

СОДЕРЖАНИЕ

Том 41, номер 9, 2022

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

- Захаров В.В., Корсунский Б.Л., Ларикова Т.С., Зюзин И.Н., Чуканов Н.В.
Термическое разложение 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3-нитропиразола 3
- Чуканов Н.В., Шилов Г.В., Игнатъева Е.Л., Дашко Д.В.,
Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Алдошин С.М.
Моноклинная модификация тримолекулярного сокристаллизата
энергоемкого полинитрамина CL-20 с H₂O₂ и H₂O: синтез и структура 11
- Храпковский Г.М., Аристов И.В., Егоров Д.Л.,
Денисова Я.В., Николаева Е.В.
Влияние молекулярной структуры на прочность
связи C–NO₂ нитропентанов 19

Горение, взрыв и ударные волны

- Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г., Акимов Ю.В.,
Левашов В.Ю., Герасимов Г.Я., Тереза А.М.
Методика регистрации интенсивности излучения газов за фронтом
сильных ударных волн в области вакуумного ультрафиолета 26
- Дубовицкий В.А., Барелко В.В., Андрианова З.С., Гак Л.Н.
Кинетическая модель газообразования в мелкодисперсной
конденсированной системе 33
- Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.
Энергетические возможности некоторых окислителей с двумя
N-тринитрометилазольными фрагментами в одной молекуле
в качестве компонентов смесевых энергетических систем 45

Химическая физика экологических процессов

- Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Шаповалова О.В.,
Дюбанов М.В., Скрыльников А.М., Рощин А.В.
Эмпирический математический анализ электрокинетической
деконтаминации почв, загрязненных тяжелыми металлами 55

Химическая физика полимерных материалов

- Жуков А.М., Солодилов В.И., Третьяков И.В., Буракова Е.А., Юрков Г.Ю.
Влияние состава железосодержащих наночастиц на функциональные свойства
композиционных материалов на основе полиэтилена высокого давления 64

Химическая физика наноматериалов

- Ветчинкин А.С., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А., Шушин А.И.
Возбуждение и стимулированное излучение Mn²⁺(3d⁵) в допированных марганцем
квантовых точках ZnCdS в фемтосекундном эксперименте накачка–зондирование 72

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.124:547.235.5:547.772.1

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 1-[2,2-БИС(МЕТОКСИ-NNO-АЗОКСИ)ЭТИЛ]-3-НИТРОПИРАЗОЛА

© 2022 г. В. В. Захаров^{1*}, Б. Л. Корсунский^{1,2}, Т. С. Ларикова¹, И. Н. Зюзин¹, Н. В. Чуканов^{1**}¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

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

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

Поступила в редакцию 17.07.2021;

после доработки 10.08.2021;

принята в печать 20.08.2021

С использованием методов термического анализа, манометрии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и ЯМР изучено термическое разложение 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3-нитропиразола (**I**) в изотермических и неизотермических условиях. Теплота полиморфного перехода $\alpha \rightarrow \beta$, теплота плавления β -**I** и теплота термического разложения **I** равны соответственно 0,4, 6,2 и 79,2 ккал/моль (274 кал/г). Проанализирован состав продуктов реакции. Среди продуктов найдены N_2O , H_2O , NO_2 , NO , N_2 , CH_3OH и 3-нитропиразол. Кинетика термического разложения соединения **I** имеет сложный характер и не описывается простыми уравнениями. Определены эффективные энергии активации реакции, значения которых близки к 34–35 ккал/моль и слегка возрастают по мере протекания разложения. Сделан вывод, что первая стадия реакции включает в себя отщепление метоксидазеноксидной группы через пятичленное циклическое переходное состояние. Число нитрогрупп, связанных с пиразольным циклом, не влияет на кинетику термического разложения.

Ключевые слова: энергоёмкие соединения, термическое разложение, алкокси-NNO-азоксисоединения, нитропиразолы, термический анализ, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, спектроскопия ¹H-ЯМР, кинетика.

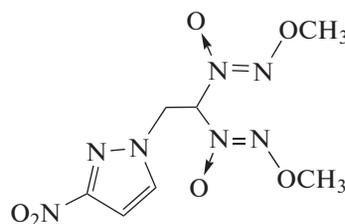
DOI: 10.31857/S0207401X22090126

ВВЕДЕНИЕ

Алкокси-NNO-азоксисоединения (N-алкил-N'-алкоксидазен-N-оксиды) представляют значительный интерес как эффективные энергоёмкие соединения [1–3]. Обладая бóльшим запасом энергии, чем родственные им N-нитросоединения, они в то же время превосходят их по величине энтальпии образования [4], а также по термической [5] и химической стабильности [6–8].

В последние годы синтезирован ряд веществ, молекулы которых, наряду с метоксидазеноксидными, содержат другие энергоёмкие группы [9–13], в том числе нитропиразольные [9–14]. Ряд производных нитропиразолов предложен в качестве компонентов твердых ракетных топлив [15–18]. Симбиоз нитропиразолов с метоксидазеноксидными группами позволяет получать материалы с высоким содержанием водорода при сохранении положительной энтальпии образования, что важно для использования их в качестве компонентов порохов и твердых ракетных топлив.

В настоящей работе изучены термические превращения одного из представителей этого класса веществ – 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3-нитропиразола (**I**)



который может существовать в виде двух полиморфных модификаций – α и β [13].

Сведения о термическом разложении алкокси-NNO-азоксисоединений весьма скудны. В работе [5] изучено разложение ряда алкокси-NNO-азоксисоединений в газовой фазе. Кинетика реакции описывается уравнением первого порядка. При этом оказалось, что структура молекул реагирующих веществ заметно влияет на кинетику и механизм процесса. При N-алкильном заместителе

CH_3 и $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$ энергии активации реакции равны 48.8–49.2 ккал/моль, предэкспоненциальные факторы – $10^{14.5}$ – $10^{14.6} \text{ c}^{-1}$, а ее лимитирующей стадией является гомолитический разрыв связи N–O. Однако при N-алкильном заместителе $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ наличие в молекуле атомов водорода в β -положении позволяет реакции протекать по энергетически более выгодному каналу – через пятичленное циклическое переходное состояние. В этом случае энергия активации равна 35.4 ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель равен $10^{13.3} \text{ c}^{-1}$. Сходные результаты были получены при исследовании разложения алкокси-NNO-азоксисоединений в жидкой фазе [19]. При этом радикальный распад протекает с энергиями активации 43.5–44.5 ккал/моль и предэкспоненциальными множителями $10^{14.6}$ – $10^{15.5} \text{ c}^{-1}$, а распад через циклическое переходное состояние – с энергиями активации 31.9–38.8 ккал/моль и предэкспоненциальными множителями $10^{11.9}$ – $10^{14.0} \text{ c}^{-1}$.

Термическое разложение нитропиразолов изучено более подробно [20–34]. Было показано [27, 29], что увеличение числа нитрогрупп, связанных с пиразольным циклом в молекуле пиразола, сопровождается ускорением разложения, хотя в работе [15] сделано прямо противоположное заключение. В ряде работ исследованы кинетические закономерности разложения. При этом наблюдались два типа кинетических законов: уравнение реакции первого порядка [29, 31] и уравнение автокатализа [28, 29, 33]. Как отмечено в работе [29], при увеличении числа нитрогрупп, связанных с пиразольным циклом, наблюдается постепенное изменение кинетических зависимостей – переход от реакции первого порядка к кинетике, описываемой законом автокатализа первого порядка.

Несмотря на обилие работ по термическому разложению нитропиразолов, до сих пор нет единого мнения о природе даже первой стадии распада. Предлагались различные варианты: гомолитический разрыв связей C–NO₂ [22, 23, 31], N–N [23] и C–N [23], переход нитрогруппы в ациформу [29, 21, 22, 31], нитро-нитритная перегруппировка [20], 1,5-перенос водорода [24, 33], окисление нитрогруппой соседнего атома углерода [29].

Поскольку исследованное в настоящей работе вещество содержит 3-нитропиразольную группу, остановимся на данных по распаду 3-нитропиразола несколько подробнее. Судя по виду кинетических кривых, приведенных в работе [29], это вещество распадается, возможно, со слабым самоускорением. Тем не менее кинетические данные вполне могут быть удовлетворительно описаны уравнением первого порядка с энергией активации 34.0 ккал/моль и предэкспоненциальным множителем $10^{8.50} \text{ c}^{-1}$. Первой стадией реакции,

по мнению авторов, является окисление нитрогруппой соседнего атома углерода. В работе [24] термическое разложение 3-нитропиразола изучено в неизотермических условиях методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА), а кинетический анализ выполнен изоконверсионным методом. Энергии активации, вычисленные методами Фридмана и Флинна–Уолла–Озавы, найдены равными соответственно 31.6 и 27.5 ккал/моль. В обоих случаях выяснилось, что рассчитанные значения эффективных энергий активации сильно зависят от степени превращения. В той же работе приведено несколько возможных схем распада 3-нитропиразола, однако лишь для механизма, начинающегося с 1,5-переноса водорода, рассмотрена возможная цепочка дальнейших превращений. В работе [26] термическое разложение ряда нитропиразолов (в том числе 3-нитропиразола) изучено методом импульсной фотоакустической спектроскопии. Авторами сделан вывод, что реакция протекает многостадийно и может включать таутомеризацию исходного вещества. Среди газообразных продуктов разложения обнаружены H₂O, CO, CO₂, NO₂, NO, N₂, N₂O, HCN, H₂.

В работах [35, 36] изучено термическое разложение веществ, молекулы которых содержат как алкокси-NNO-азоксидные, так и нитропиразольные группы. В работе [35] методами ДСК, термогравиметрии и ИК-спектроскопии изучено термическое разложение N-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-4-нитропиразола в неизотермическом режиме и определен состав образующихся продуктов. Методом Киссинджера рассчитаны энергия активации и предэкспоненциальный множитель, значения которых найдены равными соответственно 40.7 ккал/моль и $10^{13.4} \text{ c}^{-1}$. В работах [35, 36] исследовано термическое разложение 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1Н-пиразола как в изотермическом, так и в неизотермическом режимах. Жидкофазное разложение этого вещества протекает со слабо выраженным самоускорением. В отличие от индивидуальных алкокси-NNO-азоксисоединений и нитропиразолов, кинетику разложения вещества, в котором одновременно присутствуют обе эти функциональные группы, не удалось описать ни уравнением первого порядка, ни уравнением автокатализа. Поэтому для количественного описания процесса был использован изоконверсионный метод. Оцененные таким способом значения эффективных энергий активации изменяются в зависимости от степени превращения, но в целом близки к 30 ккал/моль. Полученные в работах [35, 36] результаты позволили заключить, что в лимитирующей стадии реакции участвует алкокси-NNO-азокси-группа.

Исследованный в настоящей работе 1-[2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этил]-3-нитропиразол по структуре очень близок к веществам, изученным в работах [35, 36]; различие состоит лишь в числе и расположении нитрогрупп в пиразольном цикле. Поэтому данное исследование представляется полезным в плане установления роли нитропиразольной группы в кинетике термического разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как отмечено выше, соединение **I** может находиться в двух кристаллических модификациях – α и β . Полиморф α -**I** синтезирован по известной методике [13]. Температура плавления (123.8–124.2°C), ИК-спектр и спектры ^1H - и ^{13}C -ЯМР соответствовали литературным данным [13]. Перед началом работ вещество перекристаллизовывали из этанола. Чистота подтверждена данными элементного анализа. Найдено, %: С – 29.11, Н – 3.87, N – 34.10; $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_6$. Вычислено, %: С – 29.07, Н – 3.83, N – 33.90. Полиморф β -**I** получен перекристаллизацией α -полиморфа из толуола. Температура плавления (148.4–148.7°C), ИК-спектр и спектры ^1H - и ^{13}C -ЯМР также соответствовали литературным данным [13]. Найдено, %: С – 29.20, Н – 3.95, N – 34.06; $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_6$. Вычислено, %: С – 29.07, Н – 3.83, N – 33.90.

Термическое разложение **I** в неизотермическом режиме изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии и ТГ с использованием синхронного термического анализатора STA 449F5 производства компании Netzsch (Germany), сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos, в диапазоне температур 30–350°C при продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин, скорости нагрева 5°C/мин и массе навески 1.3 мг. Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов термического разложения **I** проводился при энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

В изотермических условиях кинетика разложения изучалась двумя способами. Опыты по потере массы проводили в открытой системе с использованием автоматических термовесов АТВ-14М [37], а манометрические измерения газовой выделенности – в замкнутой системе с использованием стеклянных мембранных манометров Бурдона. При проведении термовесовых опытов образец массой ~8 мг помещали в кварцевый стаканчик и вводили в термостатированную часть установки (печь с электроподогревом). В ходе термогравиметрических экспериментов наблюдалось осаждение белого вещества на холодных частях установки. Как будет показано ниже, оно образуется в результате возгонки одного из продуктов термического разложения соединения **I**.

Рабочая часть манометра Бурдона, использовавшегося при манометрических измерениях, имела объем 3.5–4 мл, а навеска исследуемого вещества составляла 3.5–4 мг. Перед началом опыта реакционный сосуд откачивали до остаточного давления ~0.1 Торр.

ИК-спектры исходного вещества и конденсированных продуктов его разложения получены с помощью ИК-фурье-спектрометра ALPHA II производства компании Bruker Optics (Germany) в диапазоне 360–3800 cm^{-1} при разрешающей способности 4 cm^{-1} и количестве сканирований, равном 16. Образцы для съемки ИК-спектров готовили в виде таблеток с КВг. В каждом случае из общего спектра вычитался спектр аналогичной таблетки, приготовленной из чистого КВг.

Спектр ^1H -ЯМР возгонов продуктов разложения регистрировали в 5%-ном растворе CD_3CN на спектрометре Avance III 500 МГц компании Bruker (500.2 МГц); внутренний стандарт – тетраметилсилан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные, полученные при нагревании исследуемого вещества со скоростью 5°C/мин. Кривые ДСК содержат два эндотермических пика с минимумами при температурах 121 и 148°C. Первый из них соответствует полиморфному переходу $\alpha \rightarrow \beta$ (наблюдения в капилляре показали, что этот переход осуществляется через плавление α -**I**), а второй – плавлению β -**I**. Теплоты указанных превращений найдены равными соответственно 0.4 и 6.2 ккал/моль. Экзотермический пик на кривой ДСК и соответствующая потеря массы отвечают процессу термического разложения. При нагревании до 300°C потеря массы составила ~90%, а соответствующий тепловой эффект найден равным 79.2 ккал/моль (274 кал/г). При проведении термического анализа оказалось, что процессы термического разложения α - и β -полиморфов соединения **I** протекают совершенно идентично. Поэтому все последующие измерения проводили с α -полиморфом этого соединения.

На рис. 2 приведены результаты масс-спектрометрических измерений, проводившихся синхронно с опытами ТГ и ДСК. В результате установлено, что в качестве газообразных продуктов реакции образуются N_2O , H_2O , NO_2 , NO , N_2 и CH_3OH .

В ИК-спектре исходного соединения **I** (кривая 1 на рис. 3) присутствуют полосы валентных колебаний связей С–Н триазольного цикла (при 3126 и 3143 cm^{-1}), а также метильных и метиленовых групп (в интервале 2835–3050 cm^{-1}). Полоса при

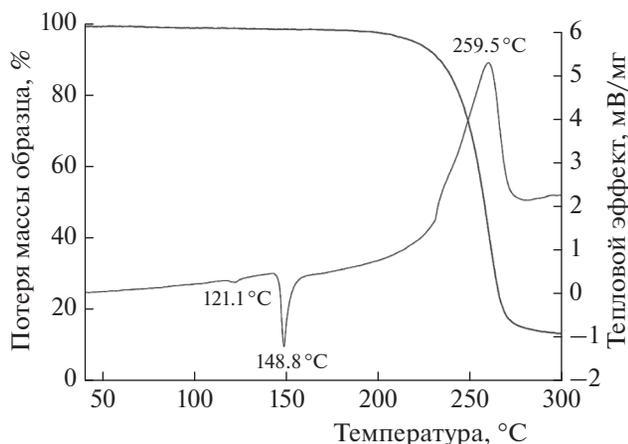


Рис. 1. Кривые ДСК, ТГ для соединения I при скорости нагрева 5.0 град/мин.

