре только тогда, когда они предшествуют электрораспылению.

В масс-спектрах эти два механизма эмиссии ионов проявляются в виде дуплетов – двух близко расположенных линий, которые иногда разделяются, но чаще перекрываются, давая несимметричную по форме, широкую масс-спектральную линию. Заметим, что пики ионов, происходящих из одного источника, всегда симметричны. Пространственное разделение линий дуплета происходит потому, что при электрораспылении ионы получают дополнительную скорость при взрывообразном разрушении кончика жидкой “иголки”, и поэтому они в магнитном поле отклоняются сильнее, чем ПИР-ионы. Последние дают информацию только о концентрации ионов на поверхности раствора в зоне эмиссии. Их поверхностная концентрация зависит от потенциала капилляра и не связана с объемной концентрацией электролита. Линии ПИР-ионов иногда перекрываются линиями масс-спектров ЭРЭВ, и желательнее найти способы их подавления. Одним из таких способов может быть повышение температуры раствора, при котором уменьшается коэффициент поверхностного натяжения раствора.

Эмиссия ионов происходит импульсами, и поэтому для их регистрации используется интегри-

рующий способ записи масс-спектра на фотопленку или фотопластинку. Для того чтобы канал капилляра не забивался продуктами реакции кислот с материалом капилляра, использовались водные растворы ХК с добавлением КОН для полной их нейтрализации (рН=7). Работа с растворами полностью нейтрализованных ХК не только защищала напускной капилляр от засорения, но и увеличивала концентрацию ионов КО до величины концентрации кислоты в исходном растворе, способствуя этим созданию благоприятных условий для получения масс-спектров. Таким образом, мы заменяли анализ раствора кислоты анализом раствора ее кислотных остатков с той же концентрацией.

Условия эксперимента и исходные реактивы

Монохлоруксусная, дихлоруксусная и трихлоруксусная кислоты были производства компании Sigma-Aldrich, США, 99%-ной чистоты. Раствор кислот в дистиллированной воде приготавливался при температуре 293 К. Путем добавления щелочи КОН (Sigma-Aldrich, США) проводилась нейтрализация раствора кислот до рН=7. Условия проведения экспериментов: концентрация водного раствора каждой из ХК – 0.01 моль/л; температура раствора – 300 ± 2 К; напряжение на капилляре $U = -10$ кВ; точность определения интенсивностей масс-спектральных линий ~10–15%; расход раствора через капилляр $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ см³ · с⁻¹; точ-

Таблица 1. Часть масс-спектра гидратированных ионов кислотного остатка хлоруксусных кислот

Количество n молекул воды в ионе	Интенсивность ионов водного раствора хлоруксусных кислот		
	МХК ($^{35}\text{ClH}_2\text{COO})^-(\text{H}_2\text{O})_n$	ДХК ($^{35}\text{Cl}_2\text{HCOO})^-(\text{H}_2\text{O})_n$	ТХК ($^{35}\text{Cl}_3\text{COO})^-(\text{H}_2\text{O})_n$
0	100 (93)	100 (127)	47 (161)
1	52 (111)	78.7 (145)	81.8 (179)
2	27 (129)	58.7 (163)	100 (197)
3	22 (147)	32 (181)	66.8 (215)
4	15 (165)	12 (199)	33.5 (233)
5	5.7 (183)	7.3 (217)	20.6 (251)
6	2.3 (201)	—	11.8 (269)
7	—	—	7.7 (287)

Примечание: концентрация водного раствора кислот – 0.01 моль/л, цифры в скобках – отношение массы иона к заряду (m/z).

ность измерения интенсивностей линий ионов – 0.5%.

Опубликованные в наших ранних работах [14–16] масс-спектры отрицательных ионов водных растворов нейтрализованных ХК состоят из гидратированных ионов кислотных остатков МХК, ДХК и ТХК и ионов гидроксила, появившихся в растворе из-за небольшого избытка гидроокиси калия при нейтрализации этих кислот. Таким образом, масс-спектр состоит из линий ионов, непосредственно связанных с ХК, и линий ионов, связанных с условиями эксперимента. Например, нейтрализация кислоты гидроокисью калия КОН приводит к появлению в исходном растворе ионов K^+ с концентрацией, равной концентрации кислоты. Затем в исходном растворе может появиться небольшое количество ионов OH^- , если при нейтрализации кислоты случайно было добавлено КОН больше, чем нужно. Эти положительные и отрицательные ионы гидроокиси калия могут образовывать достаточно интенсивные ионные пары и соответствующие гидратные серии при их взаимодействии с ионами кислотных остатков ХК.

Ионы, связанные с условиями эксперимента, ниже не рассматриваются. В настоящей работе основное внимание уделено сравнению степеней гидратации нераспавшихся ионов хлоруксусных кислот. (Степень гидратации – это количество молекул воды в гидратной оболочке иона.) Гидратированные ионы выбраны с изотопами хлора ^{35}Cl в кислотном остатке, что упрощает понимание процессов гидратации.

Масс-спектры гидратированных отрицательных ионов водных растворов нейтрализованных ХК показаны в табл. 1 и на рис. 2. В масс-спектре обнаружены пики гидратированных ионов кислотного остатка с $m/z = 93, 111, 129, 147, 165, 183, 201$ для МХК; $m/z = 127, 145, 163, 181, 199, 217$ для ДХК; $m/z = 161, 179, 197, 215, 233, 251, 269, 287$ для

ТХК. В табл. 1 приведены количество молекул воды в ионе, масса иона, его интенсивность и структура.

Гидратация происходит в равновесных условиях. Последнее подразумевает, что сильно связанные с ионом молекулы воды сохраняются в форме гидратируемого иона при эмиссии. Рассмотрим распределение ионов КО по степени их гидратации. Подобная зависимость представлена на рис. 2 для нераспавшихся ионов КО с атомами ^{35}Cl . Видно, что в области между дважды и трижды гидратированными ионами КО зависимость претерпевает излом или максимум распределения, который является характерным свойством последних. Гидратные оболочки ионов, образующиеся в водном растворе в равновесных условиях, можно рассматривать как сумму двух структур. Первую структуру образуют сильно связанные, а вторую – слабо связанные с ионом молекулы воды. При эмиссии гидратированных ионов методом ЭРЭВ первая структура сохраняется, а вторая частично разрушается. Мы полагаем, что этот излом определяет границу между внутренней и внешней гидратными оболочками. Во внутренней оболочке, свойства которой определяются ионами хлора, может находиться не больше двух молекул воды. Все остальные молекулы воды образуют внешнюю гидратную оболочку, структура которой является переходной от структуры внутренней оболочки к структуре чистого растворителя (воды).

Полученное для МХК и ДХК распределение показывает, что в их водных растворах присутствуют наборы ионов с разной степенью гидратации, и при концентрации электролита 0.01 моль/л количество гидратированных ионов монотонно уменьшается с увеличением степени их гидратации. Сложно объяснить наличие максимума на кривой распределения степени гидратации КО трихлоруксусной кислоты. В доступной авторам

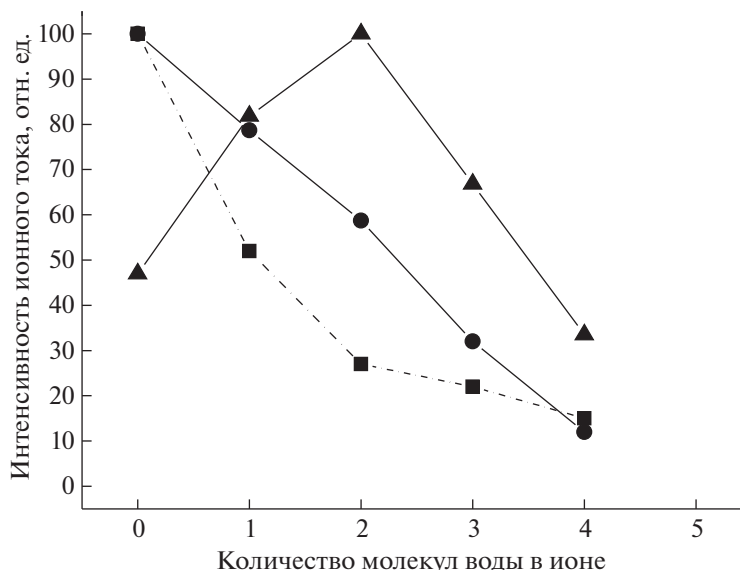


Рис. 2. Распределение по степени гидратации для нераспавшихся ионов хлоруксусных кислот с атомами изотопов ^{35}Cl : ■ – МХК/Н₂О, ● – ДХК/Н₂О, ▲ – ТХК/Н₂О.

литературе величин дипольных моментов ХК в водном растворе обнаружить не удалось [17].

В работе [18] были оценены распределение заряда и дипольные моменты нескольких алифатических кислот. Электрические моменты монохлор- (2.86 Д) и трихлоруксусных (3.00 Д) кислот были измерены в растворе диоксана при температуре 35°C. Экспериментальные значения сравнивались с рассчитанными теоретически и были обсуждены с точки зрения различных возможных структур. Если принять, что дипольные моменты кислот в воде незначительно отличаются от аналогичных величин в диоксане, то ион-дипольное притяжение для ионов КО трихлоруксусной кислоты в водном растворе превышает таковое для КО монохлоруксусной кислоты. Это может служить косвенным объяснением более прочного удержания молекул воды в гидратной оболочке ТХК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Масс-спектрографическим методом электро-распыления растворов электролитов в вакууме получен масс-спектр отрицательных ионов водного раствора полностью нейтрализованных монохлоруксусной, дихлоруксусной и трихлоруксусной кислот с концентрацией 0.01 моль/л при 20°C.

На распределении по степени гидратации для нераспавшихся ионов КО дихлоруксусной и монохлоруксусной кислот обнаружены изломы в области между дважды и трижды гидратированными ионами КО. Этот излом трактуется как граница между внутренней и внешней гидратными оболочками ионов КО. На аналогичном распре-

делении для трихлоруксусной кислоты обнаружен максимум в области между дважды и трижды гидратированными ионами КО.

Гидратные оболочки ионов, образующиеся в водном растворе в равновесных условиях, можно рассматривать как сумму двух структур. Первую структуру образуют сильносвязанные, а вторую – слабосвязанные с ионом молекулы. При эмиссии гидратированных ионов из раствора в вакуум при электрораспылении первая структура сохраняется, а вторая частично разрушается.

Полученные результаты могут быть использованы при построении моделей миграции и трансформации галогенсодержащих соединений в окружающей среде.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 19-05-50076-Микромир и госзаданием РФ № АААА-А20-120021390044-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lifongo L.L., Bowden D.J., Brimblecombe P. // *Chemosphere*. 2004. V. 55. P. 467; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.006>
2. Peters R.J.B. // *J. Environ. Monit.* 2003. V. 5. P. 275; <https://doi.org/10.1039/b209757p>
3. Wang L., Zhang Q., Chen B., Bu Y. et al. // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 391. P. 122143; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122143>
4. Скурлатов Ю.И., Вичутинская Е.В., Зайцева Н.И. и др. // *Хим. физика*. 2017. Т. 36. № 7. С. 42.
5. Zhang X., Minear R.A. // *Water Res.* 2002. V. 36. P. 3665.

6. *Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Роцин А.В. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 11. С. 16.
7. *Hoekstra E.J.* // Chemosphere. 2003. V. 52. P. 355.
8. *Lewis T.E., Wolfinger T.F., Barta M.L.* // Environ. Intern. 2004. V. 30. № 8. P. 1119;
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.04.003>
9. *Wu C., Wei D., Fan J., Wang L.* // Chemosphere. 2001. V. 44. P. 1293;
[https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(00\)00273](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(00)00273)
10. *Weissflog L., Krueger G., Elansky N.* // Ibid. 2006. V. 65. P. 975;
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.039>
11. *Wenger J.C., Le Calvé S., Sidebottom H.W. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. № 3. P. 831.
12. *Lifongo L.L., Bowden D.J., Brimblecombe P.* // Intern. J. Phys. Sci. 2010. V. 5. № 6. P. 738.
13. *Карпов Г.В.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 1. С. 100;
<https://doi.org/10.1134/S102319351001012X>
14. *Карпов Г.В., Виноградова О.А., Васильев Е.С., Морозов И.И.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 1.
15. *Карпов Г.В., Виноградова О.А., Васильев Е.С., Бутковская Н.И., Морозов И.И., Петров Ю.И., Сыромятников А.Г.* // Хим. без-ть. 2017. Т. 1. № 2. С. 97;
<https://doi.org/10.25514/CHS.2017.2.10984>
16. *Карпов Г.В., Морозов И.И., Васильев Е.С. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 586. P. 40;
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.09.037>
17. *Зленко Д.В., Стовбун С.В.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 8. С. 37;
<https://doi.org/10.7868/S0207401X14080135>
18. *Krishnamurthy S.S., Soundararajan S.* // Tetrahedron. 1968. V. 24. № 1. P. 167;
[https://doi.org/10.1016/0040-4020\(68\)89018-0](https://doi.org/10.1016/0040-4020(68)89018-0)

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ НА РЕЖИМ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ (Ti + C) + xNi

© 2021 г. Б. С. Сеплярский^{1*}, Н. И. Абзалов¹, Р. А. Кочетков¹, Т. Г. Лисина¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: seplb1@mail.ru

Поступила в редакцию 02.06.2020;
после доработки 03.08.2020;
принята в печать 20.08.2020

Исследовано влияние содержания поливинилбутираля (0–2.3%) на скорость горения и фазовый состав гранулированной смеси (Ti + C) + xNi, где $x = 0, 5, 10, 15, 20$ мас.%. При повышенном содержании связки впервые обнаружен конвективный режим горения за счет поджигания поверхности гранул горячими газообразными продуктами разложения поливинилбутираля. Этот режим характеризуется более высокой скоростью распространения фронта реакции, чем следует из теории фильтрационного горения. Объяснен механизм попадания неразложившегося поливинилбутираля за фронт воспламенения. По данным рентгенофазового анализа, фазовый состав продуктов горения не меняется при изменении содержания поливинилбутираля и никеля в смеси и включает в себя всего две фазы – TiC и Ni. Показано, что при масштабировании процесса получения композиционных порошков из гранулированной шихты (Ti + C) + xNi следует обеспечивать реализацию кондуктивного режима горения.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, композиционные материалы, гранулирование, фильтрация, поливинилбутираль, конвективный режим.

DOI: 10.31857/S0207401X21030109

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплена обширная литература, касающаяся получения карбида титана с никелевой связкой методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и направленная на изучение способов уплотнения пористых продуктов синтеза для обеспечения большей прочности режущих инструментов, изготовленных из этих композитных материалов. Изучены зависимости механизма горения, последовательности химических реакций и свойств продукта от характеристик компонентов шихты (см. обзор ранних работ в [1, 2]), таких как соотношение Ti/C [3], размер частиц сажи [4, 5], содержание Ni [2, 6], а также от термовакуумной обработки смесей [6]. Во всех перечисленных работах изучалось горение спрессованных из порошков образцов, из которых в результате синтеза получается сплавенный монолитный продукт. Размол таких продуктов горения до порошков с целью использования в порошковой металлургии или при газоплазменном напылении защитных покрытий очень трудоемко и требует значительных энергозатрат.

В работах [7–9] показаны преимущества использования гранулированной шихты вместо по-

рошковой, в том числе смеси Ti + C + 25% Ni, для синтеза карбида титана с металлической связкой. Как в отсутствие продува газом, так и в потоке азота гранулы после синтеза сохраняют свои размеры, не спекаются друг с другом, дробятся до порошка в лабораторных условиях. При грануляции в качестве связующего вещества использовался 4%-ный спиртовой раствор поливинилбутираля (ПВБ), разлагающегося при температуре ниже 200 °C [8]. Содержание ПВБ в гранулах составляло примерно 1%. Увеличение количества газифицирующейся добавки, позволяющее уменьшить прочность продуктов СВС, выглядит перспективным для получения композиционных порошков. Однако влияние количества связующего вещества на режим горения гранулированных смесей, а также на химический и фазовый составы продуктов горения до сих пор систематически не изучено.

Цель работы – расширение представлений о закономерностях горения, макроструктуре и фазовом составе продуктов синтеза гранулированных смесей Ti–C–Ni при одновременном варьировании содержания поливинилбутираля и доли Ni в смеси.

Таблица 1. Применяемые вещества и реагенты

Компонент	Марка	Размеры частиц, мкм	
		до 50 мас.%	до 90 мас.%
Титан	ПТМ	<34	<54
Сажа	П-803	<2.5	<4
Никель	НПЭ	<100	<150
Поливинилбутираль ГОСТ 9439-85	—	—	—
Спирт этиловый технический 95%	—	—	—

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Используемые в данной работе исходные вещества и их краткие характеристики приведены в табл. 1. Ранее в работе [9] для приготовления шихты были использованы порошки титана марки ПТМ двух партий, которые различались скоростью горения. Было показано, что при сгорании смеси на основе медленно горящего титана на рентгенограммах продуктов синтеза были видны фазы интерметаллидов. Поэтому в настоящей работе эксперименты продолжались только со смесями на основе быстро горящего титана марки ПТМ.

Гранулирование составов проводилось следующим образом. Исходная порошковая смесь ($Ti + C + xNi$, где $x = 0, 5, 10, 15$ или 20 мас.%, предварительно перемешивалась в течение 4 ч в смесителе типа “пьяная бочка”. Затем она смешивалась с 4%-ным или 10%-ным раствором ПВБ в этиловом спирте в соотношении, необходимом для получения пастообразной массы нужной консистенции, которая затем протиралась через сито. Химическая формула ПВБ приведена на рис. 1 [10].

Полученные частицы окатывались на горизонтальной поверхности для придания им сферической формы. Затем гранулы высушивались на воздухе в течение 10 ч и рассеивались на вибросите. В данной работе применялись фракции гранул размером 0.63–1.6 мм. По известному соотношению масс порошковой смеси и раствора ПВБ при грануляции можно было рассчитать содержание последнего в полученных гранулах. Использование при гранулировании раствора с различной массовой концентрацией ПВБ: 4 и 10%, позволяло

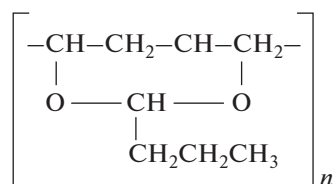


Рис. 1. Химическая формула поливинилбутирала.

получать гранулированные смеси с содержанием ПВБ около 1 мас.% (далее – смесь А) и около 2 мас.% (смесь Б) в сухом веществе соответственно.

Исследование закономерностей горения выполнялось на оригинальной экспериментальной установке (рис. 2). Установка позволяет проводить синтез как без продува, так и при продуве газовым потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозаписи процесса горения. На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывается скорость фронта горения. Для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым опытом образец продували потоком аргона.

В настоящей работе эксперименты проводились без продува образца потоком газа в процессе синтеза. Фазовый состав конечного продукта изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3М с использованием монохроматического $Cu(K\alpha)$ -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20-80^\circ$ с шагом съемки, равным 0.2° . Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2. Для видеосъемки быстро протекающих процессов горения использовалась камера SONY FDR AX-700 (скорость съемки – 100–250 кадров/с).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты проводились с гранулированными смесями ($Ti + C + xNi$ с содержанием никеля $x = 0, 5, 10, 15, 20$ мас.%. Характеристики смесей, использованных в работе, и значения их скорости горения приведены в табл. 2.

Приведенные значения скоростей горения являются средними, полученными по результатам 3–4 экспериментов, разброс значений при этом составлял не более 10%. Видно, что по мере увеличения количества металлического компонента снижается скорость горения гранул независимо от содержания в них ПВБ. Это коррелирует с уменьшением адиабатической температуры горения смесей, T_{ad} , рассчитанной с использованием программы THERMO (<http://www.ism.ac.ru/ther>

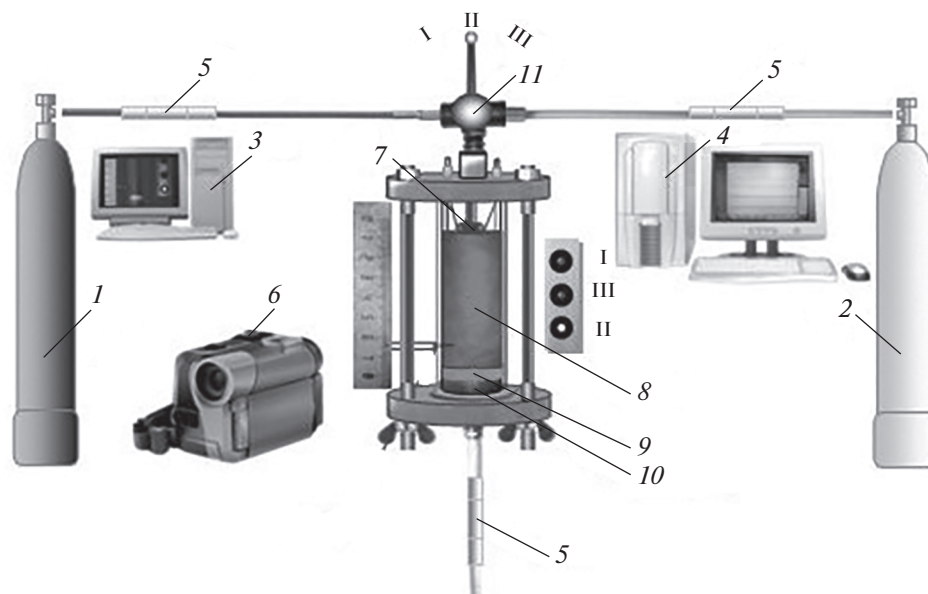


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с азотом, 2 – баллон с аргоном, 3 – компьютер для записи видеосигнала, 4 – компьютер для записи показаний датчиков через АЦП, 5 – датчики расхода и давления, 6 – цифровая видеокамера, 7 – электрическая спираль, 8 – шихта, 9 – слой минеральной ваты, 10 – металлическая сетка, 11 – переключатель газа (положение I – азот, II – аргон, III – подача газа перекрыта).

мо/). В соответствии с результатами расчетов продукт должен состоять из двух фаз: TiC и Ni. Уменьшение скорости горения смеси Ti + C при добавлении никеля было показано как для порошковых, так и гранулированных образцов смесей (Ti + C) + xNi [6, 9].

Полученные зависимости скоростей горения U от количества Ni в шихте для смесей А показаны на рис. 3 (кривая I), а для смесей Б – на рис. 4 (кривая I). Естественно предположить, что более высокие значения скоростей горения смесей Б по сравнению со смесями А с одним и тем же содержанием никеля вызваны ростом величины спутного потока газообразных продуктов разложения (ПР) ПВБ.

Прирост скорости за счет потока ПР ПВБ можно рассчитать, если экспериментально из-

мерить U и скорость фронта горения смеси в отсутствие потока газов, U_0 . Для определения U_0 проведены эксперименты по сжиганию гранул, приготовленных без ПВБ. Грануляция смесей выполнялась путем обработки чистым этиловым спиртом, в остальном методика приготовления гранул не изменилась. Поскольку при сушке весь спирт испарялся, гранулы не содержали газифицирующей добавки. Однако ввиду низкой прочности гранул, полученных таким образом, этот способ грануляции годится только для решения научных задач, так как при транспортировке и пересыпании гранулы разрушаются. Измеренные значения скорости горения шихты без ПВБ, U_0 , для смесей с разным содержанием Ni приведены в табл. 2. Прирост скорости горения $U - U_0$ в зависимости от количества Ni в смесях А показан

Таблица 2. Характеристики смесей (Ti + C) + xNi и скорости их горения в гранулированных смесях, содержащих (U) и не содержащих (U_0) ПВБ

x, мас. %	T_{ad} , К	c_s , Дж/(кг · К)	ρ_s , кг/м ³	4%-ный р-р ПВБ		10%-ный р-р ПВБ		Без ПВБ
				ρ_b/ρ_s	U , см/с	ρ_b/ρ_s	U , см/с	
0	3300	560	930	0.9	130	2.3	155	70
5	3144	560	930	0.8	95	–	–	58
10	3144	555	930	0.8	63	2.1	147.5	50
15	3144	549	970	0.7	62.5	1.2	87.3	45
20	3037	544	1020	0.7	43.5	1.7	60	40

Примечание: определение параметров c_s , ρ_s и ρ_b дано в описании формулы (1).

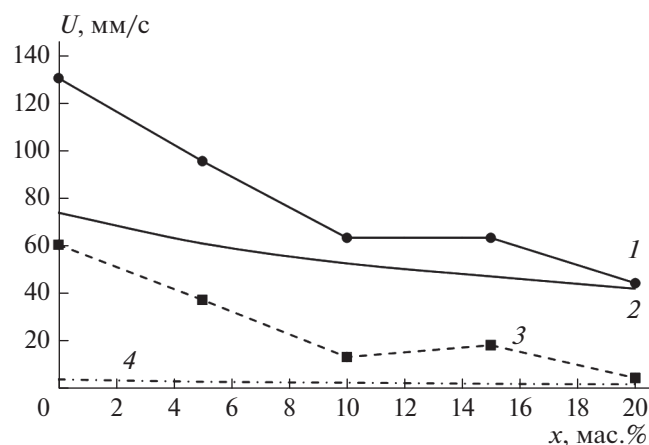


Рис. 3. Скорости горения смесей А в зависимости от содержания Ni (в %): 1 – экспериментальная скорость горения U ; 2 – скорость U_f , определяемая по формуле (2); 3 – экспериментальный прирост скорости горения $U - U_0$; 4 – расчетный прирост скорости горения $U_f - U_0$.

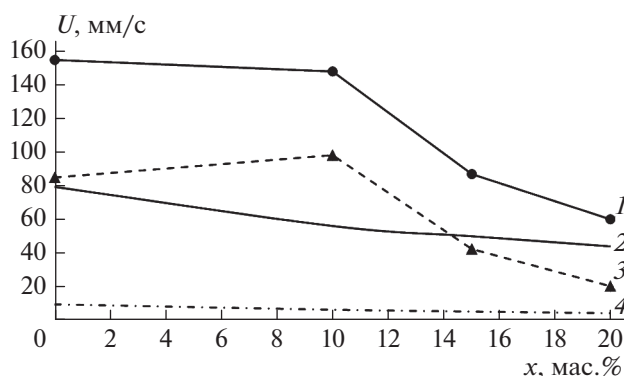


Рис. 4. Скорости горения смесей Б в зависимости от содержания Ni (в %). Обозначения те же, что и на рис. 3.

на рис. 3 (кривая 3), а в смесях Б – на рис. 4 (кривая 3).

В соответствии с теорией фильтрационного горения (ТФГ) [11, 12] при спутном потоке газообразных ПР ПВБ максимально возможная скорость горения U_f выражается следующим образом:

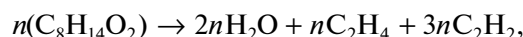
$$U_f = U_0 + G_g c_g / c_s \rho_s. \quad (1)$$

Здесь U_0 – экспериментальная скорость фронта горения в отсутствие потока газа, G_g – массовый расход газа, ρ_g и c_g – плотность и удельная теплоемкость газообразных ПР ПВБ, c_s – удельная теплоемкость вещества смеси, ρ_s – насыпная плотность смеси. Величину массового потока газа можно выразить как $G_g = U_f \rho_b$, где ρ_b – масса связующего вещества в единице объема. В проведенных экспериментах отношение плотностей связующего и вещества смеси $\rho_b / \rho_s \sim 1-2\%$, т.е. отноше-

ние $\rho_b c_g / c_s \rho_s$ мало. Тогда выражение (1) можно преобразовать к виду

$$U_f = U_0 (1 + \rho_b c_g / c_s \rho_s). \quad (2)$$

Применим выражение (2) для оценки влияния количества связки на скорость горения исследуемых смесей. Продукты разложения ПВБ состоят в основном из смеси углеводородов и водяного пара. Если предположить, что разложение ПВБ описывается стехиометрическим уравнением:



то удельная теплоемкость продуктов разложения при температуре 300°C составит ~ 2500 Дж/(кг · К). Расчеты показывают, что второй член выражения (2) мал (меньше экспериментальной ошибки определения скорости горения) и $U_f \approx U_0$. Прирост скорости горения $U_f - U_0$ в зависимости от количества Ni в смесях А показан на рис. 3 (кривая 4), а в смесях Б – на рис. 4 (кривая 4). Видно, что во всем диапазоне концентраций Ni для смесей Б (ср. кривые 3 и 4 на рис. 4) прирост скорости горения $U_f - U_0$, определяемый по формуле (2), за счет потока продуктов разложения ПВБ в несколько раз меньше по сравнению с наблюдаемым в экспериментах приростом $U - U_0$, и разница тем больше, чем ниже содержание никеля. Для смеси А существенная разница между $U_f - U_0$ и $U - U_0$ обнаружена только при содержании никеля $x < 10$ мас. % (ср. кривые 3 и 4 на рис. 3).

Объяснить полученные результаты в предположении кондуктивного (фильтрационного) режима горения невозможно. Другим возможным механизмом горения гранулированных систем в потоке фильтрующегося газа является конвективный режим [13, 14].

Конвективный механизм горения был обнаружен при исследовании механизма СВ-синтеза в гранулированных системах Ti + yC ($y = 0.5, 0.75, 1$) в спутном потоке азота [13]. Было показано, что в конвективном режиме поток активного газа поджигает гранулы с поверхности, обеспечивая более высокую скорость фронта горения, чем следует из расчетов по ТФГ и чем наблюдается в потоке инертного газа. Как же могут ПР ПВБ, разложение которого происходит при температурах ниже 200°C , попасть за фронт горения и обеспечить воспламенение частиц титана, находящихся на поверхности гранул? Для ответа на этот вопрос необходимо принять во внимание двумерную структуру волны горения гранулированной смеси в конвективном режиме [13–15]. Действительно, время воспламенения гранулы в конвективном режиме можно оценить по формуле

$$t = d/U. \quad (3)$$

Для экспериментальных скоростей U горения гранул характерного размера $d = 1$ мм при увели-

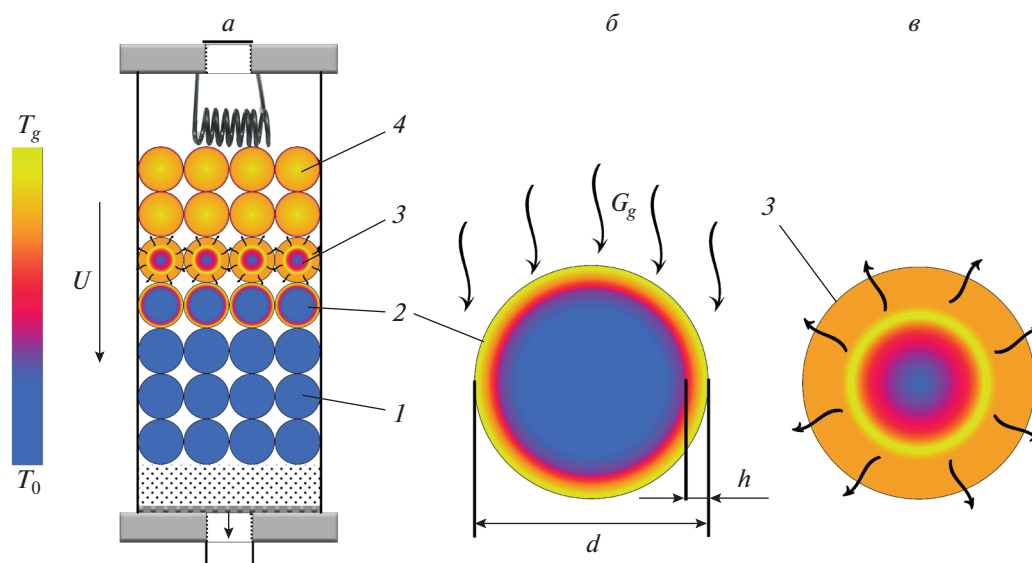


Рис. 5. Схематичное представление осевого сечения образца в процессе горения в конвективном режиме (а), разреза гранулы на стадии воспламенения (б) и горения (в): 1 – исходные гранулы, 2 – гранулы во фронте воспламенения, 3 – горящие гранулы, 4 – сгоревшие гранулы. Стрелками показаны направления движения ПР ПВБ (h – толщина прогретого слоя).

чении содержания Ni в смеси с 0 до 20% время воспламенения изменяется от 0.008 до 0.023 с для смесей А и от 0.006 до 0.017 с для смесей Б. Время тепловой релаксации гранулы выражается как

$$t_h = r^2/a, \quad (4)$$

где $r = d/2$, a – коэффициент температуропроводности. Подставляя в (4) $a = 10^{-2}$ см²/с [16], получаем $t_h = 0.25$ с. Видим, что для всех исследованных смесей $t_h \gg t$, а значит, гранула не прогревается к моменту воспламенения ее поверхности. Таким образом, выполнено необходимое условие для реализации конвективного режима.

На рис. 5 схематично представлен процесс горения образца в конвективном режиме. Во фронте воспламенения в масштабе каждой гранулы структура фронта горения является двумерной: видимый фронт горения идет по поверхности гранулы, а фронт прогрева гранулы распространяется от поверхности к центру. Одновременно происходит разложение ПВБ в прогретом слое гранулы. Толщина этого слоя к моменту воспламенения зависит от скорости горения U_0 вещества гранулы. Образовавшиеся ПР ПВБ, имеющие относительно низкую температуру и фильтрующиеся к поверхности, препятствуют нагреву гранулы. Как показывают оценки по формулам (3), (4), за время воспламенения гранулы основная масса ПВБ внутри нее не успевает разложиться. При сгорании гранулы за фронтом воспламенения связующее вещество разлагается, а газообразные ПР ПВБ нагреваются, проходя сквозь слой горя-

щих гранул (спутная фильтрация). Горячий поток ПР ПВБ обеспечивает конвективный режим горения подобно внешнему потоку активного газа.

Эксперименты показали, что характер влияния количества связки на закономерности горения существенно зависит от кондуктивной скорости горения U_0 смеси, т.е. от содержания Ni в смеси (табл. 2). Нагрев гранулы горячим потоком газа, распространяющимся вдоль ее поверхности, становится эффективным и приводит к воспламенению после того, как прогреется слой толщиной порядка $h = a/U_0$ (коэффициент a принимается равным 10^{-2} см²/с [16]). На рис. 6 кривая 2 показывает толщины прогретого слоя h для гранул с разным содержанием Ni.

Если считать, что гранулы имеют форму сферы, то в линейном приближении доля прогретого слоя равна $3h/r$. Тогда для воспламенения гранулы диаметром 1 мм (средний размер гранул, использованных в экспериментах) необходимо прогреть около 8% массы гранулы в смеси Ti + C, 12 и 13% массы гранулы в смеси с 10- и 15%-ным содержанием Ni и примерно 15% массы гранулы в смеси с 20%-ным содержанием Ni. Поэтому для воспламенения этих смесей требуется разное количество тепла. Следует также учесть, что время действия спутного потока ПР ПВБ ограничено временем сгорания гранулы за фронтом воспламенения.

Оценим возможность зажигания гранулы в конвективном режиме теплом горячих ПР ПВБ.

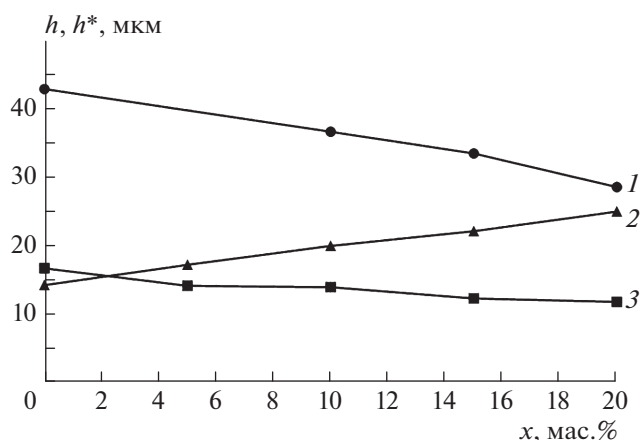


Рис. 6. Зависимость h (кривая 2) и h^* (кривые 1, 3) от содержания x никеля в смеси при $T_{ig} = 1155$ К: 1 – для смесей Б и 3 – для смесей А.

В стационарной волне горения имеет место следующее соотношение:

$$(T_g - T_{ig})U\rho_b c_g = (T_{ig} - T_0)U\rho_s c_s 3h^*/r, \quad (5)$$

где T_g – температура горячего газа, T_0 – начальная температура гранулированной смеси, T_{ig} – температура воспламенения. Как видно из (5), глубина слоя h^* , который может быть доведен до температуры воспламенения потоком ПР ПВБ, не зависит явным образом от величины U . Из результатов работы [13] следует, что возможность реализации конвективного режима горения зависит от значения T_{ig} . Понижение температуры воспламенения от температуры плавления титана (1933 К) до температуры перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в титане ($T_{ig} = 1155$ К) способствует переходу в конвективный режим горения. Ясно, что при таком маленьком содержании ПВБ в смеси и, соответственно, небольшом массовом потоке ПР ПВБ для реализации конвективного режима горения воспламенение гранул должно происходить легче. Поэтому при вычислении h^* в качестве температуры воспламенения принята температура перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в титане. Подставляя в выражение (5) значения параметров смесей из табл. 2, температур $T_g = T_{ad}$, $T_0 = 300$ К и принимая $c_g \approx 2500$ Дж/(кг · К), получаем оценку h^* .

На рис. 6 показаны результаты расчетов h^* для смесей Б (кривая 1) и А (кривая 3) с разным содержанием никеля x в сравнении с толщиной слоя h (кривая 2), который необходимо нагреть для воспламенения гранул. Сравнение кривых 1 и 3 с кривой 2 позволяет оценить, при каком содержании никеля в смесях $(Ti + C) + xNi$ тепла ПР ПВБ будет достаточно для выполнения необходимого условия воспламенения гранулы: $h^* > h$. Видно, что для смесей с малым содержанием ПВБ (смеси А) $h^* > h$ лишь при содержании никеля $x < 3$ мас.%. В этой

области и реализуется конвективный режим. В смесях А с большим содержанием никеля горение происходит в кондуктивном (фильтрационном) режиме. Для смеси Б расчеты указывают на возможность реализации конвективного режима горения во всех исследованных смесях в диапазоне содержания никеля $x = 0-20$ мас.%.

Из рис. 6 следует, что для смесей с малым содержанием ПВБ при массовой доле никеля в смеси $\geq 10\%$ горение должно происходить в кондуктивном (фильтрационном) режиме, т.е. описываться формулой (2). Однако из рис. 3 видно, что экспериментальная скорость горения больше расчетной. Эта разница может быть связана с тем, что при расчете U_f по формуле (2) в качестве значения скорости горения в отсутствие потока газа использованы значения U_0 для смесей с другой температурой воспламенения. Экспериментально полученные U_0 – это скорости горения составов, не содержащих ПВБ. В кондуктивном режиме горения в отсутствие ПВБ для воспламенения гранулы ее необходимо нагреть в точке контакта до температуры плавления титана (1933 К), при которой начинается реакция взаимодействия частиц титана с сажей [17, 18]. При наличии ПВБ воспламенение гранулы может происходить за счет реакции взаимодействия титана с ПР ПВБ, которая начинается при температуре фазового перехода в титане (1155 К). В рамках фильтрационного (кондуктивного) механизма горения понижение температуры воспламенения ведет к уменьшению времени передачи горения от гранулы к грануле и, соответственно, к увеличению скорости горения. Таким образом, расчет по формуле (2) с использованием экспериментального значения U_0 – это оценка снизу. Для подтверждения правильности выбора величины температуры воспламенения, равной 1155 К, на рис. 7 приведены зависимости от содержания никеля толщины h прогретого слоя гранулы (кривая 2) и глубины слоя h^* (кривые 1, 3), нагреваемого до температуры воспламенения $T_{ig} = 1933$ К потоком ПР ПВБ в стационарной волне конвективного горения, для смесей Б (1) и А (3). Как видно из рис. 7, условия реализации конвективного режима не выполняются для смесей А и Б во всем диапазоне исследованных концентраций Ni в смеси.