1543 cm^{-1} относится к двойной связи $\text{C}=\text{N}$, а интенсивная полоса при 1054 cm^{-1} — к фрагменту $\text{N}-\text{O}-\text{C}$. Остальные полосы относятся к смешанным модам, в том числе с участием антисимметричных валентных (в диапазоне волновых чисел 1450–1520 cm^{-1}), антисимметричных валентных (1240–1370 cm^{-1}) и деформационных (750–830 cm^{-1}) колебаний нитрогрупп вследствие резонанса этих колебаний с колебаниями триазольного кольца и N -оксидных групп.

ИК-спектр твердого остатка в стаканчике после разложения соединения I (кривая 2 на рис. 3) представляет собой суперпозицию спектров кри-

сталлического (узкие полосы) и аморфного (широкие полосы) веществ, причем широкие полосы в диапазоне волновых чисел 1100–1700 cm^{-1} относятся к полисопряженной системе связей, образуемых атомами углерода и азота, а большинство узких полос совпадают с полосами возгона на холодной стенке над стаканчиком (кривая 3 на рис. 3). Кроме того, в спектре твердого остатка присутствуют полосы молекул воды (при 1615 и 3421 cm^{-1}), адсорбированной вследствие контакта продукта с атмосферой. Полоса при 3158 cm^{-1} в спектре возгона и полоса при 3134 cm^{-1} в спектре твердого остатка не могут быть отнесены к колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$, так как их большие ширины свидетельствуют об образовании водородных связей различной силы. В то же время положения и ширины этих полос исключают их принадлежность к связям $\text{O}-\text{H}$. Следовательно, полосы в диапазоне волновых чисел 3130–3160 cm^{-1} ИК-спектров возгона и твердого остатка относятся к колебаниям с участием группы $\text{N}-\text{H}$, образующей водородную связь.

В свою очередь, наиболее интенсивные полосы в ИК-спектре возгона практически совпадают с сильными полосами 3-нитропиразола (кривая 4 на рис. 3). Дополнительные пики (относительно слабые и узкие) на спектрограмме возгона, скорее всего, относятся к небольшой примеси кристаллов летучего побочного продукта реакции. Дополнительные пики (также относительно слабые и узкие) на спектрограмме 3-нитропиразола, использованного в качестве образца сравнения, могут относиться к примесям, в частности к молекулам кристалло-

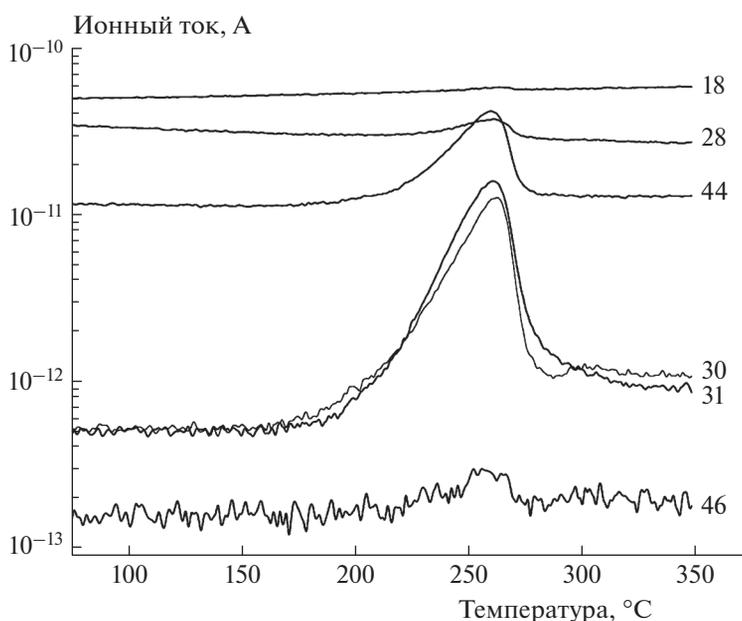


Рис. 2. Масс-спектрометрические кривые термического разложения соединения I при скорости нагрева 5 °С/мин; числа у кривых — значения m/z .

гидратной воды (полоса при 1683 см^{-1} и повышенное поглощение в области $3100\text{--}3300\text{ см}^{-1}$). По-видимому, использованный образец 3-нитропиразола полностью или частично является кристаллогидратом. В таком случае дополнительные полосы при 443 и 614 см^{-1} в его спектре могут относиться к либрационным колебаниям молекул воды.

Интересно отметить, что ни одна полоса пиразольного цикла в ИК-спектре 3-нитропиразола не совпадает с какой-либо полосой в спектре соединения **I**. Этот факт может быть объяснен резонансными взаимодействиями колебаний различных групп в соединении **I** и образованием водородной связи между группой N-H и атомом азота в пиразольном цикле 3-нитропиразола, что могло привести к перераспределению электронной плотности в сопряженной системе.

Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии можно заключить, что основными конденсированными продуктами термического разложения соединения **I** являются 3-нитропиразол и аморфный полимер, содержащий полисопряженную систему связей, образуемых атомами углерода и азота. Заметим, что образование подобных полимеров вообще характерно для термического разложения многих энергоемких соединений [35, 38, 39].

По данным $^1\text{H-NMR}$ возгон представляет собой сложную смесь, основной компонент которой – 3-нитропиразол, идентифицированный по всем трем протонам (δ , м.д.: 6.92, дублет, 1H, $^3J = 2.5$ Гц, H-4; 7.71, дублет, 1H, $^3J = 2.5$ Гц, H-5; 11.8, 1H, уширенный синглет, NH). В спектре $^1\text{H-NMR}$ есть также несколько веществ, содержащих группу $\text{CH}_3\text{ON}=\text{N}(\text{O})$, идентифицировать которые не удалось (δ , м.д.: 4.07, синглет, 3H, CH_3O). В возгоне присутствует исходное соединение **I** в следовом количестве (менее 0.4 мольн. % по отношению к 3-нитропиразолу), идентифицированное по характерному триpletу (δ , м.д.: 6.49, триплет, 1H, $^3J = 6.8$ Гц, CH_2CH).

На рис. 4 представлены результаты кинетических измерений термического разложения соединения **I** в изотермическом режиме, полученные термогравиметрическим методом. Как видно, реакция протекает со слабовыраженным самоускорением при относительно низких температурах, однако по мере повышения температуры опыта оно постепенно скрадывается.

Изотермические измерения проведены также в замкнутой системе с использованием манометрического метода. В целом результаты термогравиметрических и манометрических измерений хорошо совпадают между собой, хотя и имеются некоторые различия. На рис. 5 сопоставлены экспериментальные результаты, полученные при 200°C (аналогичная картина наблюдалась и при

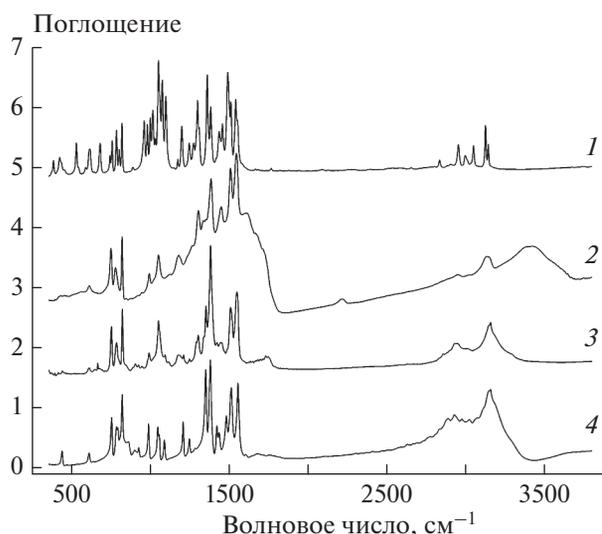


Рис. 3. ИК-спектры исходного соединения **I** α -модификации (1), твердого остатка в стаканчике после разложения **I** при температуре 173°C (2), возгона продуктов разложения на холодной стенке над стаканчиком (3) и эталонного образца 3-нитропиразола (4).

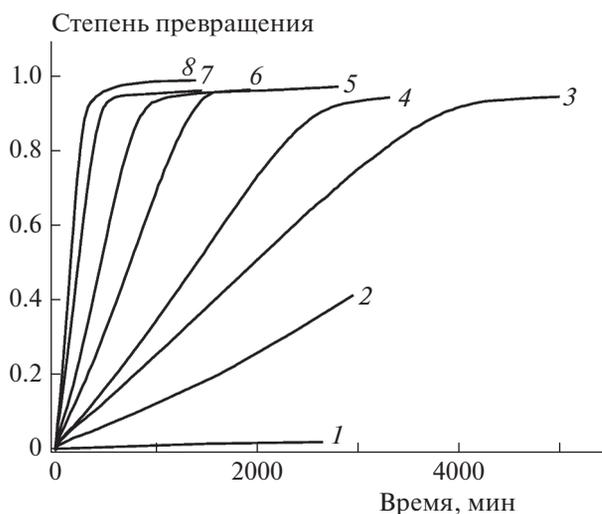


Рис. 4. Кинетические кривые термического разложения соединения **I** при различных температурах, $^\circ\text{C}$: 1 – 140, 2 – 160, 3 – 167, 4 – 173, 5 – 180, 6 – 187, 7 – 194, 8 – 200.

других температурах). Из этого рисунка видно, что в замкнутой системе реакция протекает несколько быстрее, а самоускорение выражено в большей степени.

Попытка количественного описания приведенных выше кинетических зависимостей успехом не увенчалась: эти зависимости не удалось описать уравнениями, обычно используемыми для анализа термического разложения энергоемких веществ – уравнением первого порядка или уравнением автокатализа. Поэтому для определе-

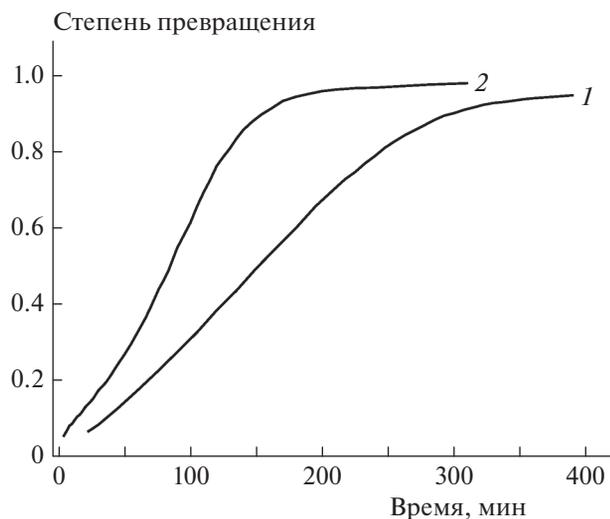


Рис. 5. Кинетические кривые термического разложения соединения I при 200°C: 1 – открытая система, 2 – замкнутая система.

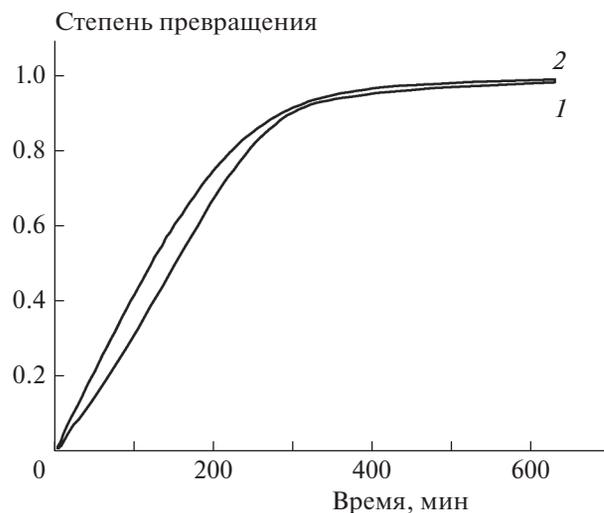


Рис. 6. Кинетические кривые термического разложения при 200°C соединения I (1) и 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитропиразола (2).

ния эффективных энергий активации был использован изоконверсионный метод [40]. Энергии активации оценивали двумя методами – по температурной зависимости времен заданного процента превращения и по температурной зависимости скоростей разложения при заданной степени превращения. Полученные результаты приведены в табл. 1. Из нее видно, что оба использованных способа расчета приводят к практически идентичным результатам, причем по мере возрастания степени превращения эффективная энергия активации несколько увеличивается, а ее среднее значение близко к 34–35 ккал/моль.

Из сказанного следует, что изученная реакция протекает по сложному многостадийному механизму и зависит от самых различных факторов. Например, из того факта, что в замкнутой системе (манометрические измерения) реакция осу-

ществляется несколько быстрее, чем в открытой (в термогравиметрических опытах), можно заключить, что на нее оказывают влияние газообразные продукты разложения. Состав этих продуктов приведен выше. Поскольку среди них наибольшей активностью обладает диоксид азота, естественно предположить, что одной из стадий исследованного процесса является окисление исходного вещества или продуктов его превращения диоксидом азота. Это окисление, равно как и влияние газообразных продуктов на термическое разложение, весьма характерно для энергоемких веществ [41].

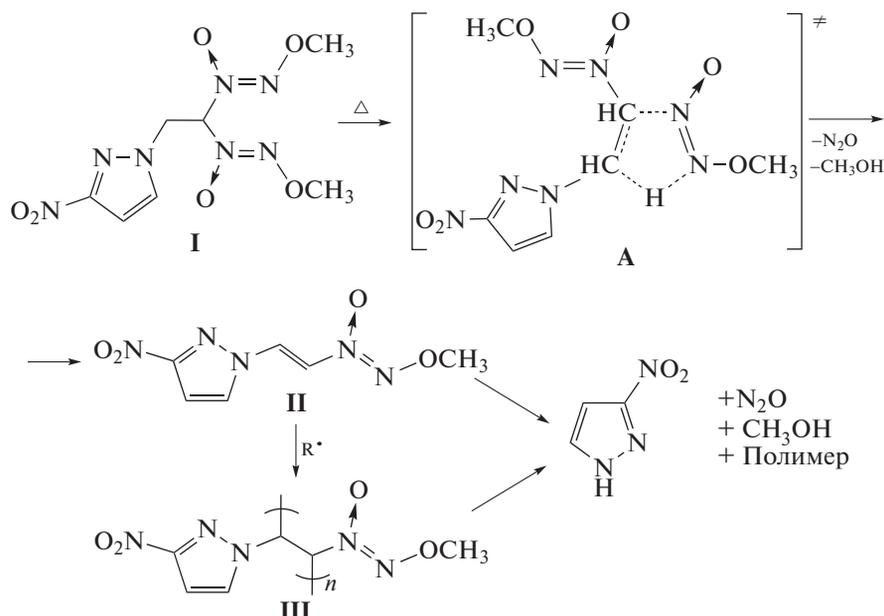
Исследуемое соединение I содержит два типа реакционноспособных функциональных групп – 3-нитропиразольную и две геминальные метоксидиазеноксидные группы. Поэтому при анализе механизма его разложения следует прежде всего, рассмотреть возможность того, что реакция начинается с распада одной из этих групп. Выше говорилось о термическом разложении нитропиразолов. 3-Нитропиразол распадается с энергией активации, равной 34.0 ккал/моль [29], и эта величина прекрасно согласуется со значениями, полученными в настоящей работе. Однако для распада 3-нитропиразола характерно очень низкое значение предэкспоненциального фактора: $10^{8.5} \text{ с}^{-1}$, и для того чтобы он реагировал со скоростями, сопоставимыми со скоростью разложения соединения I, потребовалось бы повысить температуру на $\sim 100^\circ\text{C}$. Что же касается метоксидиазеноксидной группы, то в случае, если она распадается через циклическое переходное состояние (а возможность для этого есть, поскольку молекула соединения I содержит два атома водорода в β -положении), то значение энергии активации,

Таблица 1. Эффективные энергии активации термического разложения соединения I

Степень превращения, %	Энергия активации, ккал/моль	
	по времени	по скорости
20	32.1 ± 1.1	32.4 ± 1.0
30	31.9 ± 0.8	32.5 ± 1.0
40	32.5 ± 1.1	32.2 ± 1.1
50	34.3 ± 0.9	33.5 ± 0.7
60	34.3 ± 0.9	36.1 ± 1.1
70	34.2 ± 0.7	32.9 ± 1.6
80	35.4 ± 0.7	37.0 ± 2.5

как отмечено выше, должно находиться в диапазоне 32–39 ккал/моль, и это вполне согласуется с данными, приведенными в табл. 1. Более того, во Введении отмечалось, что предэкспоненциальные множители для реакции распада диазеноксидов по вышеуказанному механизму на несколько

порядков выше, чем для 3-нитропиразола. Поэтому вполне логичной представляется возможность протекания разложения соединения **I** по механизму, характерному для алкоксидазеноксидов с атомами водорода в β-положении, в соответствии со следующей схемой:



Эта схема предполагает, что термическое разложение соединения **I** протекает последовательно и включает в себя образование промежуточного продукта **II** и его полимеризацию с последующим разложением полимера **III** с образованием 3-нитропиразола. Подобные процессы и эффекты наблюдались ранее при синтезе метокси-NNO-азоксиэтена методом препаративного пиролиза 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)этана [42, 43]. Поскольку по ходу разложения эффективная энергия активации несколько возрастает, вторая стадия реакции, возможно, протекает медленнее первой.