Отметим, что дополнительным препятствием перехода горения в конвективный режим является тот факт, что за фронт воспламенения попадает только часть ПВБ, которая не разложилась при создании прогретого слоя в грануле. Это уменьшает ρ_b в левой части соотношения (5), а значит, и h^* . Таким образом, главными факторами, определяющими возникновение конвективного режима горения в потоке ПР ПВБ, являются произведение $\rho_b c_g$ и скорость горения U_0 смеси в отсутствие потока газа.

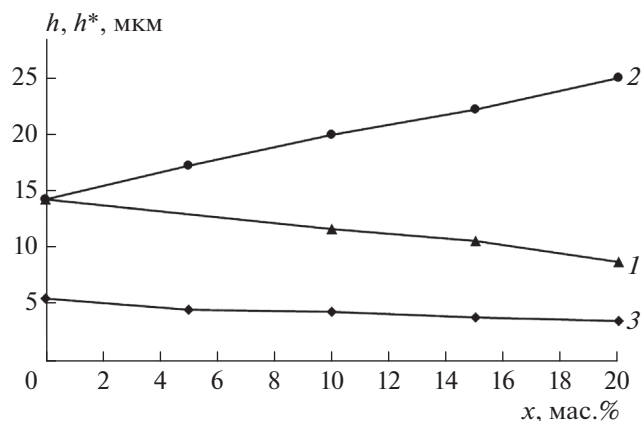


Рис. 7. То же, что и на рис. 6, но при $T_{ig} = 1933$ К.

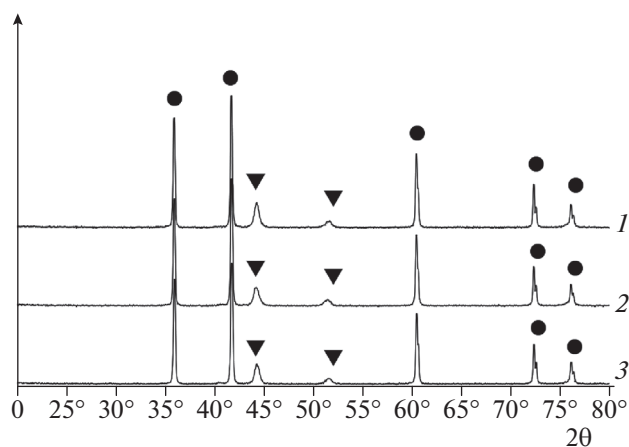


Рис. 8. Дифрактограммы продуктов горения смесей $(Ti + C) + 15\% Ni$ (● — TiC , ▼ — Ni) при содержании ПVB 10% (1), 4% (2) и без ПVB (3).

Продукты синтеза, полученные из гранулированной шихты при различном содержании никеля, представляют собой гранулы, которые не спекаются друг с другом, что облегчает процесс их переработки в порошок. В соответствии с (5) увеличение размера r гранул при неизменности всех остальных параметров расширяет область реализации конвективного режима горения, так как при этом увеличивается h^* .

В отличие от работы [5], где при 15%-ном содержании в шихте Ni в продуктах синтеза наблюдались интерметаллиды, рентгенофазовый анализ показал независимость фазового состава продуктов горения исследованных смесей от содержания ПVB и никеля. Фазовый состав соответствует термодинамическим расчетам, т.е. включает в себя всего две фазы — TiC и Ni . На рис. 8 приведены дифрактограммы полученных продуктов горения смесей $(Ti + C) + 15\% Ni$ для разного содержания ПVB в них.

Проведенные эксперименты демонстрируют влияние содержания ПVB на режим горения гранулированных смесей. Полученные результаты помогают решить, какой режим синтеза следует выбирать для получения композиционного порошка из гранулированных смесей при увеличении размера проточного реактора — кондуктивный или конвективный, т.е. использовать шихту с большим или меньшим содержанием ПVB. Увеличение размеров реактора и прежде всего длины засыпки из гранул приводит к увеличению давления внутри реактора. С повышением скорости горения увеличивается количество газообразных продуктов ПVB, образующихся в единицу времени. В соответствии с теорией фильтрации для отвода увеличивающегося количества газообразных продуктов давление должно возрастать. В конвективном режиме горения скорость фронта воспламенения квадратично зависит от массового потока газа [14]. Скорость горения вещества гранул и, соответственно, время их сгорания за фронтом воспламенения практически не зависят от величины газового потока. В этом случае, как показано в работе [19], существует положительная обратная связь между скоростью горения и потоком фильтрующегося через фронт газа: чем выше скорость горения, тем больше поток газа, и наоборот. В результате скорость горения и вместе с ней поток газа растут экспоненциально, а следовательно, экспоненциально растет и давление внутри реактора. На основании изложенного можно заключить, что для обеспечения стабильной и безопасной работы укрупненных реакторов следует проводить синтез в кондуктивном режиме горения, используя шихты с низким содержанием ПVB.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально определено значение скорости фронта горения гранулированной смеси $(Ti + C) + xNi$ при $x = 0, 5, 10, 15$ и 20% в отсутствие внешнего потока газов.
2. При сравнении расчетных скоростей горения, полученных в соответствии с ТФГ, и экспериментальных данных сделан вывод о реализации конвективного режима горения в гранулированной смеси $(Ti + C) + xNi$ при массовом содержании ПVB $\sim 1-2$ мас. %.
3. Сравнение характерных времен тепловой релаксации и воспламенения гранулы позволило объяснить механизм попадания за фронт воспламенения ПVB и формирование горячего потока газообразных продуктов его разложения, необходимого для реализации конвективного режима горения.
4. На основании экспериментального и теоретического анализов процесса горения сделан вы-

вод о том, что воспламенение гранул смеси ($Ti + C + xNi$) в конвективном режиме происходит при температуре перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в титане (1155 К).

5. Показано, что в стационарной конвективной волне горения глубина слоя, который может быть нагрет до температуры воспламенения потоком ПР ПВБ, не зависит от скорости фронта горения.

6. Результаты сравнения толщины прогретого слоя в кондуктивной волне горения и глубины прогретого слоя в стационарной конвективной волне горения показали, что они качественно правильно отражают область реализации конвективного режима горения при изменении содержания никеля и ПВБ в смеси.

7. Показано, что при масштабировании процесса получения композиционных порошков из гранулированной шихты в режиме спутной фильтрации ПР ПВБ следует обеспечивать реализацию кондуктивного режима горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект “Аспиранты” № 19-33-90114).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Huang L., Wang H.Y., Qiu F., Jiang Q.C.* // Mat. Sci. Eng., A. 2006. V. 422. P. 309; <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.019>
2. *Boutefnouchet H., Curfs C., Triki A., Boutefnouchet A., Vrel D.* // Powder Technol. 2012. V. 2017. P. 443; <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.061>
3. *Yang Y.F., Wang H.Y., Zhang J., Zhao R.Y., Liang Y.H., Jiang Q.C.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 2736–2739; <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02486.x>
4. *Yang Y.F., Wang H.Y., Zhao R.Y., Liang Y.H., Zhan L., Jiang Q.C.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 460. P. 276; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.010>
5. *Yang Y.F., Wang H.Y., Liang Y.H., Zhao R.Y., Jiang Q.C.* // Mat. Sci. Eng., A. 2008. V. 474. P. 355. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.04.061>
6. *Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Погужев Ю.С.* // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. № 3. С. 31.
7. *Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 6. С. 61.
8. *Тарасов А.Г., Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Баринюв Ю.Н.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 3. С. 77; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16030110>
9. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И., Алымов М.А.* // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1169; <https://doi.org/10.1134/S0002337X19110113>
10. *Бадалян В.Е., Кулешова Ю.П.* Производство и применение поливинилбутирала. М.: НИИТЭХИМ, 1984.
11. *Мержанов А.Г., Мукасян А.С.* Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007.
12. *Lapshin O.V., Prokof'ev V.G., Smolyakov V.K.* // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2018. V. 27. № 1. P. 14; <https://doi.org/10.3103/S1061386218010041>
13. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 23. <https://doi.org/10.7868/S0207401X17090126>
14. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г.* // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С. 57; <https://doi.org/10.15372/FGV20190307>
15. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 24; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030063>
16. *Зенин А.А., Мержанов А.Г., Нерсисян Г.А.* // Физика горения и взрыва. 1981. № 1. С. 79.
17. *Князик В.А., Мержанов А.Г., Соломонов Б.В., Штейнберг А.С.* // Там же. 1985. Т. 21. № 3. С. 69.
18. *Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А.* // Там же. 2013. № 5. С. 55
19. *Гусаченко Л.К., Зарко В.Е., Рычков А.Д., Шокина Н.Ю.* // Там же. 2003. Т. 39. № 6. С. 97.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 533.6.011.72:541.126.2

ЗАВИСИМОСТЬ ПОРОГА ДЕТОНАЦИИ СМЕСИ Н₂–ВОЗДУХ ОТ МАЛЫХ ДОБАВОК Хе

© 2021 г. Г. А. Атанов^{1,2}, В. М. Ежов^{2,3}, С. В. Куликов^{2*}, О. А. Папанов^{1,2}, Н. А. Червонная²

¹Московский государственный университет им. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

³Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, Москва, Россия

*E-mail: kuls@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 24.07.2020;

после доработки 17.10.2020;

принята в печать 20.10.2020

Изучалось влияние малой добавки Хе на условия возникновения детонации в падающей ударной волне при изменении ее интенсивности. Были проведены эксперименты в ударной трубе со смесью $(75 - q)\% \text{H}_2 + 25\% \text{воздуха} + q\% \text{Хе}$, где $q = 0, 0.25, 0.5$. Добавление Хе приводило к смещению порога детонации в область условий, более неблагоприятных для ее возникновения. Более того, уменьшение q с 0.5 до 0.25 вызывало более сильный сдвиг порога детонации, т.е. зависимость от q становилась немонотонной. Данный эффект обусловлен сильным повышением частоты высокоэнергетических столкновений молекул O_2 и Хе во фронте по сравнению с равновесием за волной и последующим значительным ускорением химического взаимодействия O_2 и H_2 за фронтом. Он является следствием возникновения специфической поступательной неравновесности во фронте волны. На это указывают результаты ранее проведенных аналогичных исследований влияния замещения малого количества Не соответствующим количеством Хе на условия возникновения детонации для смесей $10\% \text{H}_2 + 5\% \text{O}_2 + 85\% \text{Не}$. Кроме того, результаты выполненного численного моделирования со смесями $(75 - q)\% \text{H}_2 + 25\% \text{воздуха} + q\% \text{Хе}$ ($q = 0.25, 0.5$) с учетом вращательной релаксации O_2 и N_2 для условий, близких к условиям вышеупомянутых экспериментов, показали возможность немонотонного смещения порога детонации.

Ключевые слова: ударная труба, ударная волна, детонационная волна, поступательная неравновесность, нестационарное статистическое моделирование, распределение пар частиц по относительным скоростям, вращательная неравновесность.

DOI: 10.31857/S0207401X21030031

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ведутся исследования газовых цепных процессов, а также влияния поступательной неравновесности во фронте на эти процессы за ударной волной (УВ); см., например, [1–13]. Под фронтом УВ понимается переходная область между газами, находящимися в равновесии по поступательным степеням свободы перед и за УВ, в которой распределение молекул по скоростям не является максвелловским. Научный интерес к данной проблеме обусловлен возможной перспективностью использования эффектов поступательной неравновесности для практических приложений, прежде всего для управления воспламенением и детонацией за УВ в горючих смесях. Изучение неравновесных явлений во фронте УВ имеет давнюю историю. Уже в первых исследованиях в ударных трубах (УТ) [13] экспериментаторами регистрировались максимумы излучения и концентрации электронов во фронте УВ даже весьма слабой интенсивности с

числами Маха $M = 3\text{--}4$. Было отмечено, что наиболее сильно это проявляется в УВ для случая легких газов, содержащих малые примеси тяжелых молекул. Рядом различных исследователей высказывалась идея, что именно в газе, содержащем малую тяжелую добавку, может возникнуть сильная поступательная неравновесность во фронте УВ, которая, возможно, и приводит к подобным эффектам. Об этом свидетельствуют результаты, представленные в работах [4–6].

В работе [14] были сформулированы физические предпосылки возникновения сильного эффекта поступательной неравновесности во фронте УВ для смесей, состоящих из основного легкого газа и двух тяжелых примесей, заметно различающихся по молекулярной массе. Позднее эта идея была подтверждена путем численного моделирования [9–11, 15] и экспериментально [9, 11].

Проведены исследования влияния малой добавки Хе на условия возникновения детонации в

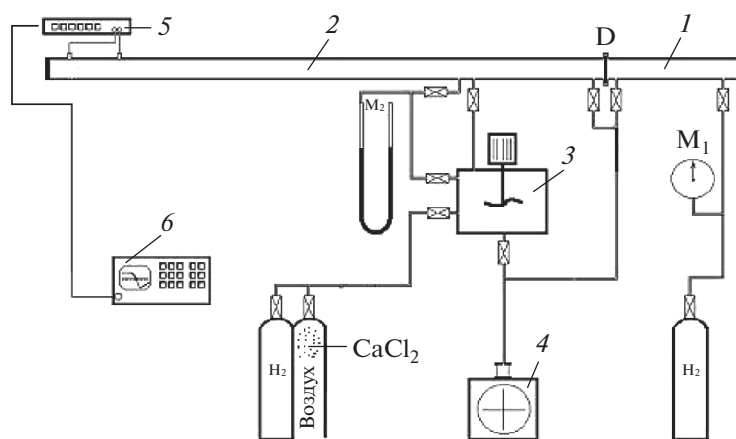


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – КВД; 2 – КНД; 3 – смеситель; 4 – вакуумный насос; 5 – пьезоэлектрические датчики; 6 – осциллограф; M_1 , M_2 – манометры; D – разделительная диафрагма.

смесях H_2 и воздуха, начатые ранее для смесей $He-O_2-H_2-He$ [9–11]. Они направлены на более глубокое понимание влияния поступательной неравновесности во фронте волны на физико-химические процессы в смесях, в которых содержится значительно больше H_2 , чем O_2 , а также заметно много одной из тяжелых примесей (смесь O_2 и N_2). Наряду с экспериментами в УТ, в представляемой работе методом Монте-Карло нестационарного статистического моделирования (direct simulation Monte Carlo) изучалась численно поступательная неравновесность для смеси H_2 –воздух с малой добавкой He . При этом учитывалась вращательная релаксация O_2 и N_2 . В качестве меры неравновесности рассматривались максимальные (обнаруженные при численном моделировании в различных точках фронта) для данного значения M ударной волны величины отношений значений распределений (G_{23}) пар частиц O_2 и He по относительным скоростям (g) к соответствующим равновесным значениям за волной при одинаковых g . Молекулы O_2 и He являются тяжелыми добавками, сильно различающимися по массе. Значения MG для данных пар молекул показывают, когда во фронте ударной волны может возникнуть ситуация, при которой частота столкновений с большой энергией относительно движения между молекулами O_2 и He будет сильно превышать свою равновесную величину за волной. При таких столкновениях в зоне поступательной неравновесности может появиться значительное избыточное количество либо атомов O , появляющихся непосредственно при диссоциации O_2 , происходящей за один элементарный акт, либо сильно возбужденных молекул O_2 . А это значительно ускоряет химическое взаимодействие O_2 и H_2 за фронтом, идущее по разветвленному цепному механизму. Подобные исследования представ-

лены в работе [10] для смеси H_2-O_2-He с малой добавкой He . При этом внутренние степени свободы молекул не рассматривались.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Используемая ударная труба практически не отличается от применяемой в опытах, описанных в работах [9, 11]. Ее схема представлена на рис. 1, где дополнительно показаны баллоны используемых газов и схема напуска воздуха. При приготовлении исследуемой смеси использовались газы высокой чистоты ксенон и H_2 . Воздух брался из атмосферы и осушался, проходя через прокаленный $CaCl_2$.

Следует кратко напомнить характеристики трубы. Сама ударная труба изготовлена из нержавеющей стали, имеет внутренний диаметр 76 мм и состоит из камеры высокого давления (КВД) длиной 1.5 м и канала низкого давления (КНД) длиной 4.5 м, которые разделены металлической диафрагмой. Перед началом опытов КВД и КНД откачивались до остаточного давления не более 10^{-2} Торр. Камера высокого давления наполнялась газом-толкателем H_2 , а КНД – исследуемой газовой смесью, которая находилась при комнатной температуре. Данная смесь готовилась в смесителе. Приготовленная исследуемая смесь перемещалась в смесителе перед напуском в КНД с помощью механической мешалки. В используемых ниже опытах ошибка в значениях концентраций перед фронтом для He не превышала 10%, для H_2 – 0.5% и для воздуха – 1%. В момент разрыва диафрагмы давление в КВД составляло в приведенных ниже экспериментах не 9.6 атм, как в [9], а 13.2 атм, как отмечено в [11], в силу использования медной фольги другой толщины для изготовления диафрагм. Раскрытие диафрагмы происхо-

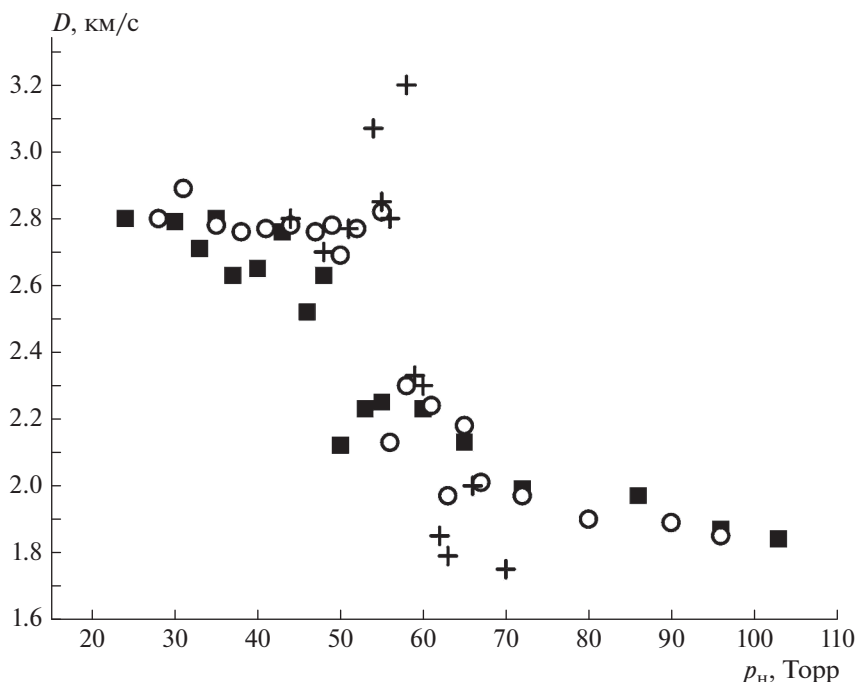


Рис. 2. Зависимости скорости волны D от давления p_n в КНД для разных смесей: ■ — смесь 75% H_2 + 25% воздуха; + — смесь 74.85% H_2 + 25% воздуха + 0.25% Xe; ○ — смесь 74.5% H_2 + 25% воздуха + 0.5% Xe.

дило на крестообразном ноже. Такой нож широко используется почти во всех ударных трубах. В каждом опыте давление в камере высокого давления в момент разрыва диафрагмы с точностью до 0.1 атм фиксировалось по манометру. Минимальный перепад давлений в момент разрыва диафрагмы равен приблизительно 80 атм. Очевидно, что давления, равные 0.16 и 0.025 атм, это фактически вакуум по сравнению с давлением в 13.2 атм. Этим и объясняется раскрытие диафрагмы с достаточной точностью при одном и том же давлении в камере высокого давления. Следует напомнить, что увеличение начального давления (p_n) в канале низкого давления уменьшает перепад давлений между КВД и КНД, а следовательно, и интенсивность начальной ударной волны.

В конце КНД располагалась измерительная секция длиной 1 м с пьезоэлектрическими датчиками давления, что позволяло измерять скорость волны, D . Дополнительно в ряде опытов измерялось излучение радикалов ОН в области 306 нм с помощью метода эмиссионной спектроскопии: использовались фотоумножитель ФЭУ-79 и фильтр УФС-5 с диапазоном пропускания 240–400 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Были проведены эксперименты для смеси $(75 - q)\% \text{H}_2 + 25\% \text{воздуха} + q\% \text{Xe}$ в падающей ударной волне при различных интенсивностях

последней. Здесь $q = 0, 0.25, 0.5$ мольн.% Xe. Как известно, в воздухе содержится около 20% O_2 . Легко видеть, что концентрация O_2 в рассматриваемых смесях близка к 5%. Это было сделано специально, для того чтобы сравнить полученные результаты с представленными в работах [9, 11], где концентрация O_2 была равна 5%.

На рис. 2 показаны величины D (в км/с), полученные при различных значениях p_n . Каждая точка представляет результаты одного опыта. Для смеси без добавки Xe (■) при $p_n < 50$ Торр наблюдалась устойчивая детонационная волна (ДВ), движущаяся с достаточно высокой скоростью $D = 2.5 - 2.8$ км/с. При $p_n \geq 50$ Торр наблюдалась УВ, движущаяся с заметно меньшей скоростью $D = 1.85 - 2.25$ км/с. Необходимо подчеркнуть, что несмотря на заметный разброс скоростей в областях как детонационной, так и ударной волн, сами эти области четко разделены, так как имеется хорошо видимая “шель” между значениями скоростей ДВ и УВ и резкая граница между ними (см. рис. 2). В опытах не удалось зафиксировать переходную область, в которой наблюдалась неустойчивая детонация. Подобное заключение было сделано и в работах [9, 11] для смесей $\text{O}_2 - \text{H}_2 - \text{He}$ и $\text{O}_2 - \text{H}_2 - \text{He} - \text{Xe}$.

Для смеси 74.5% $\text{H}_2 + 25\% \text{воздуха} + 0.5\% \text{Xe}$ при $p_n < 55$ Торр также наблюдалась устойчивая ДВ, движущаяся со скоростью $D = 2.7 - 2.9$ км/с. При $p_n \geq 55$ Торр наблюдалась УВ, движущаяся со скоростью $D = 1.85 - 2.3$ км/с. Следует отметить

сдвиг порога детонации в сторону больших p_n при добавлении 0.5% Хе в смесь, т.е. в область более слабых начальных ударных волн, формирующихся непосредственно после разрыва диафрагмы между КВД и КНД.

Для смеси 74.25% H_2 + 25% воздуха + 0.25% Хе при $p_n < 59$ Торр тоже наблюдалась устойчивая ДВ, движущаяся со скоростью $D = 2.7\text{--}3.2$ км/с. В этом случае, как дополнительно свидетельствует наблюдаемое излучение радикала ОН, химическое взаимодействие O_2 и H_2 идет интенсивно. При $p_n \geq 59$ Торр наблюдалась УВ, движущаяся со скоростью $D = 1.7\text{--}2.3$ км/с, и не было обнаружено излучения ОН.

Если сравнивать со смесью без Хе, то следует отметить сдвиг порога детонации в сторону больших p_n и при добавлении 0.25% Хе в смесь, т.е. в область более слабых начальных ударных волн, формирующихся непосредственно после разрыва диафрагмы между КВД и КНД. Кроме того, сдвиг детонационного порога был гораздо больше, чем для смеси с добавкой 0.5% Хе. Это свидетельствует о немонотонном характере зависимости смещения порога детонации в сторону более мягких условий возникновения детонации (в сторону больших p_n). Ранее было показано [9–11], что такое поведение обусловлено только спецификой поступательной неравновесности во фронте волны и больше ничем. Данный факт не связан с более высокой столкновительной эффективностью Хе по сравнению с Не и не обусловлен изменением среднего молекулярного веса смеси [9–11]. Эти эффекты дают теоретически только монотонные зависимости. Кинетика разветвленных цепных реакций, описывающая взаимодействие O_2 и H_2 , не может объяснить немонотонный сдвиг порога детонации. Это видно из того, что единственно важной тримолекулярной реакцией, на скорость которой может повлиять добавка Хе, является реакция $H + O_2 + M = HO_2 + M$.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчеты были проведены методом Монте-Карло нестационарного статистического моделирования. Основоположником данного метода является Бёрд [16]. Методика моделирования представлена в работах [17, 18]. Но для удобства читателя ниже будут кратко изложены ее основные пункты.

Процедура моделирования состоит в следующем: в первый момент времени модельные частицы, представляющие газовую смесь, имеют в соответствии с начальными условиями заданные скорости и распределены по ячейкам длиной Δx , на которые разбито исследуемое пространство координат. Полагается, что столкновения парные и с определенной вероятностью происходят только между частицами, находящимися в одной ячейке.

Процесс эволюции рассматриваемой системы за интервал времени Δt расщепляется на два этапа: 1) только перемещение частиц с неизменными скоростями в промежутке времени Δt ; 2) только изменение скоростей частиц в результате их столкновений в этом же промежутке времени при их фиксированных положениях. Отрезок прямой, представляющий область моделирования, разбивался на ячейки равной длины Δx . На границах области моделирования параметры потоков задавались равновесными перед и за УВ в соответствии с числом Маха и условиями разрыва на фронте УВ (см. формулы (2.5)–(2.7) в работе [19]).

В начальный момент времени фронт УВ задавался в виде поверхности разрыва для наиболее легких компонентов. Для самого тяжелого компонента поверхность разрыва заменялась переходной областью с монотонным, линейным изменением параметров.

При эволюции системы во времени частицы, пересекающие границы области моделирования, исключались из рассмотрения. А с целью компенсации этих потерь задавались потоки новых частиц внутрь области моделирования. Для всех компонентов, за исключением наиболее представительного, скорости вводимых частиц задавались случайным образом в соответствии с равновесными функциями распределения перед и за фронтом волны. Причина этого исключения в том, что граничные условия, соответствующие гипотезе о молекулярном хаосе и термодинамическому равновесию, не позволяют в численных экспериментах получить строго стационарную УВ. Последняя будет медленно смещаться к какой-либо границе. При таких естественных граничных условиях данное поведение волны является, по-видимому, специфической особенностью рассматриваемой задачи. Оно объясняется отклонением величин потоков вещества, импульса и энергии через границы от их теоретических значений на бесконечности, вероятно, в силу статистических флуктуаций из-за недостаточного большого числа модельных частиц и размера области моделирования. Для стабилизации положения фронта УВ использовалась процедура регулирования вводимого в модельную область числа частиц наиболее представительного компонента (H_2) [18]. Во всех рассматриваемых ниже вариантах моделирования она обеспечивала практически неподвижное положение волны в течение некоторого времени счета. Поэтому после некоторого числа этапов перемещений и столкновений возобновлялось предварительно запомненное распределение частиц в модельном пространстве и по скоростям. В упомянутом ниже моделировании это число полагалось равным 40.

Данный метод моделирования позволяет получать эволюцию модельной системы в соответствии с уравнением Больцмана, избегая очень

трудоемкого решения последнего и предоставляя наиболее полную и достоверную информацию об этой системе. Кроме того, метод не имеет принципиальных ограничений по ширине спектра энергий столкновений, однако с ростом энергий рассматриваемых процессов резко возрастает вычислительная сложность задачи. Лишь относительно недавнее развитие вычислительной техники дало возможность существенно продвинуться при расчетах в область больших энергий.

Рассматривалось одномерное пространство координат и трехмерное пространство скоростей. Иными словами, отслеживалось только движение частиц вдоль потока. А при моделировании столкновений частиц рассматривались все три составляющие их скоростей.

Моделировалась смесь $(75 - q)\% \text{H}_2 + 25\% \text{воздуха} + q\% \text{Xe}$ ($q = 0.5, 0.25$). Считалось, что воздух состоял из $20\% \text{O}_2$ и $80\% \text{N}_2$. Полагалось, что $M = 3.53$. Это соответствует условиям, устанавливаемым непосредственно после срыва детонации в опытах.

Молекулы рассматривались как абсолютно упругие твердые сферы. Среднее число модельных частиц, N , в ячейке перед фронтом для каждого компонента равно 12000. При моделировании использовались весовые множители для частиц. Весовой множитель показывает число реальных молекул, представляемых данной модельной частицей. Для каждой частицы H_2 весовой множитель полагался равным единице. А для частиц других компонентов величина весового множителя была выбрана так, что каждый компонент был представлен одним и тем же числом модельных частиц. При этом для модельных частиц одного сорта весовые множители задавались равными друг другу. Полагались равновесными значения параметров потока на границах отрезка моделирования перед и за УВ. Был реализован мелкозернистый параллелизм [17] на четырех процессорах ЭВМ МВС100К Межведомственного суперкомпьютерного центра.

Отношение масс молекул H_2 , O_2 , Xe и N_2 , как широко принято, было $1 : 16 : 65 : 14$, а диаметров — $1 : 1.32 : 1.8 : 1.37$ (см. приложение А в [16]). Отношения диаметров получены из измерений взаимной диффузии рассматриваемых газов.

Колебательные степени свободы всех рассматриваемых двухатомных молекул не принимались во внимание в силу того, что их релаксация интенсивно происходит далеко за фронтом УВ, когда уже поступательные степени свободы находятся в равновесии. По этой же причине не рассматривалась вращательная релаксация H_2 . Как известно, для H_2 время вращательной релаксации (τ_r) приблизительно в 20 раз больше, чем для O_2 и N_2 [20]. Поэтому принималась во внимание только вра-

щательная релаксация O_2 и N_2 . В силу чего $T_b/T_a = 4.272$, $n_{ib}/n_{ia} = 3.513$. Здесь и ниже индексы “ a ” и “ b ” соответствуют параметрам потока перед и за волной соответственно.

Использовалась простейшая модель со стоком энергии (см. раздел 11.3 в [16]). Процедура данного учета довольно проста. Следует подчеркнуть, что при статистическом моделировании оперируют с кинетической температурой как со средней энергией, приходящейся на соответствующие степени свободы молекулы. При равновесии по данным степеням свободы, эта температура равна соответствующей термодинамической. Каждый раз при переходе к этапу столкновений определялась полная (по всем поступательным степеням свободы) кинетическая поступательная температура (T) рассматриваемого сорта молекул в ячейке. Затем при каждом принятом после розыгрыша столкновении определялась разница (Δ) между T и температурой рассматриваемой внутренней степени свободы. Далее задавался безразмерный параметр R_r . Затем вращательная температура молекулы перед столкновением (и соответствующая вращательная энергия) менялась на произведение $R_r \Delta$ после столкновения в сторону приближения к T . При определении равновесной внутренней энергии считалось, что для вращательной энергии теплоемкость молекулы равнялась k (k — постоянная Больцмана, в используемых при моделировании единицах $k = 0.5$) и $R_r = 0.2$ для O_2 и N_2 [20], если это не оговорено отдельно. При определении скоростей пары частиц после столкновения полагалось, что изменение энергии поступательного движения рассматриваемой пары равно по абсолютной величине и противоположно по знаку изменению внутренней энергии данных частиц, т.е. относительная скорость частиц после столкновения вычислялась с учетом закона сохранения энергии.

После того как моделируемая система практически выходила на стационар, производили выборку параметров потока через интервалы времени Δt .

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Первоначально моделирование было проведено для смеси, содержащей $0.5\% \text{Xe}$. В этом случае задавалось следующее отношение концентраций компонентов H_2 , O_2 , Xe , N_2 : $1 : 0.07047 : 0.00671 : 0.2651$. На рис. 3 представлены профили относительных концентраций $n_i^0 = (n_i - n_{ia}) / (n_{ib} - n_{ia})$ и относительных кинетических температур $T_i^0 = (T_i - T_a) / (T_b - T_a)$ для H_2 (кривая 1 — n_1^0 , 2 — продольная температура (T_{1x}^0), 3 — поперечная температура (T_{1y}^0), 4 — T_1^0) и Xe (кривая 5 — n_3^0 , 6 — T_{3x}^0 , 7 — T_{3y}^0 ,

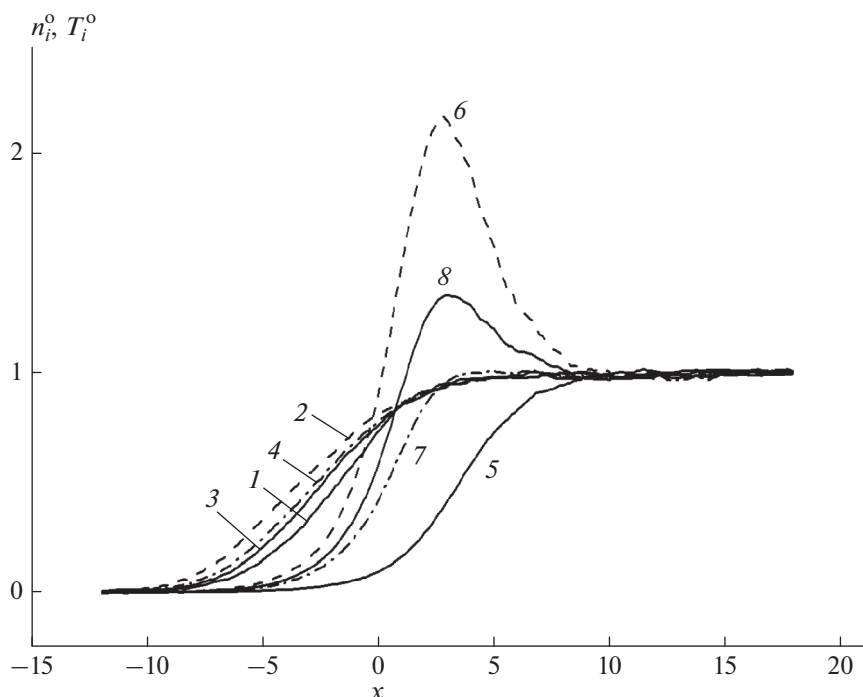


Рис. 3. Профили относительных концентраций и температур потока H_2 и Xe (пояснения см. в тексте).

$\delta - T_3^0$); T_{ix} определяется как средняя кинетическая энергия молекул вдоль потока (по оси x) с коэффициентом $0.5k$; T_{iy} определяется как полусумма средних кинетических энергий степеней свободы, перпендикулярных потоку (по осям y и z). Расстояние x , в том числе и вдоль потока, нормировано на среднюю длину свободного пробега (λ) в смеси перед волной. Время нормировано на λ/v . Здесь v – наиболее вероятная тепловая скорость молекул H_2 в потоке перед фронтом. Во всех расчетах $\Delta x = 0.15$ и $\Delta t = 0.05$.

На рис. 3 представлены результаты одной выборки после выхода моделируемой системы на стационар, что показывает состояние системы в конкретный момент времени. Отчетливо наблюдается разделение профилей концентраций компонентов во фронте волны: чем больше масса компонента, тем сильнее профиль сдвигается вправо. Аналогично ведут себя и профили T_i^0 . Следует отметить сильное превышение для Xe значений T_{3x}^0 и T_3^0 (кривые 6 и 8) во фронте над их равновесными значениями за волной. Это, как известно, связано с большой разницей масс H_2 и Xe .

На рис. 4 и 5 представлены профили параметров потоков O_2 и N_2 , которые, как и на рис. 3, представлены по результатам одной выборки после выхода моделируемой системы на стационар. Кроме профилей n_i^0 (кривые 1) и T_i^0 (кривые 4), там

приведены профили T_{ix}^0 (кривые 2), T_{iy}^0 (кривые 3) и вращательных энергий в относительных величинах: $E_{ir}^0 = (E_{ir} - E_{ar}) / (E_{br} - E_{ar})$ (кривые 5). В силу того, что молекулярные веса O_2 и N_2 близки, профили концентраций этих компонентов в количественном отношении аналогичны друг другу. Как видно, вращательные степени свободы достигают нового равновесного состояния через $(8 \div 10)\lambda$ при $x = 0$, и, следовательно, используемые ограничения при учете внутренних степеней свободы молекул вполне разумны.

На рис. 6 представлены полученные по числу выборок, равному 5000, во фронте волны распределения G_{23} : 1 – при $x = -11.925$, 2 – при $x = -0.975$, 3 – при $x = -0.525$, 4 – при $x = -0.375$, 5 – при $x = 17.325$. В конкретной пространственной ячейке перебирались все возможные пары частиц O_2 и Xe и определялись величины G_{23} . Дополнительно на рис. 6 крестиками приведено равновесное максвелловское распределение за фронтом (см. формулу (4.33) в [16]). На этом и всех последующих рисунках величины g нормированы на a_a – скорость звука в потоке перед фронтом. Эти распределения нормированы так, что интегралы от них по g равны единице. Представление о точности значений данных распределений можно получить из работы [21]. При больших g на “хвостах” распределений эта ошибка составляет не более 40%. Как видно из рис. 6, распределение вблизи правой границы области моделирования (кривая 5)

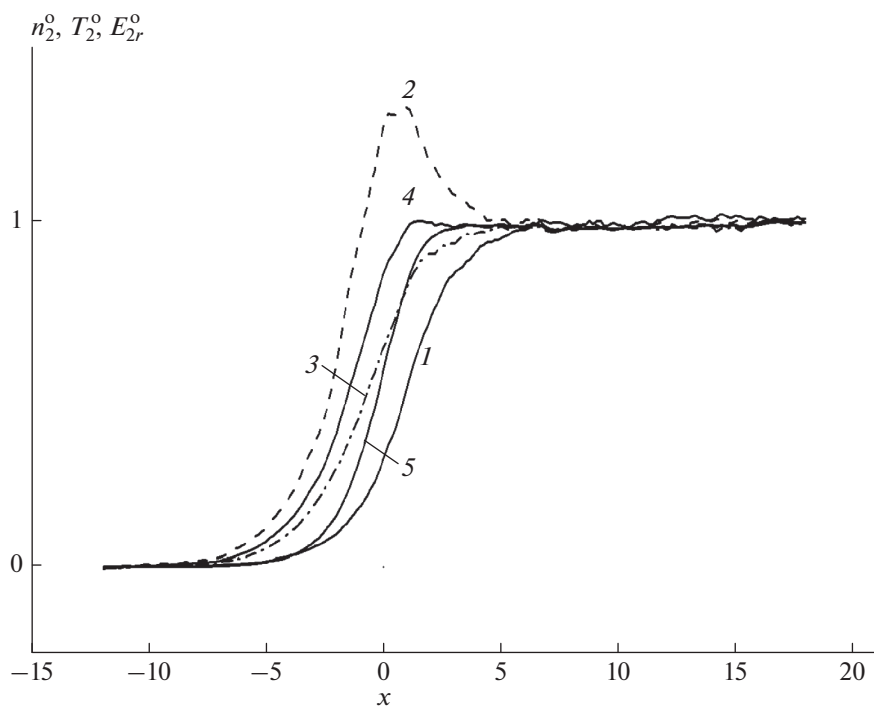


Рис. 4. Профили относительных концентраций, температур и вращательных энергий потока O_2 (пояснения см. в тексте).