На рис. 6 сопоставлены кинетические кривые термического разложения двух близких аналогов – 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3-нитропиразола и 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитропиразола (данные для второго вещества заимствованы из работы [36]). Видно, что они практически совпадают. Таким образом, нитропиразольная группа как заместитель не оказывает влияния на лимитирующую стадию реакции. Это, в свою очередь, означает, что увеличение числа нитрогрупп в пиразольном заместителе (что приводит к повышению кислородного баланса и, соответственно, энергоёмкости) не снижает термической стабильности веществ исследованного класса.

Работа выполнена по теме госзадания ИПХФ РАН (регистрационный номер АААА-А19-119101690058-9) и по теме госзадания ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова (регистрационный номер АААА-А17-117040610346-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 4. С. 831.
2. Зюзин И.Н., Нечипоренко Г.Н., Головина Н.И., Трофимова Р.Ф., Логинова М.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 8. С. 1486.
3. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Шилов Г.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 3. С. 619.
4. Кирпичев Е.П., Зюзин И.Н., Авдонин В.В., Рубцов Ю.И., Лемперт Д.Б. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 9. С. 1543.
5. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1506.
6. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // ЖОХ. 2010. Т. 80. № 9. С. 1473.
7. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 1. С. 19.
8. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // ЖОХ. 2012. Т. 82. № 6. С. 947.
9. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Федоров Б.С., Шилов Г.В., Нечипоренко Г.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 3. С. 726.

10. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 10. С. 2108.
11. Zyuzin I.N., Suponitsky K.Yu., Sheremetev A.V. // J. Heterocyclic Chem. 2012. Т. 49. № 3. С. 561; <https://doi.org/10.1002/jhet.811>
12. Зюзин И.Н. // ЖОрХ. 2015. Т. 49. № 4. С. 536.
13. Зюзин И.Н., Супоницкий К.Ю., Далингер И.Л. // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6/7. С. 702.
14. Зюзин И.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 10. С. 1949.
15. Зюзин И.Н., Казаков А.И., Лемперт Д.Б. и др. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С. 92; <https://doi.org/10.15372/FGV20190310>
16. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Казаков А.И. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 4. С. 104; <https://doi.org/10.15372/FGV20200410>
17. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
18. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149>
19. Zyuzin I., Lempert D., Prokudin V., Kirpichev E., Manelis G. // Energetic Materials. Performance and Safety. 36th Intern. Annu. Conf. Karlsruhe: ICT, 2005. P. 162.
20. Dalingier I., Shevelev S., Korolev V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. V. 105. P. 509.
21. Gryzlova O., Pivkina A., Dalingier I. et al. // Proc. 15th Sem. "New Trends in Research of Energetic Materials". Pardubice, Czech Republic, 2012. Pt. I. P. 173.
22. Dalingier I., Pivkina A., Gryzlova O. et al. // Proc. 38th Intern. Pyrotechnics Sem. Denver, Colorado, USA, 2012. P. 479.
23. Ravi P., Goreb G.M., Sikder A.K., Tewari S.P. // Thermochim. Acta. 2012. V. 528. P. 53.
24. Ravi P., Vargeese A.A., Tewari S.P. // Ibid. V. 550. P. 83.
25. Wang Y.L., Zhao F.Q., Ji Y.P. et al. // J. Anal. Appl. Pyrol. 2012. V. 98. P. 231.
26. Yehya F., Chaudhary A.K. // Appl. Phys. B. 2013. V. 110. № 1. P. 15.
27. Bragin A., Pivkina A., Muravyev N. et al. // Phys. Proceda. 2015. V. 72. P. 358.
28. Дубихин В.В., Назин Г.М., Прокудин В.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2015. № 1. С. 126.
29. Дубихин В.В., Назин Г.М., Прокудин В.Г., Далингер И.Л., Шевелев С.А. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 28.
30. Muravyev N.V., Bragin A.A., Monogarov K.A. et al. // Propel. Expl. Pyrotech. 2016. V. 41. № 6. P. 999.
31. Sinditskii V.P., Smirnov S.P., Egorshchey V.Yu. et al. // Thermochim. Acta. 2017. V. 651. P. 83.
32. Sinditskii V.P., Hoang T.H., Smirnova A.D. et al. // Ibid. 2018. V. 667. P. 1.
33. Gorn M.V., Monogarov K.A., Dalingier I.L. et al. // Ibid. 2020. V. 690. P. 178697.
34. Sinditskii V.P., Smirnova A.D., Serushkin V.V. et al. // Ibid. 2021. V. 698. P. 178876.
35. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Зюзин И.Н., Неделько В.В., Корсунский Б.Л. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020146>
36. Корсунский Б.Л., Захаров В.В., Ларишкова Т.С. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 32; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22070081>
37. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Зеленов Н.А. // Измер. техника. 1981. № 4. С. 23.
38. Неделько В.В., Корсунский Б.Л., Ларишкова Т.С. и др. // Хим. физика. 2011. Т. 38. № 2. С. 3.
39. Неделько В.В., Чуканов Н.В., Корсунский Б.Л. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 36; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18110092>
40. Yuazovkin S. Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes. Heidelberg: Springer, 2015.
41. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
42. Зюзин И.Н. // ЖПХ. 2009. Т. 82. С. 1677.
43. Грачев В.П., Зюзин И.Н., Курмаз С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2020. № 12. С. 2312.

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

УДК 541.124:547.235.5:547.772.1

**МОНОКЛИННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО
СОКРИСТАЛЛИЗАТА ЭНЕРГОЕМКОГО ПОЛИНИТРАМИНА CL-20
С H₂O₂ И H₂O: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА**© 2022 г. Н. В. Чуканов^{1*}, Г. В. Шилов¹, Е. Л. Игнатьева¹, Д. В. Дашко²,
Д. Б. Лемперт¹, А. И. Казаков¹, С. М. Алдошин¹¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия²Специальное конструкторско-технологическое бюро “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 08.11.2021;

после доработки 26.11.2021;

принята в печать 20.12.2021

Синтезирован твердый тримолекулярный комплекс, образованный молекулами 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20), H₂O₂ и H₂O (ТМК II), в мольном соотношении 2 : 0.8 : 0.2, и изучена его кристаллическая структура. Параметры моноклинной ячейки ТМК II при температуре 100 К следующие: $a = 28.4513(15) \text{ \AA}$, $b = 8.9636(6) \text{ \AA}$, $c = 12.7811(8) \text{ \AA}$, $\beta = 113.486(9)^\circ$, $V = 2989.5(3) \text{ \AA}^3$; расчетная плотность равна 2.023 г/см^3 . С учетом реального соотношения компонентов ТМК II плотность при 292 К равна 1.959 г/см^3 . В структуре ТМК II присутствуют молекулы CL-20 в двух конформационных состояниях, в результате чего молекулы H₂O₂ находятся в разных локальных окружениях. Эти результаты подтверждены данными химического анализа, ИК-спектроскопии и термogrавиметрии.

Ключевые слова: энергоемкие соединения, 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, нестехиометрические сокристаллизаты, кристаллическая структура, ИК-спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0207401X22090023

ВВЕДЕНИЕ

Циклические полиазотистые соединения рассматриваются в качестве перспективных компонентов смесевых твердых топлив [1–8]. В области поиска новых высокоэнергетических компонентов широко развивается направление по созданию новых энергетических соединений, представляющих собой бимолекулярные кристаллы (БМК), состоящие из молекул двух соединений, из которых, по крайней мере, одно является энергетическим. Бимолекулярные кристаллы – это сокристаллизаты молекул разных типов, объединенных в единую кристаллическую структуру за счет слабых взаимодействий (диполь-дипольных, вандерваальсовых, водородных связей). Таким способом можно широко изменять эксплуатационные характеристики энергетических соединений, чувствительность к механическим воздействиям [9–13], величину растворимости в пластификаторах связующего [14], плотность и кислородный баланс [15–19].

Особый интерес представляют БМК, в составе которых оба компонента обладают высокими энергетическими характеристиками [20]. В частности, большое внимание уделено созданию и изучению БМК на базе полициклического нитра-

мина 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20), который отличается уникальным свойством легкости образования стабильных сокристаллизатов с октогеном (HMX) [21–33], 1,1-диамино-2,2-динитроэтиленом (FOX-7) [34, 35], гексогеном (RDX) [36, 37], тринитротолуолом (TNT) [18, 38–42], 2,4-динитро-2,4-диазапентаном (DNP) и 2,4-динитро-2,4-диазагептаном (DNG) [43].

Большинство БМК, включая описанные в цитированных выше работах, кристаллизуются в строго эквивалентных молекулярных соотношениях, но возможно также образование нестехиометрических сокристаллизатов. Например, известно много таких БМК на основе CL-20 или октогена с небольшими молекулами (вода, перекись водорода), которые могут присутствовать в БМК в переменных количествах и полностью или частично заселять имеющиеся структурные полости кристалла без изменения размера элементарной ячейки [44–49].

Введение малых молекул в свободный объем кристалла происходит почти без изменения параметров элементарной ячейки и, таким образом, приводит к повышению плотности основного наполнителя, что может дать реальную возможность повышения баллистической эффективности

ракетных топлив за счет повышения плотности топлива. Следовательно, замена энергоемкого компонента топлива на соответствующий нестехиометрический сокристаллизат может позволить повысить развиваемую скорость летательного аппарата за счет увеличения массовой доли топлива в стартовой массе при той же сухой массе и той же емкости топливного бака, даже если топливо на основе БМК имеет немного меньший удельный импульс, чем такой же состав на основе индивидуального октогена или CL-20.

Ранее было показано [50, 51], что при применении БМК на основе октогена или CL-20 с небольшим количеством воды обеспечиваются более высокие баллистические эффективности топлив, чем в случае аналогичных энергоемких композиций с индивидуальными компонентами – октогеном или CL-20. С точки зрения энергетики БМК на основе CL-20 и перекиси водорода могут представлять больший интерес, чем БМК с молекулами воды, так как вода играет достаточно пассивную роль в процессе горения, а перекись водорода является широко известным эффективным окислителем ракетных топлив, применяемым даже в качестве основного окислителя. Синтезированы и исследованы два псевдополиморфных сольвата CL-20 с перекисью водорода в мольном соотношении 2 : 1 с плотностью 1.96 и 2.03 г/см³ и разными кристаллическими структурами. Для них авторами предсказаны высокие скорости детонации [48].

В работе [49] описано получение тримолекулярного сокристаллизата (ТМК I) CL-20 с молекулами перекиси водорода и воды в мольном соотношении CL-20 : H₂O₂ : H₂O = 1 : 0.26 : 0.14. Взаимное расположение молекул CL-20 в кристалле этого сокристаллизата и их конформационное состояние такие же, как в α-полиморфе CL-20, но вхождение молекул H₂O и H₂O₂ в структурные полости кристалла без существенного изменения параметров элементарной ячейки приводит к заметному повышению плотности ТМК I на 4.1% относительно плотности индивидуального α-полиморфа CL-20. По этой причине повысилась и баллистическая эффективность составов на основе ТМК I по сравнению с аналогичными составами на основе α-CL-20. Однако ТМК I, имеющий вычисленную плотность $\rho \approx 2.00$ г/см³, уступает в баллистической эффективности высокоплотному ε-полиморфу CL-20 с $\rho = 2.04$ г/см³. К БМК с малоразмерными молекулами можно отнести синтезированный сольват CL-20 · 0.25N₂O₄ [15], который имеет высокую плотность (1.98 г/см³) и прогнозируемую скорость детонации, но его чувствительность к удару выше, чем у ε-CL-20.

В настоящей работе продолжены исследования сокристаллизатов CL-20 с перекисью водорода. Проведен синтез тримолекулярного комплекса

CL-20 + H₂O + H₂O₂ (ТМК II) в условиях, отличных от описанных в работах [48, 49], и изучены характеристики его ИК-спектра и кристаллическая структура. Результаты этих исследований показали, что ТМК II имеет уникальную моноклинную структуру, включающую новый конформер CL-20, и относительно высокую плотность, что позволяет рассматривать этот сокристаллизат как перспективный компонент энергоемких композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы ТМК II получали путем совместной кристаллизации CL-20 с 85%-ной перекисью водорода в среде ацетонитрила. К раствору 3.15 г CL-20 в 30 мл сухого ацетонитрила прикапывали 30 мл 85%-ной водной перекиси водорода при температуре 20–25°C. После дозировки половины количества перекиси началось помутнение, и к концу дозировки образовались кристаллы ТМК. Затем содержимое колбы осторожно перемешивали в течение 20 мин, после чего кристаллы были выделены фильтрованием и промыты 5 мл холодного ацетонитрила. Полученные кристаллы высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса. Выход составил 2.1 г, что соответствует ~62%.

Термическое превращение ТМК II в неизотермическом режиме изучалось методами термогравиметрии (ТГ) с использованием синхронного термического анализатора STA 449F5 производства компании Netzsch (Germany) в диапазоне температур 30–430°C при продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин и скорости нагрева 5°C/мин.

Монокристалльный рентгенодифракционный эксперимент проводили на CCD-дифрактометре XCalibur производства компании Agilent Technologies (USA) с детектором EOS при температуре образца 100 К. Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены с использованием программы CrysAlis PRO [52]. Структура расшифрована прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по схеме “наездника”. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [53].

Элементный анализ выполнен на приборе Perkin Elmer 2400 (USA). Найдено (мас.%): С – 15.94, Н – 1.51, N – 36.86. Вычислено (в мас.%) для 2CL-20 · 0.8H₂O₂ · 0.2H₂O (брутто-формула C₁₂H₁₄N₂₄O_{25.8}): С – 15.89, Н – 1.56, N – 37.06.

Для определения содержания перекиси водорода в полученном продукте использовали метод, основанный на восстановлении перекиси водо-

рода иодидом с обратным титрованием иода раствором тиосульфата натрия. Для этого 40 мг ТМК II растворяли в 1.5 мл ацетона марки ЧДА, добавляли 15 мл дистиллированной воды, 5 мл 4 н серной кислоты, 5 мл 10%-ного иодида калия и 5–7 капель раствора молибдата аммония, после чего титровали 0.05 н раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с использованием крахмала в качестве индикатора, предварительно убедившись, что раствор CL-20 в ацетоне не реагирует с раствором иода. В результате было найдено, что содержание перекиси водорода в образце ТМК II составляет 2.9 мас.%, а следовательно, мольное соотношение CL-20 : H_2O_2 в этом сокристаллизате составляет 2 : 0.8.

ИК-спектры кристаллических образцов регистрировали на фурье-спектрометре ALPHA фирмы “Bruker” (USA) в диапазоне волновых чисел от 4000 до 360 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} . Количество сканов для каждого спектра составляло 16. Образцы для съемки готовили по стандартной методике таблетирования с KBr. В качестве образца сравнения использовали таблетку из чистого KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Инфракрасная спектроскопия

На рис. 1 и 2 приведены ИК-спектры образцов ТМК I и II (спектр ТМК I относится к повторно синтезированному образцу этого сокристаллизата и полностью идентичен спектру ранее синтезированного ТМК I [49]). В диапазоне волновых чисел 600–1800 см^{-1} (рис. 1) ИК-спектр ТМК I почти совпадает со спектром гидрата α -модификации CL-20 [49] вследствие того, что в структурах этих сокристаллизатов молекулы CL-20 находятся в одном и том же конформационном состоянии и имеют одно и то же взаимное расположение, различаясь лишь заполнением структурных полостей (соответственно $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и только H_2O). В то же время ИК-спектры ТМК I и ТМК II существенно различаются, особенно в областях симметричных (1200–1400 см^{-1}) и антисимметричных (1500–1650 см^{-1}) валентных колебаний нитрогрупп, что, как будет показано ниже, связано со значительными различиями между кристаллическими структурами ТМК I и ТМК II.