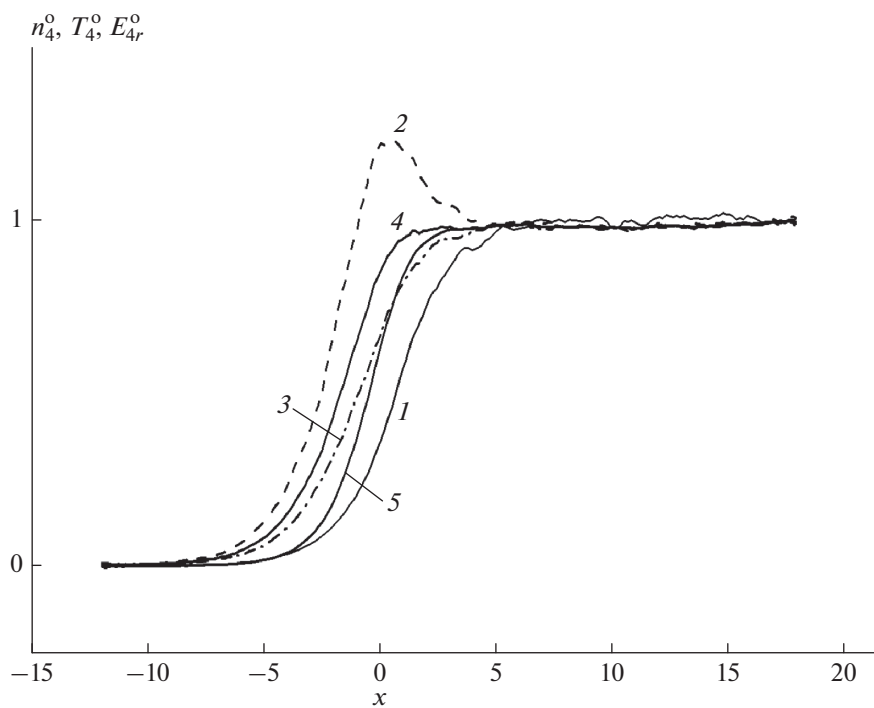


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, для профилей параметров потока N_2 .

удовлетворительно совпадает с максвелловским распределением за фронтом (крестики). В данном случае величина $MG = 500$. Это значение MG получено на пределе возможностей определения

в численном эксперименте “хвостов” G_{23} . При этом величины g соответствуют примерно половине энергии диссоциации O_2 . Как показывают результаты представленных выше исследований

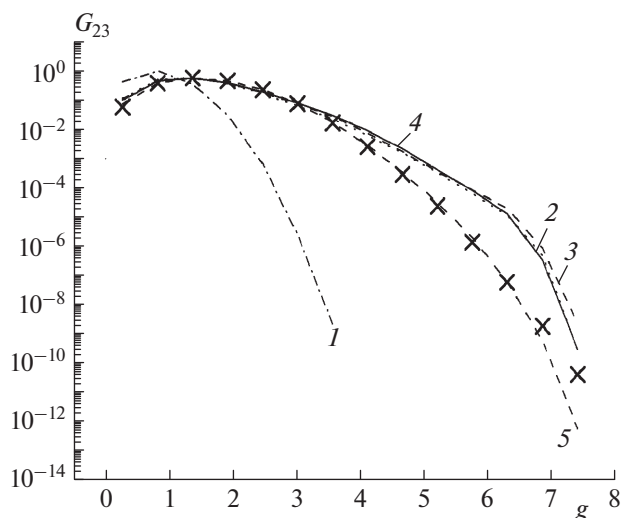


Рис. 6. Распределения G_{23} по g во фронте ударной волны для случая смеси с добавкой 0.5% Xe.

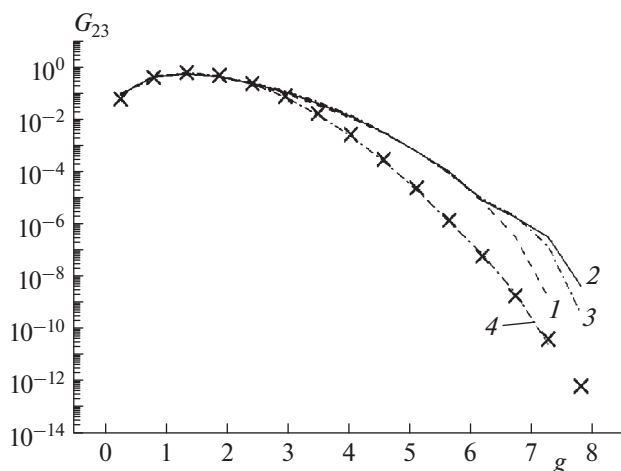


Рис. 7. Распределения G_{23} по g во фронте ударной волны для случая смеси с добавкой 0.25% Xe.

(в том числе и приведенных ранее в [9–11]), такого уровня значений MG достаточно для сдвига порога детонации в сторону условий, более неблагоприятных для ее возникновения в случае рассматриваемой смеси.

Затем моделирование было проведено для смеси, содержащей 0.25% Xe. В этом случае задавалось следующее отношение концентраций компонентов H_2 , O_2 , Xe, N_2 : 1 : 0.0689 : 0.003344 : 0.267558. Полученные профили параметров потока очень близки к представленным на рис. 3–5, только сдвинуты вправо на величину λ и поэтому не приводятся. На рис. 7 показаны распределения G_{23} во фронте, полученные по числу выборок, равному 8000: кривая 1 – при $x = 0.825$, 2 – при $x = 0.975$, 3 – при $x = 1.125$, 4 – при $x = 17.325$, крестики – равновесное

максвелловское распределение за фронтом. Как и выше, распределение вблизи правой границы области моделирования (кривая 5) хорошо совпадает с максвелловским распределением за фронтом (крестики). Величина MG в этом случае равна 7800. Более чем 15-кратное увеличение MG , несмотря на 2-кратное уменьшение концентрации одного из сталкивающихся компонентов (Xe), приводит как минимум к 7-кратному увеличению высокоэнергетических столкновений и, соответственно, к увеличению скорости цепного химического процесса и к немонотонной зависимости от концентрации Xe сдвига порога детонации в сторону условий, более неблагоприятных для ее возникновения. Эти результаты соответствуют представленным выше результатам экспериментов.

При моделировании для учета вращательной релаксации использовалась модель со стоком энергии. Единственный параметр этой модели, а именно R_r , хотя и задан равным 0.2, исходя из разумных соображений [20], но в определенной степени является неопределенным. Для оценки влияния значения R_r на конечные результаты были повторены расчеты со значением $R_r = 0.1$ как для смеси с 0.5% Xe, так и для смеси с 0.25% Xe. На рис. 8 показаны профили параметров потоков O_2 для смеси с 0.5% Xe: 1 – n_2^0 , 2 – T_{2x}^0 , 3 – T_{2y}^0 , 4 – T_2^0 , 5 – E_{2r}^0 . Как видно (ср. кривые 1 и 5 на рис. 4 и 8), вращательная релаксация замедляется. Кроме того, касательная для кривой 5 на рис. 4 имеет максимальное значение тангенса угла наклона, равное 3.45, а на рис. 8 – 3.12. Следовательно, касательная с максимальным наклоном при $R_r = 0.1$ более пологая, что дополнительно свидетельствует о замедлении вращательной релаксации в этом случае. Это естественно, так как при $R_r = 0.1$ для каждого разыгранного столкновения вращательная энергия изменяется на величину, меньшую в 2 раза. В данном случае $MG = 900$. Моделирование, выполненное для смеси с 0.25% Xe и $R_r = 0.1$ дало значение $MG = 4700$. Следовательно, и при $R_r = 0.1$ 2-кратное уменьшение концентрации Xe приводит к 5-кратному увеличению MG , как минимум к 2.5-кратному увеличению высокоэнергетических столкновений и, соответственно, к возможной немонотонной зависимости от концентрации Xe сдвига порога детонации в сторону условий, более неблагоприятных для ее возникновения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально полученный факт немонотонной зависимости от концентрации Xe сдвига порога детонации в сторону более неблагоприятных условий возникновения детонации обусловлен спецификой поступательной неравновесности, имеющей место во фронте ударной волны

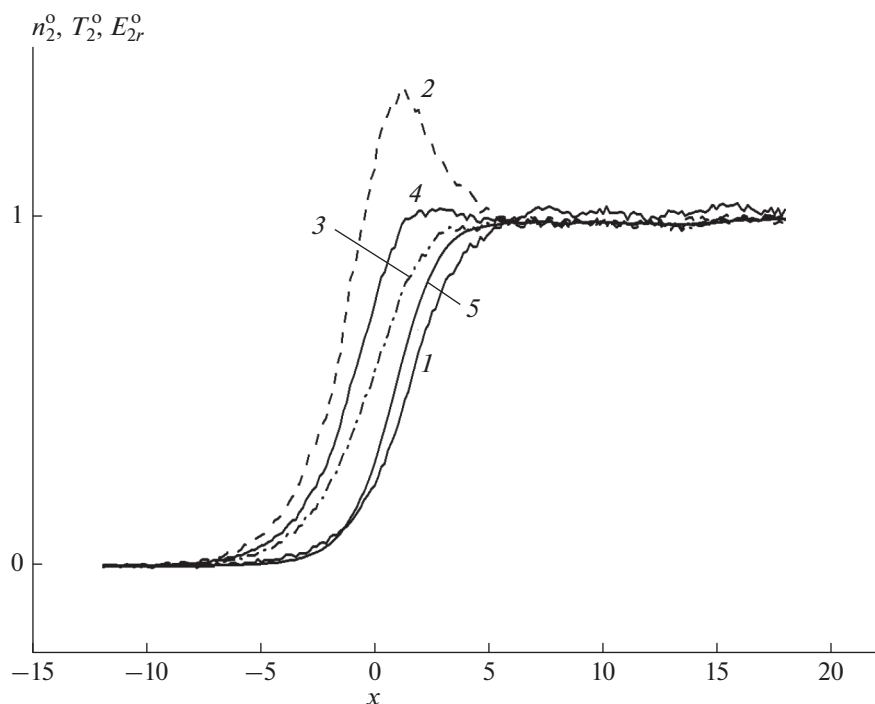


Рис. 8. То же, что и на рис. 4, для смеси с добавкой 0.5% Xe при $R_r = 0.1$.

для рассмотренных выше ситуаций, и более ни с чем не связан. Это случай сильного проявления эффекта поступательной неравновесности во фронте УВ для смесей, в которых в отличие от экспериментов работ [9, 11] основным легким газом является не He, а H_2 с вращательными и колебательными степенями свободы, и умеренно тяжелые газы (O_2 и N_2) имеют значительно большую концентрацию. Данные обстоятельства не привели к исчезновению влияния неравновесности. Все это указывает на довольно большую область условий существования данного эффекта. Удалось обнаружить новый состав, у которого проявляется влияние поступательной неравновесности на протекание цепного разветвленного процесса.

Приведенные выше результаты моделирования показали, что в условиях проведенных экспериментов с учетом вращательных степеней свободы O_2 и N_2 при уменьшении концентрации Xe в 2 раза сильно возрастают величины MG и, соответственно, частоты высокоэнергетических столкновений. Это обусловлено специфической поступательной неравновесностью во фронте УВ и вполне может привести к немонотонной зависимости от концентрации Xe сдвига порога детонации в сторону условий, более неблагоприятных для ее возникновения, что и показано экспериментально.

Постановка представленного эксперимента по сравнению с аналогичными предыдущими [9, 11]

гораздо ближе к условиям аварийных ситуаций на АЭС, где при нештатных случаях в воздушную атмосферу машинного зала может выделяться в малом количестве Xe и в большом — H_2 .

Полученный результат во многом обусловлен поиском эффекта поступательной неравновесности в области критических условий при протекании разветвленных цепных реакций, а именно в области срыва детонационного процесса. Как раз в такой ситуации и проявляются такие тонкие эффекты.

Авторы благодарны Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставление вычислительных ресурсов. Авторы также благодарят Ю.П. Мягкова за помощь при проведении экспериментов и О.Н. Тернову за помощь при обработке результатов расчетов и при проведении экспериментов.

Работа выполнена по темам госзаданий (регистрационные номера 0089-2014-0018 и 0089-2019-0017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Чапышева Н.В., Абрамов К.С. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 71.
2. Тереза А.М., Андержанов Э.К. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 58.
3. Власов П.А., Демиденко Т.С., Смирнов В.Н., Тереза А.М., Аткин Э.В. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 11. С. 54.

4. *Vazhenova T.V., Emelianov A.V., Eremin A.V., Velicodny V.Y.* // Proc. ISSW-21 / Ed. Howling A. Australia: Great Keppel, 1998. P. 195.
5. *Великодный В.Ю., Емельянов А.В., Еремин А.В.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 10. С. 23.
6. *Емельянов А.В., Ерёмин А.В., Куликов С.В.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 5. С. 24.
7. *Диваков О.Г., Еремин А.В., Зиборов В.С., Фортвов В.Е.* // Докл. АН. 2000. Т. 373. № 4. С. 487.
8. *Великодный В.Ю., Битюрин В.А.* // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 9. С. 14.
9. *Куликов С.В., Манелис Г.Б.* // Докл. АН. 2002. Т. 382. № 5. С. 641.
10. *Куликов С.В., Манелис Г.Б., Терновая О.Н.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 6. С. 73.
11. *Куликов С.В., Червонная Н.А.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 66.
12. *Додулат О.И., Клосс Ю.Ю., Черемисин Ф.Г.* Физико-химическая кинетика в газовой динамике. Электр. журн. 2013. Т. 14. Вып. 1; <http://www.chemphys.edu.ru>
13. Сб. статей “Ударные трубы” / Под ред. Рахматуллина Х.А., Семенова С.С. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
14. *Зельдович Я.Б., Генич А.П., Манелис Г.Б.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 2. С. 349.
15. *Kulikov S.V.* // Shock Waves. 1997. V. 7. № 1. P. 25.
16. *Берд Г.* Молекулярная газовая динамика. М.: Мир, 1981.
17. *Куликов С.В., Берзигияров П.К.* // Вычисл. методы и програм. 2002. Т. 3. № 2. С. 51.
18. *Генич А.П., Куликов С.В., Манелис Г.Б., Сериков В.В., Яницкий В.Е.* // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1986. Т. 26. № 12. С. 1839.
19. *Гейдон А., Герл И.* Ударная труба в химической физике высоких температур. М.: Мир, 1966.
20. *Богданов А.В., Дубровский Г.В., Осипов А.И., Стрельченя В.М.* Вращательная релаксация в газах и плазме. М.: Энергоатомиздат, 1991.
21. *Куликов С.В.* // Матем. моделирование. 1999. Т. 11. № 3. С. 96.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 534.22.2

СВОЙСТВА ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© 2021 г. М. В. Агеев¹, Ю. Н. Ведерников¹, Г. Г. Зегря², А. С. Мазур³,
У. М. Побережная³, В. К. Попов¹, Г. Г. Савенков^{2, 3*}

¹Научно-производственное предприятие “Краснознамёнец”, Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: sav-georgij@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.08.2020;

после доработки 12.09.2020;

принята в печать 20.10.2020

Представлены результаты экспериментов по определению чувствительности к удару и наколу, а также к времени срабатывания взрывчатых композиций на основе пористого кремния с различными окислителями и флегматизирующими или инертными добавками. Проведено сравнение полученных результатов с данными по времени срабатывания штатных воспламенительных составов и инициирующих взрывчатых веществ.

Ключевые слова: энергонасыщенный композит, пористый кремний, инициирующее взрывчатое вещество, удар, накол, время срабатывания.

DOI: 10.31857/S0207401X2103002X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одними из перспективных направлений исследований в прикладной физике горения и взрыва являются разработки, связанные с созданием так называемых “зеленых” энергетических материалов, например ударно-воспламенительных составов (УВС) для капсулей-воспламенителей или капсулей-детонаторов, на основе структурированного на наноуровне кремния [1–9], как монокристаллического, так и пористого.

В современных капсулях-воспламенителях как ударного, так и накольного действия рецептуры капсульных составов не отличаются друг от друга, но они могут различаться по соотношению компонентов. Так, процентное содержание инициирующих взрывчатых веществ (ВВ) в капсульных составах для капсулей-воспламенителей накольного действия больше, чем для капсулей-воспламенителей ударного действия [10].

Существующие составы для капсулей-воспламенителей подразделяются обычно на шесть типов [10]: 1) гремучертутные корродирующие; 2) корродирующие без гремучей ртути; 3) гремучертутные некорродирующие; 4) некорродирующие без гремучей ртути (на основе соединений свинца); 5) перспективные составы без соединений свинца — на основе соединений динитроди-

азофенола, щелочных солей нитробензофуороксанов, стронция диазодинитрорезорцината, органических азидов и других; 6) прочие составы — составы с использованием крайне редко применяющихся компонентов: красного фосфора, стабана-тов (комплексных солей нитраминотетразола и стифната свинца). То есть пять из шести типов УВС (кроме пятого типа) содержат крайне экологически грязные вещества и соединения. Таким образом, исходя из сложившегося положения в капсульной промышленности, можно утверждать, что исследования, направленные на создание новых экологически чистых (“зеленых”) ударно-воспламенительных составов, в настоящее время весьма актуальны.

В принципе, кремний как горючее в пиротехнических малогазовых составах применялся еще в начале тридцатых годов прошлого века [11]. Но в целом применение кремния в качестве горючего в пиротехнических составах было ограничено, что связано с трудностью его окисления даже при применении самых энергичных окислителей [12].

Однако с развитием технологий получения высокодисперсного и нанодисперсного кремния (n-Si) и применения его в различных энергонасыщенных составах было установлено [13], что уменьшение размера частиц кремния приводит к существенному увеличению скорости его горения.

Так, при сбалансированном содержании кислорода скорость горения наноразмерных частиц кремния приблизительно в два раза выше по сравнению с кремнием с частицами микронного (μ -Si) размера. При этом состав μ -Si/ KClO_4 (перхлорат калия) горит со скоростью менее 5 мм/с, в то время как механоактивированный композит n -Si/ KClO_4 горит с уникально высокими скоростями взрывного горения: 180–640 м/с (в зависимости от плотности и соотношения компонентов) [4].

Композиции на основе пористого кремния (por-Si), в принципе, могут заменить штатные капсульные (ударно-воспламеняемые или даже детонирующие) составы и ВВ (в частности, ТЭН), так как они показали достаточный уровень чувствительности к простым начальным импульсам [8, 14]. Кроме того, благодаря уникальной пористой структуре кремния связь последнего с окислителем осуществляется почти на молекулярном уровне, т.е. мы имеем некое приближение к индивидуальному взрывчатому веществу. И наконец, применение кремния в качестве горючего выгодно и с точки зрения его распространенности при использовании в качестве сырья в полупроводниковой промышленности. К тому же сам процесс изготовления ВВ на основе por-Si совместим с методами изготовления микроэлектромеханических систем, что позволяет изготавливать ВВ как неотъемлемый элемент этой системы в процессе серийного производства

Однако данных по ряду характеристик (например, по скорости горения) составов на основе por-Si в литературных источниках нет. Для ряда составов на основе пористого кремния, как для двухкомпонентных, так и трехкомпонентных, отсутствуют данные и по чувствительности. Поэтому в настоящей работе авторы постарались восполнить указанные пробелы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые составы на основе por-Si и технология их получения

Пористый кремний с размерами пор 10–20 нм для составов получали из пластин монокристаллического кремния марки КДБ-100 по технологии, описанной в работе [9]. В результате получали порошок por-Si со средним размером частиц 30–40 мкм. По классификации Международного союза по чистой и прикладной химии (IUPAC) полученный нами пористый кремний относится к мезопористым структурам.

В качестве окислителей в настоящей работе применялись перхлораты натрия (NaClO_4) и бария (BaClO_4)₂, а также нитрат кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), ТЭН и аммониевая соль динитрамида (АДНА, $(\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2)$ [15]. Выбор окислителей обусловлен их простотой, доступностью (кроме последнего) и

высокой растворимостью в широко распространенных и легколетучих растворителях. Кроме того, учитывался их кислородный эквивалент – масса окислителя в граммах, которая требуется для выделения 1 г кислорода при полном (или неполном) его восстановлении [8]. Выбор соли динитрамида обусловлен тем, что она является перспективным бесхлорным окислителем смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ), обладающим лучшими энергетическими характеристиками по сравнению с традиционно используемым в СТРТ перхлоратом аммония [15].

Кроме бинарных составов исследованию подвергались трехкомпонентные композиции (с добавками). В первую очередь это связано с тем, что, как показали испытания бинарных составов [8], они оказались достаточно чувствительными к механическим воздействиям. А в ряде конструкций капсулей-воспламенителей имеется деталь – наковаленка [16], в которую упирается ударный состав, и при досылке наковаленки в оболочку капсуля может произойти несанкционированное срабатывание состава. Поэтому необходимы флегматизирующие добавки, чтобы устранить такое срабатывание. В качестве флегматизирующих добавок применялись ТЭН, многослойный (5–10 слоев) графен (Gr), эпоксидно-полиамидный клей марки ОК-15.

Взрывчатые композиции (ВК) изготавливали по так называемой “мокрой” технологии. Навеска порошка por-Si, засыпанная в сборку (матрица с внутренним диаметром 5 мм) для испытаний, пропитывалась насыщенным раствором окислителя путем закапывания. Количество капель рассчитывали так, чтобы после испарения растворителя массовое соотношение между окислителем и порошком por-Si было на уровне 1 : 1, а полная масса навески взрывчатой композиции составляла 0.012 ± 0.002 г.

После того как навеска нанопористого кремния пропитывалась раствором окислителя, ее прессовали на прессе под удельным давлением 100 МПа и ставили сушиться в термостат при температуре 60 °С до полного высыхания. После высыхания путем взвешивания контролировалась масса навески взрывчатой композиции.

Так как после высыхания чувствительность композиций резко возрастала (как и вероятность срабатывания от несанкционированного срабатывания), снаряжение состава (закапывание окислителя) проводили непосредственно в сборке для проведения испытаний. Введение в состав добавок проводилось перед закапыванием. Рецепт исследованных трехкомпонентных составов приведена в табл. 1. Выбор процентного содержания графена будет объяснен ниже.

Кроме исследованных составов на основе por-Si для сравнения были проведены испытания

Таблица 1. Рецепттура составов

Взрывчатая композиция	Компонент		
	Содержание, %		
por-Si + NaClO ₄ + Gr	<u>por-Si</u> 38.5	<u>NaClO₄</u> 53.8	<u>Gr</u> 7.7
por-Si + Ba(ClO ₄) ₂ + ОК-15	<u>por-Si</u> 50.0	<u>Ba(ClO₄)₂</u> 50.0	<u>ОК-15</u> 2(сверх 100%)
por-Si + Ba(ClO ₄) ₂ + ОК-15	<u>por-Si</u> 50.0	<u>Ba(ClO₄)₂</u> 50.0	<u>ОК-15</u> 10(сверх 100%)

капсюльного ударного неоржавляющего модернизированного состава УНМТ (тротильный эквивалент – 0.66). Его рецепттура приведена в табл. 2.

Методики испытаний

на чувствительность ВК к удару и трению

Для определения чувствительности исследуемых ВК к удару использовался вертикальный копер В.С. Козлова К-44-1 [17]. Испытания проводили по методике “Определение чувствительности к удару продуктов, соответствующих ГОСТ 1905-78 и составов на их основе”, разработанной в АО “НПП “Краснознамёнец”.

По штатной методике матрицу с прессованной навеской ВК массой (0.012 ± 0.002) г вставляют в цилиндрическое гнездо копра. В отверстие матрицы помещают отполированный и тщательно проверенный стальной боек с ударной площадкой длиной (1.20 ± 0.02) мм [8]. Груз массой 200 г сбрасывается с соответствующей высоты. Максимальная высота падения груза – 25 см. В соответствии с ГОСТ 4545-88 за взрыв принимают взрывчатое превращение, сопровождаемое звуковым эффектом или пламенем. Испытания на чувствительность ВК к трению проводились на копре К-44-3 в соответствии с ГОСТ Р 50835-95.

Методика испытаний на время срабатывания ВК при ударе и наколе

Испытания как при ударе, так и при наколе проводили с помощью копра К-44-1, а также пьезоэлектрического и фотодатчиков. Схема установки для определения времени срабатывания ВК представлена на рис. 1.

Снаряженную сборку вставляли в корпус, внутри которого находился пьезоэлектрический датчик. Сверху сборку закрывали крышкой с закрепленным световодом. В центре крышки сделано отверстие для бойка (или жала), на который падал груз.

При сбрасывании груза 1 (рис. 1) он ударяет по бойку 2 и запускает развертку осциллографа (вход, 2.5 В). Сигнал при ударе генерируется на пьезодатчике и записывается на канале 2 развертки

Таблица 2. Компоненты штатного состава УНМТ

Компонент	Содержание, %
ТНПС (C ₆ H(NO ₂) ₃ (OPb) ₂)	38 ± 3
Нитрат бария (Ba(NO ₃) ₂)	32 ± 3
Сульфид сурьмы (Sb ₂ S ₃)	15 ± 2
Цирконий	7 ± 2
ТЭН (C(CH ₂ ONO ₂) ₄)	5 ± 2
Тетразен (C ₂ H ₆ N ₁₀ · H ₂ O)	3 ± 1

осциллографа. При вспышке состава свет по световоду 8 попадает на фотодиод 7 и фиксируется по отклонению луча 1 развертки осциллографа.

Испытания при наколе проводили по той же схеме, вставляя вместо бойка короткое закаленное до твердости (42±63)HRC₃ жало (рис. 2) из стали У10. Высота падения груза – 6 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Результаты испытаний

на чувствительность ВК к удару и трению

Результаты испытаний на чувствительность к удару и трению взрывчатых бинарных компози-

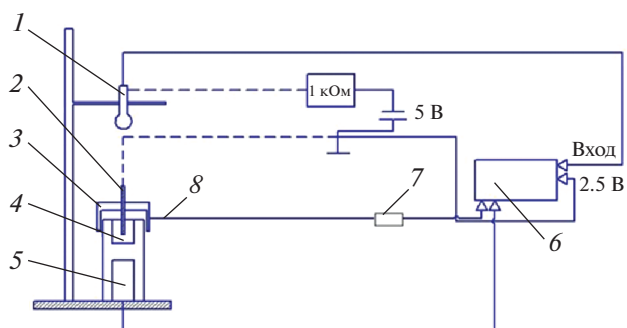


Рис. 1. Функциональная схема установки для определения времени срабатывания: 1 – груз массой 200 г, 2 – боек, 3 – крышка испытательной сборки, 4 – сборка с запрессованным составом, 5 – пьезодатчик, 6 – осциллограф, 7 – фотодиод, 8 – световод.

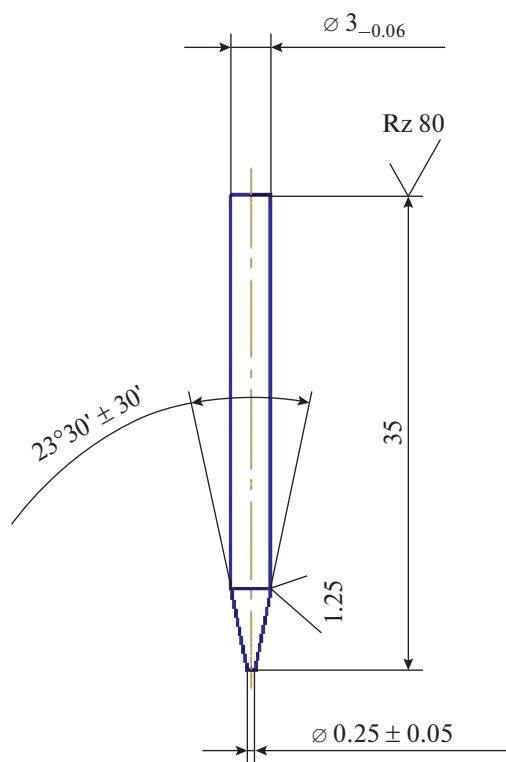


Рис. 2. Конструктивная схема короткого жала.

ций $\text{por-Si} + \text{NaClO}_4$, $\text{por-Si} + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{por-Si} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ приведены в работе [8]. Бинарная композиция $\text{por-Si} + \text{ТЭН}$ была нечувствительна

Таблица 3. Чувствительность к удару трехкомпонентных составов

Композиция (состав)	H_0 , см	H_{50} , см	H_{100} , см
$\text{por-Si} + \text{NaClO}_4 + \text{Gr} (3 : 1)$	2.0	3.0	4.0
$\text{por-Si} + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 + \text{OK-15}$ (2% ОК-15)	—	0.5	1.5
$\text{por-Si} + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 + \text{OK-15}$ (10% ОК-15)	3.0	5.5	10.5
УНМТ	2	—	3

Таблица 4. Время срабатывания бинарных композиций

Окислитель	Время срабатывания, мкс
$\text{NaClO}_4 (3 : 1)$	376
NaClO_4 (вода)	1500
$\text{NaClO}_4 (1 : 1)$	1600
NaClO_4 (ацетон)	240
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (ацетон)	212–408

Примечание: в скобках указаны растворители и соотношения между ацетоном и водой в смешанном растворителе; разброс по времени составляет 100–130 мкс.

к удару на копре К-44-1, что можно объяснить слишком большим критическим диаметром горения композиции по отношению к малой площади торцевой поверхности бойка. Верхний предел чувствительности к трению, определенный на копре К-44-3, у данной композиции оказался равен $P_{100} = 1000$ МПа, нижний предел $P_0 = 300$ МПа, что значительно выше, чем у бинарных композиций, исследованных в работе [8].

Композиция $\text{por-Si} + \text{АДНА}$ также обладала существенно меньшей чувствительностью к удару на копре К-44-1 по сравнению с классическими инициирующими взрывчатыми веществами и бинарными композициям [8]. Нижний предел чувствительности к удару для этой композиции равен $H_0 = 23$ см, верхний предел чувствительности, H_{100} , для этой композиции установить не удалось (так как на копре К-44-1 максимальная высота падения груза равна 25 см).

Результаты испытаний на чувствительность к удару на копре К-44-1 трехкомпонентных композиций приведены в табл. 3. Кроме испытаний композиции с процентным содержанием графена, указанным в табл. 1, проводились испытания и с другими массовыми долями Gr: от 10 до 25%. При таких значениях массовой доли графена чувствительность ВК к удару резко снижалась, и отказы происходили уже на высоте 23 см.

Поскольку мотивацией работы, кроме указанной во Введении, была в том числе и разработка состава с чувствительностью на уровне штатного, то эмпирически были определены массовая доля графена для композиции, представленной в табл. 1, а также рецептура растворителя. Растворителем для NaClO_4 в данной композиции служила смесь ацетона и воды в соотношении 3 : 1. Композиция с указанными параметрами и участвовала в расширенных испытаниях.

Как следует из результатов, представленных в табл. 3, составы с содержанием 2–5% полимеров сверх 100% оказались слишком чувствительны к механическим воздействиям: состав на основе перхлората бария с добавкой с 2% ОК-15 срабатывал на копре К-44-1 при сбросе груза с высоты 0.5 см. Вероятно, добавка клея приводила к более резкому нарастанию давления в очаге возбуждения. Введение 10% полимера в состав значительно снижало чувствительность, но вместе с ней снижался и режим взрывчатого превращения: состав при ударе просто выгорал (без звуковых эффектов).

Так как величина H_{100} для штатного состава УНМТ меньше, чем для композиции $\text{Si} + \text{NaClO}_4 + \text{Gr}$, то чувствительность к удару у УНМТ несколько выше.

*Результаты испытаний
на время срабатывания ВК при ударе*

Результаты испытаний на время срабатывания бинарных ВК $\text{por-Si} + \text{NaClO}_4$ (с различными растворителями) приведены в табл. 4. Пример осциллограммы срабатывания бинарной композиции с перхлоратом бария представлен на рис. 3.

Результаты испытаний на время срабатывания разработанной композиции $\text{por-Si} + \text{NaClO}_4 + \text{Gr}$ (из табл. 1 и 3), а также штатного состава УНМТ представлены в табл. 5. На рис. 4 приведены примеры типичных осциллограмм процесса их срабатывания. Анализ результатов, представленных в табл. 4 и 5, показывает, что: 1) время срабатывания бинарных композиций с перхлоратом натрия существенно выше, чем у разработанного состава $\text{por-Si} + \text{графен} + \text{NaClO}_4$; 2) время срабатывания

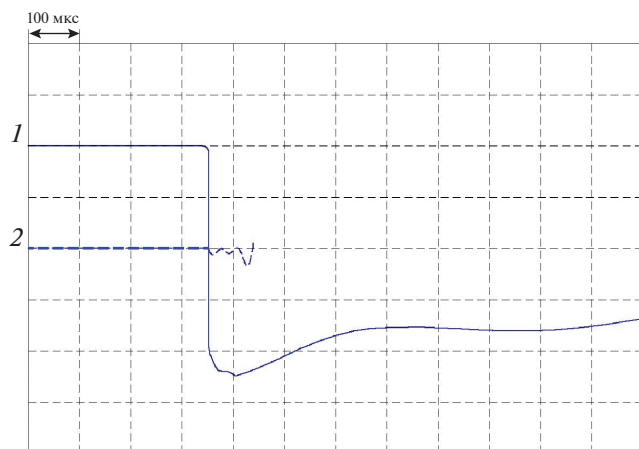


Рис. 3. Осциллограмма срабатывания композиции $\text{por-Si} + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ при ударе: 1 — сигнал с фотодатчика, 2 — сигнал с пьезодатчика.

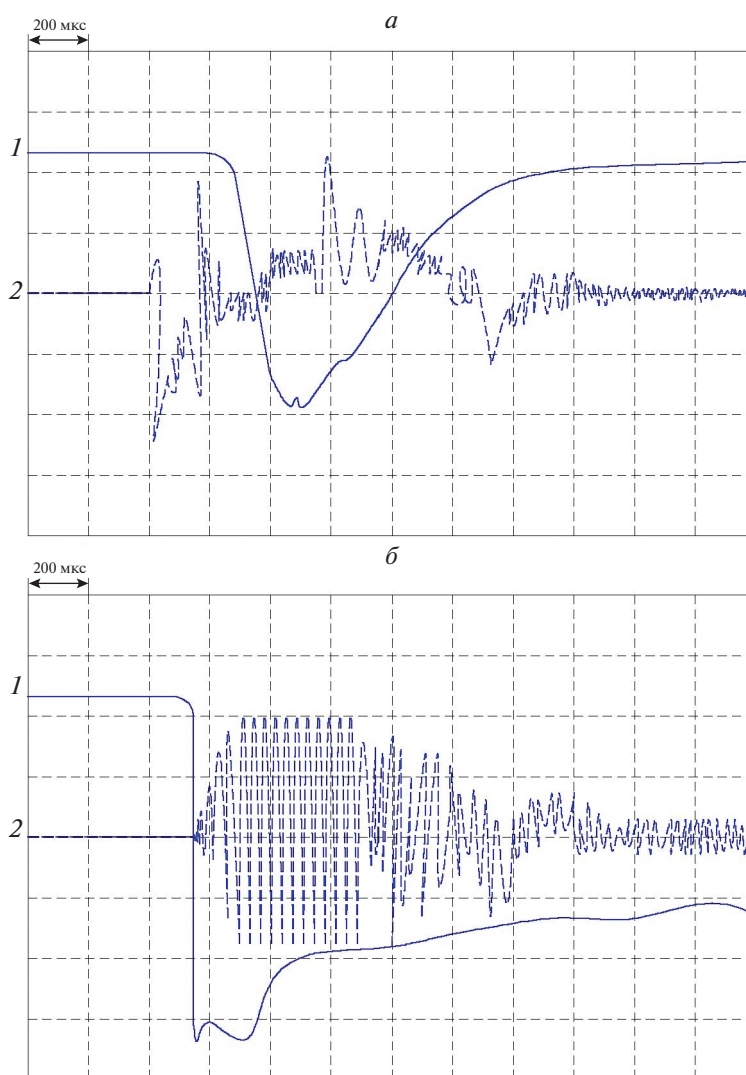


Рис. 4. Осциллограммы срабатывания составов $\text{por-Si} + \text{Gr} + \text{NaClO}_4$ (а) и УНМТ (б) при ударе: 1 — сигнал с фотодатчика, 2 — сигнал с пьезодатчика.

Таблица 5. Время срабатывания композиции и состава УНМТ

Композиция	Время срабатывания, мкс (разброс, %)
por-Si + NaClO ₄ + Gr	152–204 (29)
УНМТ	296–544 (59)

композиции por-Si + графен + NaClO₄ в 2–3 раза меньше, чем у штатного состава УНМТ.

Результаты испытаний на время срабатывания ВК при наколе

Поскольку композиция por-Si + Ba(ClO₄)₂ срабатывала при установке жала в крышку, т.е. данная композиция оказалась очень чувствительной к наколу, то в дальнейших испытаниях она не участвовала. Результаты испытаний к наколу разработанного состава por-Si + графен + NaClO₄ приведены в табл. 6, а примеры осциллограмм — на рис. 5.

Дадим некоторые пояснения относительно приведенных осциллограмм. Начальная запись

давления с пьезодатчика относительно начала запуска развертки происходит по-разному, что связано с разной амплитудой волны сжатия, которая приходит на датчик (разная акустическая жесткость составов), а также, возможно, с недостаточной чувствительностью датчика в данной постановке, поскольку он находится за роликом сборки копра К-44-1 в металлическом корпусе. Поэтому запуск осуществляется с внешнего входа при ударе грузом весом 200 г. Датчик хорошо работает при испытаниях на копке К-44-2. Дребезг на осциллограмме при работе пьезодатчика связан не с наводками, а с частотой работы самого датчика (10 МГц), который работает без фильтра и усилителя, а сигнал на осциллограф поступает через простую R–C-цепочку. Датчик в данной постановке эксперимента не является измерительным инструментом, а фиксирует удар. Например, на рис. 5 накольный малогазовый пиротехнический состав срабатывает почти в отсутствие давления.

Для сравнения были проведены испытания на время срабатывания термостойкого накольного состава, представляющего собой малогазовый замедлительный состав Kp45Cc55, запрессованный

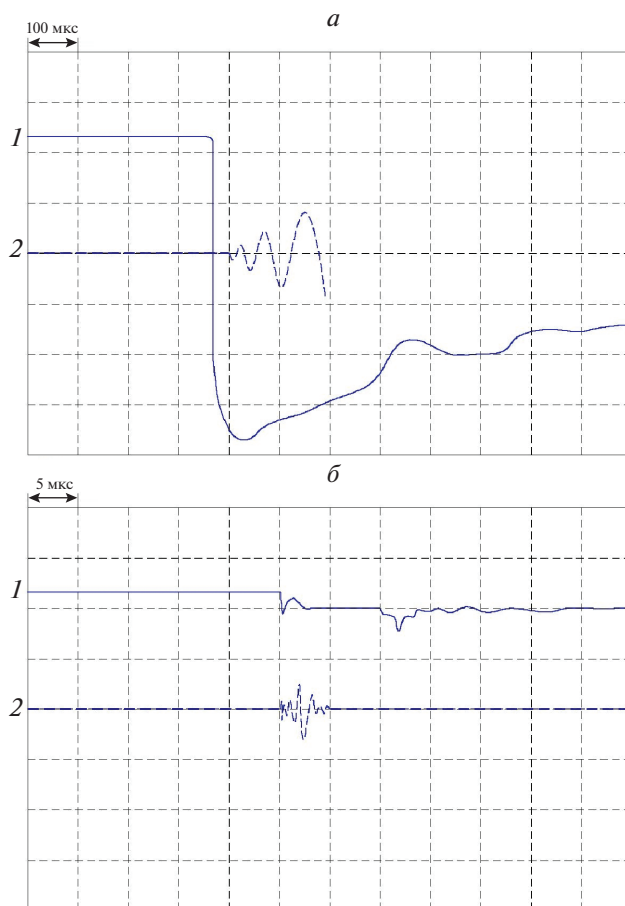


Рис. 5. Осциллограммы срабатывания составов por-Si + Gr + NaClO₄ (а) и Kp45Cc55 (б) при наколе: 1 — сигнал с фотодатчика, 2 — сигнал с пьезодатчика.