В диапазоне волновых чисел 2800–3800 см^{-1} ИК-спектры ТМК I и ТМК II кардинально различаются. Наблюдающиеся различия проявляются как в области валентных C–H-колебаний (3010–3060 см^{-1}), так, и особенно, в областях валентных O–H-колебаний молекул H_2O_2 (3500–3600 см^{-1}) и H_2O (3650–3700 см^{-1}). Полоса валентных O–H-колебаний H_2O_2 расщеплена на две компоненты (при 3593 см^{-1} и около 3510 см^{-1}), что говорит о неэквивалентности связей O–H в молекуле H_2O_2 . Первая из этих полос относится к мо-

лекулам H_2O_2 , не образующим водородных связей [54]. Полоса около 3510 см^{-1} , соответствующая молекулам H_2O_2 , образующим слабые водородные связи, в свою очередь, расщеплена на две близко расположенные компоненты с максимумами при 3504 и 3513 см^{-1} . Присутствие в ИК-спектре более двух полос валентных O–H-колебаний H_2O_2 однозначно указывает на то, что молекулы перекиси водорода в ТМК II локально неэквивалентны. Этот вывод хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа (см. ниже). Отношения интегральных интенсивностей полос валентных O–H-колебаний молекул H_2O_2 и H_2O в ТМК I и ТМК II близки к 2 : 1 и 4 : 1 соответственно, что косвенно подтверждает приведенные выше аналитические данные.

Слабые полосы при 3552 и 3696 см^{-1} в ИК-спектре ТМК II могут относиться к небольшой (около 3%) примеси ТМК I. Полосы при 2856 и 2862 см^{-1} относятся к комбинационным модам, связанным с одновременным возбуждением симметричных и антисимметричных валентных колебаний нитрогрупп.

Кристаллическая структура

Кристаллическая структура ТМК II совпадает со структурой, моноклинного сокристаллизата, описанного в работе [48]. Параметры моноклинной ячейки следующие: $a = 28.4513(15) \text{ \AA}$, $b = 8.9636(6) \text{ \AA}$, $c = 12.7811(8) \text{ \AA}$, $\beta = 113.486(9)^\circ$, $V = 2989.5(3) \text{ \AA}^3$, пространственная группа – $C2/c$. Элементарная ячейка содержит восемь молекул CL-20. Расчетная плотность равна 2.023 г/см^3 при температуре 100 К и 1.965 г/см^3 при 292 К. С учетом реального соотношения компонентов ТМК II (CL-20 : H_2O_2 : $\text{H}_2\text{O} = 2 : 0.8 : 0.2$) фактическая величина плотности при температуре 100 К равна 2.017 г/см^3 . При 292 К объем элементарной ячейки возрастает до 3077.2 \AA^3 , чему соответствует плотность, равная 1.959 г/см^3 .

Следует отметить, что в работе [48] для расчетной плотности моноклинного полиморфа бимолекулярного комплекса $2\text{CL-20} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ при 85 К приведено ошибочное значение: 2.041 г/см^3 . Приведенный в этой работе объем элементарной ячейки (2989.5 \AA^3) практически такой же, как у ТМК II, и соответствует расчетной плотности при 85 К, равной 2.023 г/см^3 . Это важно иметь в виду, поскольку уменьшение плотности компонента смесевое твердого ракетного топлива на 0.018 г/см^3 может заметно понизить баллистическую эффективность композиции.

В молекуле CL-20 одна из групп NO_2 разупорядочена по двум позициям, заселенность каждой из которых найдена равной 0.476(4). Суммарная заселенность этих позиций нитрогруппы

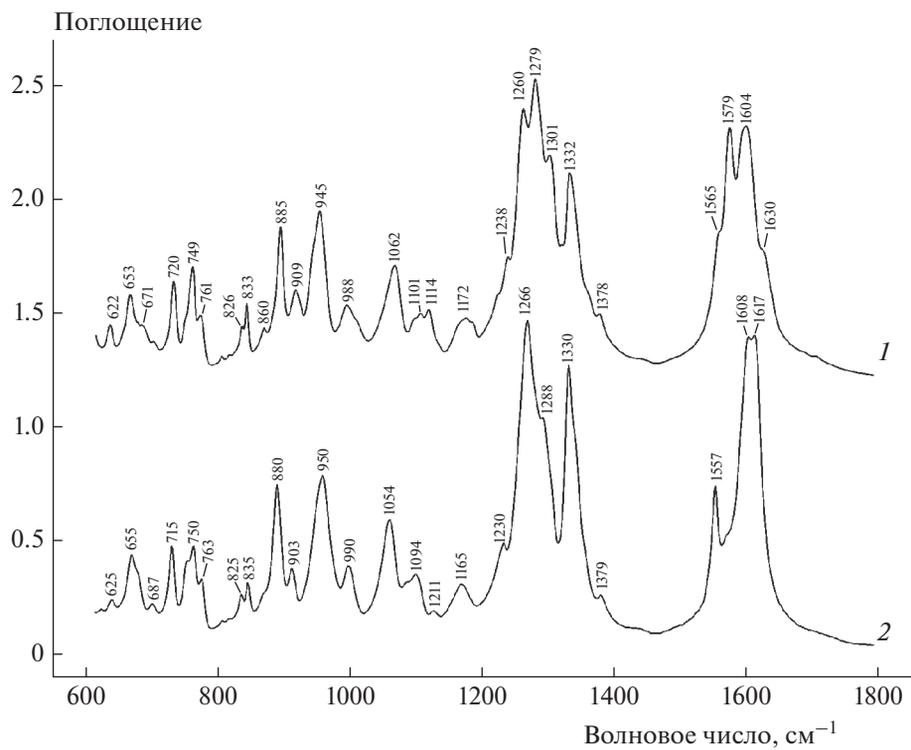


Рис. 1. ИК-спектры ТМК II и I (кривые 1 и 2 соответственно) в диапазоне волновых чисел 600–1800 cm^{-1} .

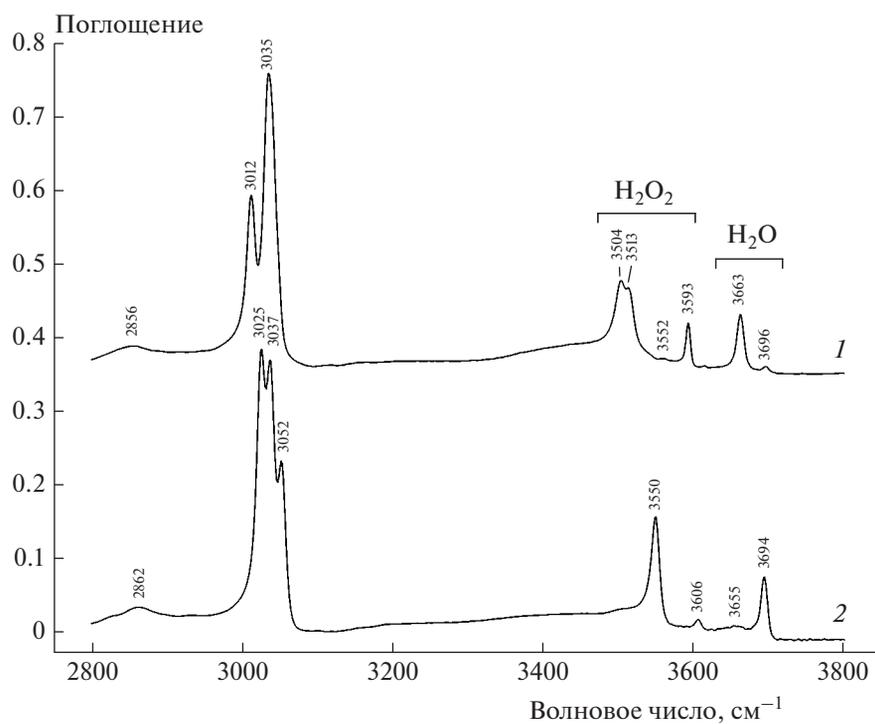


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но в диапазоне 2800–3800 cm^{-1} .

меньше единицы. Гипотетическое объяснение этого факта дано ниже. На рис. 3а и б показаны эти две ориентации нитрогруппы, которые соответствуют конформационным состояниям молекулы CL-20 в β - и ϵ -полиморфах соответственно (ниже для краткости будем называть их β - и ϵ -конформациями).

Молекулы CL-20, имеющие разные конформации, чередуются в структуре ТМК II статистически. Из-за отсутствия упорядоченности в расположении двух конформеров рентгеноструктурный анализ дает усредненную картину. Однако тот факт, что молекулы, имеющие разные конформации, находятся в структуре рядом, накладывает ограничения на их расположение. На рис. 4 представлен фрагмент кристаллической структуры ТМК II, включающий две молекулы, имеющие β -конформацию. Как видно из этого рисунка, такая локальная ситуация реализоваться не может, так как в этом случае возникают короткие контакты между атомами кислорода нитрогрупп ($d_{O11...O12} = 1.586\text{--}1.588 \text{ \AA}$).

Непротиворечивым является вариант, когда две соседние молекулы CL-20 находятся в разных конформационных состояниях. На рис. 5 представлен этот вариант взаимного расположения пары молекул CL-20 и показаны короткие контакты. Именно эта особенность кристаллического строения приводит к формальному разупорядочению группы NO_2 в молекуле CL-20.

Возможен еще один вариант, при котором обе соседние молекулы CL-20 находятся в ϵ -конформации (рис. 6). В этом случае разупорядочение группы NO_2 отсутствовало бы. Возможно, эта конфигурация присутствует в кристалле в виде незначительной примеси. Косвенно это находит некоторое подтверждение в том, что заселенности разупорядоченных нитрогрупп составляют 0.476(4) вместо 0.50.

На рис. 7 показан общий вид кристаллической структуры ТМК II. Как видно из этого рисунка, молекулы перекиси водорода находятся в структурных каналах. Между атомами молекулы перекиси ($\text{H13--O13--O13--H13}$) и молекулами CL-20 существуют только слабые контакты с расстояниями $d_{O5...H13} = 2.317 \text{ \AA}$, $d_{N7...O13} = 3.070 \text{ \AA}$, $d_{C8...O13} = 3.181 \text{ \AA}$, $d_{O8...H13} = 2.558 \text{ \AA}$ и $d_{O1...H13} = 2.306 \text{ \AA}$ при 100 К и $d_{O5...H13} = 2.347 \text{ \AA}$, $d_{O8...H13} = 2.612 \text{ \AA}$, $d_{O1...H13} = 2.382 \text{ \AA}$ при 292 К. Как видно из этих данных, с ростом температуры заметно увеличались расстояния в контактах $\text{O}\cdots\text{H}$. Среднеквадратичные смещения молекулы H_2O_2 при 292 К приблизительно в три раза превышают эти же величины при 100 К.

Сравнение результатов рентгеноструктурного анализа с данными по ИК-спектрам и химическому составу ТМК II показывает, что позиция O13 принадлежит кислороду молекулы H_2O_2 лишь частично (на 80%), тогда как остальная

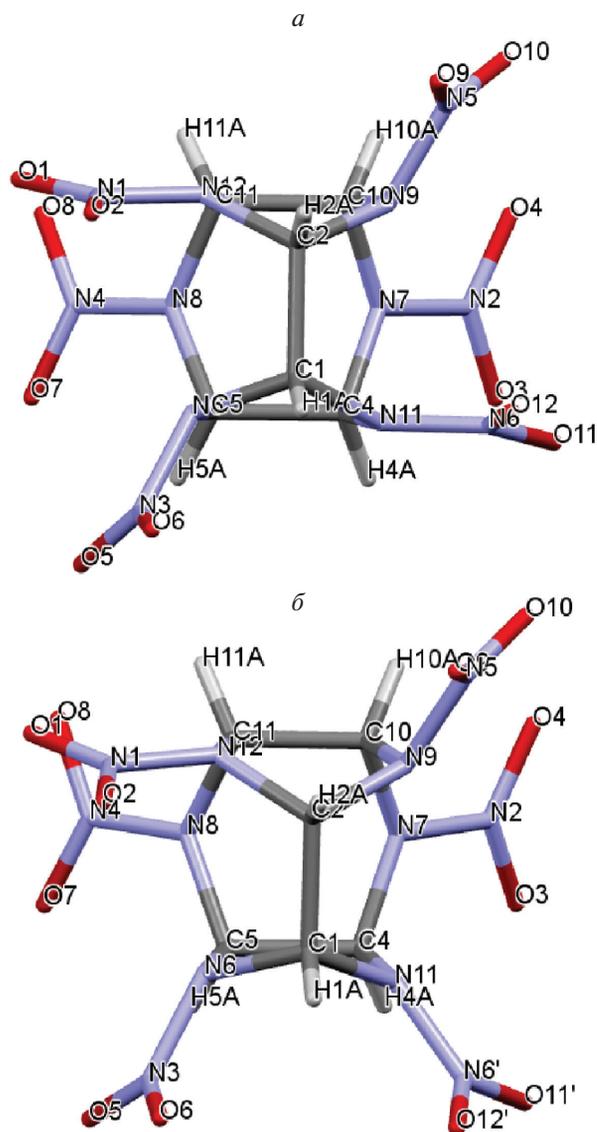


Рис. 3. Структуры молекул CL-20, имеющих ϵ -конформацию (а) и β -конформацию (б), в структуре ТМК II.

часть кислорода в этой позиции относится к молекулам воды. Разупорядочение группы NO_2 в данном структурном типе обнаружено впервые. Очевидно, именно этот факт является причиной присутствия в ТМК II неэквивалентных молекул H_2O_2 , выявленного методом ИК-спектроскопии.

Расстояния $\text{O}\cdots\text{H13}$, равные 2.317, 2.306 и 2.558 \AA при 100 К (2.347, 2.382 и 2.612 \AA при 292 К), соответствуют полосам валентных O--H -колебаний перекиси водорода, наблюдающимся в ИК-спектре при 3504, 3513 и 3593 см^{-1} . Полосы при 3504 и 3513 см^{-1} относятся к гидроксильным группам, образующим очень слабые водородные связи, тогда как полоса при 3593 см^{-1} соответствует свободным OH -группам.

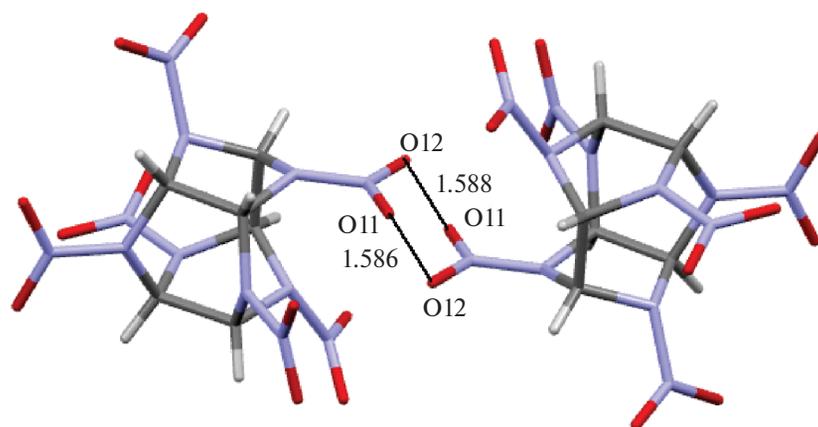


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры ТМК II, включающий две молекулы CL-20, имеющие β -конформацию. Тонкими линиями показаны короткие межатомные контакты; числа рядом с этими линиями (здесь и ниже на рис. 5, 6) – межатомные расстояния в Å.