Таблица 6. Время срабатывания составов от накола жалом

Состав	Масса навески, г	Давление прессования, МПа	Время срабатывания, мс
por-Si + Gr + NaClO ₄ Kp45Cc55	0.012	100	0.168
	0.135	500	15
por-Si + Cc55	0.05	100	
	0.135	500	<1 мс
	0.05	100	

под давлением 500 МПа, который применяется в гражданских СИ (КВ-Н-11 и КД-Н-13). Рецепт-ура: Kp45Cc55 – микрокристаллический кремний с размером частиц 5–10 мкм – 45%, свинцовый сурик – 55%. Результаты испытаний на время срабатывания ВК также приведены в табл. 6.

И, наконец, в табл. 6 приведены результаты испытаний следующего состава: механическая смесь por-Si – 45% и свинцовый сурик – 55%. Замена микрокристаллического кремния на пористый привела к тому, что время срабатывания такого состава уменьшилось более чем на полтора порядка, что в целом может резко повысить надежность работы детонаторов. Как следует из результатов, представленных в табл. 6, время срабатывания композиции por-Si + Gr + NaClO₄ (3 : 1) не зависит от вида инициирования (удара или накола).

ВЫВОДЫ

На основе результатов проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Бинарные композиции пористого кремния с ТЭНом и аммониевой солью динитрамида имеют очень низкую чувствительность к удару по сравнению с классическими инициирующим ВВ и бинарными композициями por-Si с перхлоратами, что может быть связано для ТЭНа с большим критическим диаметром горения композиции по отношению к малой площади торцевой поверхности бойка, а для АДНА – неоптимальностью соотношения между горючим (por-Si) и окислителем (АДНА).

2. Чувствительность к удару композиции por-Si + Gr + NaClO₄ (3 : 1) находится на уровне чувствительности штатного воспламенительного состава УНМТ, что делает ее (с учетом малого времени срабатывания) перспективной для широкого применения как в качестве воспламенительного, так и инициирующего состава (в зависимости от массы навески и давления прессования).

3. Время срабатывания бинарных композиций por-Si + NaClO₄ и por-Si + Ba(ClO₄)₂ с растворителем (ацетоном или смесью ацетона и воды в соотношении 3 : 1) соответствует времени срабатывания штатного воспламенительного состава УНМТ.

4. Время срабатывания композиции por-Si + Gr + NaClO₄ (3 : 1) практически или мало зависит от вида инициирования (удара или накола).

5. Замена в составе Kp45Cc55 микрокристаллического кремния на пористый приводит к резкому уменьшению (на полтора порядка) времени срабатывания состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berger B.P., Haas B., Mathieu J., Vine T., Griffiths T.T. // Proc. 33th Intern. Pyrotechnics Sem. USA: IPS, 2006. P. 81.
2. Koch E.-C., Clément D. Special Materials in Pyrotechnics: V.I. Silicon – An Old Fuel with New Perspectives // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2007. V. 32. № 3. P. 205.
3. Долгобородов А.Ю., Стрелецкий А.Н., Махов М.Н., Колбанёв И.В., Фортвов В.Е. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 12. С. 40.
4. Долгобородов А.Ю., Махов М.Н., Стрелецкий А.Н. // Горение и взрыв. Вып. 3 / Под ред. Фролова С.М. М.: Торус Пресс, 2010. С. 219.
5. Долгобородов А.Ю., Стрелецкий А.Н., Махов М.Н. и др. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 8. С. 37.
6. Kishilev E.G., Gany A. // Proc. 6 Seminar New Trends in Research of Energetic Materials. Pardubice: University of Pardubice, 2013. P. 197.
7. Зегря Г.Г., Савенков Г.Г., Морозов В.А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. Вып. 4. С. 501.
8. Агеев М.В., Ведерников Ю.Н., Зегря Г.Г., Побережная У.М., Попов В.К., Савенков Г.Г. // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. Вып. 5. С. 48.
9. Савенков Г.Г., Зегря А.Г., Зегря Г.Г., Румянцев Б.В., Синани А.Б., Михайлов Ю.М. // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 3. С. 397.
10. Джангириян В.Г., Фадеев Д.В., Агеев В.Н., Кругликов В.С., Шабров А.В. Производство капсулей-воспламенителей. Сергиев Посад: Изд-во “Весь Сергиев Посад”, 2015.
11. Мельников В.Э. Современная пиротехника. М.: Наука, 2014.
12. Шидловский А.А. Основы пиротехники. М.: Машиностроение, 1973.
13. Гозуля М.Ф., Бражников М.А. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 4. С. 1.
14. Михайлов Ю.М., Гаранин В.А., Ганин Ю.В., Гончаров Т.К., Ганина Л.В., Зегря Г.Г. // Изв. АН. Сер. Химическая. 2016. № 10. С. 2400–2404.
15. Лукьянов О.А., Тартаковский В.А. // Рос. хим. журн. 1997. Т. XLI. № 2. С. 5.
16. Власенко М.Е. Средства воспламенения боеприпасной техники. СПб.: Компьютербург, 2016.
17. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. М.: Машиностроение, 1975.

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 541.11:547.235.5

ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА РАКЕТНОГО ТОПЛИВА БЕЗ МЕТАЛЛА С МАКСИМАЛЬНО ДОСТИЖИМОЙ ВЕЛИЧИНОЙ УДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСА ОТ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЯ

© 2021 г. Е. М. Дорофеенко¹, Д. Б. Лемперт^{1*}¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: lempert@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 09.10.2019;

после доработки 02.11.2019;

принята в печать 20.11.2019

Изучено влияние величины энтальпии образования, содержания водорода и коэффициента насыщенности кислородом (α) органического окислителя твердых ракетных топлив на оптимальную величину α связующего, обеспечивающую максимальные величины удельного импульса в композициях без металла на базе конкретного окислителя. Найдена количественная зависимость максимально достижимого удельного импульса бинарных составов топлив, содержащих высокоэнтальпийный органический окислитель и связующее, от энтальпии образования окислителя, содержания в нем водорода и величины α .

Ключевые слова: смесевое твердое ракетное топливо (СТРТ), окислитель, связующее, удельный импульс.

DOI: 10.31857/S0207401X21030043

ВВЕДЕНИЕ

Первые несколько десятков лет развитие химии твердых ракетных топлив было направлено на создание окислителей с высоким содержанием кислорода, чтобы за счет последнего обеспечить тепловыделение при окислении углеводородного связующего до CO_2 и воды и металла до оксида. Такими окислителями были нитрат аммония (НА), перхлорат аммония (ПХА) и аммониевая соль динитрамина (АДНА) [1]. Поскольку все они имели невысокие величины энтальпии образования (ΔH_f°) (в ряду НА – ПХА – АДНА ΔH_f° растет от -1080 до -270 ккал/кг), резкое увеличение удельного импульса (I_{sp}) достигали введением в состав топлива металлов (особенно Be, Al, V) [2].

Уже к концу XX столетия стало понятно, что энергетический потенциал таких окислителей ограничен и следует развить иной принцип создания топлив – переход к высокоэнтальпийным окислителям (с ΔH_f° вплоть до 4000 кДж/кг) [3]. Эти окислители практически не нуждаются в металле, так как много тепловой энергии выделяется при горении индивидуального соединения именно за счет высокого значения ΔH_f° . Кроме того, отсутствие конденсированной фазы в про-

дуктах сгорания топлив на таких окислителях исключает потери удельного импульса (I_{sp}) за счет двухфазности продуктов сгорания, тем более что в продуктах сгорания металлизированных топлив существенно ниже количество рабочего тела, т.е. газов, расширение которых по мере прохождения из камеры сгорания к срезу сопла и обеспечивает ракетную тягу. Например, составы с 20% алюминия дают ~37% конденсированного оксида алюминия в продуктах сгорания и только 63% газов.

В течение последних 30 лет заметно увеличилось число работ по созданию и изучению свойств высокоэнтальпийных соединений. Большим успехом стало получение гексанитрогексаазаизовюрцитана ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$; CL-20; $\Delta H_f^\circ = 861.3$ кДж · кг⁻¹; $\rho = 2.04$ г · см⁻³; $\alpha = 0.8$) [4], множества производных азотсодержащих гетероциклов – фурананов и фуроксанов [5–13], триазинов, тетразолов [14], пиразолов [15–17] и других подобных структур с замещением всех или некоторой части атомов водорода на фрагменты-окислители (например, группы $-\text{NO}_2$, $>\text{NNO}_2$ и др.). Окислители этого типа отличаются от традиционных (НА, ПХА, даже АДНА) тем, что: их величины ΔH_f° весьма высоки (вплоть до 4000 кДж/кг), в них существенно ниже содержание водорода (нередко его вообще нет), намного ниже коэффициент насыщенности окисли-

телем α ($\alpha = (2O + NaI)/(4C + H)$) и высока массовая доля азота. Поэтому оптимальная компоновка рецептуры ракетного топлива на основе таких окислителей значительно отличается от той, что применяли при разработке топлив на базе НА, ПХА, АДНА. В работе [18] описана зависимость удельного импульса не содержащих металлов энергетических композиций на основе высокоэнтальпийных органических окислителей от элементного состава и величины ΔH_f° окислителя, от природы и объемного содержания смесового связующего. Было показано, что при заданном значении объемного содержания связующего можно увеличить удельный импульс композиций, содержащих окислители с коэффициентом насыщенности кислородом ($\alpha = O/(2C + 0.5H)$) от 0.6 до 1.3 путем нахождения оптимального массового соотношения углеводородной и активной составляющих в связующем. При росте величины α окислителя требуется все в большей степени обогащать связующее углеводородной составляющей. Основное внимание уделялось зависимости оптимального содержания связующего при использовании окислителей с небольшим разбросом в величине ΔH_f° (от 2300 до 2700 кДж/кг), не содержащих в своем составе водорода.

В настоящей работе изучены зависимости оптимального содержания связующего от величины ΔH_f° основного компонента и параметров, характеризующих его элементный состав, т.е. не только от величины α , но и от массового содержания в нем водорода.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассмотрены в качестве окислителей СТРТ 12 модельных структур:

а) $C_2N_8O_{3.2}$; $C_2HN_8O_{3.6}$; $C_2H_2N_8O_4$; $C_2H_{2.5}N_8O_{4.2}$ (с величинами α равными 0.8);

б) $C_2N_8O_4$; $C_2HN_8O_{4.5}$; $C_2H_2N_8O_5$; $C_2H_{2.5}N_8O_{5.25}$ (с величинами α равными 1.0);

в) $C_2N_8O_{4.8}$; $C_2HN_8O_{5.4}$; $C_2H_2N_8O_6$; $C_2H_{2.5}N_8O_{6.3}$ (с величинами α равными 1.2).

В каждом из перечисленных рядов увеличивается массовая доля водорода, но величина α фиксирована. Каждой из 12 модельных структур задавали по пять величин ΔH_f° (0; 1; 2; 3 и 4 МДж/кг), т.е. всего рассматривали 60 модельных соединений в качестве основного наполнителя СТРТ. Таким образом, исследовали наполнители с величиной ΔH_f° от 0 до 4 МДж/кг, атомным соотношением Н/С от 0 до 1.25 и величиной α от 0.8 до 1.2. Как и в работе [18], в качестве компонентов связующего принимали смесь углеводородного (УС) и активного (АС) связующих (УС имеет условную

формулу на 1 кг $C_{72.15}H_{119.21}O_{0.68}$ ($\Delta H_f^\circ = -393$ кДж/кг; $\rho = 0.92$ г/см³); АС — $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$ [19] ($\Delta H_f^\circ = -757$ кДж/кг; $\rho = 1.49$ г/см³).

Варьировали соотношение УС/АС в составе связующего при общем содержании последнего в композиции 19 об.%, принимая плотность наполнителя 1.85 г/см³. С помощью стандартной программы расчета термодинамических равновесий ТЕРРА [20] рассчитывали величины удельного импульса I_{sp} и температуры горения T_c композиций, задавая давления в камере сгорания и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены расчетные величины I_{sp} в зависимости от характеристик основного наполнителя (его можно называть и окислителем даже в том случае, когда его величина $\alpha < 1$) и доли УС в смесовом связующем. Очевидно, что с ростом ΔH_f° I_{sp} любой композиции растет, но обращает на себя внимание тот факт, что с ростом ΔH_f° максимально достижимая величина I_{sp} для состава с окислителем заданного элементного состава обеспечивается при все более высоком содержании УС в смесовом связующем. С другой стороны, из рис. 1 и 2 видно, что при постоянных значениях ΔH_f° оптимальное содержание УС в смесовом связующем смещается в сторону роста и при повышении коэффициента α окислителя, что было отмечено и в работе [1]. В настоящей работе изучено влияние количества водорода в окислителе при постоянных значениях ΔH_f° и α (каждый из рис. 1.1–1.12 отдельно), и зависимость оптимального содержания УС в смесовом связующем от величины ΔH_f° окислителя при одинаковом элементном составе последнего.

Очевидно, что рост доли водорода от 0 до 2.5% при этих условиях существенно повышает величину удельного импульса I_{sp} (примерно на 15–23 с), поскольку водород гораздо более энергоемкий материал, чем углерод. Из рисунков видно, что с ростом доли водорода в окислителе оптимальное содержание УС в смесовом связующем смещается в сторону роста. Это говорит о том, что при росте доли водорода в окислителе при сохранении величины α окислителя, т.е. за счет определенного увеличения соотношения Н/С, максимально достижимая величина I_{sp} наблюдается при большем значении α всей композиции, хотя это увеличение небольшое, например, при $\Delta H_f^\circ = 3000$ кДж/кг оптимальная композиция $C_2N_8O_4$ соответствует величине $\alpha = 0.913$, тогда как для композиции $C_2H_2N_8O_5 - \alpha = 0.920$.

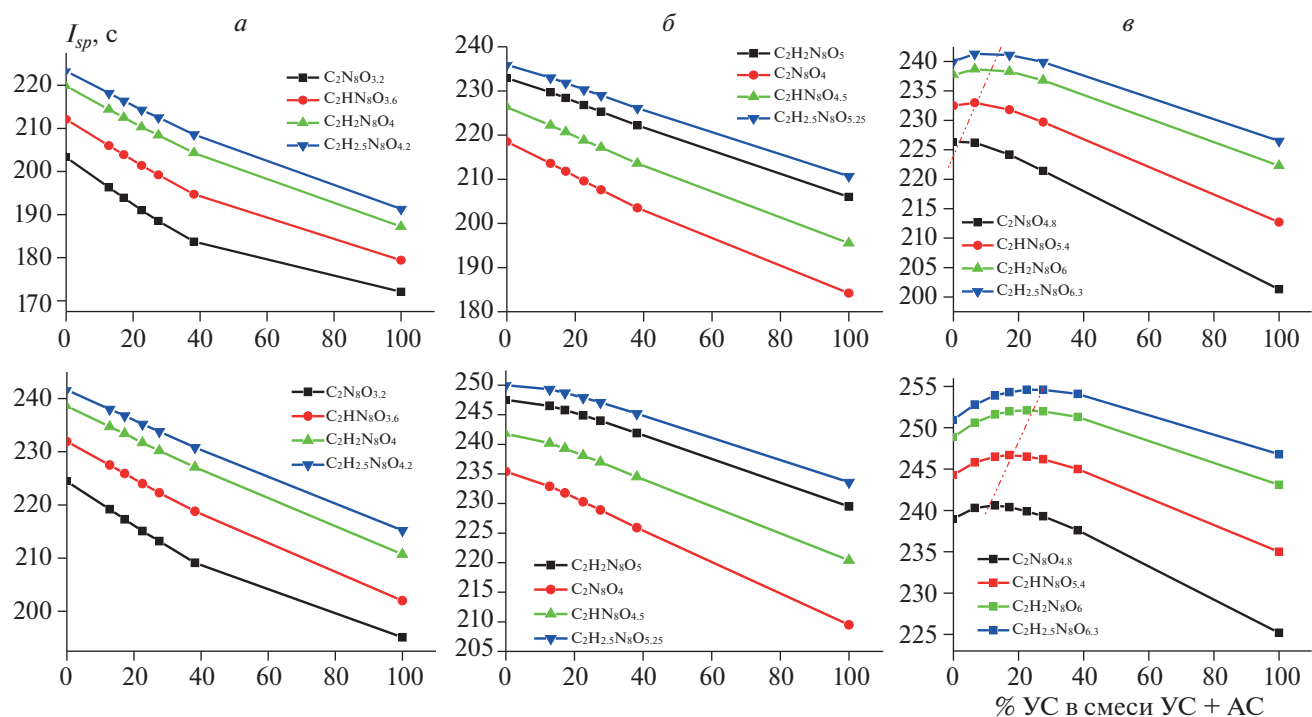


Рис. 1. Изменение удельного импульса I_{sp} состава связующее (смесь УС с АС) при его объемном содержании 19%, а остальное — органический окислитель с величиной энтальпии ΔH_f^0 , равной 0 (верхний ряд) и 1 МДж/кг (нижний ряд) в зависимости от величины $\alpha = 0.8$ (а), 1.0 (б) и 1.2 (в) при разном содержании водорода в окислителе.

Большой набор расчетных данных по величинам I_{sp} позволяет связать оптимальное содержание УС в составе связующего для обеспечения максимально достижимого I_{sp} при использовании окислителя с заданными величинами ΔH_f^0 , α и содержания водорода.

В первом приближении была рассмотрена линейная зависимость $[UC_{\text{опт}}] = k_1 + k_2\Delta H_f^0 + k_3\alpha + k_4[H]$, где $[UC_{\text{опт}}]$ — оптимальное содержание УС в связующем, при котором обеспечивается максимальная величина I_{sp} , %; ΔH_f^0 — МДж/кг; $[H]$ — содержание водорода в окислителе — в мас.%. Однако среди всех 60 “оптимальных” рецептур, представленных на рис. 1, есть большое количество таких, где оптимум по величине I_{sp} достигается при нулевом содержании одного из компонентов связующего и увеличение какой-нибудь из характеристик, например, ΔH_f^0 основного компонента, не меняет ситуацию с оптимальным составом связующего. Для таких систем априори нельзя применять линейную зависимость, поэтому указанной процедуре подвергали только те данные, для которых оптимальное содержание каждого из компонентов ненулевое: их — почти половина (27 из 60). В результате получена эмпирическая формула:

$$[UC_{\text{опт}}] = -191.6 + 21.2\Delta H_f^0 + 151.1\alpha + 13.5[H]. \quad (I)$$

Средняя величина отклонений по величине УС, найденных по результатам анализа данных из рис. 1 и вычисленных по уравнению (I), достаточно мала и составляет 3 абс.вес.%. Каждые 0.5 МДж/кг в величине энтальпии ΔH_f^0 повышают оптимальное содержание УС в сумме (УС + АС) на 10.6 абс.вес.%, каждые 0.1 в величине α увеличивают УС_{опт} на 15.1 абс.вес.%, каждый 1% содержания водорода в окислителе — на 13.5 абс.вес.%.

Интересно отметить, что величина максимально достигаемого удельного импульса $I_{sp(\text{max})}$ хорошо описывается формулой, несколько похожей на формулу (I), но, в отличие от нее — с дополнительным квадратичным членом по ΔH_f^0 . Для максимального значения удельного импульса I_{sp} состава АС + УС + СННО-окислитель:

$$I_{sp(\text{max})} = 198.3 + 13.42\Delta H_f^0 - 0.101\Delta H_f^0{}^2 + 24.54\alpha + 11.76[H], \quad (II)$$

где $I_{sp(\text{max})}$ есть величина удельного импульса состава без металла при оптимальном содержании УС в связующем.

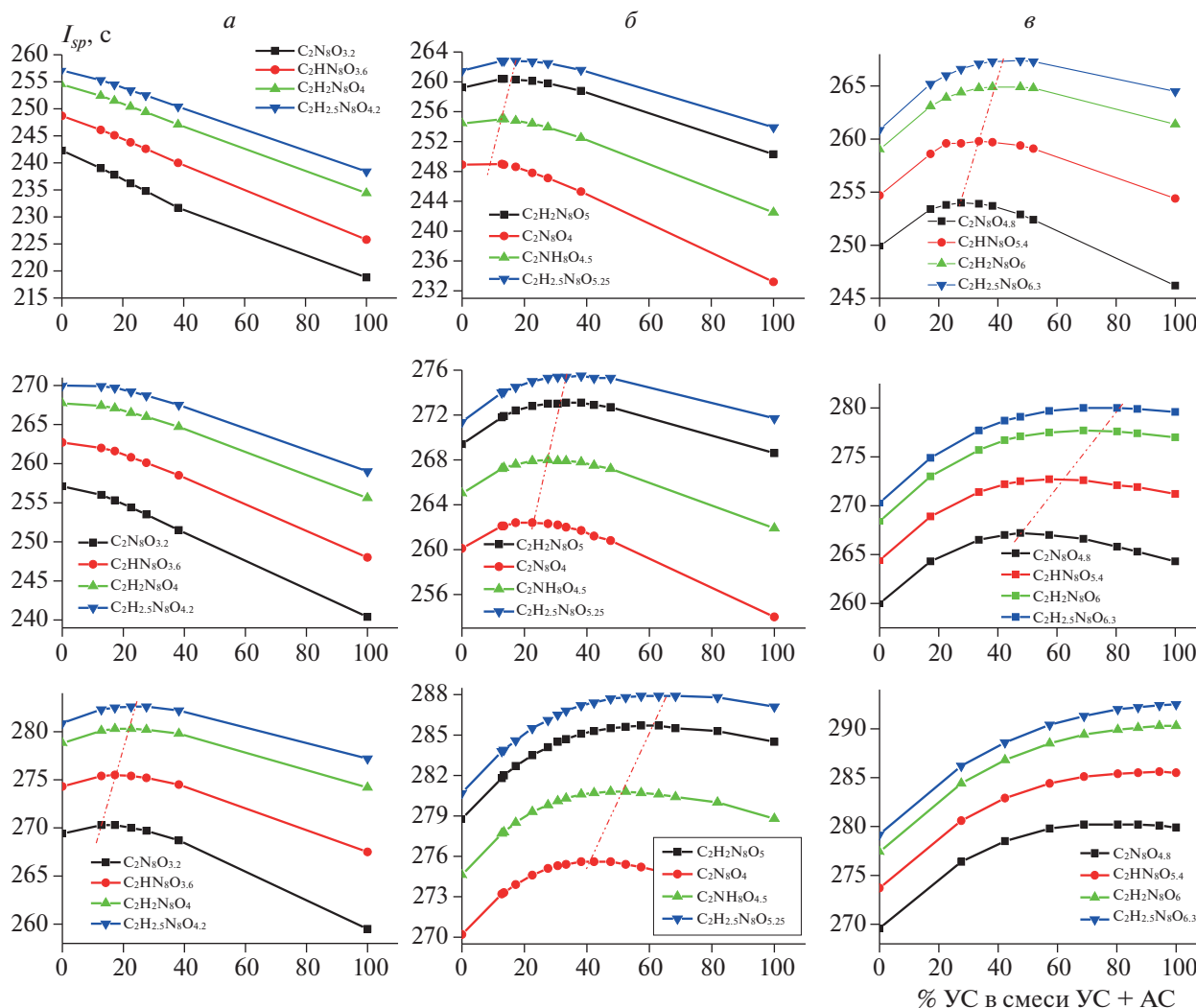


Рис. 2. Изменение удельного импульса I_{sp} состава связующее (смесь УС с АС) при его объемном содержании 19%, а остальное – органический окислитель с величиной энтальпии ΔH_f° , равной 2.0 (верхний ряд), 3.0 (средний ряд) и 4.0 МДж/кг (нижний ряд) в зависимости от величины $\alpha = 0.8$ (а), 1.0 (б) и 1.2 (в) при разном содержании водорода в окислителе.

Средняя величина отклонений по величине $I_{sp(max)}$, найденных по результатам анализа данных из рис. 1 и вычисленных по уравнению (II), весьма мала и составляет 0.21 с. Надо отметить, что и более простая формула:

$$I_{sp(max)} = 198.7 + 12.9\Delta H_f^\circ + 24.7\alpha + 11.7[H] \quad (III)$$

тоже дает неплохой результат (для рассматриваемых окислителей средняя величина отклонений по величинам $I_{sp(max)}$ равна 0.25 с). Величина удельного импульса любой композиции с заданным элементарным составом и высокой положительной энтальпией ΔH_f° пропорциональна не ΔH_f° , а разности $k_1\Delta H_f^\circ - k_2\Delta H_f^{\circ 2}$ (это специально проверено нами), поскольку повышение энтальпий ΔH_f° также непропорционально повышает

температуру горения T_c , и чем выше начальная величина ΔH_f° , тем ее прирост на фиксированную величину $d\Delta H_f^\circ$ ведет к меньшему приросту величин T_c и удельного импульса. Каждые 0.5 МДж/кг в ΔH_f° (при ΔH_f° от 2 до 3 МДж/кг) повышают максимум I_{sp} на ~6.5 с, каждые 0.1 в величине α увеличивают максимум I_{sp} на ~2.45 с; каждый 1 абс.вес.% содержания водорода в окислителе – на ~1.2 с.

Следует иметь в виду, что эмпирические формулы (I) и (II) получены по результатам анализа расчетных данных систем на основе соединений с ΔH_f° от 1 до 4 МДж/кг, с величинами α от 0.8 до 1.2 и содержанием водорода не выше 1.12 мас.%. Следовательно, их нельзя применять к объектам, соответствующие параметры которых выходят за

указанные пределы. Например, для АДНА ($\Delta H_f^\circ = -1.13$ МДж/кг; $\alpha = 2.0$; $H = 3.25$ мас.%) применение формулы (I) дает результат 130% УС (при реальных 64%), а формулы (III) дает значение I_{sp} в 271 с (при реальных 251 с). Заметим, что формулу (II), где есть слагаемое с квадратом величины ΔH_f° , принципиально нельзя использовать при приближении ΔH_f° от высоких положительных величин до нуля и тем более при отрицательных значениях ΔH_f° (меняется физический смысл функции $F = a\Delta H_f^\circ - b\Delta H_f^{\circ 2}$ при $b > 0$ и $\Delta H_f^\circ < 0$), которая во всем диапазоне величин ΔH_f° должна иметь $\delta I_{sp}/\delta \Delta H_f^\circ$ положительные, а $\delta^2 I_{sp}/(\delta \Delta H_f^\circ)^2$ – отрицательные значения.

Следует специально отметить, что в настоящей работе проводилась оптимизация состава смешанного связующего путем создания смесей на базе связующего из конкретных углеводородного и активного компонентов. Очевидно, что если исходить из других базовых компонентов связующего, то коэффициенты в формулах (I) и (II) изменятся (их несложно найти для любой заранее заданной пары компонентов связующего, существенно отличающихся друг от друга величиной α), но принципиальная суть останется той же.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при повышении энтальпии образования ΔH_f° окислителя, содержания в нем водорода и величины α более оптимальны связующие с меньшим содержанием кислорода.

2. Найденны количественные зависимости оптимального состава связующего в СТРТ без металла, содержащего органические высокоэнтальпийные окислители.

3. Найдена количественная зависимость максимально достижимого удельного импульса составов, содержащих органические высокоэнтальпийные окислители, от величины ΔH_f° окислителя, содержания в нем водорода и величины α .

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме 0089-2019-0005 “Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения” при финансовой поддержке программой Президиума

РАН “Перспективные физико-химические технологии специального назначения”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукьянов О.А., Тартаковский В.А. // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 2. С. 5.
2. Сарнер С. Химия ракетных топлив. 1969. М.: Мир.
3. Комаров В.Ф., Шандаков В.А. // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35. № 2. С. 30.
4. Simpson R.L. // Propellants Explos. Pyrotech. 1997. V. 22. P. 249.
5. An L., Yu Q., Sun C. // Asian J. Chem. 2013. V. 25. P. 8991.
6. Wei H., Zhang J., He C., Shreeve J.M. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 8607.
7. Yu Q., Wang Z., Wu B., Yang H. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 8156.
8. Zhang J., Shreeve J.M. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 12887.
9. Степанов А.И., Санников В.С., Дашко Д.В., Росляков А.Г., Астрат'ев А.А., Степанова Е.В. // Химия гетероцикл. соединений. 2015. Т. 4. № 51. С. 350.
10. Wu X., Chu Y., Zheng C., Wang T., Lei W. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2015. V. 51. № 8. P. 760.
11. Sheremetev A.B., Korolev V.L., Potemkin A.A., Aleksandrova N.S., Palysaeva N.V. et al. // Asian J. Org. Chem. 2016. V. 5. P. 1388.
12. Синдицкий В.П., Хоанг Ч.Х., Шереметев А.Б. // Горение и взрыв. 2017. Т. 10. № 4. P. 71.
13. Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A. // Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2012. V. 9. № 4. P. 329.
14. Гудкова И.Ю., Косилко В.П., Лемперт Д.Б. // Физика горения и взрыва. 2019. № 1. С. 37.
15. Ostrovskii V.A., Pevzner M.S., Kofman T.P., Shcherbinin M.B., Zelinskii I.V. // Targets in Heterocyclic Systems. Chemistry and Properties / Eds. Attanasi O.A., Spinelli D. Rome: Ital. Soc. Chem., 1999. V. 3. P. 467.
16. Ostrovskii V.A., Koldobskii G.I., Trifonov R.E. Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. Oxford: Elsevier, 2008. V. 6. P. 257.
17. Далингер И.Л., Корманов А.В., Вацадзе И.А., Серушкина О.В., Шкинева Т.К., Супоницкий К.Ю., Пивкина А.Н., Шереметев А.Б. // Химия гетероцикл. соединений. 2016. Т. 52. № 12. С. 1025.
18. Дорофеенко Е.М., Согласнова С.И., Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б. // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 6. С. 78.
19. Lempert D.B., Nepochiporenko G.N., Manelis G.B. // Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2006. V. 3. № 4. P. 73.
20. Trusov B.G. // Proc. XIV Intern. Symp. on Chemical Thermodynamics. St.-Petersburg, 2002. P. 483.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 577;541.124.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ОПОРНОГО РЯДА

© 2021 г. Г. М. Назин¹, Б. Л. Корсунский^{1,2*}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: kors36@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2019;
после доработки 28.07.2020;
принята в печать 20.08.2020

В представлении константы скорости k_1 первой, некаталитической стадии разложения разработан метод опорного ряда для определения термической стабильности взрывчатых веществ при температурах ниже 100°C. Для определения k_1 при низких температурах использованы наиболее корректные литературные данные по кинетическим параметрам разложения в жидком или твердом состояниях и известные количественные соотношения между значениями k_1 в жидкой и твердой фазах.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, термическое разложение, прогноз стабильности, опорный ряд.

DOI: 10.31857/S0207401X21030092

ВВЕДЕНИЕ

Термическую стабильность можно определить как время, в течение которого соединение может находиться при температуре хранения или практического использования без существенной потери своих эксплуатационных свойств. Реальная стабильность известна только для взрывчатых веществ (ВВ), которые широко применяются на практике уже в течение многих десятилетий. К числу таких соединений относятся бризантные ВВ – 1,3,5-тринитробензол (ТНБ), тротил, гексоген, октоген, тетрил, тетранитрат пентаэритрита (ТЭН) и нитроглицерин (НГЦ), инициирующие ВВ – азид свинца (АС) и тринитрорезорцинат свинца (ТНРС), а также некоторые компоненты взрывчатых составов и порохов – перхлорат аммония (ПХА) и нитроцеллюлоза (НЦ). Длительный опыт эксплуатации этих соединений и многочисленных изделий, созданных на их основе, позволил выявить все факторы, влияющие на стабильность, и надежно определить условия их хранения и применения.

Сроки годности новых веществ находятся ускоренным способом путем испытания их при повышенных температурах. При этом вместо температурно-временного мониторинга эксплуатационных свойств изучается главная причина их изменения – реакция термического разложения. Эта реакция всегда сопровождается выделением газообразных продуктов и тепла, возникновением внутренних давлений и напряжений, следствием

чего является изменение эксплуатационных характеристик: прежде всего скорости и закона скорости горения, а в литых зарядах и в крупногабаритных изделиях – прочности, эластичности и других физико-механических свойств.

Характеристиками реакции являются константа скорости k_1 первой, некаталитической стадии разложения, которая доминирует в начале распада, или более простые показатели – скорости тепловыделения и образования газообразных продуктов. Чтобы перейти от показателей термораспада к оценке собственно термической стабильности, можно использовать два способа: назначить, исходя из независимо сформулированных требований, допустимую степень превращения и найти время его достижения либо применить метод опорного ряда [1], т.е. сравнить показатели реакции разложения испытуемого вещества с аналогичными показателями веществ с известной стабильностью.

Упрощенный вариант этого метода, когда сравнение проводится только с одним соединением и только при одной температуре, лежит в основе широко распространенного в настоящее время метода тестов, или проб. Как правило, этот метод дает оценку стабильности вещества с учетом его целевого предназначения. Например, как показано в работе [2], методика, предложенная в ООН, в которой разогрев в центре образца массой 100 г ограничивается тремя градусами при длительной выдержке при 75°C, отражает свойства

НГЦ. Манометрическая проба [1], допускающая выделение 1 см^3 газообразных продуктов при нагревании 5 г вещества в течение 40 ч при 120°C , ориентирована на гексоген. Нитроглицерин не выдерживает испытания с использованием манометрической пробы, т.е. он не может храниться и применяться в таких же условиях, что и гексоген. Неизвестно, однако, может ли вещество, забракованное каким-нибудь тестом, использоваться в более мягких условиях. Каждый вид боеприпасов нуждается в своем тестировании.

Метод проб, безупречный при контроле стабильности отдельных партий одного и того же вещества или изделия, дает лишь приближенную оценку стабильности новых соединений. Тестирование при одной температуре может привести к большой ошибке при оценке стабильности при низких температурах из-за различия в энергиях активации распада сравниваемых веществ.

Определенный прогресс в оценке стабильности ВВ по заданной глубине разложения достигнут в работе [3], в которой предложено определять срок годности ВВ по времени его разложения на 0.1% ($\tau_{0.1}$). При этом, из-за невозможности прямых измерений, $\tau_{0.1}$ определяется из соотношения $\tau_{0.1} = 0.001/k_1$. В свою очередь, для нахождения k_1 рекомендуется проведение предварительного исследования кинетики разложения вещества методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с определением кинетических параметров реакции. Однако сама по себе величина $\tau_{0.1}$ не является универсальным показателем стабильности. Допустимая степень превращения для одного и того же вещества, но в разных составах может быть на порядок больше или на порядок меньше чем 0.1% [4]. Гарантированным сроком годности скорее можно считать время превращения на 0.01% — $\tau_{0.01}$.

Более дифференцированную оценку стабильности новых соединений может дать метод опорного ряда. И такие характеристики реакции, как константа скорости k_1 или время превращения $\tau_{0.01}$, являются хорошими показателями для веществ опорного ряда и, таким образом, их определение дает возможность сделать его пригодным для использования при разных температурах, включая температуры ниже 100°C .

Тот факт, что полноценный опорный ряд стабильности ВВ до сих пор не создан, обусловлен несколькими причинами. Соединения с известной стабильностью, перечисленные выше, дают хорошую основу для создания такого ряда, однако для многих из них ни k_1 , ни другие кинетические параметры реакции разложения не определены. За исключением НГЦ, все ВВ используются твердыми. Однако из-за сравнительно низкой температуры плавления кинетика разложения твердых ВВ, в

принципе, не может быть изучена для ТНБ и тротила, а для тетрила и ТЭНа при температурах ниже температуры плавления ($T_{пл}$) надежные значения k_1 измерены только при одной температуре, и для этих соединений нет данных по энергии активации реакции в твердой фазе. В случае гексогена и октогена, которые исследовались очень широко разными методами, наблюдается большой разброс литературных данных по скорости и энергии активации распада этих твердых ВВ.

Однако эти препятствия на пути к созданию опорного ряда могут быть устранены. Уже давно известны все факторы, влияющие на скорость разложения твердых веществ, и эти сведения могут быть использованы для выбора из имеющихся литературных данных наиболее корректных значений кинетических параметров. Большую помощь при определении k_1 в твердой фазе может оказать разработанная сравнительно недавно модель “расплавленной клетки” (см. обзор [5]), описывающая ход мономолекулярных реакций в молекулярных кристаллах. Эта модель дает количественную связь между константами скорости разложения в жидкой и твердой фазах, $k_{ж}$ и $k_{тв}$, которую можно использовать для нахождения последней, не прибегая к эксперименту в твердой фазе. Цель данной работы заключается в том, чтобы на базе общих закономерностей осуществить корректировку существующих данных, найти $k_{тв}$ для низкоплавких соединений и построить опорный ряд для определения стабильности в представлении константы скорости k_1 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На скорость реакций разложения вещества в твердой фазе влияют несколько факторов.

1. Сублимация и разложение вещества в газовой фазе. При низких температурах сублимация не играет никакой роли, но при температурах исследования термораспада она может проявляться и тем в большей степени, чем выше температура. Для реакций гомолитического типа (например, отщепление группы NO_2), когда образование переходного состояния не сопровождается значительным изменением дипольного момента, выполняется соотношение $k_{г} \approx k_{ж}$. В свою очередь, константа скорости $k_{ж}$ связана с $k_{тв}$, и обычно $k_{ж}/k_{тв} \approx 100$ [5]. Таким образом, для гомолитических реакций можно ожидать выполнения соотношения $k_{г}/k_{тв} = 100$. Роль газовой реакции снижается при уменьшении отношения $k_{ж}/k_{тв}$, что нередко наблюдается для низкоплавких соединений, а также в некоторых реакциях, идущих по согласованному механизму, когда $k_{г} < k_{ж}$. При разложении твердых соединений наличие газовой реакции обнаруживается по зависимости ее скорости от соотношения массы образца и объема реакционного

сосуда (m/V). Устранить влияние этой реакции можно, исследуя разложение при больших величинах m/V в области независимости скорости от этого соотношения. Среди веществ опорного ряда влияние газофазной реакции отмечалось в случае гексогена [6, 7] и октогена [7]. Упругость паров гексогена при 180°C равна 1 Торр, и при $m/V = 10^{-4}$ г/см³ реакция целиком проходит в газовой фазе. Однако уже при $m/V > 10^{-2}$ г/см³, когда масса твердого вещества становится больше массы паров более чем в тысячу раз, газовая реакция становится незаметной.

2. Эффект предплавления. Появление зародышей жидкой фазы в период предплавления очень сильно влияет на скорость реакций разложения. Как правило, за 10–15 градусов до достижения $T_{пл}$ наблюдается ускорение реакции, и константа скорости $k_{тв}$ становится равной $k_{ж}$. Использование констант скорости, полученных в период предплавления, для построения аррениусовской зависимости дает завышенное значение энергии активации. Между тем, измерения $k_{тв}$ часто проводятся именно в области предплавления, так как вдали от $T_{пл}$ реакция идет слишком медленно. Область предплавления неизбежно захватывается при исследовании разложения методом ДСК.

3. Способ кристаллизации. Реакция в твердой фазе протекает в основном на дислокациях, сосредоточенных на поверхности микроблоков. Размеры последних зависят от условий кристаллизации и изменяются в пределах 200–1000 нм. Крупные микроблоки образуются при медленном охлаждении раствора или медленном испарении растворителя, а мелкие – при кристаллизации из пересыщенных растворов. По скорости разложения такие образцы могут различаться между собой в несколько раз.

Любые примеси в кристаллах, в том числе остатки растворителя и воды, приводят к повышению скорости разложения. Поэтому измерения должны проводиться на хорошо очищенных и высушенных образцах.

В связи с вышесказанным, при выборе из литературных источников наиболее корректных значений кинетических параметров, характеризующих $k_{тв}$, предпочтение отдано данным, определенным в изотермических условиях, вдали от $T_{пл}$ и с учетом сублимации и газофазного распада. Такие данные, как правило, соответствуют наименьшим значениям констант скорости.

Все факторы, осложняющие распад в твердой фазе, исчезают при изучении разложения вещества в расплаве или, что еще лучше, в разбавленном растворе в инертном растворителе. В последнем случае на скорость разложения перестают также влиять автокаталитические процессы и упрощается закон скорости разложения. Реакции разложения в

растворах обычно описываются уравнением 1-го порядка, измерения отличаются воспроизводимостью, константы скорости определяются с большой точностью.

Неудивительно поэтому, что большой интерес представляют работы, цель которых состояла в установлении количественной связи между константами скорости разложения в твердой и жидкой фазах, с тем чтобы, не прибегая к экспериментам, связанным с твердой фазой, находить значение $k_{тв}$ по известной величине $k_{ж}$.

Первая успешная попытка в этом направлении предпринята в работе Бона (см. обзор [5]) при рассмотрении реакций разложения органических соединений. Модель Бона основана на ряде постулатов.

1. В объеме идеальной кристаллической решетки реакция разложения сильно заторможена, и поэтому она протекает только на дефектах. Основным видом дефектов в молекулярных кристаллах являются сетки дислокаций, образующие границы микроблоков (МБ). Реакция идет на поверхности МБ.

2. Все молекулы на поверхности МБ имеют одинаковую реакционную способность.

3. Реакция на поверхности идет с такой же энергией активации, как и в жидкой фазе, т.е. приращение энергии активации при переходе из жидкого состояния в твердое равно $\Delta E = E_{тв} - E_{ж} = 0$.

4. Тормозящий эффект твердой фазы, $K_t = k_{ж}/k_{тв}$, связан с формальным уменьшением предэкспоненциального множителя $A_{ж}$ на величину, равную доле молекул, лежащих на поверхности микроблоков.

Для МБ кубической формы $K_t = L/6l$, где L и l – линейный размер МБ и диаметр молекулы соответственно. При типичных значениях $L = 500$ нм и $l = 10 \text{ \AA}$ $K_t \approx 50$. Для МБ, форма которых отличается от куба, и для более мелких МБ эта величина будет еще меньшей. Однако экспериментально установлено [5], что для всех соединений с $T_{пл} > 150^\circ\text{C}$, для которых можно ожидать, что L имеет большую величину, значение K_t равно 100 или несколько больше. По-видимому, постулаты Бона выполняются не строго. Тем не менее во всех случаях, когда в твердой фазе определялась энергия активации $E_{тв}$, она совпадала в пределах ошибки опыта с $E_{ж}$ [5].

Более детализированную трактовку тормозящего эффекта дает модель “расплавленной клетки”. Разработанная первоначально для случая гомогенной рекомбинации свободных радикалов в ненарушенной кристаллической решетке [8] модель расплавленной клетки описывает и мономолекулярный распад, идущий в объеме кристалла. Согласно этой модели, для того чтобы совершился элементарный акт реакции, необходимо рас-

Таблица 1. Активационные параметры реакций разложения соединений опорного ряда, использованные для расчета k_1

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Состояние	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E, \text{ ккал/моль}$	$\lg(A, \text{ с}^{-1})$	Ссылка
ТНБ	123	жидкое	250–310	43.0	10.9	[9]
Тротил	130	жидкое	220–260	46.5	12.9	[9]
Октоген	280	твердое	180–210	41.0	12.8	[7]
Гексоген	200	твердое	130–180	39.5	11.7	[6]
Тетрил	129.5	жидкое	140–160	35.2	13.5	[10]
ТЭН	140	жидкое	145–171	39.0	15.6	[11]
НГЦ	13	жидкое	80–140	39.3	15.4	[12]
ПХА	разл. б/п*	твердое	195–280	30.0	8.0	[13]
НЦ (13.3% N)	разл. б/п	твердое	70–160	39.5	15.3	[14]
АС	разл. б/п	твердое	268–283	41.8	12.5	[15]
ТНРС	разл. б/п	твердое	195–229	33.0	10.0	[16]

*Разложение без плавления.

ширить объем, занимаемый молекулой, до размеров полости, в которой силы межмолекулярного сцепления ослабевают настолько, что молекула приобретает свободное вращательно-колебательное движение, такое же, как в жидкости. В расплавленной клетке реакция идет с таким же предэкспоненциальным множителем, как и в жидкой фазе, $A_{тв} = A_{ж}$, но с увеличенной энергией активации: $E_{тв} = E_{ж} + \Delta E$, где ΔE – работа, затраченная на расширение клетки. Существует простая связь ΔE с теплотой плавления $Q_{пл}$ вещества: $\Delta E = 0.6Q_{пл}$. При $Q_{пл} = 10$ ккал/моль $\Delta E = 6$ ккал/моль, и при температуре 100°C $K_T \approx 1000$. Для таких веществ вследствие сильного торможения реакции в объеме имеет преимущество распад, идущий на поверхности, и опытное значение K_T не поднимается выше 100. При $Q_{пл} = 6$ ккал/моль ΔE снижается до 3.6 ккал/моль, и при температуре 100°C $K_T \approx 100$, т.е. разложение в объеме и на поверхности может идти со сравнимыми скоростями. При уменьшении $T_{пл}$ вещества значение $Q_{пл}$ обычно уменьшается. При $Q_{пл} < 6$ ккал/моль объемная реакция доминирует. Как опытные, так и расчетные значения K_T для низкоплавких и пластических кристаллов лежат в пределах 5–70 [5].

Если величина $Q_{пл}$ неизвестна, то значение K_T может быть рассчитано по другим, несколько более сложным формулам, полученным в рамках модели расплавленной клетки [5]. В этом случае необходимо знать плотность соединения.

Для всех соединений опорного ряда расчетные значения K_T в объеме значительно превосходят 100 [5]. Отсюда следует, что в твердой фазе разложение этих соединений будет идти в соответствии с моделью Бона, т.е. на поверхности МБ с энергией активации $E_{ж}$ и уменьшенным предэкспонентом. В прямых экспериментах, выполненных при

температурах на 15–20 градусов ниже $T_{пл}$ октогена, гексогена, тетрила и ТЭНа, получены значения K_T , близкие к 100 [5]. Из сказанного следует, что в тех случаях, когда разложение исследовалось только в расплаве или в растворе, можно воспользоваться этими данными и экстраполировать $k_{ж}$ в область низких температур, используя энергию активации $E_{ж}$. После этого без риска снизить стабильность можно вычислить $k_{тв}$ из соотношения $k_{тв} = 0.01 k_{ж}$.

В табл. 1 приведены выбранные из литературных данных (большинство из которых приведено в [4]) наиболее корректные значения кинетических параметров реакций термического разложения веществ опорного ряда. В табл. 2 представлены вычисленные по данным табл. 1 значения констант скорости k_1 для соединений опорного ряда при температуре 20 и 50°C . Температура, равная 20°C , соответствует режиму хранения ВВ на складе, а максимальная температура, при которой боеприпасы могут находиться длительное время при практическом использовании, равна 50°C . В табл. 2 приведены также значения срока годности $\tau_{0.01}$, который является более наглядным показателем, чем k_1 . При известном значении k_1 параметр $\tau_{0.01}$ вычисляется из соотношения $\tau_{0.01} = 0.0001/k_1$.

Обычная точность определения энергии активации составляет 1–2 ккал/моль, что приводит при экстраполяции от 200 до 20°C к ошибке в определении k_1 в 2–3 раза. По-видимому, с наименьшей точностью найдена энергия активации для ТНБ и ТНТ, жидкофазный распад которых исследовался всего лишь в одной работе. Однако стабильность этих соединений столь велика, что даже очень большая ошибка в определении k_1 при низких температурах не имеет значения. То же

Таблица 2. Значения константы скорости k_1 и $\tau_{0.01}$ для соединений опорного ряда при низких температурах

Вещество	$k_1, \text{с}^{-1}$		$\tau_{0.01}, \text{лет}$	
	20°C	50°C	20°C	50°C
НГЦ	$1.2 \cdot 10^{-14}$	$4.7 \cdot 10^{-12}$	260	0.7
НЦ	$8.0 \cdot 10^{-15}$	$4.0 \cdot 10^{-12}$	400	0.8
ПХА	$4.0 \cdot 10^{-15}$	$5.0 \cdot 10^{-13}$	800	6
ТНРС	$2.5 \cdot 10^{-15}$	$4.0 \cdot 10^{-13}$	$\sim 10^3$	8
ТЭН	$3.0 \cdot 10^{-16}$	$2.0 \cdot 10^{-13}$	$\sim 10^4$	15
Тетрил	$2.0 \cdot 10^{-15}$	$5.0 \cdot 10^{-13}$	$\sim 10^3$	6
Гексоген	$2.0 \cdot 10^{-18}$	$3.0 \cdot 10^{-15}$	$\sim 10^6$	~ 1000
Октоген	$1.5 \cdot 10^{-18}$	$1.0 \cdot 10^{-15}$	$\sim 2 \cdot 10^6$	~ 3000
АС	$2.0 \cdot 10^{-19}$	$2.0 \cdot 10^{-16}$	$\sim 10^7$	$\sim 10^4$
ТНБ	$7.0 \cdot 10^{-24}$	$7.0 \cdot 10^{-21}$	$\sim 10^{11}$	$\sim 10^8$
ТНТ	$2.0 \cdot 10^{-24}$	$3.0 \cdot 10^{-21}$	$\sim 10^{12}$	$\sim 10^9$

самое можно сказать о таких соединениях, как гексоген и октоген. В то же время в группе наименее стабильных ВВ опорного ряда (НГЦ, НЦ, тетрил, ТЭН) энергия активации измерена с хорошей точностью.

На рис. 1 опорный ряд показан в графической форме, которая дает наглядное представление о соотношении скоростей внутри опорного ряда и позволяет проводить сравнение с ним при любой температуре. Горизонтальная линия соответствует значению константы скорости, при которой $\tau_{0.01} = 10$ лет.

Как видно из табл. 2 и рис. 1, все вещества опорного ряда имеют достаточно высокую стабильность. Даже наименее стабильные из них: НГЦ, НЦ и близкие к ним ТЭН и тетрил, могут храниться не менее 100 лет и длительно использоваться при повышенных температурах.

Если испытуемое вещество попадает в группу соединений опорного ряда с наименьшей стабильностью, то для него может быть использован опыт хранения НЦ, ТЭНа и тетрила, но не НГЦ. Дело в том, что из-за особенностей реакции разложения НГЦ реальная стабильность этого соединения оказывается значительно ниже, чем вычисленная по величине k_1 для начальной стадии. Реакция разложения НГЦ имеет ярко выраженный автокаталитический характер [17], и ее скорость очень сильно зависит от условий проведения опыта. В закрытых сосудах при больших значениях m/V каталитическая реакция по скорости может превзойти начальную стадию на пять и более порядков, что приведет к сокращению $\tau_{0.01}$ в 10 и более раз. Существует мнение, что НГЦ имеет предельно допустимую стабильность и практическое использование ВВ с еще меньшей стабильно-

стью невозможно. Этот вывод опирается, конечно, на реальную стабильность НГЦ. В составы, содержащие НГЦ, всегда добавляются стабилизаторы химической стойкости, для того чтобы повысить их стабильность до уровня начальной стадии разложения НГЦ.

Если испытуемое вещество оказывается на 1–2 порядка стабильнее тетрила, то с него снимаются все ограничения по использованию в качестве обычных ВВ. Речь может идти только о возможности их применения в специальных условиях. В этом случае для оценки стабильности по графику можно ориентироваться на ближайшее соединение опорного ряда или на $\tau_{0.01}$.

Возможность определения стабильности ВВ путем сравнения их с опорным рядом по скоростным характеристикам реакции (k_1 или $\tau_{0.01}$) без учета такого важного показателя, как объем выделяющихся газообразных продуктов, обусловлена тем, что для большинства ВВ, в том числе и для соединений опорного ряда, этот показатель изменяется в узких пределах и при 100%-ном распаде составляет 400–700 см³/г. Только в некоторых случаях учет газовой выделенности имеет смысл. Например, если ВВ выступает в качестве компонента твердого ракетного топлива и реакция его разложения идет с образованием продуктов, хорошо растворяющихся в топливной массе, поправку на объем газов вносить целесообразно, и она может быть существенной.

Кроме объема газообразных продуктов, на срок годности может влиять и их состав. Некоторые газообразные продукты могут сильно ускорять саму реакцию разложения. Например, если в продуктах разложения появляется NO₂ (что свойственно большинству нитросоединений), то ве-

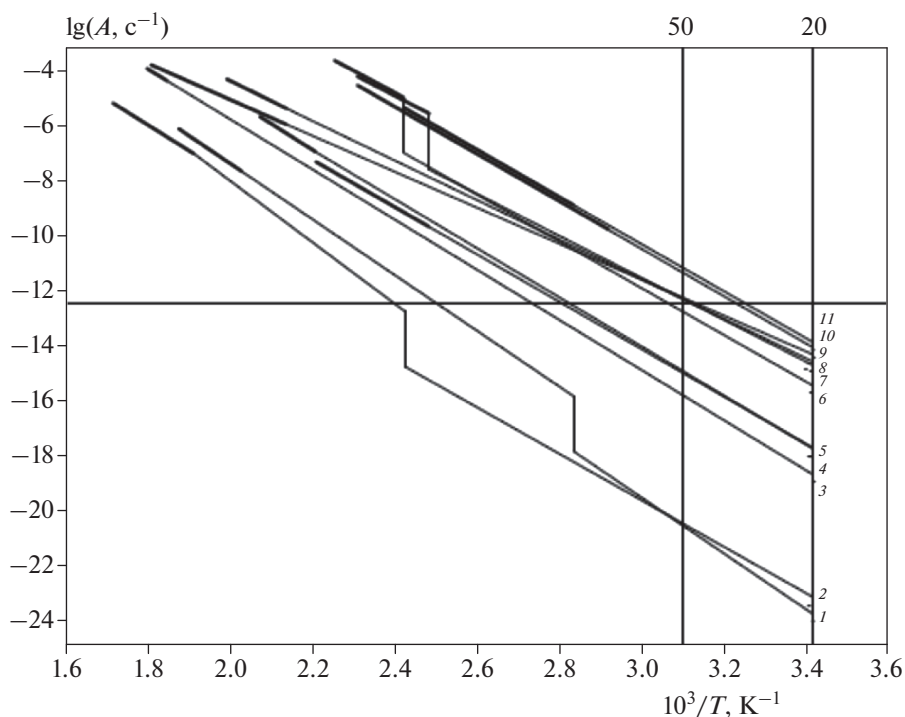


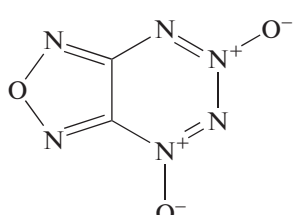
Рис. 1. Графическое представление опорного ряда. Жирным шрифтом выделены участки прямых, соответствующие эксперименту; тонкие линии – экстраполяция; 1 – ТЭН, 2 – тетрил, 3 – НГЦ, 4 – НЦ, 5 – ПХА, 6 – ТНРС, 7 – октоген, 8 – гексоген, 9 – АС, 10 – ТНТ, 11 – ТНБ; горизонтальная линия соответствует $\tau_{0,01} = 10$ лет.

лика вероятность развития окислительного (а в присутствии воды – и гидролитического) расщепления исходного соединения. Эти реакции идут с участием свободных радикалов и ионов и имеют большую скорость при низких температурах. Приведенный выше пример с НГЦ показывает опасность автокаталитических реакций. Таким образом, при оценке стабильности ВВ необходимо учитывать индивидуальные особенности

соединений, касающиеся количества и состава образующихся газообразных продуктов.

Оценка стабильности как меры сохранения свойств зависит от той функции, которая должна быть сохранена. Как отмечалось выше, реакция разложения в наибольшей степени определяется физико-механическими свойствами веществ и изделий, а также скоростью горения. Допустимая

Таблица 3. Характеристики реакций разложения CL-20 [19] и ФТДО [20]

Вещество (среда, метод, ΔT)	E_a , ккал/моль	$\lg(A, c^{-1})$	k_1, c^{-1}		$\tau_{0,01}$, лет	
			20°C	50°C	20°C	50°C
CL-20 (твердый, ТГА/ДТА, 160–180°C)	41.1	13.8	$1.7 \cdot 10^{-17}$	$1.0 \cdot 10^{-14}$	$2.0 \cdot 10^5$	300
ФТДО  (расплав, манометрический, 110–140°C)	40.3	18.2	$1.8 \cdot 10^{-12}$	$1.7 \cdot 10^{-10}$	180	~1.0

Примечание: Для ФТДО значения k_1 и $\tau_{0,01}$ указаны для твердой фазы.

степень превращения в этом случае составляет 0.01–0.1%. Изменение скорости детонации, фугасного действия и чувствительности ВВ вследствие реакции разложения происходит в значительно меньшей степени. Частичная потеря этих свойств, по-видимому, не имеет большого значения для практического применения.

Уникальным примером сохранения иницирующего действия после довольно сильного разложения служит гремучая ртуть. Это вещество отличается низкой термической стабильностью. Согласно изложенному в работе [18], примерно за полгода 1% гремучей ртути превращается в другие соединения. Тем не менее длительное время она не утрачивает способности к детонации при ударе, и поэтому многие годы применялась в виде прессованных зарядов для снаряжения капсюлей-детонаторов. Однако, когда появились более стабильные ВВ – азид бария и ТНРС, использование гремучей ртути резко сократилось, и ее почти полностью заменили новые соединения. Таким образом, и при создании новых боеприпасов, предназначенных только для взрыва, по показателю стабильности лучше не выходить за рамки, определенные для соединений опорного ряда.

Для сравнения с опорным рядом для нового вещества должны быть определены кинетические параметры реакции разложения. В качестве примера использования опорного ряда в табл. 3 приведена оценка стабильности двух веществ: СЛ-20 и ФТДО (фуразанотетразиндиоксид), известных как мощные бризантные ВВ. Из сравнения табл. 3 и 2 видно, что СЛ-20 в 10 раз менее стабилен, чем октоген, а ФТДО в твердом состоянии имеет стабильность, близкую к стабильности НГЦ.

ВЫВОДЫ

1. На основе 11 штатных ВВ и констант скорости начальной стадии их разложения разработан метод опорного ряда для определения термической стабильности ВВ при температурах ниже 100°C.

2. Этот метод предназначен для оценки стабильности новых соединений на этапе их предварительного исследования.

3. В ряде случаев для повышения точности определения стабильности необходимо учитывать индивидуальные особенности вещества, касающиеся объема и состава газообразных продуктов и возможности сильного автокаталитического ускорения реакции разложения.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме 0089-2019-0005 (регистрационный номер АААА-А19-119100800130-0) “Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в об-

ласти создания энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения” и на средства ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова по теме 0082-2016-0011 (регистрационный номер АААА-А17-117040610346-5) “Фундаментальные исследования процессов превращения энергоёмких материалов и разработка научных основ управления этими процессами”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреев К.К., Беляев А.Ф.* Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960.
2. *Корсунский Б.Л., Манелис Г.Б., Назин Г.М., Столяров П.Н.* // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 4. С. 49.
3. *Chu S.J.* Thermal Analysis of Explosives. Beijing: Sci. Press, 1994. P. 226.
4. *Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
5. *Манелис Г.Б., Назин Г.М., Прокудин В.Г.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. № 11. С. 1417.
6. *Максимов Ю.Я.* // Теория взрывчатых веществ. Сб. ст. / Под ред. Андреева К.К. М.: Высшая школа, 1967. С. 73.
7. *Беляева М.С., Клименко Г. К., Бабайцева и др.* // Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1977. С. 47.
8. *Якимченко О.Е., Лебедев Я.Б.* // Кинетика и механизм реакций в твердом теле. ОИХФ: Черногловка, 1981. С. 27.
9. *Максимов Ю.Я., Козут Э.Н.* // ЖФХ. 1978. Т. 52. С. 1400.
10. *Robertson A.J.V., Yoffe A.* // Nature. 1948. V. 160. P. 806.
11. *Андреев К.К., Кайдымов Б.И.* // ЖФХ. 1961. Т. 35. С. 2676.
12. *Афанасьев А.Г., Лурье Б.А., Светлов Б.С.* // Теория взрывчатых веществ. Сб. ст. / Под ред. Андреева К.К. М.: Высш. шк., 1967. С. 63.
13. *Манелис Г.Б., Прошкин А.В., Рубцов Ю.И. и др.* // Физика горения и взрыва. 1968. № 3. С. 305.
14. *Лурье Б.А., Светлов Б.С.* // Теория взрывчатых веществ. Сб. ст. / Под ред. Андреева К.К. М.: Высшая школа, 1967. С. 36.
15. *Young D.A.* // J. Chem. Soc. 1964. № 9. P. 3141.
16. *Tomkins F.C., Young D.A.* // J. Chem. Soc. 1954. № 9. P. 3331.
17. *Светлов Б.С.* // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. С. 38.
18. *Vaughan J., Phillips L.* // J. Chem. Soc. 1949. № 1. P. 2741.
19. *Korsounski B., Nedelko V., Chukanov N. et al.* // Proc. 30th Intern. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe, Germany, 1999. P. 64/1.
20. *Неделько В.В., Захаров В.В., Корсунский Б.Л. и др.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 3. С. 22.

АРХИТЕКТУРА НУКЛЕОИДА В ПОКОЯЩИХСЯ
КЛЕТКАХ *ESCHERICHIA COLI*

© 2021 г. Ю. Ф. Крупянский*

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

*E-mail: yufk@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 12.05.2020;
после доработки 25.09.2020;
принята в печать 20.10.2020

В обзоре приведены результаты экспериментальных исследований изучения структуры конденсированной ДНК в нуклеоиде покоящихся клеток бактерий *Escherichia coli* (*E. coli*), возникающих при стрессе голодания. Конформация ДНК изучалась с помощью дифракции синхротронного излучения и просвечивающей электронной микроскопии. Проведенная впервые серия дифракционных экспериментов свидетельствует о наличии периодической упорядоченной организации (скорее всего, нанокристаллической) ДНК с ДНК-ассоциированными белками во всех изученных объектах, подвергнутых стрессу голодания: бактерии *E. coli*, споры и бактерии *Bacillus Cereus*, мицелиальные грибы *Umbelopsis ramanniana*. Просвечивающая электронная микроскопия позволила извлечь более тонкую визуальную информацию о типе конденсации ДНК в нуклеоиде бактерии *E. coli*. В результате исследований с помощью ПЭМ удалось найти внутриклеточные нанокристаллические, жидкокристаллические и свернутые нуклеосомоподобные структуры ДНК. Доля специфической структуры зависит от штамма и условий культивирования. Свернутая нуклеосомоподобная структура наблюдалась и описана в оригинальных исследованиях авторов впервые. Электронно-микроскопические исследования не визуализируют ДНК напрямую, поэтому предполагаемая конформация ДНК является гипотетической. Для получения четкой картины структуры ДНК во внутриклеточных кристаллах изучены кристаллы *in vitro* с помощью рентгеновской макромолекулярной кристаллографии и электронно-микроскопических исследований. Электронно-микроскопические исследования позволили, в отличие от дифракционных экспериментов, увидеть следы ДНК в тонких (2D) ДНК–Dps кристаллах. Предложена гипотетическая модель конформации ДНК во внутриклеточных нанокристаллах. Приведенные экспериментальные результаты позволили визуализировать структуры нижнего иерархического уровня компактизации ДНК в нуклеоиде покоящихся клеток.

Ключевые слова: ДНК, бактерия *Escherichia coli*, архитектура нуклеоида, растущая клетка, фрактальная глобула, ДНК-связанные белки, стресс голодания, белок Dps, покоящаяся клетка, взаимодействие Dps–ДНК, внутриклеточная нанокристаллизация, жидкокристаллические структуры, свернутая нуклеосомоподобная структура, синхротронное излучение, электронная микроскопия и томография.

DOI: 10.31857/S0207401X21030079

ВВЕДЕНИЕ

Бактерии *Escherichia coli* (*E. coli*), как и другие микроорганизмы, находятся в постоянно меняющихся условиях окружающей среды. Изменения параметров среды воспринимаются ими как стресс. В ответ на любые стрессовые воздействия клетки *E. coli* включают универсальные наследственные стратегии адаптации, основанные на структурных, биохимических и генетических перестройках, позволяющих сохранить часть популяции и выжить в любых неблагоприятных условиях. В первую очередь эти стратегии направлены на защиту генетического материала клетки – ге-

нома. Особый интерес представляет универсальная адаптивная стратегия микроорганизмов на стресс голодания, поскольку она часто совпадает с устойчивостью патогенных бактерий к антибиотикам. Устойчивость к антибиотикам на сегодняшний день является одной из важнейших медицинских проблем в мире.

Исследования, проведенные в последние десятилетия, показали, что конденсированная ДНК в нуклеоиде имеет иерархическую структуру, состоящую из трех уровней структурной организации. Низший уровень обеспечивается взаимодействием ДНК с ДНК-связывающими белками. На

промежуточном уровне ДНК образует сверхспиральные петли. На мегамасштабе ДНК образует шесть пространственно-организованных макродоменов с четкой территориальной организацией, как у фрактальной глобулы, на которые разделен бактериальный нуклеоид. По мере роста бактерии переходят из экспоненциальной фазы роста в стационарную, в которой начинается нехватка питательных веществ для роста (голодание). В поздней стационарной фазе решающим для конформации ДНК (архитектуры нуклеоида) становится взаимодействие ДНК с ДНК-связывающим белком Dps. При стрессе голодания поддержание упорядоченности динамическим способом невозможно и бактерии задействуют другой, энергонезависимый механизм поддержания упорядоченности и защиты ДНК — создание устойчивых молекулярных структур, как в неживой природе.

В обзоре представлены оригинальные результаты и данные литературных источников по экспериментальным исследованиям структурной организации ДНК в нуклеоиде бактерии *E. coli* (архитектуры нуклеоида), полученные с помощью дифракции синхротронного излучения и методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при действии на бактерию стресса голодания. Обсуждаются изменения в архитектуре нуклеоида при переходе от активно растущих к покоящимся клеткам, образующимся при стрессе голодания. Для лучшего понимания происходящих изменений рассматривается архитектура нуклеоида в активно растущей клетке. Описаны последние методические успехи в визуализации и томографии клеток на наноуровне с помощью синхротронного излучения и методов электронной микроскопии, позволяющие облегчить визуализацию архитектуры нуклеоида с высоким разрешением.

1. КЛЕТКИ *ESCHERICHIA COLI*. НУКЛЕОИД. КОНДЕНСАЦИЯ ДНК

Escherichia coli или кишечная палочка — широко распространенная грамотрицательная бактерия. Она является одним из важнейших и изученных инструментов биологической науки. С ней связаны крупнейшие события в истории биологии, от открытия ДНК до новейших достижений геномной инженерии [1].

Бактериальная геномная ДНК и ассоциированные с ней белки (NAP) расположены в клетке в сильно конденсированной и функционально организованной форме в нуклеоиде. Вопрос о том, каким образом трехмерная (3D) структура генома определяет функцию клетки является основным для биологии клетки. Дезоксирибонуклеиновая

кислота — длинный, сильно заряженный гетерополимер. В разбавленном растворе при термодинамическом равновесии хромосомная ДНК бактерии *E. coli* образует стохастический клубок [2] объемом около 500 мкм^3 (рис. 1а). Объем нуклеоида бактерии *E. coli*, где располагается ДНК в клетке, не превышает 1 мкм^3 . Для того чтобы разместиться в нуклеоиде, нужна дополнительная конденсация ДНК [3]. Кроме этого, конденсированная в нуклеоиде ДНК (хромосома) должна быть функциональной и способной осуществлять такие процессы как репликация, рекомбинация, сегрегация и транскрипция. Структура бактериального нуклеоида с высоким разрешением еще ждет своего определения. Однако пять десятилетий исследований, начавшихся в 1971 г. [4], показали, что конденсированная ДНК в нуклеоиде имеет иерархическую структуру и что конденсация ДНК имеет некоторое сходство с фолдингом (самоорганизацией) белка [5]. Можно выделить следующие уровни структурной организации компактной бактериальной ДНК [6–8].

1) 1-й, самый низкий уровень структурной организации обеспечивается взаимодействием ДНК-ассоциированных гистоноподобных белков (NAP) с ДНК. На малом масштабе (~1 килобайт пар оснований (п.о.)) ДНК-ассоциированные белки (NAP) изгибают ДНК, образуют мостики, петли ДНК, обволакивают (wrapping) ДНК.

2) 2-й уровень — промежуточный уровень структурной организации компактной бактериальной ДНК. На этом уровне (масштаб ~ 10 килобайт п.о.) ДНК образует плектонемичные сверхспиральные петли.

3) На 3-ем, самом высоком уровне структурной организации компактной ДНК (мегамасштаб ~ 10^6 п.о.) образуется шесть пространственно-организованных доменов (макродоменов), на которые разделена бактериальная хромосома (рис. 1б). Они образуются плектонемичными сверхспирализованными петлями. Между макродоменами взаимодействий почти нет. Практически все физические взаимодействия осуществляются между сайтами ДНК в одном и том же макродомене. Различные длинные и короткие связи ДНК–ДНК, сформировавшиеся между макродоменами, способствуют не только конденсации, но и функционированию ДНК. Форма нуклеоида представляет собой эллипсоид (рис. 1б).

2. ДНК-АССОЦИИРОВАННЫЕ БЕЛКИ (NAP)

ДНК-ассоциированные белки (NAP) играют определяющую роль в структурной организации компактной ДНК нижнего, 1-го уровня. Бактерии

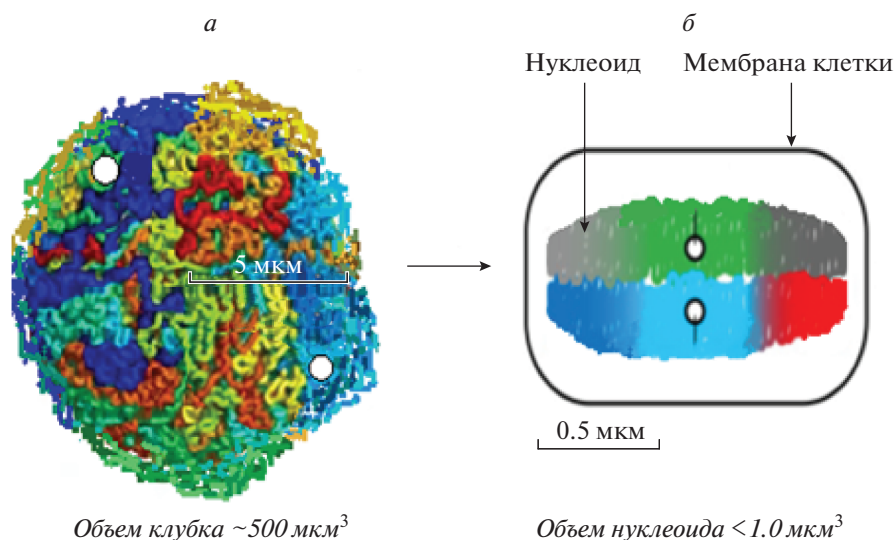


Рис. 1. Образование нуклеоида бактерии *E. coli*: *a* – образование стохастического клубка ДНК *E. coli* при тепловом равновесии в растворе; *б* – организация нуклеоида экспоненциально растущей клетки *E. coli*. Геномная ДНК конденсирована в ~ 1000 раз по сравнению с клубком и пространственно организована. Нуклеоид *E. coli* состоит из шести пространственных доменов, раскрашенных разными цветами

(прокариоты) не имеют гистонов (как у эукариот), но они также обладают группой ДНК-ассоциированных белков (NAP), которые функционально аналогичны гистонам. Белки NAP многочисленны и составляют значительную долю белкового компонента нуклеоида [9]. Молекулярные механизмы того, как NAP конденсируют ДНК *in vivo*, не выяснены, однако на основании обширных исследований *in vitro* можно сделать вывод, что NAP участвуют в конденсации хромосомы с помощью упомянутых выше механизмов структурной организации компактной бактериальной ДНК 1-го уровня, т.е. ДНК-ассоциированные белки изгибают ДНК, образуют мостики, петли ДНК, обволакивают (*wrapping*) ДНК, образуют группы между соседними или отдаленными сегментами ДНК. Взаимодействие NAP с ДНК подробно рассмотрено в [6]. У бактерии *E. coli* идентифицировано

не менее 12 NAP [10]. Упомянем наиболее изученные NAP: HU, IHF, H-NS, Fis, а также очень важный для понимания изложенных в статье дальнейших результатов белок Dps. Количество этих белков в фазе роста и стационарной фазе приведено в табл. 1.

3. ФРАКТАЛЬНАЯ ГЛОБУЛА КАК МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ КРУПНОМАСШТАБНОЙ СТРУКТУРЫ ХРОМАТИНА

Фрактальная (или складчатая) глобула – это укладка в особое, компактное полимерное состояние, которое возникает при конденсации полимера в результате топологических ограничений, препятствующих одной области цепи перейти в другую. Это долгоживущее промежуточное состояние введено в 1988 г. А. Гроссбергом и соавт. [11]. Экспериментальное исследование свойств про-

Таблица 1. Свойства и количество основных нуклеоид-связанных белков *E. coli*

Белок	Молекулярная масса, кДа	Нативная функциональная единица	Количество в фазе роста	Количество в стационарной фазе
HU α и HU β	~ 9	Гомо- и гетеродимер	55000 (23)	30000 (12.5)
IHF α и IHF β	~ 11	гетеродимер	12000 (5)	55000 (23)
H-NS	~ 15	гомодимер	20000 (8)	15000 (6)
Fis	~ 11	гомодимер	60000 (25)	не обнаружено
Dps	~ 19	додекамер	6000 (0.4)	180000 (12.5)

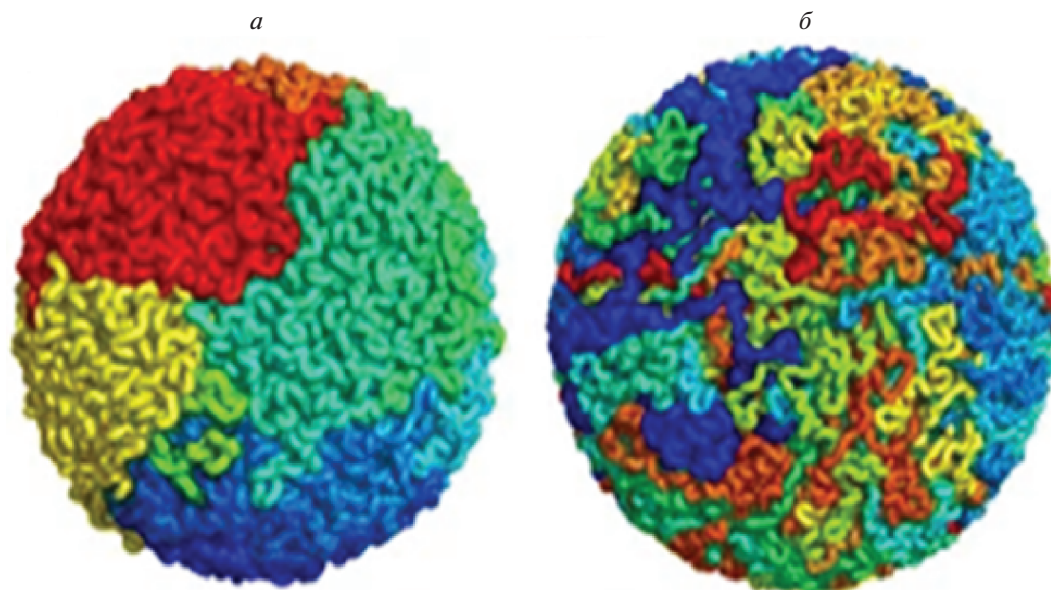


Рис. 2. Конформации фрактальной (*a*) и равновесной (*б*) глобул. Фрактальная глобула имеет четкую территориальную организацию, которая сильно контрастирует со смешением, наблюдаемым в равновесной глобуле.

странственной организации хроматина в ядре клетки человека с использованием набора новых методов молекулярной биологии, сокращенно называемых 3С (Chromosome Conformation Capture) и Hi-C (High-throughput C) привлекли внимание к фрактальной глобуле, как к структурной модели хроматина на крупном масштабе ~ 10 Мб [12, 13].

В указанных работах [11, 13] молекула ДНК рассматривалась как свободно-сочлененная цепь, каждый сегмент которой состоял из 2–2.5 тысяч пар оснований ДНК. В этом случае ДНК размером 10 Мб может быть смоделирована как цепочка из 4000–5000 свободно-сочлененных сегментов. Такая цепочка может образовать случайный клубок либо, если притяжение между мономерами преобладает над отталкиванием, – равновесную глобулу [2, 3].

Согласно де Жену [14], коллапс длинного полимера из-за топологических ограничений происходит с образованием складок все увеличивающихся размеров. В первую очередь появляются мелкие складки. Это приводит к образованию эффективно более толстого складчатого полимера, который затем сам образует уже более крупные складки и т. д. [11]. Авторы работы [11] продемонстрировали, что этот процесс должен приводить к образованию долгоживущего состояния, которое они назвали складчатой (впоследствии ее стали называть фрактальной) глобулой. Они предположили, что такая глобула характеризуется иерархией складок, образуя самоподобную структуру [11]. Эти складки возникают из-за топологических ограни-

чений: поскольку каждая достаточно длинная цепочка испытывает такие ограничения, они возникают из-за взаимодействия с другими частями полимера [15].

На рис. 2 показаны конформации фрактальной (*a*) и равновесной (*б*) глобулы. Фрактальная глобула имеет поразительную территориальную организацию цепочки, которая сильно контрастирует с перемешанной организацией цепочки, наблюдаемой в равновесной глобуле. Хромосомные контакты в клетках человека были охарактеризованы с помощью экспериментов Hi-C [12]. При сравнении с экспериментом оказалось, что фрактальная глобула – единственный ансамбль конформаций, который согласуется с экспериментальной вероятностью контактов в диапазоне расстояний до 10 Мб (подробнее см. в [13]). Было решено, что фрактальная глобула достаточно хорошо описывает свойства хромосомы человека на мегамасштабах или 3-м уровне структурной организации ДНК. Поэтому фрактальная глобула была предложена в качестве модели сворачивания ДНК внутри клетки на крупном масштабе.