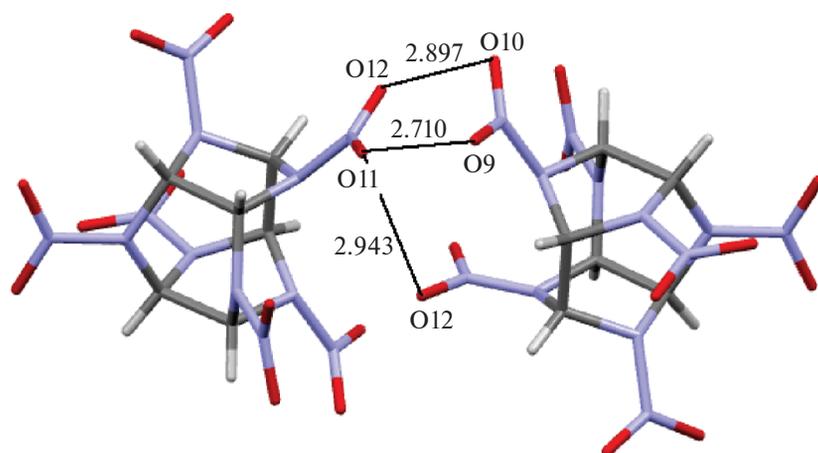


Рис. 5. Взаимное расположение двух молекул CL-20, находящихся в β - и ϵ -конформациях. Тонкими линиями показаны короткие межатомные контакты.

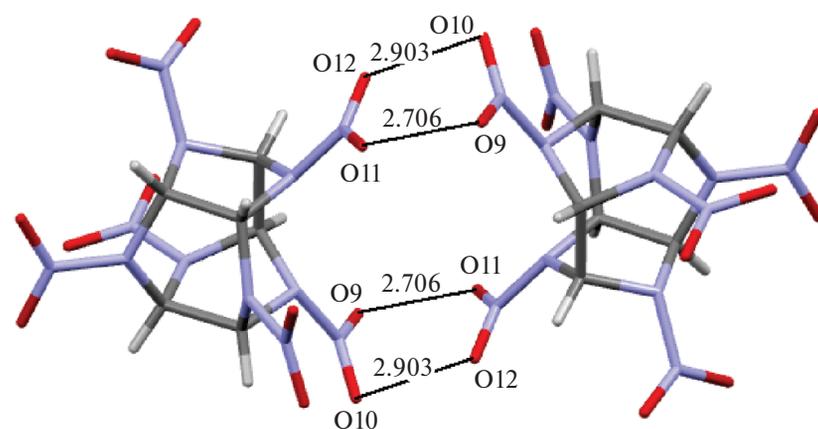


Рис. 6. Взаимное расположение двух молекул CL-20, имеющих ϵ -конформацию. Тонкими линиями показаны короткие межмолекулярные контакты.

Термическим превращениям ТМК II будет посвящена отдельная публикация. Здесь же отметим лишь тот факт, что стехиометрия ТМК II

подтверждается также данными термогравиметрии. На кривой ТГ, полученной для ТМК II в атмосфере аргона при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$,

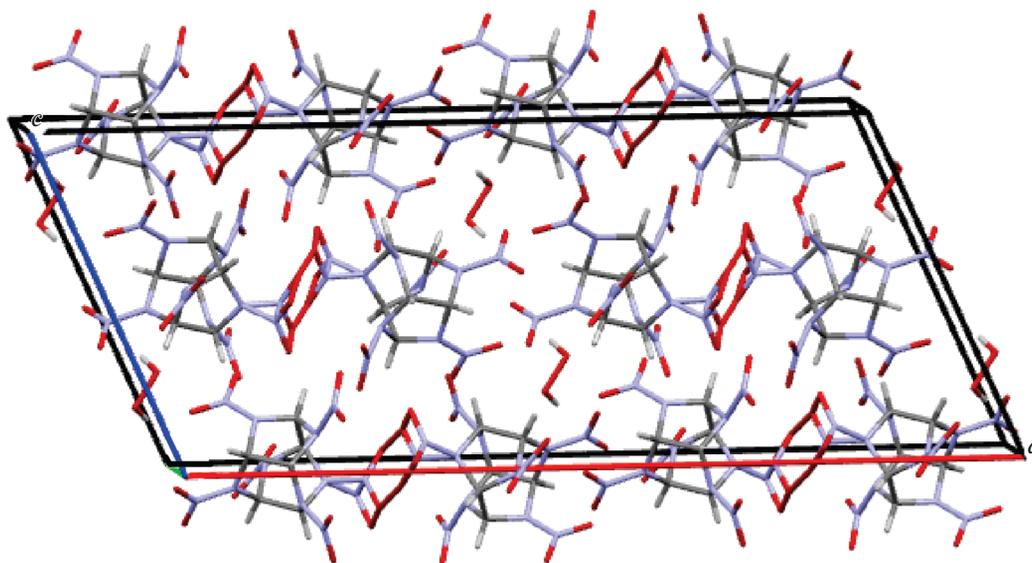


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры на плоскость ac . Показана элементарная ячейка.

наблюдается ступенька в температурном интервале 150–190 °С, соответствующая потере массы на 3.1%. Общая потеря массы при достижении температуры 200 °С составляет 3.6%. С учетом погрешности эксперимента и приборного дрейфа эти данные близки к теоретическому общему содержанию летучих компонентов (H_2O_2 и H_2O) в ТМК состава $2\text{CL-20} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$, равному 3.4%.

ВЫВОДЫ

Полученные в настоящей работе результаты, включая данные химического анализа и ИК-спектроскопии, показывают, что в данных условиях синтеза чистый бимолекулярный комплекс на основе CL-20 и перекиси водорода не может быть получен, и молекулы воды статистически занимают часть позиций в полостях кристаллической структуры. Применение ИК-спектроскопии в сочетании с монокристалльным рентгеноструктурным анализом позволило доказать, что молекулы H_2O_2 занимают локально неэквивалентные позиции в ТМК II, что связано с присутствием в структуре молекул CL-20 в разных конформационных состояниях вследствие разупорядочения одной из нитрогрупп.

В структуре ТМК II чередуются молекулы CL-20, находящиеся в двух разных конформационных состояниях, включая новый, ранее неизвестный конформер. Относительно высокая плотность (около 1.96 г/см³) позволяет рассматривать ТМК II в качестве перспективного компонента энергоемких композиций.

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119101690058-9).

Рентгеноструктурный анализ выполнен в соответствии с темой госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119092390076-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наур У.Р., Сибавалан Р., Гор Г.М. и др. // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 2. С. 3.
2. Xue Z.H., Huang B., Li H., Yan Q.L. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 12. P. 8124; <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01122>
3. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149>
4. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 35; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070128>
5. Гудкова И.Ю., Косилко В.П., Лемперт Д.Б. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 1. С. 37; <https://doi.org/10.15372/FGV20190104>
6. Klapötke T.M. Chemistry of High-Energy Materials. 3rd ed. Berlin: de Gruyter GmbH, 2015; ISBN-10: 3110439328.
7. Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т., Сакович Г.В. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 8. С. 830; <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n08ABEH001179>
8. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
9. Hao L., Wang J., Zhai D. et al. // ACS Omega. 2020. V. 5. № 24. P. 14767; <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01643>
10. Ghosh M., Sikder A.K., Banerjee S., Talawar M.B., Sikder N. // Def. Technol. 2020. V. 16. № 1. P. 188; <https://doi.org/10.1016/j.dt.2019.05.018>
11. Sinditskii V.P., Chernyi A.N., Egorshv V.Y. et al. // Combust and Flame. 2019. V. 207. P. 51; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.05.039>

12. Синдицкий В.П., Чёрный А.Н., Юрова С.Ю. и др. // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 3. С.110; <https://doi.org/10.30826/CE18110314>
13. Chang-gui Song, Xiao-dong Li, Yue Yang et al. // Def. Technol. 2021; <https://doi.org/10.1016/j.dt.2020.12.005>
14. Herrmannsdörfer D., Stierstorfer J., Klapötke T.M. // Energ. Mater. Front. 2021. V. 2. № 1. P. 51; <https://doi.org/10.1016/j.enmf.2021.01.004>
15. Yudin N.V., Sinditskii V.P., Filatov S.A. et al. // Chem. Plus Chem. 2020. V. 85. P. 1994; <https://doi.org/10.1002/cplu.202000534>
16. Liu G., Li H., Gou R., Zhang C. // Cryst. Growth Des. 2018. V.18. № 11. P. 7065; <https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.8B01228>
17. Landenberger K.B., Matzger A.J. // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. № 7. P. 3603; <https://doi.org/10.1021/cg3004245>
18. Bolton O., Matzger A.J. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2011. V. 50. P. 8960; <https://doi.org/10.1021/cg300424510.1002/anie.201104164>
19. Bolton O., Simke L.R., Pagoria P.F., Matzger A.J. // Crys. Growth Des. 2012. V. 12. № 9. P.4311; <https://doi.org/10.1021/cg3010882>
20. Xue Z.H., Huang B., Li H., Yan Q.L. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 12. P. 8124; <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01122>
21. Qiu H., Patel R.B., Damavarapu R.S., Stepanov V. // Cryst. Eng. Comm. 2015. V. 17. № 22. P. 4080.
22. Gui-yun Hang, Wen-li Yu, Tao Wang, Jin-tao Wang, Zhen Li // J. Molec. Model. 2017. V. 23. Article number: 30; <https://doi.org/10.1007/s00894-016-3193-8>
23. Gang Han, Qi-Fa Li, Rui-Jun Gou et al. // Ibid. № 12. Article number: 360; <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3525-3>
24. An C., Li H., Ye B., Wang J. // J. Nanomater. 2017. V. 5. P. 1; <https://doi.org/10.1155/2017/3791320>
25. Ghosh M., Sikder A.K., Banerjee S., Gonnade R.G. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 7. P. 3781; <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00015>
26. Sun S., Zhang H., Liu Y. et al. // Ibid. № 1. P. 77; <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00775>
27. Hang G.Y., Yu W.L., Wang T., Wang J.T. // J. Mol. Model. 2019. V. 25. № 1; Article number: 10; <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3887-1>
28. Herrmannsdörfer D., Gerber P., Heintz T., Herrmann M.J., Klapötke T.M. // Propel. Explos. Pyrotech. 2019. V. 44. № 6. P. 668; <https://doi.org/10.1002/prep.201800332>
29. Menghua Zhang, Yingxin Tan, Xu Zhao et al. // Cryst. Eng. Comm. 2020. V. 22. № 1. P. 61; <https://doi.org/10.1039/C9CE01447K>
30. Herrmannsdörfer D., Klapötke T.M. // Cryst Growth Des. 2021. V. 21. № 3. P. 1708; <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
31. Zhao S., Song X., Wang Y., Liu S. et al. // J. Solid Rocket. Tech. 2018. V. 41. № 4. P. 479; <https://doi.org/10.7673/j.issn.1006-2793.2018.04.014>
32. Herrmannsdörfer D., Stierstorfer J., Klapötke T.M. // Energ. Mater. Front. 2021. V. 2. № 1. P. 51; <https://doi.org/10.1016/j.enmf.2021.01.004>
33. Ren X., Lu Y., Lu Z. et al. // Chin. J. Energ. Mater. 2020. V. 28. P. 137.
34. Ghosh M., Sikder A.K., Banerjee S., Talawar M.B., Sikder N. // Def. Technol. 2020. V. 16. № 1. P. 188; <https://doi.org/10.1016/j.dt.2019.05.018>
35. Feng R., Zhang S., Ren F., Gou R., Gao L. // J. Mol. Model. 2016. V. 22. Article number 123; <https://doi.org/10.1007/s00894-016-2998-9>
36. Xiaolan Song, Yi Wang, Shanshan Zhao, Fengsheng Lic // RSC Adv. 2018. V. 8. № 59. P. 34126; <https://doi.org/10.1039/c8ra04122a>
37. Gui-yun Hang, Wen-li Yu, Tao Wang, Jin-tao Wang // J. Molec. Struct. 2017. V. 1141 P. 577; <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.03.126>
38. Yang Z., Li H., Huang H. et al. // Propel. Explos. Pyrot. 2013. V. 38. P. 495.
39. Li H., Shu Y., Gao S. et al. // J. Mol. Model. 2013. V. 19. № 11. P. 4909; <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1988-4>
40. Hang G.Y., Yu W.L., Wang T., Wang J.T., Li Z. // Ibid. 2017. V. 23. № 10. P. 281; <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3455-0>
41. Hang G.Y., Yu W.L., Wang T., Wang J.T. // Ibid. 2018. V. 24. № 7. P. 158; <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3697-5>
42. Zhang X.Q., Yuan J.N., Selvaraj G. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 25. P.17253; <https://doi.org/10.1039/c8cp01841c>
43. Гончаров Т.К., Алиев З.Г., Алдошин С.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 2. С. 366.
44. Головина Н.И., Раевский А.В., Чуканов Н.В. и др. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 1. С. 41.
45. Main P., Cobbletick R.E., Small R.W.H. // Acta Cryst. 1985. V. C41. P. 1351.
46. Чуканов Н.В., Дубовицкий В.А., Захаров В.В. и др. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 5. С. 99.
47. Чуканов Н.В., Возчикова С.А., Корсунский Б.Л. // Матер. 5 конф. по горению и взрыву. М.: Торус Пресс, 2012. Вып. 5. Ч. 3. С. 275; ISBN: 978-5-94588-109.9. 2012
48. Bennion J.C., Chowdhury N.C., Kampf J.W., Matzger A.J. // Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 2016. V. 55. P. 13 118; <https://doi.org/10.1002/anie.201607130>
49. Игнатьева Е.Л., Лемперт Д.Б., Чуканов Н.В., Шулов Г.В., Алдошин С.М. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 7.
50. Lempert D.B., Chukanov N.V. // Central Eur. J. Energ. Mater. 2014. V. 11. № 2. P. 285; ISSN: 1733-7178
51. Лемперт Д.Б., Чуканов Н.В. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 5. С. 43.
52. CrysAlis PRO. Program for Agilent X-Ray Diffractometers. Yarnton, Oxfordshire, England: Agilent Technologies UK Ltd, 2011.
53. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. № 2. P. 3; <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
54. Pehkonen S. Spectroscopy and photochemistry of hydrogen peroxide and its complexes in solid rare gases. Academic dissertation. Helsinki: Univ. of Helsinki, 2008. P. 49.

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

УДК 544.16:544.18:544.43:544.45

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
НА ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ C–NO₂ НИТРОПЕНТАНОВ**© 2022 г. Г. М. Храпковский¹, И. В. Аристов¹, Д. Л. Егоров^{1*},
Я. В. Денисова¹, Е. В. Николаева¹¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*E-mail: egorovdl2015@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.11.2021;

после доработки 17.01.2022;

принята в печать 20.01.2022

С использованием многошаговых (композиционных) квантовохимических методов G3B3 и G4, а также методов функционала плотности B3LYP, CAM-B3LYP, wB97XD рассчитаны энтальпии образования восьми нитропентанов и пентильных радикалов. На основе этих результатов определены энергии диссоциации связи C–NO₂ ($D(C-N)$) соединений. Рассмотрены особенности влияния молекулярной структуры на величину $D(C-N)$ нитропентанов. Проведено сравнение расчетных и термодимических значений энтальпий образования радикалов, которое показало, что наиболее надежные оценки дает метод G4 (среднее абсолютное значение погрешности составляет 2.2 кДж/моль). Энергия диссоциации изученных соединений по данным метода G4 изменяется от 252.8 до 268.2 кДж/моль.

Ключевые слова: нитропентаны, пентильные радикалы, радикальный распад, энтальпии образования, энергии диссоциации.

DOI: 10.31857/S0207401X22070068

ВВЕДЕНИЕ

Изучение кинетики и механизма термического разложения является одним из важных направлений исследований в области химии нитросоединений [1–12]. В настоящее время наиболее подробные сведения по кинетике термического распада имеются для нитроалканов [2, 3, 8]. Нитроалканы в газообразном состоянии распадаются по двум основным механизмам: радикальному – с гомолитическим разрывом связи C–NO₂ и молекулярному, связанному с элиминированием азотистой кислоты [3]. Экспериментальные данные по кинетике термического распада в газообразном состоянии представляют особый интерес для обсуждения влияния строения молекул на изменение в ряду аррениусовских параметров первичного акта реакции. Значительное место при изучении механизмов термодеструкции нитросоединений занимают расчеты квантовохимическими методами [13–15]. Использование этих методов дает возможность существенно расширить число обсуждаемых механизмов термодеструкции различных классов нитросоединений [15–34]. Кроме того, во многих случаях это позволяет уточнить, восполнить, а иногда и принципиально изменить трактовку экспериментальных данных.