Фрактальная глобула обладает несколькими важными свойствами, которые делают ее привлекательным способом организации хроматина. У фрактальной глобулы нет узлов. Динамика раскрытия хроматина в незаузленной конформации фрактальной глобулы очень сильно отличается от динамики раскрытия ДНК в чрезвычайно запутанной конформации равновесной глобулы [13]. На рис. 3*a* и *б* показано флуктуационное откры-

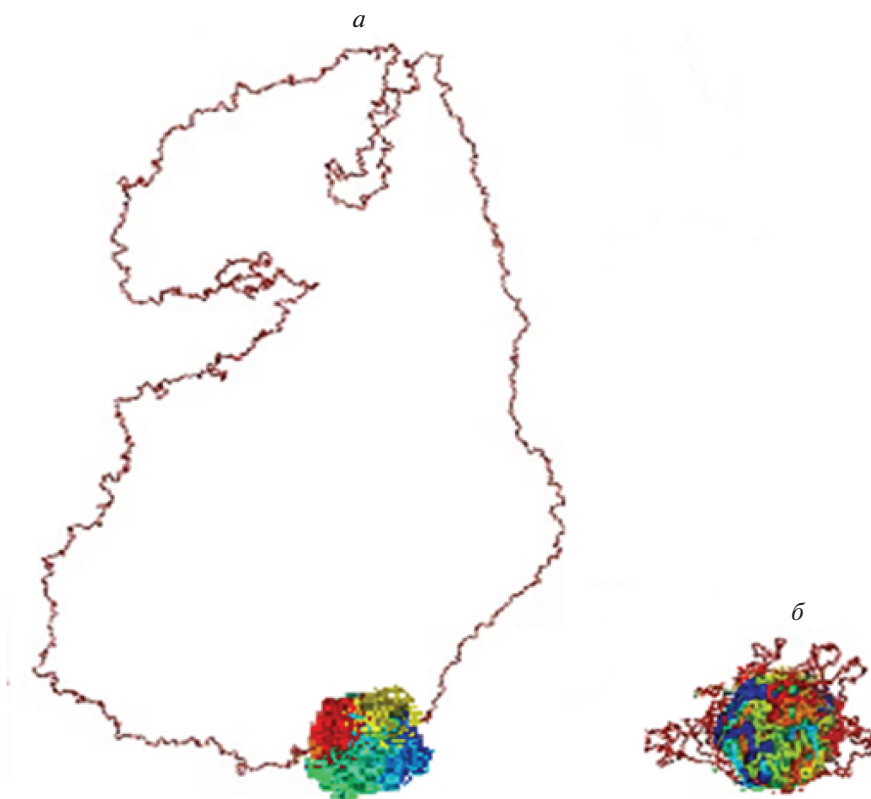


Рис. 3. Открытие петли, которая является либо частью фрактальной глобулы (*а*), либо равновесной (*б*). Глобулы из 32000 мономеров свернуты за счет парных взаимодействий притяжения [13]. Далее взаимодействия притяжения для области из 3000 мономеров были удалены, что позволило области раскрыться из-за энтропии цепи. Во фрактальной глобуле область раскрывается, образуя большую петлю (*а*). Эта же область в равновесной глобуле (*б*) не открылась из-за перепутывания цепи.

тие области размером около 3 Мб в двух глобулах — складчатой и равновесной. Для осуществления функции нужен легкий доступ к каждому кусочку цепочки ДНК. Очевидно преимущество модели, описываемой фрактальной глобулой, поскольку эта глобулярная структура позволяет практически безболезненно открыть любую петлю ДНК, открывая доступ к любому сайту ДНК (рис. 3*а*). В модели хроматина, описываемого равновесной глобулой, заузленная цепочка ДНК не позволяет открыть петлю достаточного размера и доступ к сайтам ДНК ограничен (рис. 3*б*).

Отметим следующее. Экспериментальных данных по исследованию организации бактериальной хромосомы существенно меньше, чем данных по исследованию организации хроматина человека в ядре клетки. Однако можно предположить, что бактериальный нуклеоид на мегамасштабе (рис. 1*б*) будет иметь четко очерченную территориальную организацию цепочки и складчатый механизм сворачивания, как и фрактальная глобула.

4. РОСТ БАКТЕРИЙ. БЕЛОК Dps

Бактериальный рост — это деление клетки бактерии на две дочерние клетки. Если не происходит мутационного события, полученные дочерние клетки генетически идентичны исходной клетке. Динамику роста бактериальной популяции подразделяют на четыре фазы [16]. Первая фаза роста называется лаг-фазой; это — период медленного роста, когда клетки адаптируются к среде, богатой питательными веществами, и готовятся к быстрому росту. Во время лаг-фазы происходит интенсивный синтез белков. За лаг-фазой следует логарифмическая или экспоненциальная фаза, во время которой происходит быстрый экспоненциальный рост популяции. В ходе экспоненциальной фазы питательные вещества потребляются с максимальной скоростью до тех пор, пока одно из необходимых соединений не кончится и не начнет подавлять рост. Третья фаза роста называется стационарной, она начинается при нехватке питательных веществ для быстрого роста. Скорость метаболизма падает, и клетки начинают расщеплять белки, не являющиеся строго не-

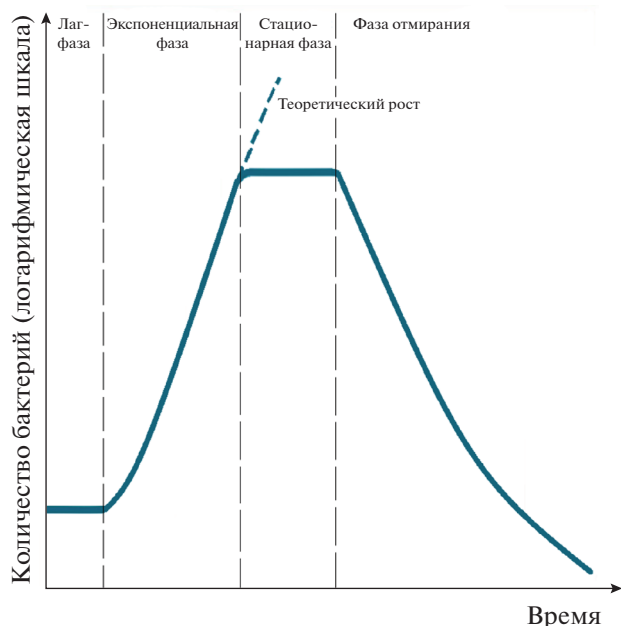


Рис. 4. Динамика роста бактерий как логарифмическая функция, где количество бактерий на мл среды зависит от времени.

обходимыми. Финальная фаза роста – фаза отмирания, при которой запас питательных веществ исчерпывается и бактерии погибают. В экспоненциальной фазе роста начинает меняться относительное содержание ДНК-ассоциированных гистонopodobных белков (NAP). Например, если в фазе роста содержание белка Dps (DNA-binding protein of starved cells) составляет около 6000 белков на клетку, то в стационарной и в поздней стационарной фазе содержание Dps становится подавляющим по сравнению с другими белками – 180000–200000 белков на клетку (табл. 1). В поздней стационарной фазе решающим для конформации ДНК (архитектуры бактериального нуклеоида) становится взаимодействие ДНК с Dps. Белок Dps играет регулируемую и защитную роль в клетках *E. coli* [17–20]. При голодании Dps очень активен и может сильно изменять

структуру бактериальной ДНК. Его структура [21] и взаимодействие с ДНК недавно были изучены *in vitro* [21, 22] и *in silico* [23, 24]. Dps представляет собой додекамер и состоит из 12 идентичных цепей [21]. Структура депонирована в Protein Data Bank (PDB) – 1dps.pdb.

5. ПОКОЯЩИЕСЯ КЛЕТКИ. СТРЕСС ГОЛОДАНИЯ. СТРУКТУРНЫЙ ОТВЕТ НА СТРЕСС

Микроорганизмы в естественных условиях находятся в постоянно изменяющихся условиях окружающей среды. Изменения параметров среды воспринимаются как стресс. В ответ на любые стрессовые воздействия клетки микроорганизмов включают универсальные наследственные стратегии адаптации, основанные на структурных, биохимических и генетических перестройках, позволяющих сохранить часть популяции и выжить в любых неблагоприятных условиях. В первую очередь эти стратегии направлены на защиту генетического материала клетки (ДНК) [25, 26].

При стрессе голодания поддержание упорядоченности динамическим способом становится невозможным (практически отсутствует метаболизм) и бактерии задействуют другой, энергонезависимый механизм поддержания упорядоченности и защиты жизненно важных структур (ДНК) – создание устойчивых молекулярных структур, как в неживой природе [27]. Клетки становятся покоящимися. Большинство клеток (до 99.98%) в долгое время голодающих популяциях подвергаются автолизу (см. рис. 4 и табл. 2). Остальные клетки развиваются в покоящиеся формы, которые существенно отличаются по структурной организации от растущих клеток [28].

Для покоящихся клеток можно ожидать обнаружения совершенно новых структур конденсированной ДНК по сравнению с активно растущими клетками. Одним из механизмов структурного ответа на стресс голодания является внутриклеточная нано(био)кристаллизация ДНК с Dps (см. разд. 6 и 7). Механизм нано(био)кристалли-

Таблица 2. Количество выживших клеток при стрессе голодания

Количество выживших клеток штамма *E. coli* Top10/pBAD-DPS (КОЕ/мл)

6 ч		24 ч		48 ч		2 мес		7 мес	
$1.9 \cdot 10^9$	$4.0 \cdot 10^9$	$1.4 \cdot 10^9$	$3.6 \cdot 10^9$	$7.4 \cdot 10^8$	$1.8 \cdot 10^9$	$5.3 \cdot 10^7$	$2.5 \cdot 10^7$	$2.9 \cdot 10^7$	$6.9 \cdot 10^6$
+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
индукция	индукция	индукция	индукция	индукция	индукция	индукция	индукция	индукция	индукция

Примечание: процедура приготовления образцов описана в оригинальных работах [28–30, 43].

зации ДНК обеспечивает защиту ДНК от повреждений и потенциальную способность возобновления метаболической активности бактериальных клеток в свежей среде. Другие виды структурного ответа на стресс голодания изложены в разд. 9.

6. ИЗУЧЕНИЕ ПОКОЯЩИХСЯ КЛЕТОК. ДИФРАКЦИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Рентгеноструктурный анализ (РСА) — самый дорогой и трудоемкий экспериментальный метод, применяемый в молекулярной биологии. В качестве источника излучения в рентгеновском диапазоне часто применяют синхротронное излучение. Для визуализации структуры биологических объектов используются последние достижения в биологии, химии, физике и математике. В экспериментах на синхротроне ESRF-EBS (Гренобль, Франция) пучок рентгеновского излучения имел длину волны $\lambda = 1.6799 \text{ \AA}$, плоский детектор PILATUS 6M располагался на расстоянии 95 см за образцом по ходу пучка. Измерения проводились при температуре 100 К. Образец представляет собой ансамбль клеток. Предполагается, что под действием стресса в клетках бактерий происходит нано(био)кристаллизация ДНК [29, 30]; размеры нанокристаллов находятся в пределах 200–400 нм [31, 32]. Внутриклеточные нанокристаллы ДНК располагаются под произвольными углами к падающему пучку. Рассеянное излучение собирается на плоском детекторе. Случайная ориентированность кристаллитов в образце приводит к образованию гладких дифракционных колец вокруг оси, задаваемой направлением падения пучка, в отличие от дискретных точек, наблюдаемых при рассеянии на монокристалле. Угол между осью, задаваемой падающим пучком, и дифракционным кольцом называется углом рассеяния и обозначается как 2θ . Соответственно, “период кристаллической структуры”, отвечающий данному углу рассеяния, вычисляется как

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}.$$

Наличие в образце периодических структур с периодом d приводит в эксперименте к повышенной интенсивности рассеяния I , соответствующей данному периоду кристаллической структуры. Исследование картин рассеяния от бактериальных клеток (и грибов), содержащих внутриклеточные нано(био)кристаллы, позволяет определить характерные пространственные периоды в этих кристаллах и высказать предположения об их структуре.

Были проведены эксперименты по измерению рассеяния синхротронного излучения на образцах, содержащих клетки бактерий *E. coli* штамма BL21-Gold (DE3), трансформированного плазмидой pET-Dps и подвергнутого индукции повышенной экспрессии белка Dps [28–30]. Для популяции клеток под действием стресса голодания были зарегистрированы дифракционные картины, показанные на рис. 5 (врезка). С целью детального анализа этих данных построены графики зависимости интенсивности рассеяния I от угла рассеяния 2θ с помощью усреднения 2D дифракционных картин по азимутальному углу. Обнаружены зоны повышенной интенсивности с периодами кристаллической структуры приблизительно 90 и 45 Å в отличие от контрольных образцов клеток, где областей повышенной интенсивности замечено не было. Подробно изучение образца бактерий *E. coli* рассмотрено в работах [29, 30]. Первый широкий пик на графике лежит в области 90–93 Å. Диаметр Dps додекамера — около 90 Å, поэтому этот пик может соответствовать расстоянию между слоями Dps. Второй пик на разрешении около 45 Å может соответствовать второму порядку дифракции Dps–Dps или расстояниям ДНК–ДНК в плотно упакованном ансамбле ДНК [33].

Исследованы образцы, содержащие голодающую культуру гриба *Umbelopsis ramanniana* ВКМФ-582, в котором преобладали мицелиальные клетки. На рис. 6 приведены дифракционные данные для образца гриба (врезка), а также угловая зависимость интенсивности рассеяния. На дифрактограмме отчетливо видна область колец повышенной интенсивности, которая начинается с углов, соответствующих периоду кристаллической структуры 27–28 Å, и заканчивающаяся очень заметным кольцом повышенной интенсивности, соответствующим периоду 55 Å. При уменьшении угла рассеяния интенсивность монотонно растет.

Приведенные на рис. 5 и 6 первые результаты дифракционных экспериментов свидетельствуют о наличии периодической упорядоченной организации (скорее всего, нанокристаллической) нуклеоида бактерий с указанными выше периодами. Голодающие, обезвоженные мицелиальные клетки гриба *Umbelopsis ramanniana*, видимо, также образуют упорядоченные (нанокристаллические) структуры, о чем свидетельствуют зоны повышенной интенсивности рассеяния с периодами от 27–28 до 55 Å. Серия пиков в области, соответствующей этим значениям периодов кристаллической структуры, отражает образование ряда ДНК–белковых и липид–белковых упорядоченных образований с непрерывно меняющимся характерным размером межплоскостных расстояний. Интерпретация полученных данных требу-

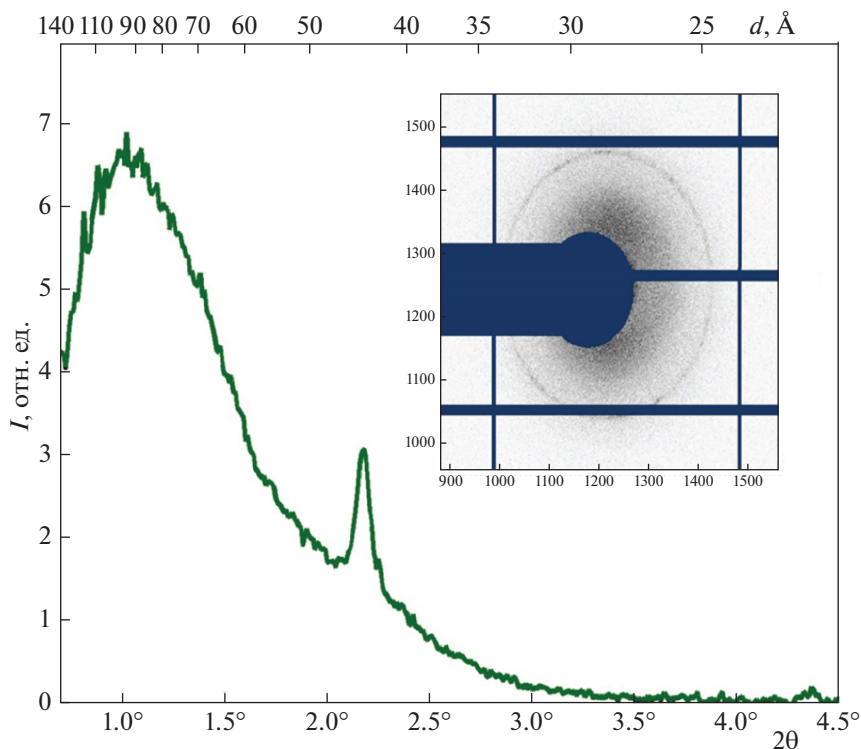


Рис 5. Зависимость интенсивности рассеяния от угла 2θ для образца штамма BL21-Gold(DE3) голодающих бактерий *E. coli*. На вставке изображена дифракционная картина для этого образца.

ет дополнения и углубления в ходе дальнейших исследований, которые будут продолжены как с помощью дифракционных экспериментов на синхротроне, малоуглового рентгеновского рассеяния, так и посредством просвечивающей электронной микроскопии.

7. ИЗУЧЕНИЕ ПОКОЯЩИХСЯ КЛЕТОК. ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Электронно-микроскопические исследования, наряду с методами рентгеноструктурного анализа — лучшие инструменты структурной биологии. Они позволяют визуализировать структуру конденсированной в нуклеоиде ДНК. Ниже приведены результаты исследований, полученные на сверхтонких срезах с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (Jeol, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Томограммы получали на полутолстых (300–400 нм) срезах. Аналитическую электронную микроскопию (энергодисперсионные рентгеновские спектры (ЭДС) и элементный анализ) проводили на аналитическом просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (Jeol, Япония).

Электронная микроскопия и электронно-микроскопическая томография позволили до-

биться существенного прогресса в визуализации упорядоченных ДНК–Dps образований *in vivo*. В стационарной фазе при 24-часовом стрессе голодания ДНК образует тороидальные структуры (рис. 7а). Для тороидов, возникающих в клетках *E. coli*, данные методы позволили определить форму и размеры тороидальных структур (внешний диаметр около 150 нм и внутренний диаметр около 50 нм (рис. 7а) [32]. Далее (при 36-часовом стрессе голодания) наряду с тороидальными структурами появляются кристаллические структуры ДНК–Dps (рис. 7б и в). Это позволило авторам предположить, что тороиды играют роль подложки для последующего образования кристаллов ДНК–Dps. Авторами [32] выдвинута гипотеза о том, что ДНК локализована между гексагонально упакованными слоями Dps в кристалле (рис. 7г). Это означает, что характерное расстояние между цепочками ДНК–ДНК будет около 90, а не 45 Å, как предполагалось в разд. 6.

На рис. 8а приведены результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) экспоненциально растущей клетки. Темные частицы обозначают рибосомы. Место, свободное от рибосом, содержит хроматин [32]. На рис. 8б представлены результаты ПЭМ для клетки, испытывавшей стресс 48-часового голодания. Тороидальные

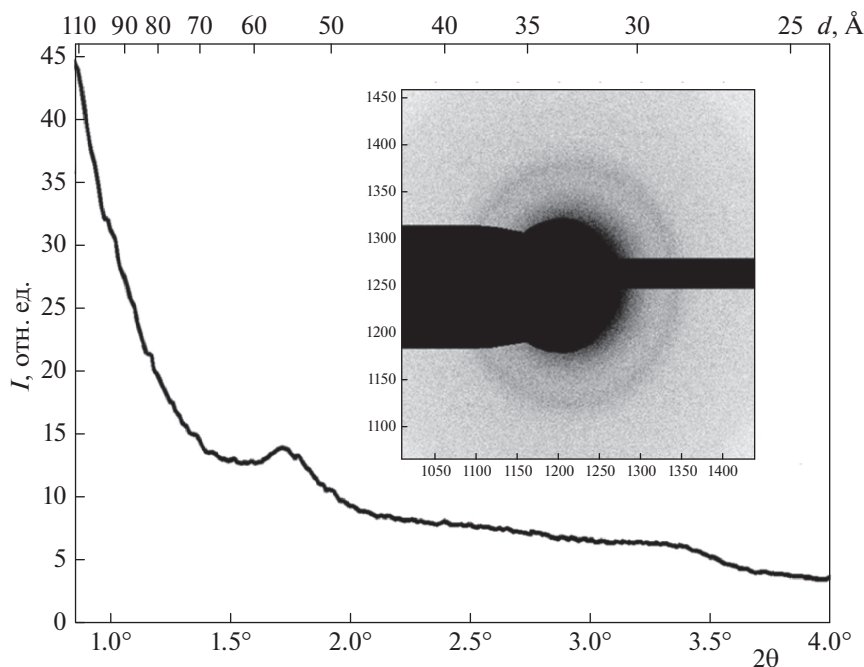


Рис. 6. Зависимость интенсивности рассеяния от угла 2θ для образца штамма ВКМ F-582 с голодающей культурой гриба *Umbelopsis ramanniana*. В образце преобладают мицелиальные клетки. На вставке изображена дифракционная картина для этого образца.

структуры исчезают, наблюдаются достаточно большие кристаллы ДНК–Dps [32]. На рис. 8в показан срез томограммы клетки с нанокристаллической структурой. На врезке рис. 8в представлен результат фурье-анализа области клетки, очерченной белой каймой. Результат фурье-анализа свидетельствует о наличии нанокристалла в этой области клетки [28]. Отфильтрованное изображение кристалла ДНК–Dps представлено на рис. 8г. На вставке к рисунку представлен профиль интенсивности электронной плотности вдоль белой линии основного изображения. Черным выделены плотности, видимо, соответствующие межслойным цепям ДНК [28]. Вопрос о точной локализации и форме укладки ДНК в нанокристаллах в комплексе с Dps остается открытым. Приведенные результаты электронно-микроскопических исследований не визуализируют ДНК напрямую, поэтому предполагаемая конформация ДНК в нанокристаллах является гипотетической, к тому же она находится в противоречии с простой интерпретацией данных по дифракции (см. разд. 6).

8. КОНДЕНСАЦИЯ ДНК *in vitro*. ИЗУЧЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Экспериментальные данные, полученные с помощью дифракции синхротронного излучения и методом ПЭМ, не согласованы друг с другом

полностью и не дают четкого ответа на вопрос о конформации ДНК в нанокристаллических областях клетки. Для того чтобы найти ответ на этот вопрос, было решено действовать следующим образом. Мы предположили, что комплексы ДНК–Dps легко образуют кристаллы *in vitro* и что конформация ДНК в этих кристаллах идентична конформации ДНК во внутриклеточных кристаллах. Для изучения конформации ДНК в кристаллах *in vitro* были выбраны две методики: рентгеновская кристаллография, использующая в качестве источника синхротронное излучение, и электронно-микроскопические исследования.

Сначала опишем результаты, полученные методом макромолекулярной кристаллографии. Для проведения экспериментов были синтезированы кристаллические комплексы ДНК (длиной, равной 3000 п.о.) с белком Dps. Синтезированные кристаллы оказались маленькими $\approx 3\text{--}7$ мкм. Синтезированные малые монокристаллы плохо отражали излучение, обладали низкой симметрией и неизвестной пространственной группой. Поэтому автоматическая обработка данных, хорошо работающая в случае больших кристаллов, в данном случае оказалась неуспешной. Автоматическая обработка данных для синтезированных кристаллов выдала шесть пространственных групп, более или менее описывающих экспериментальные данные. Вот почему основной зада-

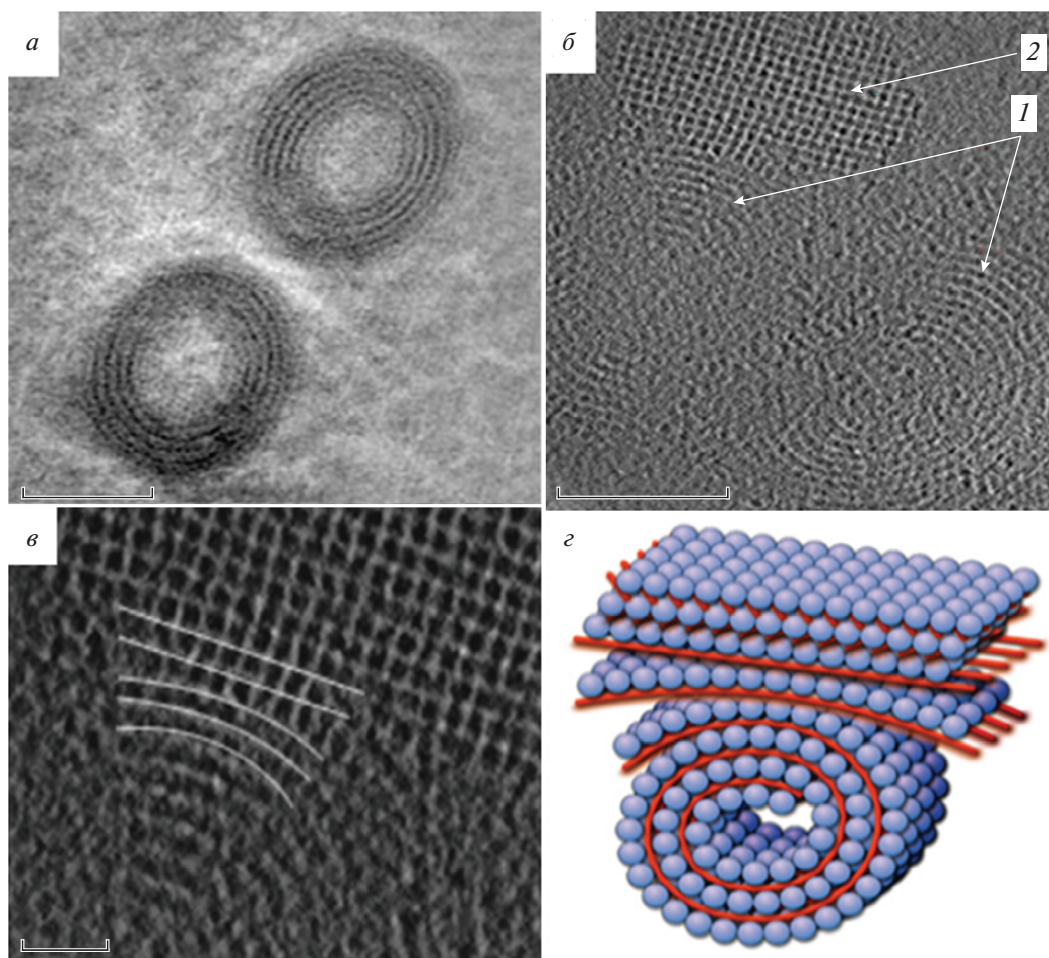


Рис. 7. ПЭМ-изображения. Последовательная внутриклеточная кристаллизация ДНК–Dps в клетках *E. coli* при стрессе голодания: *a* – при 24-часовом голодании (образование тороидов); *b* – при 36-часовом голодании – структуры ДНК (красные стрелки *1*) в непосредственной близости от растущего кристалла ДНК–Dps (синяя стрелка *2*); *c* – сильно увеличенная область из рис. *7b*, показывающая рост кристаллов (белые линии). Масштаб – 100 (*a*, *b*) и 25 нм (*c*); *d* – модель внутриклеточной сборки ДНК–Dps изображает первоначально сформированную тороидальную структуру, которая действует как шаблон для кристалла ДНК–Dps (взято с разрешения из [32]).

чей стала задача определения пространственной группы кристалла. Для продвижения дальше и определения пространственной группы пришлось объединять общие рефлексы от разных малых монокристаллов. Первым шагом стало определение кластера, состоящего из наиболее изоморфных монокристалльных данных. Для выбора удобного набора данных и для их объединения применили иерархический кластерный анализ. Программа ccCluster [34] была использована для объединения данных (рис. 9). Оказалось, что объединение данных, принадлежащих группе P1, наиболее успешно. Эта группа показана на рис. 9 и выделена штриховой линией. Порог для группы в 0.65 означает, что средняя корреляция между этими 255 наборами (из 324 общего набора) данных равна 0.75. Объединение этих данных с помощью

программы XSCALE обеспечивает 98%-ную полноту данных с достаточно хорошей статистикой.

Таким образом, несмотря на малость размеров монокристаллов, низкую симметрию (P1), относительно большие параметры решетки и слабые рефлексы, программные комплексы Mesh&Collect и ccCluster позволили определить структуру белка Dps [35] (в процессе определения структуры оказалось, что ДНК не образовала комплекс ДНК–Dps, вышла из кристалла). Электронная плотность белка Dps с разрешением в 2.0 Å представлена на рис. 10. Структура депонирована в Protein Data Bank – ID: 6QVX [35].

Переходим к электронно-микроскопическим исследованиям. Для проведения электронно-микроскопических исследований *in vitro* были выращенные

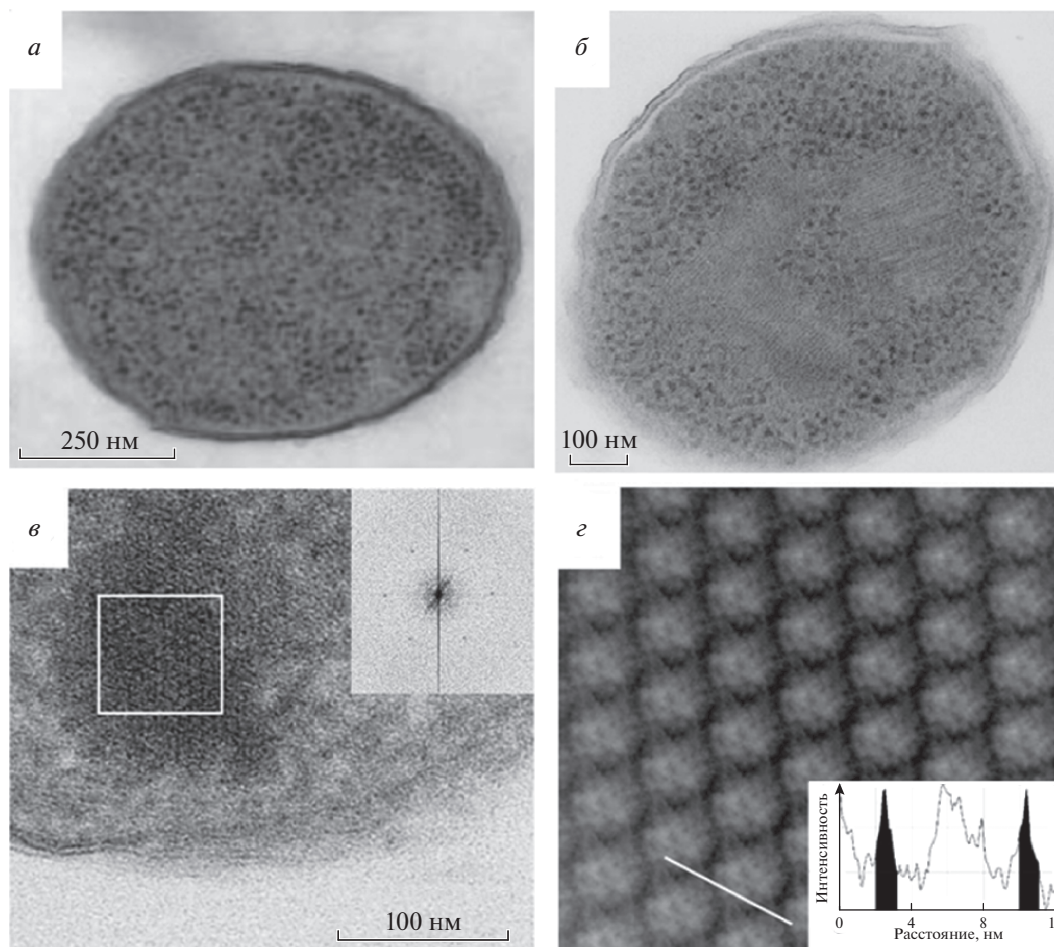


Рис. 8. Изображения ПЭМ для клеток *E. coli*: *a* – экспоненциально растущие клетки *E. coli*; темные частицы – рибосомы; пространство, свободное от рибосом, содержит ДНК; *б* – клетка *E. coli* после 48 ч голодания, выявляющая плотно упакованные кристаллы ДНК–Dps (взято с разрешения из [32]); *в* – полутолстый срез томограммы клетки *E. coli* с нанокристаллической структурой, на вставке – преобразование Фурье области в белой рамке; *г* – отфильтрованное изображение кристалла ДНК–Dps, на вставке – профиль интенсивности вдоль белой линии на основном изображении, черным цветом выделены плотности, соответствующие межслойным цепям ДНК.

ны тонкие монокристаллические комплексы из небольшой ДНК (длиной 165 п.о.) с белком Dps. Были изучены проекционные структуры кристаллов Dps–Dps и Dps–ДНК [36]. На рис. 11*а* изображены отфильтрованные изображения 2D кристаллов Dps; на этом же рисунке изображен профиль интенсивности вдоль белой линии, указанной на левом изображении. На рис. 11*б* изображены кристаллы ДНК–Dps, образованные в присутствии ионов EDTA и Zn^{2+} . Справа – профиль интенсивности вдоль белой линии на отфильтрованном изображении кристалла. При сравнении рис. 11*а* и *б* видны отчетливые изменения в интенсивностях Dps–Dps и ДНК–Dps. Стрелка указывает на повышенную плотность в основном канале между молекулами Dps; звездочками отмечена повышенная плотность во вспомогательных каналах.

Возможные варианты расположения ДНК относительно Dps показаны на рис. 12 [36]. Отметим, что данная модель практически идентична модели, приведенной в [32] (рис. 7*г*). Электронно-микроскопические исследования позволяют увидеть следы ДНК в тонких (2D) ДНК–Dps кристаллах. Чтобы объяснить противоречие с данными РСА на массивных монокристаллах, мы предположили, что тонкие (2D) ДНК–Dps кристаллы имеют увеличенную по сравнению с массивным кристаллом постоянную решетки, поэтому в тонких кристаллах есть пространство для ДНК. Однако изучение кристаллов *in vitro* не оправдало ожиданий. Четкого ответа о конформации ДНК в монокристаллах ДНК–Dps получить не удалось. Остаются лишь гипотетические, к тому же не самосогласованные

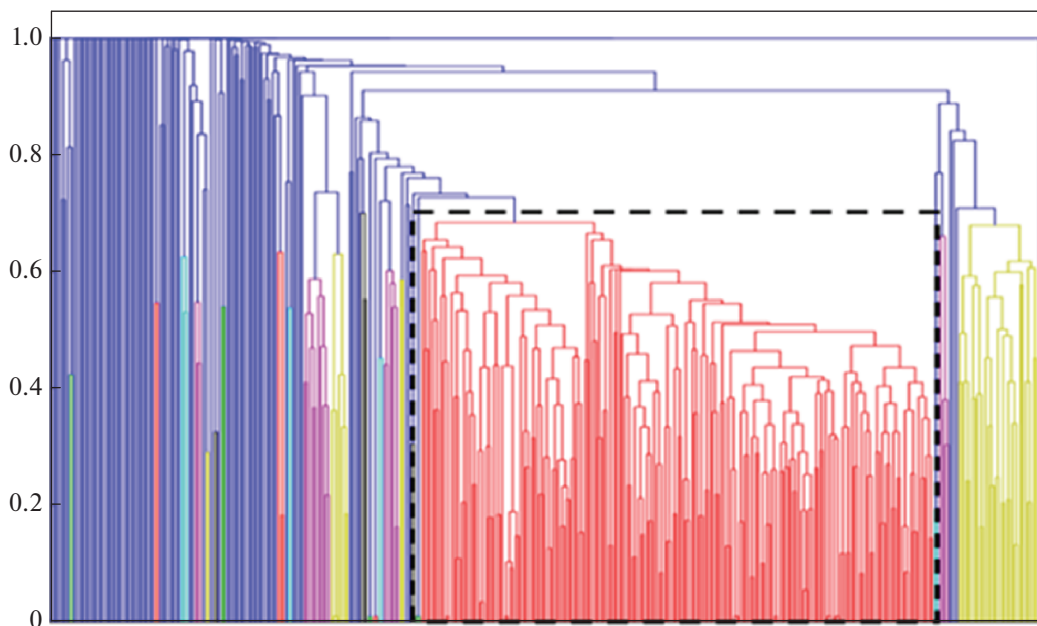


Рис 9. Иерархическая дендрограмма демонстрирует объединение наборов данных от 374 малых монокристаллов с использованием программы *ssCluster* [34]. Показано наиболее успешное объединение данных, принадлежащих группе P1. Эта группа данных выделена штриховой линией. Она представляет собой кластер с порогом в 0.65, содержащий 255 наборов данных.

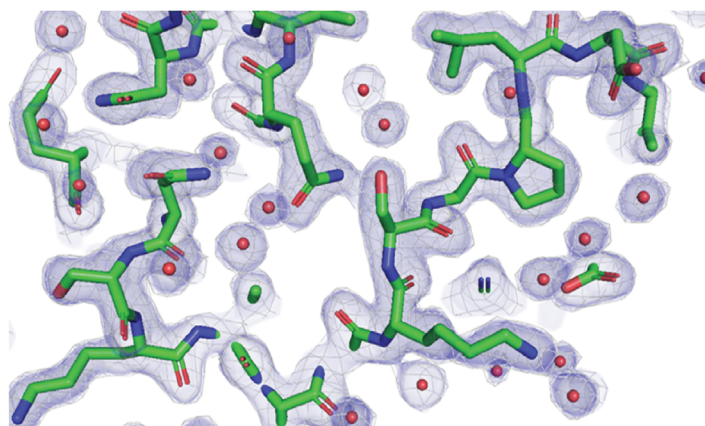


Рис. 10. Карта электронной плотности для структуры Dps, депонированной в Protein Data Bank – ID: 6QVX [35].

модели. Данные РСА и ПЭМ дают различные результаты.

9. РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ КОНДЕНСАЦИИ ДНК В ПОКОЯЩИХСЯ КЛЕТКАХ БАКТЕРИЙ

До сих пор был рассмотрен один из основных механизмов структурного ответа, каким является внутриклеточная нано(био)кристаллизация ДНК с Dps. В этом разделе рассмотрим другие конденсированные состояния ДНК в клетке. Заметим,

что конденсация ДНК в нуклеоиде бактерий является промежуточным инженерным решением между практически свободной от белка упаковки ДНК в вирусах и определяемой белками-гистонами упаковки ДНК в эукариотах [37].

Несколько слов об упаковке ДНК в вирусах. В работе [38] с помощью криоэлектронной микроскопии была определена упаковка ДНК в вирусах-бактериофагах ф6. Оказалось, что в вирусе-бактериофаге ф6 двойная спираль ДНК (dsDNA) хранится внутри капсида в виде катушки, которая

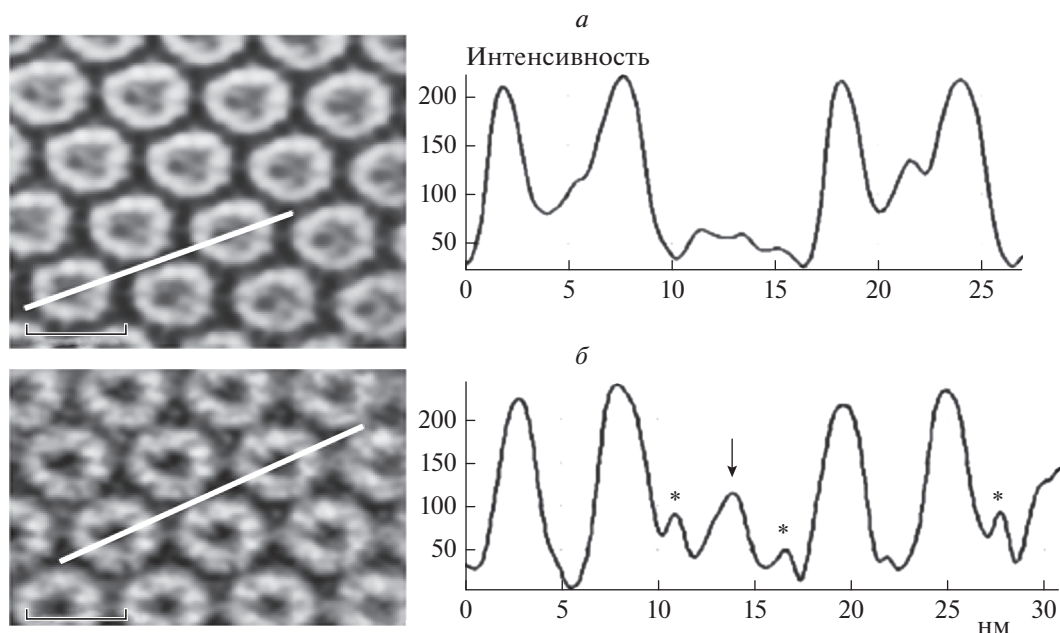


Рис. 11. Проекционные структуры кристаллов Dps–Dps и Dps–ДНК; *a* – фильтрованное изображение 2D кристаллов Dps (слева); профиль интенсивности вдоль белой линии на левом изображении (справа); *б* – Dps–ДНК (кристаллы, образованные в присутствии ионов EDTA и Zn^{2+}) (слева); профиль интенсивности вдоль белой линии на отфильтрованном изображении кристаллов (справа); стрелка – повышенная плотность в основном канале между молекулами Dps; звездочки – повышенная плотность во вспомогательных каналах; масштаб – 10 нм.

имеет различные типы намотки, приводящие к различным типам жидкокристаллической упаковки. Упаковки могут меняться от гексагональной к холестерической и изотропной на разных этапах функционирования бактериофага фб.

Перейдем к покоящимся бактериальным клеткам [39]. Примечательно, что жидкокристаллические структуры были обнаружены во всех популяциях клеток *E. coli*: как с геном *dps*, так и без гена *dps* (Dps-null), т.е. в отсутствие белка Dps в клетке. В некоторых клетках ДНК имеет вид холестерического жидкого кристалла (рис. 13*a* и *в*). Упаковка ДНК в жидкокристаллической фазе снижает доступность молекул ДНК к различным повреждающим факторам, включая облучение, окислители и нуклеазы [27]. Клетка на рис. 13*б* обладает изотропным жидкокристаллическим типом конденсации ДНК [38, 40]. ДНК в клетке на рис. 13*в* имеет отчетливо выраженный холестерический порядок [27] (клетка без гена *dps* (Dps-null)). ДНК расположена в виде вложенных дуг, характерных для холестерической фазы; рибосомы выглядят как темные частицы и находятся на периферии клетки. Небольшое, по сравнению с фосфором (P), количество серы (S) (рис. 13*г*) отражает малое, в сравнении с ДНК, количество Dps в жидкокристаллической фазе на рис. 13*б*. Отметим, что жидкокристаллический тип конденсации ДНК –

это единственный случай (кроме тороидов ДНК), для которого легко визуализировать ДНК в покоящейся клетке (особенно для штамма Dps-null), поскольку белка Dps либо мало (рис. 13*a*, *б*), либо он вообще отсутствует (рис. 13*в*).

Особый интерес представляет третий тип упорядоченной структуры, обнаруженный в покоящихся клетках *E. coli* впервые [28]: свернутая нуклеосомоподобная структура. Во всех изученных популяциях (кроме мутанта Dps-null) как с избыточной продукцией Dps, так и без нее, цитоплазма от 5 до 25% клеток наполнена множеством сферических структур (рис. 14*a*, *б* и *в*) со средним диаметром 30 нм. Такие структуры чаще присутствуют в клетках, выросших на синтетической среде (см. табл. 3). Томографические исследования (рис. 14*г*) наглядно продемонстрировали, что эти структуры не являются тороидами, описанными ранее [32, 41, 42] (см. рис. 7*a*), но представляют собой почти сферические образования. Вспоминая, что бактериальный нуклеоид представляет собой промежуточное инженерное решение между свободной от белка упаковкой ДНК в вирусах и определяемой белками-гистонами упаковкой ДНК в эукариотах [37], данный тип конденсации ДНК был назван нами “свернутой нуклеосомоподобной” структурой [28]. Таблица 3 отражает тенденцию (в процентах от общего коли-

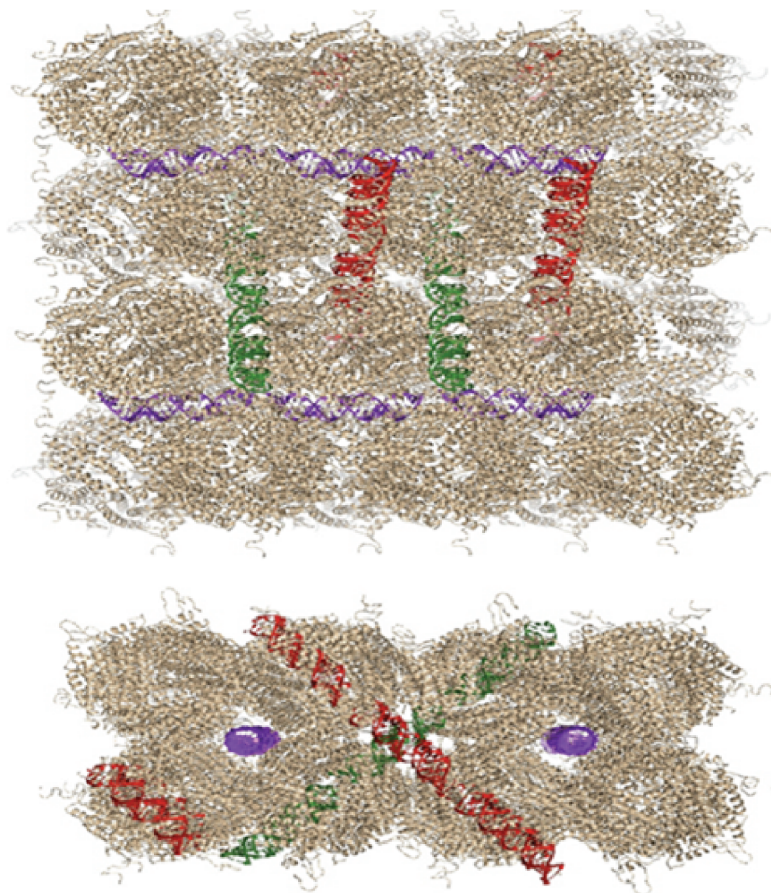


Рис. 12. Возможные варианты расположения ДНК–Dps: *а* – вид сверху, *б* – вид сбоку.

чества клеток) образования определенной структуры конденсированной ДНК для клеток определенного штамма и условий роста после длительного голодания.

Элементный анализ показал, что сферические агрегаты действительно содержат S (сера) и P (фосфор) пики, указывающие на присутствие ассоциатов ДНК–Dps [28]. В бактериальных клетках сферические образования молекул Dps (см. рис. 15) могут действовать аналогично гистонам, на которые накручивается ДНК (гистоноподобное поведение). ДНК может также проходить сквозь сферические образования бусинок Dps, образуя “бусины на нитке” (рис. 15). Для противодействия внешним стрессовым факторам эти образования должны располагаться на бактериальной ДНК достаточно плотно. Кроме того, как и в случае эукариотических клеток, где нуклеосомы сворачиваются, чтобы образовать фибриллы, которые, складываясь дальше, образуют хроматин хромосомы, “бусины на нити” могут путем

множественного складывания образовать компактную структуру, похожую на складчатую глобулу (рис. 15). Схематическое изображение образования свернутой нуклеосомоподобной структуры представлено на рис. 15. Внешние молекулы Dps могут налипать на глобулу и дополнительно защищать ДНК [28, 43].

10. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В обзоре представлены оригинальные и литературные данные по изучению архитектуры нуклеоида покоящихся клеток, полученные с помощью дифракции синхротронного излучения и методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Результаты дифракционных экспериментов свидетельствуют о наличии периодической упорядоченной организации (скорее всего, нанокристаллической) нуклеоида бактерий во всех изученных объектах, подвергнутых стрессу голодания: бактерии *E. coli*, споры и бактерии *Va-*

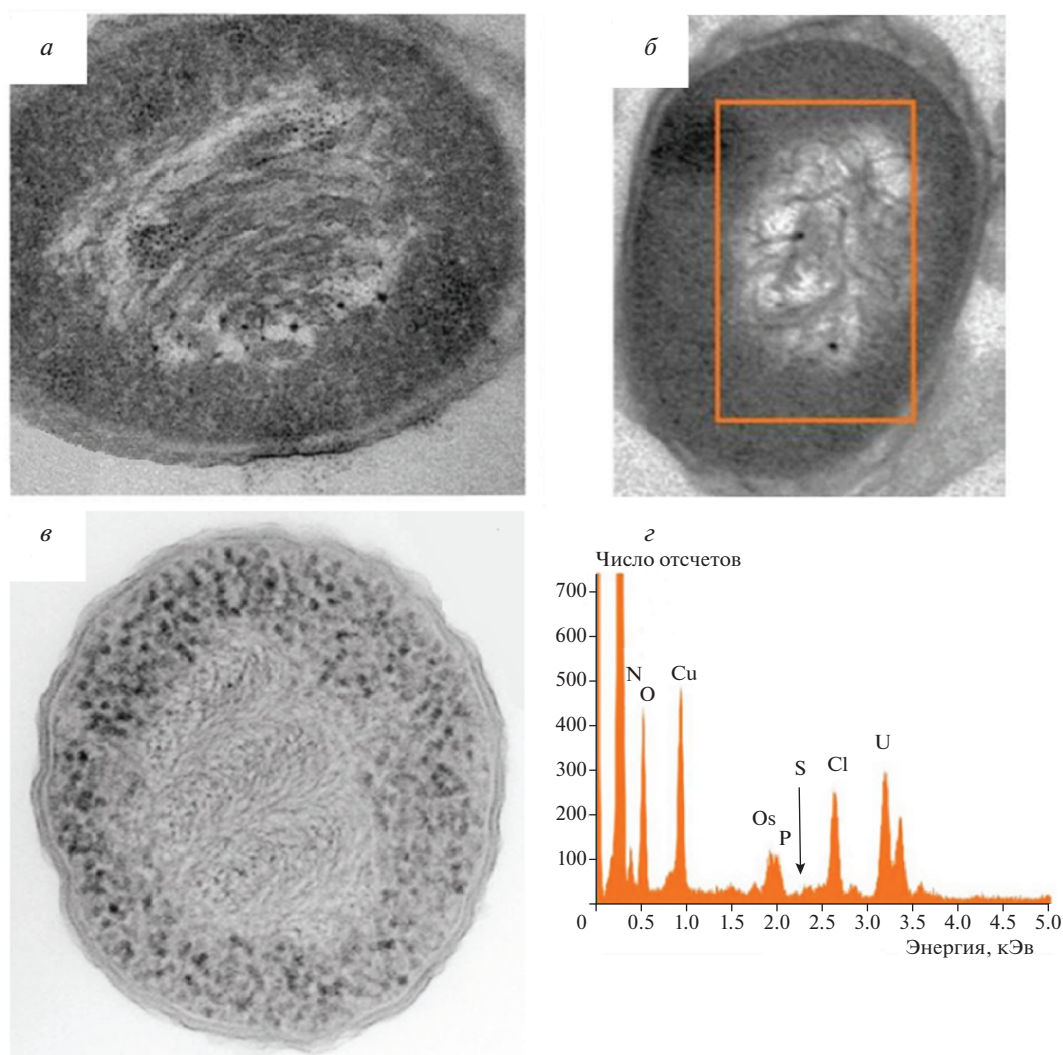


Рис. 13. Жидкокристаллические ансамбли ДНК–Dps в покоящихся клетках *E. coli*: *a* – штамм Top10/pBAD-DPS (среда M9, индуцированная продукцией Dps в фазе линейного роста, возраст – 7 мес); *б* – штамм BL21-Gold (DE3)/pET-DPS в тех же условиях, что и в случае *a*; *в* – голодающие клетки *E. coli* (мутант Dps-null, т.е. белки Dps отсутствуют), видна холестерическая жидкокристаллическая фаза ДНК: ДНК (в виде вложенных дуг, характерных для холестерической фазы) и рибосомы, которые выглядят как темные частицы на периферии клетки, четко разделены по фазам; *г* – спектр ЭДС образца штамма из области рис. 13*б*, ограниченной прямоугольником. Отчетливо видно, что содержание фосфора Р сильно превышает содержание серы S.

cillus cereus (результаты не представлены (см. [29])), мицелиальный гриб *Umbelopsis ramanniana*.

Более тонкую визуальную информацию о типе конденсации ДНК в нуклеоиде бактерий дает просвечивающая электронная микроскопия. В результате исследований с помощью ПЭМ удалось показать, что нет единого способа конденсации ДНК в популяции покоящихся клеток *E. coli*. В эксперименте наблюдались внутриклеточные нанокристаллические, жидкокристаллические и свернутые нуклеосомоподобные структуры ДНК (табл. 3). Доля специфической структуры зависит от штамма и условий культивирования. Сверну-

тая нуклеосомоподобная структура наблюдалась и описана в первый раз в оригинальных исследованиях авторов [28, 43]. Конформация ДНК хорошо визуализируется в жидкокристаллических структурах, где нет экранирования ДНК белком Dps. В нанокристаллических и свернутых нуклеосомоподобных структурах ДНК визуализируется плохо, белок Dps не только снижает доступность молекул ДНК к различным повреждающим факторам, включая облучение, окислители и нуклеазы [27], но и мешает визуализации ДНК. На рис. 8*г* и 11*б* видны скорее следы ДНК, чем сама ДНК. ДНК не визуализируется с помощью ПЭМ и в растущей

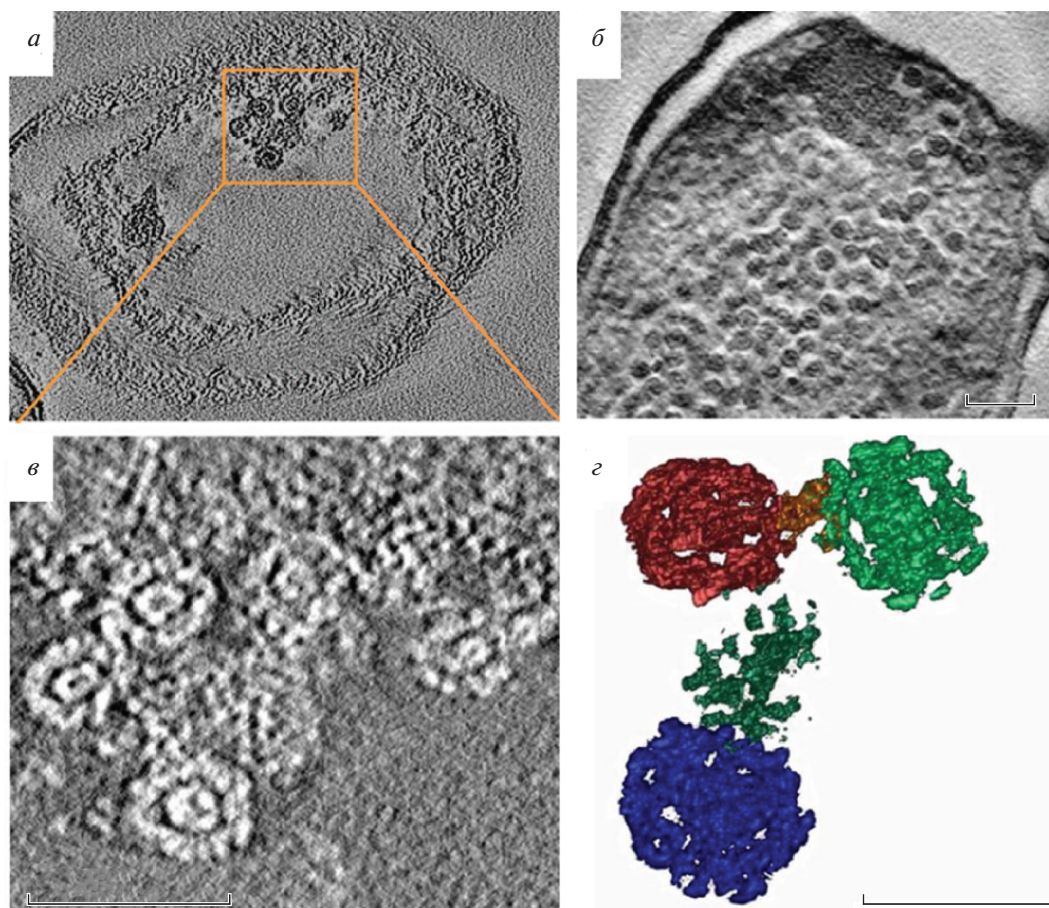


Рис. 14. Свернутая нуклеосомоподобная структура ДНК–Dps в покоящихся клетках *E. coli*: *a* – томограмма клетки *E. coli* штамм Top10/pBAD-DPS (среда M9, без индукции производства Dps, возраст – 7 мес, масштаб – 500 нм); *б* – томограмма клетки *E. coli*, штамм BL21-Gold (DE3)/pET-DPS (среда M9, с индуцированной продукцией Dps в фазе линейного роста, возраст – 7 мес, масштаб – 100 нм); *в* – выделенная область на рис. 14а с большим увеличением, масштаб – 50 нм; *г* – трехмерная реконструкция сферических ассоциатов Dps, масштаб – 30 нм.

клетке (см. рис. 8а). Известно лишь, что пространство, свободное от рибосом, содержит бактериальную хромосому [32].

Первые разделы обзора посвящены результатам пятидесятилетнего экспериментального изучения архитектуры нуклеоида бактерий, находящихся в стадии активного экспоненциального роста. Эти исследования не могли дать и не дали сведения с хорошим пространственным разрешением о структуре нуклеоида [6]. Однако они показали, что конденсированная ДНК в нуклеоиде имеет иерархическую структуру [6–8]. Иерархическая структурная организация компактной ДНК имеет три уровня. Первый уровень структурной организации обеспечивается взаимодействием ДНК-ассоциированных белков (NAP) с ДНК. На втором уровне структурной организации бактериальной ДНК образуются плектонемичные сверхспиральные петли ДНК. На мегамасштабе

ДНК образует шесть пространственно-организованных доменов (макродоменов) с четкой территориальной организацией, как у фрактальной глобулы, на которые разделен бактериальный нуклеоид.

При переходе от активно растущих к покоящимся клеткам, образующимся при стрессе голодания, ситуация радикально меняется. Химия и структура живых систем поддерживаются исключительно энергозависимым динамическим порядком [27, 44]. В растущей клетке (наличие метаболизма) упорядоченность поддерживается динамическим способом. При стрессе голодания поддерживать упорядоченность динамическим способом становится невозможным (практическое отсутствие метаболизма) и бактерии задействуют другой, энергонезависимый механизм поддержания упорядоченности и защиты жизненно важных структур (ДНК) – создание устойчивых молекулярных структур, как в неживой природе [27]. Клетки становятся покоящими-

Таблица 3. Различные типы конденсированного состояния ассоциата ДНК–Dps в изучаемых покоящихся клетках *E. coli*

Описание образца	Условия культивации		Тип конденсированной структуры, % от нахождения в клетке			
	Штамм <i>E. coli</i>	среда роста	оверэкспрессия Dps	нанокристаллическая	жидкокристаллическая	свернутая нуклеосомоподобная структура
К-12 MG1655 Δdps	LB	–	0	73 ± 6	0	27 ± 3
К-12 MG1655	M9	–	47 ± 4	31 ± 2	13 ± 2	9 ± 1
Top 10	LB	–	69 ± 6	20 ± 2	4 ± 1	7 ± 1
Top10/pBAD-DPS	LB	–	71 ± 6	16 ± 1	5 ± 1	8 ± 1
	M9	–	26 ± 2	50 ± 4	14 ± 1	10 ± 1
	LB	+	78 ± 6	8 ± 1	5 ± 1	9 ± 1
	M9	+	32 ± 2	36 ± 3	21 ± 1	11 ± 1
BL21-Gold(DE3)/pET-DPS	M9	+	50 ± 4	23 ± 2	17 ± 1	10 ± 1

Примечание: процедура приготовления различных штаммов *E. coli* и условия культивации описаны в оригинальных работах [28–30, 43].

ся. Изменения в окружающей среде должны влиять на архитектуру нуклеоида. Поэтому мы ожидали обнаружить в покоящихся клетках совершенно новые, по сравнению с растущими клетками, устойчивые молекулярные структуры, подобные тем, что встречаются в неживой природе. В эксперименте действительно обнаружены три вида стабильной конденсации ДНК в покоящихся клетках *E. coli*, отличные от компактной структуры ДНК в растущих клетках. Первые два вида: нанокристаллическая и жидкокристаллическая структуры типичны для неживой природы (рис. 7, 8, 13). Третий вид: свернутая, нуклеосомоподобная структура может быть результатом сложного взаимодействия и множественного сворачивания длинных молекул ДНК вокруг додекамеров Dps и их ассоциатов (рис. 14 и 15). Таким образом, новые структуры в покоящихся клетках были обнаружены [22, 27–32]. Изменения в окружающей среде повлияли на архитектуру нуклеоида. Однако эти изменения, скорее всего, не затрагивают саму иерархию структуры ДНК в нуклеоиде. Возникает вопрос, структуры какого уровня наблюдались в описанных экспериментах и приведены на рис. 7, 8, 13, 14? Можно ли обнаружить структуры вто-

рого (промежуточного) и третьего (макродомены) уровней компактизации методами, какие использованы в данной работе? Суперспираль ДНК (второй уровень компактизации), например, визуализирована не была. Возможно, это связано с точностью визуализации ДНК используемыми методами. Возможно, суперспирали ДНК в покоящихся формах клеток перерождаются в обычные линейные ДНК. В данной работе методом ПЭМ изучена структура ДНК, находящаяся в тонких 2D-срезах. Изучение тонких 2D-срезов, конечно, недостаточно, чтобы описать объемную 3D-структуру нуклеоида клетки. Методом ПЭМ, использованным в работе, видимо, можно визуализировать лишь структуры, принадлежащие нижнему, первому уровню компактизации ДНК.

С помощью синхротронного излучения извлекается информация о структуре целой клетки, однако эта информация бедна; она говорит лишь о наличии или отсутствии упорядочения в клетке, позволяет грубо оценить размеры нанокристаллов. Затрагивают ли обнаруженные нанокристаллы макродомены? На все эти многочисленные вопросы исследования, приведенные в обзоре, не дают ответа.

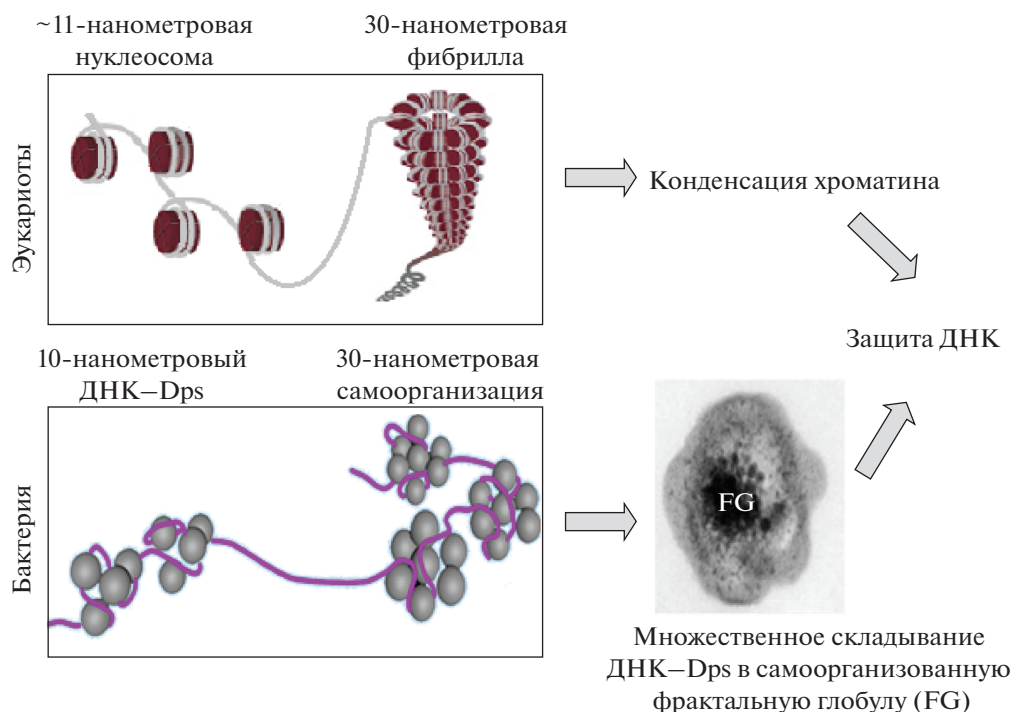


Рис. 15. Сравнение схем компактизации ДНК в прокариотических и эукариотических клетках. Верхняя схема – нуклеосомы эукариот (гистоновые белки, обернутые ДНК) складываются в 30-нанометровые фибриллы, которые, в свою очередь, складываются, образуя волокна и хроматин, защищая ДНК от внешних факторов. Нижняя схема – прокариоты не имеют гистонов, но ДНК обвивается вокруг молекул Dps или проходит через ассоциаты белков Dps, чтобы сначала сформировать “бусины на нити”, которые затем могут складываться в сферические агрегаты размером 30 нм в диаметре и, далее, путем множественного складывания, переходит в глобулу ДНК-Dps – структуру, которая эффективно защищает нуклеоидную ДНК от внешних воздействий.

11. ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

XX век был веком рентгеноструктурного анализа. С помощью рентгеноструктурного анализа определена структура многих молекул, в том числе макромолекул белков и ДНК. Все молекулы, которые можно было закристаллизовать в сравнительно большие кристаллы, исследованы и их структура определена. Однако, как мы видели в разд. 8, для макромолекул, образующих кристаллы размерами в несколько микрон, определение структуры уже представляет трудную задачу. Сейчас на первое место выходят исследования структур некристаллических объектов: вирусов и клеток. Последние достижения в методике визуализации дают надежду, что путь к трехмерной (3D) визуализации архитектуры нуклеоида *in vivo* с высоким разрешением будет пройден в обозримое время. Методы визуализации и томографии на наноуровне, используемые на синхротроне ESRF-EBS (Гренобль, Франция) позволяют количественно оценивать 3D-структуру и элементный состав образцов в их естественном состоянии [45]. С помощью флуоресцентной спектроскопии и томографии на наноуровне

можно изучать 3D-распределение фосфора Р и, следовательно, ДНК по всей клетке [46]. К сожалению, пространственное разрешение этого метода не превышает в настоящий момент 20 нм. Развитие метода визуализации на наноуровне ведет к созданию рентгеновского микроскопа. Пока это – картина будущего, но исследователи в данной области уже сейчас вместо термина “рентгеновская дифракция” употребляют термин “рентгеновская микроскопия” [45, 46].

Быстро развиваются методы электронной микроскопии. В них начинают использовать замораживание образцов под высоким давлением для сохранения естественной структуры. Такие образцы можно разделить на замороженные гидратированные срезы и анализировать их с помощью криоэлектронной микроскопии [47]. Срезы можно также изготавливать сфокусированным ионным пучком, после чего (срез за срезом) визуализировать архитектуру клетки в трех измерениях (3D) [48]. В работе [49] для визуализации хроматина *in situ* был использован улучшенный метод обнаружения ДНК (с помощью флуоресцентного красителя), который получил название “томография

ChromEM” или ChromEMT. Метод ChromEMT позволил определить структуру и трехмерную (3D) организацию нитей хроматина, организацию крупномасштабных (мегабазных) доменов и митотических хромосом.

Очевидно, что наибольшие успехи принесет сочетание методов, использующих синхротронное излучение и электронную микроскопию. Описанные выше методические успехи облегчат в ближайшем будущем визуализацию архитектуры нуклеоида с высоким разрешением. Сначала это будет сделано для активно растущей клетки. Далее будет дан ответ на один из наиболее интересных вопросов – каким образом внешняя среда (например, стресс голодания) влияет на 3D-архитектуру нуклеоида.

Автор приносит искреннюю благодарность своим постоянным соавторам Н.Г. Лойко, В.В. Коваленко, О.С. Соколовой, А.В. Моисеенко, К.Б. Терешкиной, Г.И. Эль-Регистан, Э.В. Терешкину, А.Н. Попову за большой вклад в совместное развитие данного направления исследований, И.В. Гордеевой за большую помощь при оформлении рукописи.

Автор благодарит за финансовую поддержку Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 0082-2019-0015, в рамках которого был написан этот обзор).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Циммер К. Микрокосм: *E. coli* и новая наука о жизни / Пер. с англ. М.: Альпина нон-фикшн, 2013.
2. Grosberg A.Y., Khokhlov A.R. Statistical physics of macromolecules. New York: AIP, 1994.
3. Bloomfield V.A. // Curr. Opin. Struct. Biol. 1996. V. 6. P. 334.
4. Stonington O.G., Pettijohn D.E. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1971. V. 68. № 1. P. 6.
5. Крупянский Ю.Ф., Гольданский В.И. // УФН. 2002. Т. 172. № 11. С. 1247.
6. Verma S.C., Qian Z., Adhya S.L. // PLoS. Genet. 2019. V. 15. № 12. e1008456
7. Trun N., Marko J. // Amer. Soc. Microbiol. News. 1998. V. 64. № 5. P. 276.
8. Valens M., Penaud S., Rossignol M., Cornet F., Boccard F. // EMBO J. 2004. V. 23. № 21. P. 4330.
9. Talukder A., Ishihama A. // Science China Life Sciences. 2015. V. 58. № 9. P. 902.
10. Azam T.A., Ishihama A. // J. Biol. Chem. 1999. V. 274(46). P. 33105.
11. Grosberg A.Y., Nechaev S.K., Shakhnovich E.I. // J. Phys. France. 1988. V. 49. № 11. P. 2095.
12. Lieberman-Aiden E., Van Berkum N.L., Williams L. et al. // Science. 2009. V. 326. P. 289.
13. Mirny L.A. // Chromosome Res. 2011. V. 19. P. 37.
14. Gennes P.G.D. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca: Cornell University Press, 1979.
15. Khokhlov A.R., Nechaev S.K. // Phys. Lett. A. 1985. V. 112. P. 156.
16. Zwietering M.H., Jongenburger I., Rombouts F.M., van't Riet K. // Appl. Environ. Microbiol. 1990. V. 56. № 6. P. 1875.
17. Chiancone E. // Front. Biosci. 2010. V. 15. P. 122.
18. De Martino M., Ershov D., van den Berg P.J., Tans S.J., Meyer A.S. // J. Bacteriol. 2016. V. 198. P. 1662.
19. Almirón M., Link A.J., Furlong D., Kolter R. // Genes Dev. 1992. V. 6. P. 2646.
20. Calhoun L.N., Kwon Y.M. // J. Appl. Microbiol. 2011. V. 110. P. 375.
21. Grant R.A., Filman D.J., Finkel S.E., Kolter R., Hogle J.M. // Nat. Struct. Biol. 1998. V. 5. P. 294.
22. Frenkiel-Krispin D., Minsky A. // J. Struct. Biol. 2006. V. 156. P. 311.
23. Tereshkin E., Tereshkina K., Loiko N., Chulichkov A., Kovalenko V., Krupyanskiy Y. // J. Biomol. Struct. Dyn. 2019. V. 37. P. 2600.
24. Tereshkin E.V., Tereshkina K.B., Kovalenko V.V., Loiko N.G., Krupyanskiy Yu.F. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. № 5. P. 769.
25. Бухарин О.В., Гинцбург А.Л., Романова Ю.М., Эль-Регистан Г.И. Механизмы выживания бактерий. М.: Медицина, 2005.
26. Ткаченко А.Г. Молекулярные механизмы стрессорных ответов у микроорганизмов. Екатеринбург: Уро РАН, 2012.
27. Minsky A., Shimoni E., Frenkiel-Krispin D. // Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 2002. V. 3. P. 50.
28. Loiko N., Danilova Y., Moiseenko A. et al. // PLOS ONE. 2020. V. 15. № 10. e0231562.
29. Krupyanskiy Y.F., Loiko N.G., Sinitsyn D.O., Tereshkina K.B., Tereshkin E.V., Frolov I.A. et al. // Crystallogr. Rep. 2018. V. 63. P. 594.
30. Sinitsyn D.O., Loiko N.G., Gularyan S.K., Stepanov A.S., Tereshkina K.B., Chulichkov A.L. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. P. 833.
31. Wolf S.G., Frenkiel D., Arad T., Finkel S.E., Kolter R., Minsky A. // Nature. 1999. V. 400. P. 83.
32. Frenkiel-Krispin D., Ben-Avraham I., Englander J., Shimoni E., Wolf S.G., Minsky A. // Mol. Microbiol. 2004. V. 51. P. 395.
33. Reich Z., Wachtel E., Minsky A. // Science. 1994. V. 264. № 5164. P. 1460
34. Santoni G., Zander U., Muellet-Dieckmann Ch., Leonard G., Popov A. // J. Appl. Crystallogr. 2017. V. 50. P. 1844.
35. Kovalenko V., Popov A., Santoni G., Loiko N., Tereshkina K., Tereshkin E., Krupyanskiy Y. // Acta Crystallogr. 2020. V. 76. P. 568.
36. Moiseenko A., Loiko N., Tereshkina K., Danilova Y., Kovalenko V., Chertkov O., Feofanov A.V., Krupyanskiy Y.F., Sokolova O.S. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2019. V. 517. № 3. P. 463.

37. Teif V.B., Bohinc K. // Prog. Biophys. Mol. Biol. 2011. V. 105. P. 208.
38. Ilca S.L., Sun X., El Omari K., Kotecha A., de Haas F., DiMaio F. et al. // Nature. 2019. V. 570. P. 252.
39. Loiko N.G., Suzina N.E., Soina V.S., Smirnova T.A., Zubasheva M.V., Azizbekyan R.R. et al. // Microbiology. 2017. P. 703.
40. Speir J.A., Johnson J.E. // Curr. Opin. Struct. Biol. 2012. V. 22. P. 65.
41. Blinov V.N., Golo V.L., Krupyanskiy Y. // Nanostuctures. Math. Phys. Model. 2015. V. 12. P. 5.
42. Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R., Kidoaki S., Yoshikawa K. // Biopolymers. 1997. V. 41. P. 51.
43. Loiko N., Danilova Y., Moiseenko A., Kovalenko V., Tereshkina K., El-Registan G.I., Sokolova O.S., Krupyanskiy Y.F. // bioRxiv Cell Biology. 2020.
44. Шрёдингер Э. Что такое жизнь с точки зрения физики? М.: РИММИС, 2009.
45. Procopio A., Malucelli E., Pacureanu A. et al. // ACS Cent. Sci. 2019. V. 5. P. 1449.
46. Santos S., Yang Y., Rosa M. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 17217.
47. Vanhecke D., Graber W., Studer D. // Methods Cell Biol. 2008. V. 88. P. 151.
48. Narayan K., Subramaniam S. // Nat. Methods. 2015. V. 12. № 11. P. 1021.
49. Ou H.D., Phan S., Deerinck T.J., Thor A., Ellisman M.H., O'Shea C.C. // Science. 2017. V. 357(6349). eaag0025

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТНОГО АЭРОЗОЛЯ В НИЖНЕЙ СТРАТОСФЕРЕ НА ВРЕМЯ ЖИЗНИ НЕЧЕТНОГО КИСЛОРОДА

© 2021 г. И. К. Ларин^{1*}, А. Е. Алоян², А. Н. Ермаков¹

¹Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе
Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт вычислительной математики Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: iklarin@narod.ru

Поступила в редакцию 11.07.2019;

после доработки 25.08.2019;

принята в печать 20.09.2019

В работе приводятся результаты расчетов времени жизни нечетного кислорода и концентраций ряда малых составляющих в нижней стратосфере с учетом химических реакций в переохлажденных жидких частицах сульфатного аэрозоля (*background aerosol*). Найдено, что захватываемые аэрозолем из воздуха газовые молекулы N_2O_5 и другие подвергаются реакциям гидролиза. Их быстрый сток на высотах менее 15 км удлиняет время жизни нечетного кислорода (O_x), что вызвано снижением концентраций компонентов семейства NO_x и подавлением их реакций с компонентами семейства O_x . На больших высотах: 16–22 км, время жизни нечетного кислорода, напротив, сокращается; сказывается ускорение реакций O_x с компонентами семейств HO_x и ClO_x , концентрации которых возрастают при снижении содержания в воздухе компонентов семейства NO_x . Полученные результаты указывают на то, что это влияние сульфатного аэрозоля необходимо учитывать в расчетах динамики разрушения озона в нижней стратосфере в каталитических HO_x -, NO_x -, ClO_x - и O_x -циклах.

Ключевые слова: нечетный кислород, озон, атмосферное время жизни, слой Юнге, гетерогенные химические реакции.

DOI: 10.31857/S0207401X21030080

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] при исследовании процессов образования и разрушения стратосферного озона нами рассматривался вопрос о методологии корректных расчетов атмосферного времени жизни так называемого семейства нечетного кислорода ($[O_x] = [O_3] + [O(^3P)] + [O(^1D)]$). При этом указывалось на коренное отличие этого семейства от семейств HO_x , NO_x и других, также рассматриваемых в литературе (см., например, [3–5]). Действительно, если содержание компонентов последних определяется исключительно процессами внутри этих семейств, то в семействе O_x их концентрации определяются не только процессами внутри самого семейства, но и взаимодействием с компонентами других семейств, осуществляющимся в каталитических циклах HO_x , NO_x , ClO_x , в которых разрушается нечетный кислород.

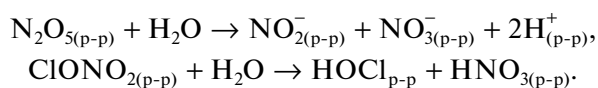
В нижней стратосфере наряду с газовыми реакциями следует считаться и с гетерогенными химическими реакциями (ГХР) [6–8], в том числе с участием частиц сульфатного аэрозоля (частицы

слоя Юнге) [9]. Переохлажденные капли этого слоя, основными компонентами которых являются вода и серная кислота, располагаются между высотами ≈ 10 –12 и ≤ 25 км, глобально обволакивая при этом планету (по данным [10] – от $\approx 70^\circ$ с.ш. до $\approx 50^\circ$ ю.ш.). В работе [11] в этой связи указывалось, что отрицательная тенденция изменения концентрации в нижней стратосфере одного из компонентов семейства O_x – озона – в период озонового кризиса (конец XX-го столетия) обусловлена именно протеканием ГХР с участием частиц слоя Юнге. Свидетельства влияния ГХР на содержание малых примесей в атмосфере в средних широтах находим и в данных натуральных экспериментов, например в кампании самолетных экспериментов SPADE (Stratospheric Photochemistry Aerosols and Dynamics Expedition) [12]. Цели данной работы – проведение численных расчетов, позволяющих учитывать влияние сульфатного аэрозоля на время жизни нечетного кислорода, и определение концентраций малых составляющих в нижней стратосфере.