Основной массив экспериментальных данных по кинетике газофазного радикального распада

нитроалканов получен для полинитросоединений. Значительно меньше сведений имеется по радикальному механизму газофазного распада моонитроалканов [2, 3]. Моонитроалканы распадаются преимущественно по молекулярному механизму с элиминированием азотистой кислоты, поэтому экспериментальные оценки барьеров реакций радикального распада имеются только для нескольких простейших соединений и не отличаются высокой точностью [2, 3]. Энергия (энтальпия) диссоциации связи C–N ($D(C-N)$) может быть рассчитана из энтальпий образования нитроалканов и продуктов реакции. В работе [35] с использованием различных неэмпирических методов и методов функционала плотности (DFT) были определены значения $D(C-N)$ восьми простейших нитроалканов C₁–C₄, хорошо согласующиеся с наиболее надежными термодимическими оценками.

В данном сообщении приводятся результаты расчета прочности связи C–NO₂ в нитропентанах, для которых экспериментальные значения $D(C-N)$, полученные с использованием термодимических или кинетических методов, отсутствуют. Применение расчетных данных для нитропентанов представляет значительный интерес, поскольку позволяет более подробно рассмотреть некоторые особенности влияния молекуляр-

Таблица 1. Энтальпии образования (в кДж/моль) нитропентанов

Номер соединения	Соединение	B3LYP/ 6-31G(d,p)	SAM-B3LYP/ 6-31+G(2df,p)	wB97XD/TZVP	wB97XD/TZVPP	G3B3	G4
1	1-нитропентан	-174.5	-192.2	-107.3	-161.4	-171.9	-169.9
2	2-нитропентан	-185.9	-204.2	-121.0	-174.1	-189.7	-187.7
3	3-нитропентан	-186.3	-204.6	-122.9	-175.8	-192.9	-190.5
4	2-метил-1-нитробутан	-172.9	-192.4	-110.4	-164.2	-178.8	-177.0
5	2-метил-2-нитробутан	-190.0	-208.5	-128.7	-180.7	-202.8	-200.5
6	2-метил-3-нитробутан	-183.9	-203.6	-122.8	-175.7	-194.7	-193.0
7	3-метил-1-нитробутан	-172.9	-192.3	-111.2	-165.7	-175.5	-173.9
8	2,2-диметил-1-нитропропан	-177.3	-197.9	-116.5	-169.9	-189.0	-189.5

ной структуры на величину $D(C-N)$ в ряду нитроалканов и получить важные дополнительные сведения о сравнительной прочности связей $C-NO_2$, образованных с участием первичных, вторичных и третичных атомов углерода.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Расчеты проводились с использованием пакета прикладных программ GAUSSIAN 09 [36]. Энтальпии образования оценивались из полных электронных энергий стандартными методами [37, 38] для оптимальных конформаций. При проведении расчетов использовались композитные методы G3B3 [38] и G4 [39], которые лучше других квантовохимических методов передают термодинамические характеристики нитроалканов [35, 37, 38, 40]. С целью получения более подробных данных мы применяли также методы теории функционала плотности B3LYP [41, 42] с базисом 6-31G(d,p), wB97XD [43] с базисами TZVP и TZVPP, а также SAM-B3LYP [44] с базисом 6-31+G(2df,p).

РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл. 1 приведены расчетные значения энтальпий образования нитропентанов. К сожалению, надежные экспериментальные данные по энтальпиям образования моонитропентанов отсутствуют [45, 46]. Вместе с тем в работах [35, 40] было показано, что для нитрометана, нитроэтана, нитропропанов и нитробутанов термодинамические и расчетные значения энтальпий образования, полученные с использованием методов G3B3 и G4, хорошо согласуются между собой. Средняя в ряду погрешность расчета методом G4 не превышает 3.8 кДж/моль. С учетом этих данных можно полагать, что и для нитропентанов расчетные значения энтальпий образования будут также достаточно надежными. В работе [47] приводится термодинамическое значение энтальпии образования 1-нитропентана в газообразном состоянии, равное

-164 кДж/моль, которое удовлетворительно согласуется с оценкой методом G4: -169.9 кДж/моль.

Все использованные в работе методы одинаково передают тенденции изменения энтальпий образования в ряду нитропентанов. Наибольшие значения энтальпий образования (наименьшие по абсолютной величине) расчет предсказывает для следующих соединений: 1-нитропентана, 2-метил-1-нитробутана, 3-метил-1-нитробутана, 2,2-диметил-1-нитропропана, в которых нитрогруппа присоединена к первичному атому углерода (в табл. 1 — это соединения **1**, **4**, **7**, **8**). В этом случае наличие разветвления углеродного скелета увеличивает абсолютное значение энтальпии образования. Наименьшее в ряду значение энтальпии образования расчет предсказывает для 2-метил-2-нитробутана (соединение **5**), в котором нитрогруппа присоединена к третичному атому углерода. Нитропентаны, в которых нитрогруппа присоединена к вторичному атому углерода (соединения **2**, **3**, **6**), имеют средние в ряду значения энтальпий образования.

В табл. 2 приведены расчетные значения энтальпий образования пентильных радикалов. По результатам расчета относительно большие значения энтальпий образования наблюдается для тех из них, в которых неспаренный электрон локализован преимущественно на первичном атоме углерода (пентил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 2,2-диметилпропил). Радикалы, в которых неспаренный электрон локализован преимущественно на вторичном атоме углерода (пентан-2-ил, пентан-3-ил, 3-метилбутан-2-ил), имеют более низкие значения энтальпий образования. Минимальное в ряду значение энтальпии образования расчет предсказывает для пентильного радикала, в котором неспаренный электрон локализован преимущественно на третичном атоме углерода (2-метил-2-нитробутан).

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений энтальпий образования пентильных радикалов представляет достаточно сложную проблему. Долгое время в различных справочниках [48–50] для углеводородных радикалов приво-

Таблица 2. Энтальпии образования ($\Delta H_{f, 298}$) и абсолютные значения их отклонений от экспериментальных оценок (Δ) для радикалов, образующихся при разрыве связи C–NO₂ в нитропентанах (в кДж/моль)

Номер соединения	Радикал	V3LYP/ 6-31G(d,p)		CAM-V3LYP/ 6-31+G(2df,p)		wB97XD/ TZVP		wB97XD/ TZVPP		G3B3		G4		Эксперимент
		$\Delta H_{f, 298}$	Δ	$\Delta H_{f, 298}$	Δ	$\Delta H_{f, 298}$	Δ	$\Delta H_{f, 298}$	Δ	$\Delta H_{f, 298}$	Δ	$\Delta H_{f, 298}$	Δ	
9	Пентил	37.1	17.3	33.5	20.9	84.5	30.1	64.4	10.0	61.0	6.6	56.1	1.7	54.4
10	Пентан-2-ил	20.6	29.6	19.0	31.3	73.2	23.0	50.2	0.0	51.0	0.8	45.7	4.5	50.2
11	Пентан-3-ил	21.9	25.1	20.0	27.0	75.0	28.0	52.1	5.1	51.9	4.9	46.9	0.0	47.0
12	2-метилбутил	38.5	9.4	33.5	14.4	85.5	37.6	63.1	15.2	56.4	8.5	51.5	3.6	47.9
13	2-метилбутан-2-ил	9.4	19.6	8.7	20.3	61.2	32.2	38.6	9.6	39.7	10.8	33.9	4.9	29.0
14	3-метилбутан-2-ил	20.7	19.6	18.1	22.2	70.2	29.9	47.8	7.5	45.5	5.2	40.0	0.3	40.3
15	3-метилбутил	34.6	13.4	30.0	18.0	81.2	33.2	60.0	12.0	53.3	5.3	48.2	0.2	48.0
16	2,2-диметилпропил	33.9	2.5	26.0	10.4	77.9	41.5	56.2	19.8	44.1	7.7	39.1	2.7	36.4
17	NO ₂	23.0	10.1	21.3	11.8	53.9	20.8	22.6	10.5	31.8	1.3	30.7	2.4	33.1
	Среднее значение Δ (без учета NO ₂)		17.1		20.5		31.9		9.9		6.2		2.2	

дидились рекомендуемые значения энтальпий образования, отличающиеся на 12–17 кДж/моль. В последние годы значительное внимание уделялось анализу надежности экспериментальных данных. В результате проделанной работы разброс рекомендуемых значений энтальпий образования радикалов значительно уменьшился. С учетом сказанного, для сравнения с расчетными значениями мы используем результаты, рекомендованные в вышедшей сравнительно недавно работе [51]. Эти значения хорошо согласуются с данными авторитетных термодимических справочников [48, 49]. Абсолютные значения отклонений расчетных величин энтальпий образования пентильных радикалов от рекомендуемых экспериментальных приведены в табл. 2.

По данным расчета наилучшее согласие указанных выше величин наблюдается при использовании метода G4. В этом случае средний в ряду модуль погрешности составляет 2.2 кДж/моль, что даже меньше, чем указанные в справочниках возможные погрешности экспериментального определения [48–51]. Отметим, что аналогичная картина наблюдается и при сравнении экспериментальных и расчетных энтальпий образования углеводородных радикалов C₁–C₄ [40]. В этом случае средний модуль погрешности определения энтальпии образования радикалов при использовании метода G4 составляет 3.5 кДж/моль. Приведенные данные показывают также, что в ряде случаев результаты расчета могут быть использованы для оценки надежности экспериментальных данных. Это важно в тех случаях, когда результаты, рекомендованные в различных термодимических справочниках, значительно различаются. Подобная ситуация дол-

гое время существовала для пентильных радикалов. Рекомендованные в справочнике [50] энтальпии образования для них в газообразном состоянии были значительно ниже приведенных в работах [48, 49].

При использовании данных справочника [50] средний модуль погрешности метода G4 значительно возрастает и достигает значения в 18.6 кДж/моль. Сравнительно недавно в работе [51] при участии авторов справочника [50] эти результаты пересмотрели с учетом появившихся новых экспериментальных данных. При этом рекомендованные для алкильных радикалов C₂–C₅ значения почти не отличались от результатов, приведенных в работах [48, 49]. Рассмотренная ситуация показывает, что результаты квантовохимических расчетов в ряде случаев могут быть использованы не только для восполнения отсутствующих, но и для оценки надежности имеющихся экспериментальных данных.

При использовании метода G3B3 среднее в ряду изученных соединений значение модуля погрешности увеличивается почти в 3 раза (6.2 кДж/моль). Используемые в работе методы теории функционала плотности значительно хуже согласуются с термодимическими данными. Для методов V3LYP и wB97XD средний в ряду модуль различия расчетных и экспериментальных значений составляет 17.0 и 31.9 кДж/моль соответственно. При этом метод V3LYP систематически занижает, а метод wB97XD – завышает значения энтальпии образования радикалов. Отмеченные тенденции следует учитывать при анализе расчетных значений энергий диссоциации связи C–NO₂ нитропентанов. Соответствующие результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Энергии диссоциации (в кДж/моль) связи C–NO₂ (D(C–N)) в реакции радикального распада нитропентанов

Номер соединения	B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>)	SAM-B3LYP/6-31+G(2 <i>df,p</i>)	wB97XD/TZVP	wB97XD/TZVPP	G3B3	G4
1	234.6	246.9	245.7	248.4	264.7	256.6
2	229.5	244.4	248.0	246.9	272.6	264.1
3	231.2	245.9	251.8	250.5	276.7	268.2
4	234.4	247.1	249.8	249.9	267.0	259.1
5	222.4	238.5	243.8	241.9	274.4	265.1
6	227.6	242.9	246.9	246.1	272.1	263.6
7	230.5	243.5	246.3	248.3	260.6	252.8
8	234.2	245.2	248.3	248.7	265.0	259.3

Отсутствие надежных экспериментальных данных по энтальпиям образования нитропентанов не позволяет сравнить полученные расчетные значения с термодимическими оценками $D(C-N)$. В то же время сравнение расчетных и экспериментальных значений энтальпий образования продуктов реакции радикального распада нитропентанов (алкильных радикалов и NO₂) позволяет предположить, что расчетные значения $D(C-N)$, полученные с использованием метода G4, будут достаточно близки наиболее надежным термодимическим оценкам. В качестве дополнительного аргумента в пользу этого предположения могут служить и результаты сравнения расчетных и экспериментальных значений $D(C-N)$ нитроалканов C₁–C₄ [35, 40]. В этом случае средняя абсолютная величина погрешности расчетных и экспериментальных значений $D(C-N)$ при использовании методов G4, G3, G3B3 не превышает 6.6 кДж/моль.

Все использованные в нашей работе методы предсказывают сравнительно незначительное изменение $D(C-N)$ в ряду изомерных нитропентанов (не более чем на 8–13 кДж/моль (G3B3)). Примерно в 2–2.5 раза большие изменения в ряду расчет предсказывает для энтальпий образования нитропентанов и пентильных радикалов. На основе этих данных можно высказать предположение, что изменение в ряду энтальпий образования соединений и радикалов происходит согласованно и при расчете $D(C-N)$ отмеченные различия частично компенсируются.

Анализ полученных данных показывает, что корреляция между энтальпиями образования нитропентанов и радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C–NO₂, в них действительно имеет место. Например, по данным метода G4 коэффициент корреляции между указанными выше величинами составляет 0.906. Расчетные значения $D(C-N)$, предсказываемые разными методами, заметно различаются. Например, для 1-нитропентана это различие достигает 30.1 кДж/моль. Максимальные значения для прочности связи C–

NO₂ предсказывает метод G3B3, минимальные – метод B3LYP/6-31G(*d,p*). Как уже отмечалось, наиболее надежными оценками $D(C-N)$ мы считаем полученные по методу G4. Например, для 1-нитропентана он предсказывают значение $D(C-N)$, равное 256.6 кДж/моль, которое очень близко расчетным оценкам прочности этой связи, полученным с использованием этого метода для нитроэтана, 1-нитропропана, 1-нитробутана: 256.9, 258.6, 256.5 кДж/моль соответственно [35].

По данным методов G4 и G3B3 относительно более прочные связи в нитропентанах образованы с участием вторичного атома углерода: 2-нитропентан, 3-нитропентан, 2-метил-3-нитробутан. Наиболее прочная связь C–NO₂ в нитропентанах наблюдается в 3-нитропентане. Повышение прочности связи C–NO₂ в соединениях 2, 3 и 6, в которых нитрогруппа находится при вторичном атоме углерода, по сравнению с нитропентанами, в которых эта связь образована с участием первичного атома углерода (соединения 1, 4, 7 и 8), связано с различными тенденциями изменения энтальпий образования нитропентанов и алкильных радикалов.

В изомерных пентильных радикалах максимальное значение энтальпий образования наблюдается для тех из них, которые образуются при разрыве связи C–N при первичном атоме углерода (соединения 9, 12, 15, 16). Однако это увеличение не компенсирует уменьшения энтальпий образования в 1-нитропентанах по сравнению с 2-нитропентанами. Отмеченные тенденции и объясняют увеличение $D(C-N)$ в 2-нитропентанах по сравнению с 1-нитропентанами. Аналогичная тенденция, по данным метода G4, наблюдается и для нитроалканов C₁–C₄ [35, 40], что согласуется и с термодимическими данными. По результатам использованных в работе DFT-методов наблюдается противоположная тенденция. Относительно более прочными являются связи C–NO₂, образованные с участием первичных атомов углерода, а менее прочными –

связи, образованные с участием вторичных атомов углерода. Поскольку эти данные противоречат термодинамическим оценкам, в дальнейшем при рассмотрении закономерностей влияния молекулярной структуры на изменение в ряду энергии диссоциации связи $C-NO_2$ соответствующие результаты, полученные методами теории функционала плотности, не используются. Обсуждение в дальнейшем проводится на основе результатов метода G4.