МОДЕЛЬ *ChemWG*

В настоящей работе, как и в [11], о влиянии ГХР с участием частиц слоя Юнге на концентрации малых составляющих в нижней стратосфере судили с использованием ранее построенной 0-мерной модели (*ChemWG*). Подобным образом в работе [13] рассматривалось и локальное разрушение озона в нижней стратосфере в высоких широтах (68 ± 10)° с.ш. с участием “больших” частиц (размером 5 мкм и более) частиц тригидрата азотной кислоты (NAT rocks). Как отмечалось в работе [11], обоснованием выбора такого подхода служит инверсное распределение температуры в стратосфере, препятствующее развитию конвективных потоков.

Подробное описание модели *ChemWG*, включающей такой же блок химических реакций в газовой фазе, как и в модели SOCRATES, а также блоки процессов массообмена на границе “газ–капля” и жидкофазных реакций в каплях, дается в работе [11]. Численные расчеты выполнялись для единичного объема газа с равномерно распределенными по его объему каплями радиусом 0.1 мкм на высотах от 10 до 25 км. Время счета: $\leq 3 \cdot 10^6$ с (≈ 30 сут). При этом, как и в модели SOCRATES, содержание малых примесей рассчитывалось с учетом их суточных изменений. В расчетах принимали во внимание и диффузионные ограничения жидкофазных реакций в объеме частиц аэрозоля. Ключевую роль при этом играет соотношение “реакционной длины” l [см] = $(D_{(p-p)}/K)^{1/2}$, т.е. расстояние от поверхности, на котором завершается реакция в объеме капли с захватываемым из газа компонентом ($X_{(p-p)}$), и радиуса r частицы аэрозоля: l/r . Здесь $D_{(p-p)}$ – коэффициент диффузии реагента в жидкой фазе, см²/с; а $K = k[X_{(p-p)}]$, с⁻¹ – глобальная константа скорости, численное значение которой характеризует время протекания данной реакции. По результатам этого рассмотрения было найдено, что основную роль в рассматриваемых условиях играют процессы гидролиза захватываемых из воздуха молекул N₂O₅ и в гораздо меньшей степени – гидролиза ClONO₂:



Оба эти процесса протекают в приповерхностном слое, а их скорости пропорциональны площади удельной поверхности частиц сульфатного аэрозоля в газе: $3L/r$. Здесь L – объемное содержание капельной влаги в газе (безразмерное).

Необходимые для вычислений динамики этих ГХР значения удельных объема и поверхности частиц сульфатного аэрозоля в нижней стратосфере

заимствовались из данных натуральных экспериментов по измерению содержания серной кислоты в нижней стратосфере [14]. При этом физико-химические свойства переохлажденных капель (содержание серной кислоты и других компонентов, плотность, активность воды и свободных протонов) рассчитывались с привлечением термодинамической модели Atmospheric Inorganic Model (AIM) [15]. В расчетах использовались данные по растворимости “резервуарных” хлорсодержащих газов (HCl, ClNO₃) и N₂O₅, которые были получены в экспериментах (wetted wall flow tube technique) [16] по изучению динамики захвата газовых молекул переохлажденными растворами серной кислоты, а также данные по их вязкости и кинетике низкотемпературных жидкофазных химических реакций [17]. Высотные профили концентраций индивидуальных компонентов в газовой фазе (x_i , см⁻³), а также температуры и относительной влажности (RH) в заданной географической точке рассчитывали с использованием двумерной интерактивной модели SOCRATES [18]. Результаты расчетов, проведенные для средних широт (50° с.ш.) и летнего времени (июнь 1995 года) приведены ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам расчетов было найдено, что вопреки невысокой растворимости высотные профили большинства малых составляющих в атмосфере обнаруживают существенные изменения при учете захвата аэрозолем газовых молекул N₂O₅ и ClONO₂. При этом главную роль, как отмечалось, играет захват молекул N₂O₅. На рис. 1 в качестве примера приводятся рассчитанные высотные профили относительных концентраций компонент $([X_{i(r)}]_{\Gamma + \text{ГХР}}/[X_{i(r)}]_{\Gamma})$ рассматривавшихся выше семейств NO_x, NO_x и ClO_x, участвующих в разрушении озона при учете ГХР. Подстрочные индексы “Г” и “Г + ГХР” отвечают концентрациям OH, ClO и NO₂ соответственно при учете химических и фотохимических реакций в газовой фазе и в условиях одновременного протекания в нижней стратосфере газовых реакций и ГХР.

Видно, что при одновременном осуществлении этих химических процессов концентрации NO₂ – одного из компонентов семейства NO_x – на высотах ≤ 16 км оказываются гораздо более низкими в сравнении с рассчитанными в отсутствие рассматриваемых ГХР. При этом по мере подъема над подстилающей поверхностью наблюдается снижение $[\text{NO}_{2(r)}]_{\Gamma + \text{ГХР}}/[\text{NO}_{2(r)}]$. Подобная, хотя и менее выраженная картина прослеживается и для других компонент этого семей-

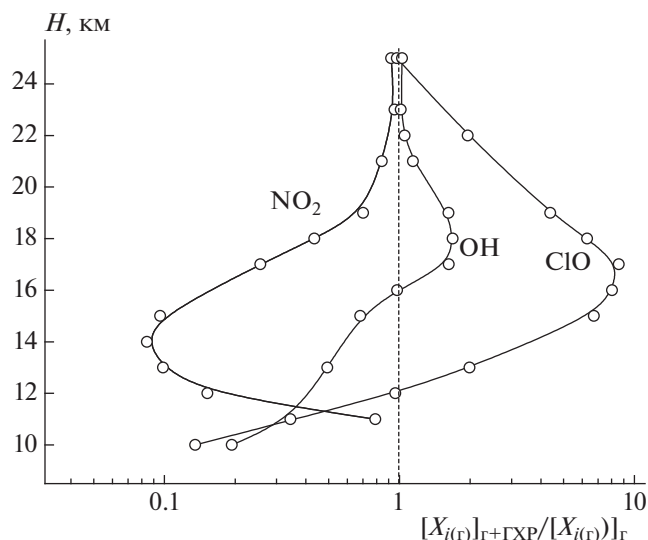


Рис. 1. Рассчитанные высотные профили относительных концентраций $[X_{i(r)}]_{Г+ГХР}/[X_{i(r)}]_Г$ компонентов семейств NO_x (OH), NO_x (NO_2) и ClO_x (ClO) с учетом гетерогенных химических реакций с участием аэрозольного слоя Юнге в нижней стратосфере для условий июня 1995 года на широте 50° с.ш. (см. текст).

ства (NO и NO_3 ; на рис. 1 не показано). В то же время концентрации радикалов OH и ClO , т.е. компонент семейств NO_x и ClO_x , на рассматриваемых высотах при учете ГХР, напротив, растут по мере подъема над подстилающей поверхностью (см. рис. 1). Похожий рост с увеличением высоты обнаруживается и для концентрации атомов $\text{O}(^3P)$ — компонент семейства O_x (на рис. 1 не показано).

Из данных рис. 1 следует, что на больших высотах (>16 – 18 км) концентрации компонент всех рассматриваемых семейств приближаются к найденным в расчетах в отсутствие рассматриваемых нами ГХР. С чем же связано ослабление их влияния на больших высотах? Причина заключается в нарастании температуры и снижении относительной влажности воздуха с ростом высоты над подстилающей поверхностью. Как следствие, содержание серной кислоты в сульфатных частицах нарастает, что сопровождается подавлением диссоциации H_2SO_4 и переходом ее молекул в газовую фазу, завершающимся в конечном итоге полным испарением частиц сульфатного аэрозоля. С этими процессами связано и происхождение верхней границы слоя Юнге [9, 19].

Свидетельства изменений концентраций малых составляющих, вызванных аэрозолем, находим, рассматривая данные цитированных выше натурных экспериментов SPADE [12]. Так, на высоте ~ 19 км ($\sim 50^\circ$ с.ш., $P \approx 67$ мБар, $T \approx 216$ К) в середине мая 1993 г. содержание NO_2 по этим данным снижалось почти втрое, концентрации OH и HO_2 возрастали примерно на 30–50%, а содержание

ClO возрастает приблизительно вчетверо. При этом в качестве базового уровня их содержания (т.е. в отсутствие частиц слоя Юнге) рассматривались концентрации этих компонент, рассчитанные в приближении отсутствия ГХР с частицами.

На малых высотах (≤ 16 км) картина высотного распределения компонент рассматриваемых нами семейств определяется в основном захватом из воздуха молекул N_2O_5 . Имеющиеся лабораторные данные показывают, что эффективность захвата этих молекул сульфатным аэрозолем не слишком чувствительна к колебаниям температуры и $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ [17]. При этом рассматривались два параллельных канала гидролиза: $\text{N}_2\text{O}_{5(p-p)} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{N}_2\text{O}_{5(p-p)} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+_{p-p}$. С учетом значений констант скорости этих реакций [17] и рассчитанного отношения $l/r \ll 1$ для коэффициента захвата молекул N_2O_5 парами вод, γ , имеем значение, равное 0.1. Для характерного времени захвата N_2O_5 при максимальном массовом содержании сульфатного аэрозоля отсюда находим: $\tau \approx r/\gamma\omega_{\text{N}_2\text{O}_5}L \approx 10^4$ с. Полученное значение τ близко ко времени установления равновесия термической диссоциации N_2O_5 на NO_2 и NO_3 и времени фотодиссоциации N_2O_5 , что говорит о значимости учета их захвата частицами сульфатного аэрозоля. Здесь $\omega_{\text{N}_2\text{O}_5}$ — средняя скорость газовых молекул N_2O_5 . В результате их захвата аэрозольными частицами равновесие $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ смещается влево, а концентрации NO_2 и NO_3 в газовой фазе снижаются. Их спад сопровождается подавлением реакций $\text{OH}/\text{HO}_2 + \text{NO}(\text{NO}_2)$, а также $\text{ClO} + \text{NO}/\text{NO}_2$,

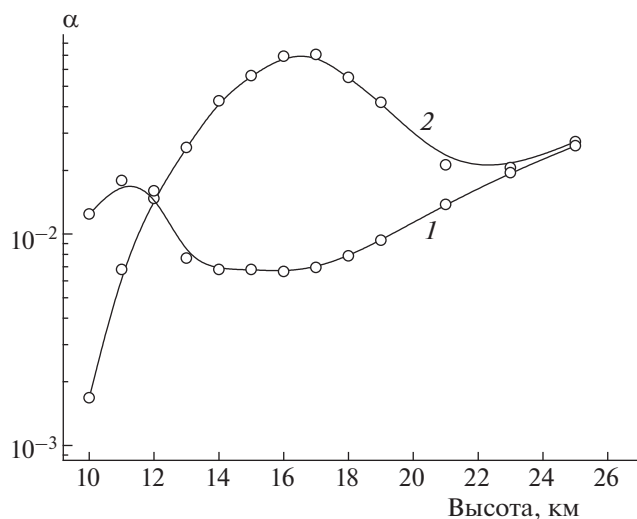


Рис. 2. Высотные профили глубин трансформации резервуарных хлорных компонентов в активные соединения, участвующих в ClO_x -цикле разрушения озона в нижней стратосфере для условий июня 1995 года на широте 50° с.ш. Кривая 1 – газофазные реакции, кривая 2 – газофазные + гетерогенные химические реакции с участием частиц сульфатного аэрозоля.

что и влечет за собой рост концентраций компонентов семейств NO_x и ClO_x при учете ГХР с участием захватываемых сульфатным аэрозолем газовых молекул N_2O_5 (см. рис. 1).

Подытоживая, можно утверждать, что приводимые высотные профили относительных концентраций компонентов семейств NO_x , HO_x и ClO_x повторяют высотный профиль распределения массовой концентрации частиц слоя Юнге в нижней стратосфере. При этом, однако, максимумы концентраций OH и ClO приходятся на несколько большие высоты (на 1–3 км), чем минимум концентрации NO_2 . В случае OH причина смещения максимума их концентрации вверх – рост содержания озона, а в случае ClO – растущее с увеличением высоты над подстилающей поверхностью содержание резервуарных хлорсодержащих газов (HCl , ClONO_2) – предшественников ClO , так как основные источники HCl и ClONO_2 – хлорфторуглероды располагаются на больших высотах.

Из данных рис. 1 следует, что захват из воздуха молекул N_2O_5 и отчасти ClONO_2 наиболее существенно сказывается на концентрациях компонентов семейства ClO_x , играющих ключевую роль в разрушении стратосферного озона, в высоких широтах и в условиях местной зимы (галогенная

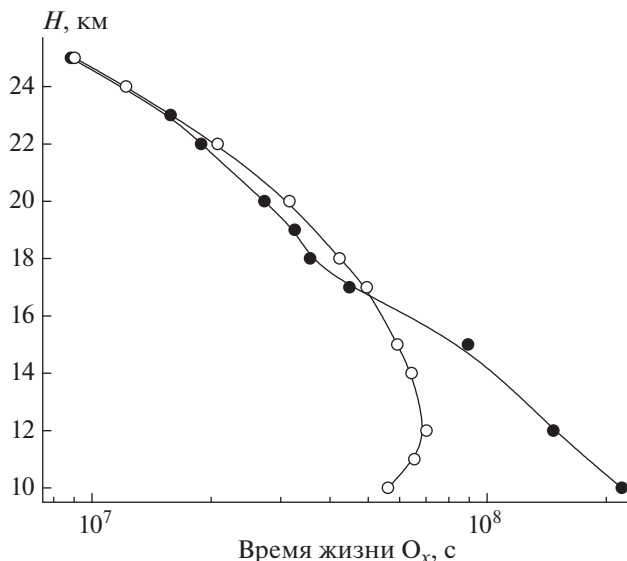


Рис. 3. Высотные профили времени жизни нечетного кислорода, рассчитанные при учете газофазных (светлые точки) и суммы газофазных и гетерогенных химических реакций (темные точки) для условий июня 1995 г. на широте 50° с.ш.

активация). Максимальная концентрация активной формы хлора (ClO) при учете химического влияния частиц слоя Юнге даже в летнее время возрастает почти на порядок величины (см. рис. 1). Сравнение относительных концентраций активных в отношении разрушения O_x хлорсодержащих соединений (ClO , Cl_2O_2): $\alpha = ([\text{ClO}] + 2[\text{Cl}_2\text{O}_2])/([\text{HCl}] + [\text{ClONO}_2])$, при учете ГХР и в их отсутствие представлено на рис. 2. Видно, что на высотах, где протекают ГХР с участием резервуарных газов, т.е. в условиях максимально высоких массовых концентраций сульфатного аэрозоля, скорость трансформации резервуарных хлорных компонент в активные хлорные соединения заметно возрастает. На этих высотах величина $\alpha \geq 7\%$, тогда как в отсутствие учета влияния частиц аэрозоля значение $\alpha \approx 1\%$. Таким образом, даже в невозмущенной вулканизмом атмосфере и в летнее время, т.е. в условиях низких массовых концентраций частиц сульфатного аэрозоля, их присутствие существенным образом сказывается на газовом составе в нижней стратосфере.

На рис. 3 приводится картина сравнения высотных профилей времен жизни нечетного кислорода (τ_i), вычисленных с учетом ГХР ($\tau_{\text{O}_x, \text{ГХР}}$) и в их отсутствие (τ_{O_x}). Расчеты τ_i проводились с использованием приводимого в работе [1] выражения:

$$\tau_i = [\text{O}_x] / [v(\text{O}_{x-\text{des}}) + v(\text{HO}_{x-\text{des}}) + v(\text{NO}_{x-\text{des}}) + v(\text{ClO}_{x-\text{des}})],$$

где $v(\text{O}_{x\text{-des}})$, $v(\text{HO}_{x\text{-des}})$, $v(\text{NO}_{x\text{-des}})$ и $v(\text{ClO}_{x\text{-des}})$ – скорости разрушения озона в этих циклах, абсолютные значения которых также вычислялись с использованием развитой в [1] методологии. При этом концентрации компонент этих семейств вычислялись как с учетом ГХР, так и в их отсутствие. Можно видеть, во-первых, что $\tau_{\text{O}_x, \text{ГХР}}$ на высотах 10–15 км существенно отличается от τ_{O_x} ; величины $\tau_{\text{O}_x, \text{ГХР}}$ значительно превосходят τ_{O_x} . Это значит, что учет ГХР с частицами сульфатного аэрозоля, в нашем случае – в основном гидролиза захватываемых из воздуха молекул N_2O_5 , приводит к росту времени жизни нечетного кислорода, т.е. к уменьшению скорости разрушения стратосферного озона – основного компонента семейства O_x . Причина – замедление реакций NO_x -цикла, вызванное захватом молекул N_2O_5 , и снижение концентраций NO , NO_2 и NO_3 . Это значит также, что характеристическое время переноса $\tau_d = H^2/k_{zz}$ в атмосфере на этих высотах оказывается меньше $\tau_{\text{O}_x, \text{ГХР}}$, что препятствует использованию “метода семейств” [1]. Напомним в этой связи, что использование этого метода позволяет существенно увеличить шаг счета по времени, поскольку уравнения переноса в этом случае записываются не для короткоживущих компонент, а для их долгоживущей совокупности, что позволяет существенно сократить время счета. При этом метод семейств “работает”, когда атмосферное время жизни семейства во всем диапазоне рабочих высот остается меньше τ_d . В приведенном выше для τ_d выражении H – высота однородной атмосферы, равная RT/mg (R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, m – средний молекулярный вес воздуха, g – ускорение свободного падения), а k_{zz} – коэффициент турбулентной диффузии.

На высотах от 17 до ≈ 23 км рассчитанные значения $\tau_{\text{O}_x, \text{ГХР}}$ оказываются несколько меньшими (≈ 10 –15%) в сравнении с τ_{O_x} . Это значит, что на этих высотах присутствие в нижней стратосфере частиц аэрозоля способствует ускорению процесса разрушения озона. При этом активация процесса его разрушения обеспечивается в основном за счет роста скорости реакций HO_x -цикла вследствие сохраняющегося на этих высотах подавления процессов $\text{OH}/\text{HO}_2 + \text{NO}(\text{NO}_2)$, хотя определенную роль играют также реакции ClO_x -цикла (хлорная активация). На динамике разрушения озона сказывается и рост скорости разрушения озона в NO_x -цикле по мере подъема, что маскирует активацию этого процесса в HO_x - и ClO_x -циклах. Как отмечалось, увеличение скорости разрушения озона в NO_x -цикле обусловлено нарастанием концентраций NO , NO_2 и NO_3 по мере

подъема вследствие снижения скорости захвата молекул N_2O_5 из-за уменьшения концентрации частиц аэрозоля (см. рис. 1). На этих высотах величины $\tau_{\text{O}_x, \text{ГХР}}$ оказываются меньшими τ_d , что позволяет пользоваться методом семейств, заметно экономящим время численных расчетов. Наконец, на высотах, превышающих 20 км, влияние частиц слоя Юнге на время жизни нечетного кислорода постепенно уменьшается. Это обусловлено снижением массовой концентрации частиц аэрозоля на этих высотах и в конечном итоге их полным испарением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приводятся результаты расчетов атмосферного времени жизни нечетного кислорода и малых составляющих в нижней стратосфере с учетом гетерогенных химических реакций с участием частиц сульфатного аэрозоля. Расчеты указывают на существенное влияние захвата из воздуха молекул N_2O_5 на концентрации большей части малых составляющих в нижней стратосфере (OH , ClO , NO_2 и др.). Это влияние обусловлено главным образом снижением концентраций компонент NO_x -семейства и подавлением их реакций с компонентами HO_x - и ClO_x -семейств, и его необходимо учитывать даже в летнее время в расчетах динамики разрушения озона в каталитических HO_x -, NO_x - и ClO_x - и O_x -циклах в нижней стратосфере.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 18-05-00289 и № 19-05-00080), а также в рамках госзадания ИНЭП ХФ РАН им. В.Л. Тальрозе (регистрационный номер АААА-0047-2018-0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларин И.К. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 3. С. 87.
2. Ларин И.К. // Хим. физика. 2017. Т. 36 № 1. С. 90.
3. Brasseur G., Solomon S. *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*. Third revised and enlarged edition. Montreal, Canada: Springer, 2005.
4. Jacob D.J. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton: University Press, 1999.
5. Shimazaki T. *Minor constituents in the middle atmosphere*. Tokyo, Japan: Terra Sci. Publ. Company, 1985.
6. Кумпаненко И.В., Рошин А.В., Иванова Н.А., Зеленина Е.И., Волченко Т.С., Панин Е.О. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 25.
7. Зеленов В.В., Апарина Е.В., Козловский В.И., Сулименков И.В., Носырев А.Е. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 3. С. 72.
8. Алоян А.Е., Ермаков А.Н., Арутюнян В.О. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 81.

9. *Junge C.E., Chagnon C.W. Manson J.E.* // J. Meteorol. 1961. V. 18. P. 81.
10. *Turco R.P., Whitten R.C., Toon O.B.* // Rev. Geophys. 1982. V. 20. P. 233.
11. *Ларин И.К., Алюян А.Е., Ермаков А.Н.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 76.
12. *Salawitch R.J., Wofsy S.C., Wennberg P.O. et al.* // Geophys. Res. Lett. 1994. V. 21. P. 2547.
13. *Voigt C., Schlager H., Luo B.P. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. P. 1371.
14. *Myhre G., Berglen T.F., Myhre C.L.E. et al.* // Tellus. 2004. V. 56B. P. 294.
15. <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>
16. *Hanson D.R.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 4794.
17. *Shi Q., Jayne J.T., Kolb C.E. et al.* // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 24259.
18. <http://cdp.ucar.edu/browse/browse.htm?uri=http://dataportal.ucar.edu/metadata/acd/software/Socrates/Socrates.thredds.xml>
19. *Carslaw K.S., Peter T., Clegg S.L.* // Rev. Geophys. 1997. V. 35. P. 125.

ЗОНДИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИГНАЛОВ GPS

© 2021 г. Г. В. Голубков^{1,2*}, М. И. Манжелей³, А. А. Берлин¹, Н. Н. Безуглов⁴,
А. Н. Ключарев⁴, О. П. Борчевкина^{5,6}, С. О. Адамсон¹, Ю. А. Дьяков¹,
И. В. Карпов^{5,6}, И. И. Морозов¹, Л. В. Эппельбаум⁷, М. Г. Голубков¹

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

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Центр химической физики атмосферы, Москва, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁵Калининградский филиал Института земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн
им. Н.В. Пушкова Российской академии наук, Калининград, Россия

⁶Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

⁷Тель-Авивский университет, Тель-Авив, Израиль

*E-mail: golubkov@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 09.04.2020;

после доработки 07.05.2020;

принята в печать 20.05.2020

Наглядным примером проявления особенностей взаимосвязи спутниковой системы GPS как источника и дистанционного зондирования поверхности Земли служат измерения группы Монтенбрука по определению уровня поверхности воды горного озера Вальхензе в Баварии (Германия). Эксперименты были проведены в 2007 году по программе GORS (GPS Occultation, Reflectometry and Scatterometry). Авторы детально описали наблюдаемые особенности, однако не представили их физического обоснования. В настоящей работе показано, что наблюдаемые эффекты обусловлены резонансным взаимодействием электромагнитных волн со средой, содержащей ридберговские молекулярные комплексы. Они являются основной причиной задержки сигналов спутниковой группировки на высоте от 60 до 110 км.

Ключевые слова: дистанционное зондирование, GPS-сигнал, D- и E-слои ионосферы, резонансные квантовые свойства среды, ридберговские комплексы.

DOI: 10.31857/S0207401X21030055

1. ВВЕДЕНИЕ

Использование спутниковой группировки GPS как источника внешнего излучения для зондирования поверхности Земли на первый взгляд является весьма привлекательным, так как позволяет исключить из рассмотрения радары и другие спутниковые системы. Это особенно удобно для измерений уровня поверхности океана с целью обнаружения из космоса возникновения цунами. Последнее требует высокой точности и скорости измерений и не должно включать функцию усреднения по времени. Именно эти обстоятельства представляют собой основные трудности дистанционного зондирования, поскольку связаны с взаимодействием спутниковых сигналов со средой их распространения [1–3], что продемонстрирова-

но в экспериментах [4]. Говоря о точности измерений, следует обратиться к работам группы Монтенбрука по определению уровня поверхности воды горного озера Вальхензе в Баварии (Германия), которые были проведены по программе GORS (GPS Occultation, Reflectometry and Scatterometry) [5–7]. В настоящей работе проведено детальное обсуждение результатов этих измерений с учетом резонансных квантовых свойств D- и E-слоев ионосферы на высотах 60–110 км [8]. Эти свойства обусловлены заселением в неравновесной двухтемпературной плазме орбитально вырожденных состояний ридберговских комплексов, переходы между которыми без изменения главного квантового числа $\Delta l = 0$ соответствуют дециметровому диапазону длин волн. Именно эти состояния приводят к спонтанному поведению отношения

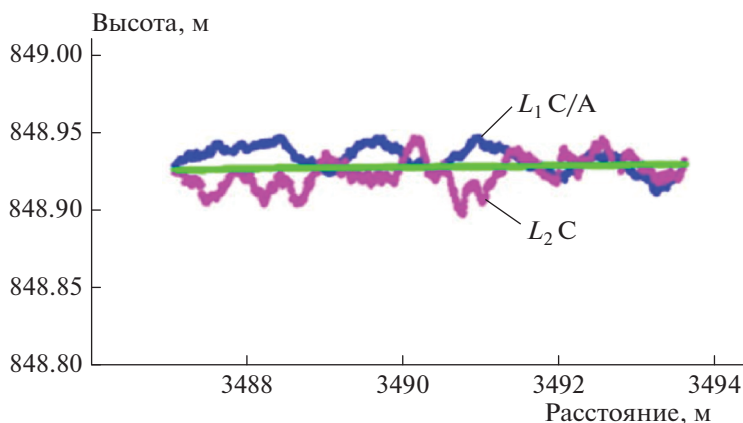


Рис. 1. Профиль поверхности озера Вальхензе, рассчитанный по отраженным сигналам частот L_1 C/A и L_2 C, пришедшим со спутника GPS PRN 17 [5]. Измерения проводились 18 июля 2007 года в 12:54:51 UTC. Уровень воды в озере (прямая линия) отсчитывается от уровня мирового океана.

сигнал/шум на указанных высотах [4] и ответственны за задержку спутниковых сигналов [3].

2. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ СПУТНИКОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Для определенности обратимся к зависимостям, изображенным на рис. 1, для сигналов GPS с частотами L_1 C/A и L_2 C. Видно, что эти сигналы находятся практически в противофазе, что хорошо объясняется в рамках теории, изложенной в работах [8, 9], и убедительно продемонстрировано на рис. 2 для мощности потока I_{tot} некогерентного СВЧ-излучения D- и E-слоев ионосферы, приходящего на поверхность Земли. На этом рисунке представлены зависимости от температуры T_e и концентрации n_e электронов на высоте 110 км.

Заметим, что такие уникальные свойства СВЧ-излучения нижней ионосферы были обнаружены, начиная с первых систематических исследований по дистанционной пассивной локации поверхности Земли и спутниковой коррекции [8]. Соответствующий вид графика на рис. 2 называется “осиная талия”. Заметим, что положение точки “осиной талии” на оси частот не зависит от температуры электронов T_e . При этом величина мощности потока излучения I_{tot} вдоль вертикальной оси квадратично возрастает с увеличением концентрации электронов n_e .

Дадим теперь качественное объяснение явлений, наблюдаемых в эксперименте из работы [6]. Известно, что при значениях неадиабатического параметра $\lambda = B_a n^3 \sim 10^2$ в орбитально вырожденном комплексе $A^{**}M$ (A^{**} — ридберговская молеку-

ла, B_a — средняя вращательная постоянная молекул M нейтральной среды) происходит существенное нарушение адиабатического приближения по вращению, и понятие поверхности потенциальной энергии (ППЭ) принципиально неприменимо [10]. В этом случае электронная подсистема, определяемая наличием слабосвязанного электрона, становится медленной по сравнению с ядерной подсистемой, т.е. возникает физическая ситуация, противоположная адиабатическому приближению Борна–Оппенгеймера. Учет сильной неадиабатической связи с вращением приводит к квантовому *стохастическому* режиму движения электрона, который активно исследуется в последние годы [11].

В промежуточной области значений $\lambda \sim 1$ –10 квантование вращательного движения квазимолекулы A^+M возможно за счет введения “ровибронных” ППЭ [10]. При условии $\lambda \sim 1$ используется “квазиадиабатический” подход к описанию вращения, которое в фундаментальном уравнении для T-оператора столкновений учитывается в элементах K-матрицы реакций [10]. Классическое описание вращательного движения справедливо при условии $\lambda \ll 1$. Заметим, что в случае двухатомной молекулы азота условие $\lambda \sim 10$ соответствует главному квантовому числу $n \geq 30$.

Эффективная заселенность уровней квазимолекулы $A^{**}M$ для орбитально вырожденных ридберговских состояний, $m_n(T_e)$, расположенных выше “горлышка стока” в двухтемпературной рекомбинационной плазме [8, 9], связана с концентрацией свободных электронов $n_e(T_e)$ соотношением [9]

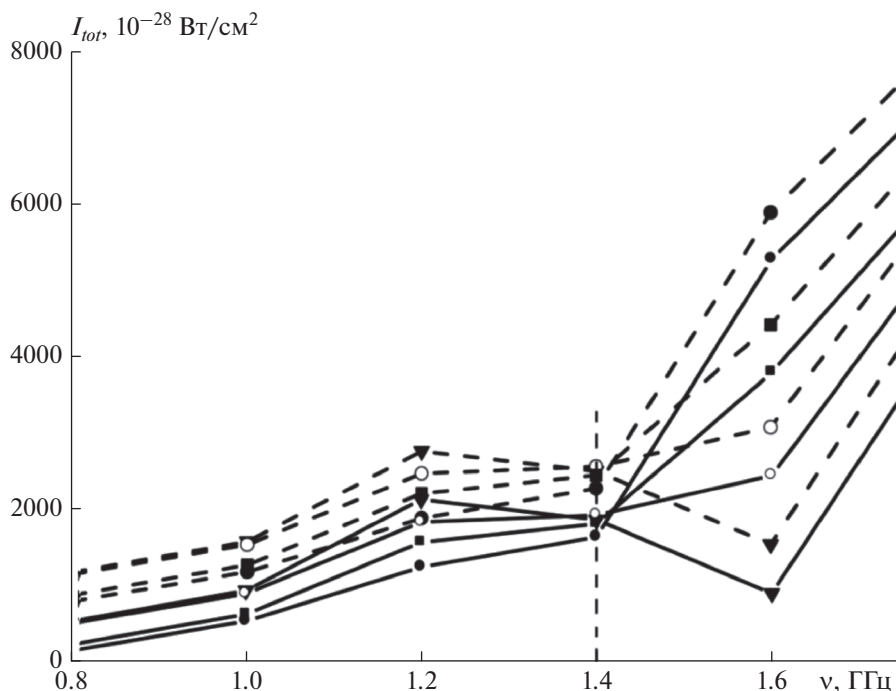


Рис. 2. Зависимость мощности потока излучения I_{tot} от частоты ν для значений концентрации электронов $n_e = 10^4 \text{ см}^{-3}$ (сплошные линии) и $n_e = 1.2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$ (штриховые) и различных температур электронов T_e : \blacktriangledown – 1000 К, \circ – 1200 К, \blacksquare – 1500 К, \bullet – 2000 К.

$$m_n(T_e) = n_e^2(T_e)K_n(T_e),$$

$$K_n(T_e) = \frac{g_n}{2\Sigma_i} P \left(\frac{2\pi}{T_e} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{1}{2n^2 T_e} \right), \quad (1)$$

где $g_n = 2n^2$ – статистический вес ридберговского состояния, множитель P характеризует степень отклонения от равновесной плазмы и определяется потоком электронов. Полная статистическая сумма положительных ионов определяется как

$$\Sigma_i \approx g_i \frac{T_a}{\langle B_i \rangle [1 - \exp(-\langle \omega_i \rangle / T_a)]}. \quad (2)$$

Здесь g_i – статистический вес молекулярного иона AM^+ для заданного полного электронного момента L и спина S ; T_a – температура нейтральной среды, равная ионной температуре T_i в плазме; $\langle \omega_i \rangle$ и $\langle B_i \rangle$ – средние значения частот колебаний и вращательных постоянных. Тогда, согласно (1), вариации заселенностей ридберговских состояний и температуры связаны простым соотношением:

$$\delta m_n \approx - \frac{m_n}{(nT_e)^2} (3 + n^2 T_e) \delta T_e. \quad (3)$$

Видно, что при $n^2 T_e \approx 1$, когда в электронном спектре формируется *стохастический* режим [11],

вариации заселенностей m_n приблизительно в 4 раза больше вариаций температуры электронов T_e . Это означает, что для значений $\delta T_e < 0$ соответствующие вариации заселенностей $m_n(T_e)$, как и ошибки GPS измерений, согласно (3), *должны возрастать*. В противоположном случае $\delta T_e > 0$ заселенности $m_n(T_e)$ *убывают* (что ведет к уменьшению этих ошибок). В результате такое последовательное чередование ошибок измерений наиболее явно должно проявляться на частоте L_2 сигнала GPS.

В то же время некогерентное СВЧ-излучение на частоте L_1 в области стохастичности спектра в соответствии с данными работы [11] должно вносить незначительный вклад в δm_n . Тогда увеличение заселенностей $m_n(T_e)$ будет следовать за изменением температуры электронов T_e .

Согласно данным расчетов зависимостей мощности потока некогерентного СВЧ-излучения D- и E-слоев, I_{tot} , от частоты, выполненных по программе “Ридберг” для различных электронных температур T_e [8, 9], мощности СВЧ-излучения для базовых частот L_1 и L_2 GPS-сигналов при средней температуре электронов $\langle T_e \rangle \approx 1100 \text{ К}$ практически совпадают. При этом время задерж-

ки сигнала GPS, $\Delta\tau$, связано с мощностью потока излучения I_{tot} соотношением

$$\Delta\tau = f(\nu, n_e, T_e) I_{tot}, \quad (4)$$

где функция $f(\nu, n_e, T_e)$ может быть рассчитана независимо или определена из эксперимента.

Обсудим более подробно экспериментальные данные, приведенные на рис. 1. Мысленно разобьем представленные на этом рисунке зависимости на четыре интервала слева направо, на границах которых величины T_e и $\langle T_e \rangle$ равны. При этом интервалы 1 и 3 соответствуют случаю $T_e > \langle T_e \rangle$. Тогда ошибки измерения (согласно приведенным на рис. 2 зависимостям) должны увеличиваться для кривых, полученных на частоте L_1 , и уменьшаться на частоте L_2 , что совпадает с изображенными на рис. 1 данными. На интервале 2, где $T_e < \langle T_e \rangle$, должно происходить незначительное уменьшение ошибок на частоте L_1 и заметный рост на частоте L_2 , что также соответствует поведению экспериментальных кривых, приведенных на рис. 1. Исключение составляет последний интервал. Поскольку он приходится на стадию выхода спутника из зоны наблюдения, то полученные результаты не согласуются с предсказаниями теории.

Наличие осцилляций внутри каждого из первых трех интервалов для частоты L_2 объясняется тем, что процесс формирования некогерентного СВЧ-излучения D- и E-слоев ионосферы носит интерференционный характер и связан со случайным поведением коэффициентов в полной волновой функции комплекса А**М, в которой учитывается неадиабатическая связь с вращением. Причем, как и в случае l -перемешивания [10, 12], в процесс дополнительно включаются состояния, отвечающие ридберговским сериям с вращательным возбуждением ионного остова, которые обладают меньшими значениями главного квантового числа n .

В соответствии с частотными профилями мощности СВЧ-излучения I_{tot} , представленными на рис. 2 и сходящимися при различных температурах T_e в точке $\nu = 1.4$ ГГц, вариации кривых на частотах L_1 и L_2 являются *противофазными*. Это означает, что увеличение ошибки измерения на одной частоте приводит одновременно к уменьшению ошибки на второй, что наблюдается в эксперименте группы Монтенбрука [5]. Наличие одинаковых ошибок для температуры электронов $\langle T_e \rangle \approx 1100$ К может служить своеобразным эталоном при интерпретации результатов спутниковых измерений. Сказанное является прямым подтверждением

справедливости теоретического подхода, основанного на представлении о резонансных квантовых свойствах среды распространения сигналов GPS [8]. Причем с ростом температуры электронов T_e , связанным с изменением состояния плазмы в D- и E-слоях ионосферы, ошибки определения эффективного уровня поверхности возрастают для частоты L_1 и убывают, соответственно, для частоты L_2 .

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема вертикального зондирования чрезвычайно актуальна в настоящее время. Это связано с необходимостью наблюдений за уровнем океана (формирование цунами) и высотой снежного покрова (таяние льдов). Следует отметить, что для улучшения методики экспериментов, проведенных в работах [5–7], было бы желательно более точно определять точки геодезической привязки. Кроме того, из предложенной теории и результатов эксперимента [6] следует, что использование метода “двух микрофонов” не дает существенного увеличения точности GPS-альтиметра. Применение трехчастотного метода с дополнительным использованием уникальных свойств точек “осиной талии” на частоте 1.4 ГГц, по-видимому, может привести к желаемому результату. Однако проблема корректного определения зависящей от времени концентрации электронов n_e в нижней ионосфере все еще остается нерешенной. Именно на это требуется направить основные усилия исследователей.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер АААА-А19-119010990034-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубков Г.В., Голубков М.Г., Манжелей М.И. // ДАН. 2013. Т. 452. № 5. С. 510.
2. Голубков Г.В., Манжелей М.И., Берлин А.А. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 1. С. 5.
3. Kuvrova V.V., Adamson S.O., Berlin A.A. et al. // Adv. Space Res. 2019. V. 64. № 10. P. 1876.
4. Su S.-Y., Tsai L.-C., Liu C.H. et al. // Ibid. 2019. V. 64. № 10. P. 2137.
5. Helm A., Montenbruck O., Ashjaee J. et al. // Proc. 20th Intern. Techn. Meet. Satellite Div. Inst. Nav. (ION GNSS 2007). Fort Worth, 2007. P. 2011; <https://www.ion.org/publications/abstract.cfm?articleID=7461>
6. Stosius R., Beyerle G., Semmling M. et al. // Proc. 2010 IEEE Intern. Geoscience and Remote Sensing Sym-

- pos. Honolulu, HI, 2010. P. 3047;
<https://doi.org/10.1109/IGARSS.2010.5654459>
7. *Montenbruck O., Steigenberger P., Prange L. et al.* // *Adv. Space Res.* 2017. V. 59. № 7. P. 1671.
 8. *Голубков Г.В., Голубков М.Г., Манжелей М.И.* // *Хим. физика.* 2014. Т. 33. № 2. С. 64.
 9. *Голубков Г.В., Голубков М.Г., Манжелей М.И.* // *Хим. физика.* 2012. Т. 31. № 2. С. 31.
 10. *Golubkov G.V., Golubkov M.G., Ivanov G.K.* // *The Atmosphere and Ionosphere: Dynamics, Processes and Monitoring* / Eds. Bychkov V.L., Golubkov G.V., Nikitin A.I. N.Y.: Springer, 2010. P. 1.
 11. *Безуглов Н.Н., Голубков Г.В., Ключарев Н.Н.* // *Хим. физика.* 2017. Т. 36. № 12. С. 21.
 12. *Голубков Г.В., Иванов Г.К., Балашов Е.М. и др.* // *ЖЭТФ.* 1998. Т. 114. Вып. 1. С. 100.