Значения $D(C-N)$ внутри группы соединений, имеющих связи $C-NO_2$, образованные с участием первичных (соединения **1**, **4**, **7**, **8**) или вторичных (соединения **2**, **3**, **6**) атомов углерода, достаточно близки. Вместе с тем среди изомерных нитробутанов, имеющих связи образованные с участием вторичных атомов углерода, расчет отмечает различия у 2-нитропентана и 3-нитропентана. В последнем из этих соединений, в котором нитрогруппа присоединена к центральному атому углерода, расчет предсказывает заметное увеличение прочности связи $C-NO_2$. Анализ данных по энтальпиям образования соединений и радикалов (табл. 1, 2), показывает, что это связано с небольшим уменьшением энтальпии образования 3-нитропентана по сравнению с 2-нитропентаном, а также с увеличением энтальпии образования радикала, образующегося при гомолитическом разрыве связи $C-NO_2$ в 3-нитропентане. Прочность связи $C-NO_2$, образованной с участием третичного атома углерода в 2-нитро-2-метилбутане, почти не отличается от расчетных значений, предсказываемых для соединений, в которых нитрогруппа присоединена к вторичному атому углерода: 2-нитропентан, 3-нитро-2-метилбутан.

Сравнение с расчетными данными, полученными для других изученных с использованием метода G4 нитроалканов [35, 40], показывает, что предсказываемые для близких по структуре соединений значения $D(C-N)$ различаются незначительно. Так, например, для 1-нитробутана и 1-нитропентана эти величины совпадают. Интересно, что достаточно близкие значения $D(C-N)$ метод G4 предсказывает для нитрогексанов¹⁾. Для них наблюдаются и аналогичные закономерности влияния молекулярной структуры на изменение прочности связи $C-NO_2$ в ряду. Например, по данным расчета наименее прочными являются связи, образованные с участием первичных атомов углерода. Расчетные значения $D(C-N)$ в 1-нитрогексане только на 1.2 кДж/моль меньше, чем в 1-нитропентане (255.43 и 256.6 кДж/моль). Заметно более прочными являются связи $C-NO_2$ в нитрогексанах и нитропентанах, образованных с участием вторичных атомов углерода. Существенно, что и в

этом случае расчетные значения $D(C-N)$ для близких по структуре соединений различаются незначительно. Так, для 2-нитрогексана и 2-нитропентана метод G4 предсказывает значения, равные соответственно, 263.1 и 264.1 кДж/моль. Для 3-нитрогексана и 3-нитропентана величины $D(C-N)$ равны соответственно 267.3 и 268.2 кДж/моль.

Близкие значения $D(C-N)$ предсказывает расчет и для нитроалканов, в которых нитрогруппа присоединена к третичному атому углерода. Оценки $D(C-N)$ по методу G4 в 2-нитро-2-метилпентане и 2-нитро-2-метилбутане равны соответственно 264.8 и 265.1 кДж/моль. Оценки, полученные по методу G3B3, в большинстве случаев превышают результаты, полученные с использованием метода G4, примерно на 6–7 кДж/моль. Однако влияние молекулярной структуры на изменение прочности связи в ряду изученных соединений они передают одинаково. Отметим, что подобные тенденции можно наблюдать и для всех изученных в настоящее время с использованием метода G4 моонитроалканов C_1-C_6 . Эти результаты представляют значительный интерес для понимания общих закономерностей влияния молекулярной структуры на изменение в ряду энтальпий образования соединений и радикалов, а также энергий диссоциации связи $C-NO_2$ и энергий активации радикального газофазного распада алифатических нитросоединений.

Нами были также оценены барьеры других основных альтернативных механизмов первичного акта газофазного мономолекулярного распада нитропентанов. Рамки данной статьи не позволяют привести все полученные нами результаты. Поэтому приведем только оценки величин барьеров активации изученных реакций, полученные методом G4.

Для реакции изомеризации нитропентанов в пентилнитриты (нитро-нитритные перегруппировки) в ряду соединений **1–8** были определены значения энтальпий активации, равные соответственно 265.3, 251.9, 252.6, 267.8, 248.5, 250.6, 268.2, 262.8 кДж/моль. Характерной особенностью процесса является близость энтальпий активации прямой и обратной реакции. Различие этих величин не превышает 20 кДж/моль. Поскольку барьеры реакций нитро-нитритных перегруппировок соединений **1–8**, хотя и несколько ниже, но все же близки к значениям $D(C-N)$ – табл. 3, а энтропии активации существенно меньше, чем для реакций радикального распада, то данный механизм не может конкурировать с процессом гомолитического разрыва связи $C-N$.

Для реакций β -элиминирования HNO_2 от соединений **1–7** были получены значения энтальпий активации, равные соответственно 199.1, 195.6, 199.0, 200.9, 185.9, 198.2, 194.3 кДж/моль, что значительно ниже энергии диссоциации связей $C-N$ в

¹⁾ Работа по изучению термодинамических свойств нитрогексанов нами не завершена, поэтому мы приводим результаты только для нескольких изученных соединений.

нитропентанах (табл. 3). Этот процесс является наиболее энергетически выгодным среди всех исследуемых нами альтернативных процессов первичного акта. Сопоставление энтальпий активации реакций β -элиминирования HNO_2 от соединений 1–7 с расчетными значениями $D(\text{C}-\text{N})$ для этих соединений показывает, что корреляции между ними не наблюдается. Следует обратить внимание на то, что метод G4 для всех изученных нитроалканов C_1-C_5 предсказывает отсутствие подобной зависимости, в то время как согласно результатам методов функционала плотности она должна существовать [13]. Судя по всему, этот вывод методов функционала плотности является артефактом.

ВЫВОДЫ

Резюмируя сказанное, можно полагать, что полученные с использованием метода G4 расчетные значения энтальпий образования нитропентанов, пентильных радикалов и энергий диссоциации связи $\text{C}-\text{NO}_2$ в нитропентанах будут достаточно надежными. Они могут быть использованы для восполнения отсутствующих экспериментальных данных, а также для обсуждения результатов изучения кинетики газофазного распада нитроалканов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1981.
- Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
- Назин Г.М., Манелис Г.Б. // Успехи химии. 1994. Т. 63. Вып. 4. С. 327.
- Назин Г.М., Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Успехи химии. 1968. Т. 37. Вып. 8. С. 1443.
- Назин Г.М., Манелис Г.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 4. С. 811.
- Brill T.V., James K.J. // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 8. P. 2667; <https://doi.org/10.1021/cr00024a005>
- Заслонко И.С., Петров Ю.П., Смирнов В.Н. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. Вып. 3. С. 353.
- Храповский Г.М., Марченко Г.Н., Шамов А.Г. Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры термического распада С- и О-нитросоединений. Казань: "ФЭН", 1997.
- Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физ. 2021. Т. 40. № 7. С. 16.
- Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физ. 2021. Т. 40. № 6. С. 54.
- Назин Г.М., Корсунский Б.Л. // Хим. физ. 2021. Т. 40. № 3. С. 53.
- Крисяк Б.Э. // Хим. физ. 2020. Т. 40. № 1. С. 3.
- Храповский Г.М., Шамов А.Г., Николаева Е.В., Чачков Д.В. // Успехи химии. 2009. Т. 78. Вып. 10. С. 980.
- Королев В.Л., Пивина Т.С., Поролло А.А. и др. // Успехи химии. 2009. Т. 78. Вып. 10. С. 1022.
- Смирнов Л.П. // Успехи химии. 2010. Т. 79. Вып. 5. С. 466.
- Khrapkovskii G.M., Shamov A.G., Shamov G.A., Slyapochnikov V.A. // Mendeleev Commun. 1997. № 5. P. 169; <https://doi.org/10.1070/MC1997v007n05ABEH000825>
- Shamov A.G., Khrapkovskii G.M. // Mendeleev Commun. 2001. № 4. P. 163; <https://doi.org/10.1070/MC2001v011n04ABEH001423>
- Mazilov E.A., Nikolaeva E.V., Shamov A.G., Khrapkovskii G.M. // Mendeleev Commun. 2007. № 17. P. 359; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2007.11.022>
- Храповский Г.М., Розин А.М., Тихомиров В.А., Шамов А.Г., Марченко Г.Н. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. Вып. 4. С. 921.
- Шамов А.Г., Николаева Е.В., Храповский Г.М. // ЖПХ. 2009. Т. 82. Вып. 10. С. 1587.
- Шамов А.Г., Николаева Е.В., Храповский Г.М. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 1327.
- Chen S.C., Xu S.C., Diau E., Lin M.C. // J. Phys. Chem. A. 2006. № 110. P. 10130; <https://doi.org/10.1021/jp0623591>
- Николаева Е.В., Шамов А.Г., Храповский Г.М. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 11. С. 1777.
- Khrapkovskii G.M., Shamov A.G., Tsyshesky R.V. et al. // Comput. Theor. Chem. 2011. V. 966. № 1–3. P. 265; <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.03.016>
- Tsyshesky R.V., Garifzianova G.G., Chachkov D.V., Shamov A.G., Khrapkovskii G.M. // J. Energ. Mat. 2009. V. 27. № 4. P. 263; <https://doi.org/10.1080/07370650902733004>
- Khrapkovskii G.M., Shamsutdinov T.F., Chachkov D.V., Shamov A.G. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 2004. V. 686. № 1–3. P. 185; <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2004.09.001>
- Khrapkovskii G.M., Shamov A.G., Tsyshesky R.V. et al. // Comput. Theor. Chem. 2012. V. 985. P. 80; <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.02.003>
- Шарипов Д.Д., Егоров Д.Л., Чачков Д.В., Шамов А.Г., Храповский Г.М. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 11. С. 1822.
- Martinez-Nunez E., Borges Jr. I., Vasquez S.A. // J. Phys. Org. Chem. 2002. V. 15. № 2. P. 123; <https://doi.org/10.1002/poc.460>
- Hu W.F., He T.J., Chen D.M., Liu F.C. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 32. P. 7294; <https://doi.org/10.1021/jp020070n>
- Nguyen M.T., Le H.T., Hajgato B., Veszpremi T., Lin M.C. // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. № 21. P. 4286; <https://doi.org/10.1021/jp027532h>
- Chen S.C., Xu S.C., Diau E., Lin M.C. // J. Chem. Phys. A. 2006. V. 110. № 33. P. 10130; <https://doi.org/10.1021/jp0623591>
- Fayet G., Joubert L., Rotureau P., Adamo C. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 48. P. 13621; <https://doi.org/10.1021/jp905979w>

34. Храпковский Г.М., Николаева Е.В., Чачков Д.В., Шамов А.Г. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 6. С. 983.
35. Храпковский Г.М., Егоров Д.Л., Николаева Е.В., Чачков Д.В., Шамов А.Г. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 8. С. 1241.
36. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta Jr., J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09. Rev. D. 01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.
37. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 124107-1; <https://doi.org/10.1063/1.2039080>
38. Baboul A.G., Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 7650; <https://doi.org/10.1063/1.478676>
39. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 084108; <https://doi.org/10.1063/1.2436888>
40. Храпковский Г.М., Тсышевский Р.В., Чачков Д.В., Егоров Д.Л., Шамов А.Г. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 2010. V. 958. № 1–3. P. 1; <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2010.07.012>
41. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098; <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
42. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
43. Chai J.-D., Head-Gordon M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 6615.
44. Yanai T., Tew D., Handy N. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. P. 51; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>
45. Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Иноземцев Я.О., Матюшин Ю.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. Вып. 5. С. 870.
46. Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Иноземцев Я.О., Воробьева В.П., Матюшин Ю.Н. // Хим. физика. 2008. Т. 27. Вып. 8. С. 29.
47. Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Иноземцев Я.О., Воробьева В.П. // Бултеров. сообщ. 2011. Т. 26. Вып. 11. С. 46.
48. Energetics of Organic Free Radicals / Eds Martinho Simoes J.A., Greenberg A., Liebman J.F. London: Blackie Academic and Professional, 1996. P. 22; https://doi.org/10.1007/978-94-009-0099-8_2
49. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Nuber 69. Gaithersburg MD: National Institute of Standards and Technology, 20899; <http://webbook.nist.gov>
50. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. Термохимия органических свободных радикалов. М.: Наука, 2001.
51. Орлов М.Ю., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Изв. АН. Сер.хим. 2014. Вып. 12. С. 2620.

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 533.9:533.08

**МЕТОДИКА РЕГИСТРАЦИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ ГАЗОВ
ЗА ФРОНТОМ СИЛЬНЫХ УДАРНЫХ ВОЛН В ОБЛАСТИ
ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТА****© 2022 г. П. В. Козлов¹, И. Е. Забелинский¹, Н. Г. Быкова¹, Ю. В. Акимов¹,
В. Ю. Левашов^{1*}, Г. Я. Герасимов¹, А. М. Тереза²**¹*Научно-исследовательский институт механики Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*²*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия***E-mail: vyl69@mail.ru; levashovvy@imec.msu.ru*

Поступила в редакцию 03.09.2021;

после доработки 17.03.2022;

принята в печать 21.03.2022

Представлена методика калибровки системы регистрации излучения газов за фронтом ударной волны на экспериментальном комплексе “Ударная труба” НИИ механики МГУ в спектральном диапазоне 120–185 нм. Представленный подход позволяет расширить диапазон получения экспериментальных данных на область вакуумного ультрафиолета. Основное внимание в работе уделяется вопросу получения измеряемых величин в абсолютных единицах. Описана методика предварительной калибровки измерительной системы при помощи эталонных источников излучения. Показано, что мощность излучения из области вакуумного ультрафиолета может существенно превышать величину радиационных потоков из других областей спектра.

Ключевые слова: ударные волны, излучение воздуха, калибровка оптической системы, спектроскопия атомов и молекул, вакуумное ультрафиолетовое излучение.

DOI: 10.31857/S0207401X22090047**ВВЕДЕНИЕ**

Одна из важнейших практических задач, на решение которой обращают внимание конструкторы при разработке и проектировании спускаемых аппаратов, входящих в атмосферу Земли после лунных, а в дальнейшей и марсианских экспедиций со второй космической скоростью, связана с вопросами создания надежной тепловой защиты поверхности аппарата. Как отмечается в работе [1], повышенные требования к качеству теплозащитных материалов и к ограничению весовых характеристик теплозащитных покрытий приводят к необходимости тщательного рассмотрения задачи тепломассообмена для новых аппаратов. В то же время достоверность предсказания степени нагрева поверхности космических аппаратов в условиях неравновесного тепломассообмена остается до настоящего времени весьма низкой [2–6]. В работах [7–9] отмечается, что с увеличением скорости набегающего потока, а также размера спускаемого аппарата радиационная составляющая теплового потока увеличивается значительно быстрее конвективной и, начиная со второй космической скорости, становится доминирующей.

В работе [10] представлена методика регистрации интегрального распределения интенсивности излучения ударной волны в широком спектральном диапазоне (190–1100 нм). Однако мощность излучения из области вакуумного ультрафиолета (ВУФ): 120–200 нм, при высоких скоростях ударных волн оказывается существенно выше, чем в видимой области спектра [11, 12]. При этом, как отмечается в работе [13], составляющая лучистого теплового потока из области вакуумного ультрафиолета является наименее изученной. Это связано с тем, что ВУФ-излучение интенсивно поглощается в оптическом тракте спектрометрической аппаратуры, а следовательно, для получения соответствующих экспериментальных данных необходимо использовать аппаратуру с предварительной вакуумной откачкой всего внутреннего объема спектрометра и всего тракта вывода излучения до устройства регистрации. Таким образом, в настоящее время существует необходимость дальнейших усилий в области фундаментальных исследований величин радиационных тепловых потоков различных газов в широком диапазоне спектра, в том числе и в области ВУФ.

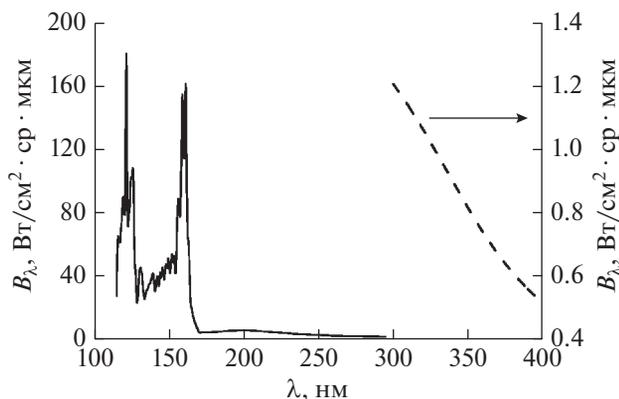


Рис. 1. Спектры излучения дейтериевой лампы в диапазоне длин волн 120–400 нм – сплошная линия (данные [15]) и вольфрамовой лампы СИРШ – штриховая линия (данные ВНИИОФИ [16]).

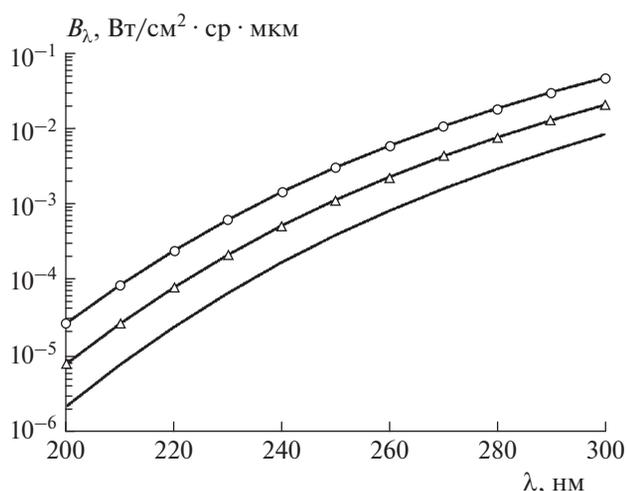


Рис. 2. Спектр излучения вольфрамовой лампы СИРШ-8-200 в диапазоне длин волн 200–300 нм для различных яркостных температур: сплошная линия – 2000°C, Δ – 2100°C, \circ – 2200°C.

При этом для построения новых и валидации существующих моделей расчета неравновесного теплообмена необходима информация о величинах радиационных тепловых потоков в абсолютных единицах.

В работах [12, 14] представлены количественные данные по интенсивности и временной эволюции излучения воздуха за фронтом ударных волн в спектральном диапазоне 120–400 нм при скоростях ударной волны 6.3–8.4 км/с. Настоящая статья является продолжением работы [10] и содержит описание процедуры калибровки измерительной системы и методики регистрации интенсивности излучения ударной волны в спектральном диапазоне 120–185 нм. Представлены экспериментальные данные по излучению удар-

но-нагретых газов в области вакуумного ультрафиолета. Основное внимание уделяется вопросу получения данных в абсолютных единицах.

МЕТОДИКА РЕГИСТРАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ В ОБЛАСТИ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТА

Для получения экспериментальной информации по интенсивности излучения в абсолютных единицах необходима предварительная калибровка оптической системы экспериментальной установки. Для этих целей традиционно используют поверенный эталонный источник вторичного излучения. В качестве такого вторичного источника в области ВУФ может быть использована дейтериевая лампа, однако проверка данного источника невозможна ввиду отсутствия первичного эталона в Российских институтах метрологии. В этом случае калибровка эталонного источника для области ВУФ обычно осуществляется путем сравнения интенсивности его излучения с интенсивностью излучения вторичного калиброванного эталона в общем для этих двух источников ультрафиолетовом диапазоне. Для распространения данных на диапазон ВУФ исходят из предположения о том, что формы спектров излучения всех дейтериевых ламп подобны. В качестве исходных данных по спектральной яркости излучения дейтериевой лампы в диапазоне длин волн $\lambda = 115$ –300 нм в настоящей работе используются данные по спектру излучения лампы фирмы McPherson (USA) модели 632 [15] и данные ВНИИОФИ [16]. Спектры дейтериевой лампы McPherson в диапазоне $\lambda = 120$ –300 нм (сплошная линия) и вольфрамовой лампы СИРШ в диапазоне $\lambda = 300$ –400 нм (штриховая линия), снятые со спектральным разрешением в 0.8 нм, представлены на рис. 1.

Для определения интенсивности спектра конкретной дейтериевой лампы используется область ее спектра, перекрывающаяся со спектром излучения вторичного эталонного источника в УФ-области ($\lambda > 250$ нм). В качестве такого источника может быть использована лампа с вольфрамовой нитью накала (например, лампа СИРШ-8-200), нагретая до яркостной температуры выше 2000°C. Из сравнения интенсивности излучения обеих ламп на выбранной длине волны λ_0 , можно получить коэффициент пересчета, используемый в дальнейшем для расчета интенсивности излучения дейтериевой лампы в остальной части ее спектров с учетом предположения о подобии формы спектра излучения всех дейтериевых ламп. Спектры излучения вольфрамовой нити накала для нескольких значений яркостной температуры представлены на рис. 2.

Сопоставление спектров излучения вольфрамовой и дейтериевой ламп проводилось по оптической схеме, представленной на рис. 3. При

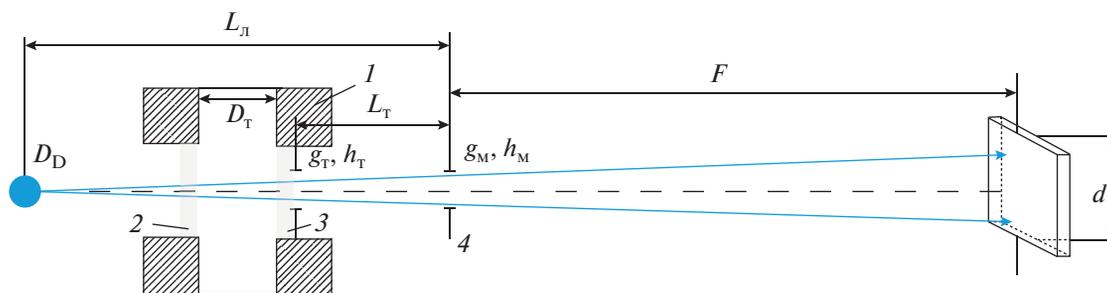


Рис. 3. Оптическая схема калибровки излучения дейтериевой лампы: 1 – сечение ударной трубы в измерительной секции; 2, 3 – окошки из фторида магния; 4 – входная щель вакуумного монохроматора; D_D – диафрагма дейтериевой лампы; g_T и h_T – ширина и высота щели на выходном окне ударной трубы; g_M и h_M – ширина и высота входной щели монохроматора; D_T – внутренний диаметр ударной трубы; $L_л$ – расстояние от внутренней поверхности трубы до входной щели монохроматора; L_T – расстояние от внутренней поверхности трубы до монохроматора; F – фокусное расстояние монохроматора; d – высота дифракционной решетки монохроматора.

установке в оптическую схему дейтериевой лампы весь оптический тракт предварительно полностью вакуумировался. Как показали данные экспериментов, это требование является важным условием, поскольку образующийся в воздухе под действием ультрафиолетового излучения озон является мощным поглотителем УФ- и ВУФ-излучений. При использовании в качестве источника излучения вольфрамовой лампы предварительная откачка оптического тракта не требуется, поскольку интенсивность ее излучения в ультрафиолетовой области на несколько порядков меньше, чем у дейтериевой лампы.

В данной схеме (рис. 3) на оптической оси между источником излучения и входной щелью вакуумного монохроматора ВМ-1 не используются никакие дополнительные оптические элементы (линзы, зеркала). Отсутствие в оптической схеме фокусирующих элементов приводит к необходимости учета различия размеров используемых источников излучения, а также геометрических размеров выходной щели на ударной трубе и входной щели монохроматора. Дейтериевый источник представляет собой газоразрядный баллон, излучение от которого проходит через диафрагму, представляющую собой круг диаметром $D_D = 3$ мм; вольфрамовая нить накала лампы СИРШ имеет ширину $g_W = 2$ мм и высоту $h_W = 10$ мм. Ширина (g_T) и высота (h_T) щели на ударной трубе составляли 0.22 и 8 мм соответственно. Ширина (g_M) и высота (h_M) входной щели монохроматора – 0.25 и 20 мм. Ширина области лампы, излучение от которой попадает в монохроматор ($g_л$), определяется выражением

$$g_л = g_T + \frac{(g_T + g_M)(L_л + L_T)}{2L_T},$$

где $L_л$ – расстояние от источника излучения до входной щели монохроматора, L_T – расстояние от внутренней поверхности трубы до входной щели

монохроматора. Для параметров схемы, используемой при калибровке, величина $g_л$ составляет 0.39 мм, что для обеих ламп меньше размеров источников в горизонтальном направлении (ширина источника). В то же время высота регистрируемой области источника ограничена лишь его вертикальными размерами, составляющими 3 мм в случае дейтериевой лампы и 10 мм в случае вольфрамовой.

Интенсивность излучения, попадающего в монохроматор и регистрируемого приемником излучения на выбранной длине волны, определяется из следующего выражения:

$$I_л = B_л S_л \Omega_л \delta \lambda, \quad (1)$$

где $B_л$ – спектральная энергетическая яркость лампы [$\text{Вт}/\text{см}^2 \cdot \text{ср} \cdot \text{км}$]; $S_л$ – площадь области лампы, излучение от которой попадает в монохроматор [см^2]; $\Omega_л$ – телесный угол, который определяется используемой оптической схемой [ср]; $\delta \lambda$ – спектральный диапазон (диапазон длин волн), выделяемый монохроматором [мкм].

Площадь области лампы, излучение от которой попадает в монохроматор, $S_л$, для дейтериевой (S_D) и вольфрамовой (S_W) ламп определяются следующими выражениями:

$$S_D = D_D g_л, \quad (2)$$

$$S_W = h_W g_л. \quad (3)$$

Величина телесного угла $\Omega_л$ рассчитывается по расстоянию от излучающего объекта до входной щели монохроматора ($L_л$), ширине входной щели монохроматора (g_M), а также по высоте (h_0) ограничивающей апертуры оптической схемы в плоскости входной щели монохроматора:

$$\Omega_л = \frac{g_M h_0}{L_л^2}. \quad (4)$$

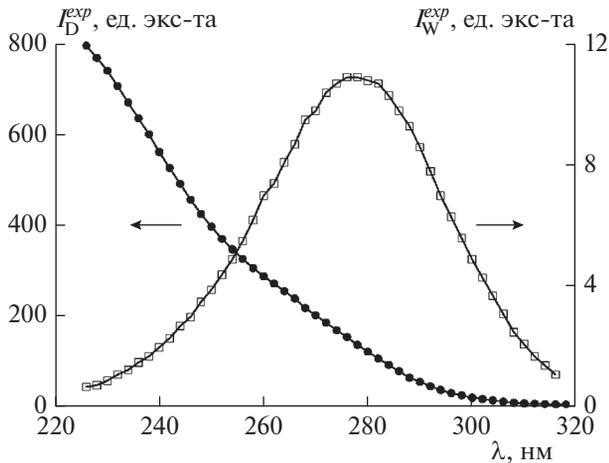


Рис. 4. Измеренные интенсивности излучения дейтериевой лампы (●) – и лампы СИРШ (□) в ед. экс-та.

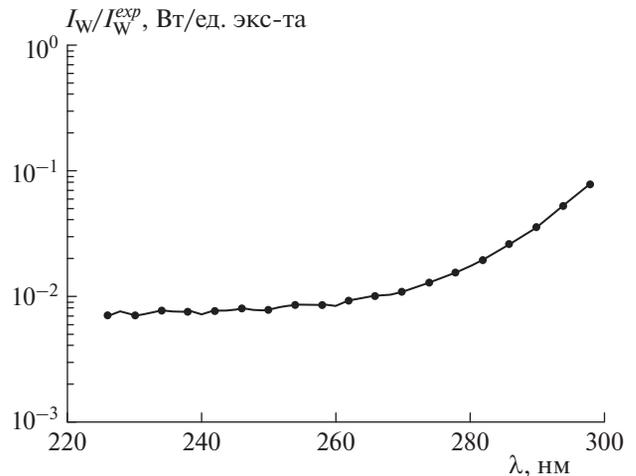


Рис. 5. Чувствительность оптической схемы вольфрамовой лампы СИРШ.

Величина h_0 определяется по наименьшему из трех углов: 1) по углу, определяемому по высоте щели на трубе h_t и разнице расстояний L_d и L_t , т.е. $(L_d - L_t)$; 2) по углу, рассчитанному по высоте входной щели монохроматора h_m и расстоянию L_d ; 3) по углу, определяемому высотой дифракционной решетки монохроматора (d) и расстоянием $L_d + F$. Этот наименьший угол (α), а также соответствующее данному углу расстояние (L) позволяет определить высоту ограничивающей апертуры из следующего выражения: $h_0 = \alpha L$.

Интенсивность излучения дейтериевой лампы, I_D , в исследуемом спектральном диапазоне можно получить путем умножения полученных в эксперименте с дейтериевой лампой значений I_D^{exp} [мВ] на функцию обратной чувствительности оптической схемы. Чувствительность оптической схемы, в свою очередь, определяется из эксперимента с вольфрамовой лампой как отношение интенсивности излучения последней в абсолютных единицах, I_W [Вт], к ее интенсивности, измеренной в эксперименте, I_W^{exp} . На рис. 4 представлены данные по интенсивностям излучения дейтериевой (I_D^{exp}) и вольфрамовой (I_W^{exp}) ламп, измеренные в единицах эксперимента (далее – ед. экс-та), для диапазона длин волн 220–320 нм. Таким образом, интенсивность излучения дейтериевой лампы определяется следующим выражением:

$$I_D = \frac{I_D^{exp}}{I_W^{exp}} I_W. \quad (5)$$

Используя выражения (1)–(5), а также величину высоты ограничивающей апертуры h_0 , можно

получить следующее выражение для спектральной энергетической яркости дейтериевой лампы:

$$B_D = \frac{B_W h_W I_D^{exp}}{I_W^{exp} D_D}. \quad (6)$$

График обратной чувствительности оптической схемы, т.е. отношения I_W/I_W^{exp} , полученный в эксперименте с вольфрамовой лампой, представлен на рис. 5.

Описанный выше подход позволяет определить величину спектральной энергетической яркости конкретной (используемой) дейтериевой лампы для области ВУФ. Результаты предварительных калибровочных экспериментов используемой дейтериевой лампы Hamamatsu L879 представлены на рис. 6. Для сравнения на этом же рисунке приведены данные по спектральной энергетической яркости дейтериевой лампы фирмы McPherson модели 632. Как видно из этого рисунка, в рассматриваемом спектральном диапазоне яркость используемой дейтериевой лампы Hamamatsu L879 меньше яркости, заявленной для дейтериевой лампы фирмы McPherson модели 632 примерно в 2.5 раза.

Здесь необходимо отметить, что поскольку эксперименты калибровки проводили в диапазоне длин волн (~ 300 нм), где спектры обеих ламп изменяются плавно, то полученный коэффициент не зависит от аппаратной функции оптической схемы. Напротив, в области длин волн 120–170 нм в спектре дейтериевой лампы наблюдаются резкие структуры (см. рис. 1), значение максимумов интенсивности которых зависит от спектральной ширины аппаратной функции монохроматора. Поэтому, кроме применения к исходному спектру коэффициента пересчета, необходимо пересчитать его под конкретную аппаратную функ-

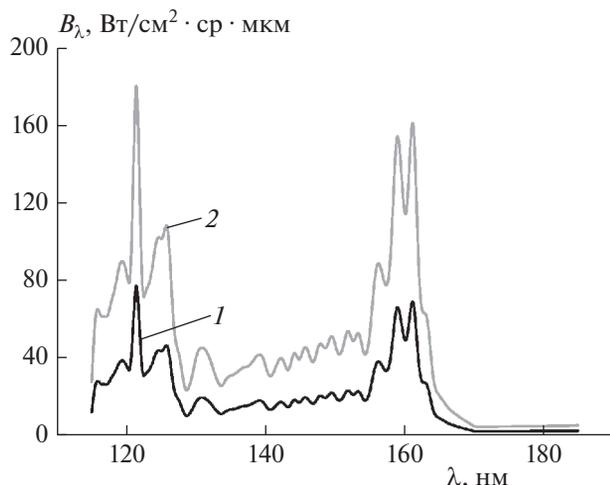


Рис. 6. Спектры излучения калибруемой дейтериевой лампы (1) и лампы McPherson (2) для диапазона длин волн спектра 115–185 нм.

цию. В наших экспериментах полуширина аппаратной функции (0.85 нм) практически совпала со спектральным разрешением, заявленным для исходного спектра дейтериевой лампы (0.8 нм) что не требовало дополнительной корректировке спектра.

Описанная выше процедура позволяет получить калиброванный вторичный источник излучения для области ВУФ, который в дальнейшем используется для калибровки оптической систе-

мы экспериментальной установки. Проведенная калибровочная процедура дает возможность получить экспериментальные данные по интенсивности излучения ударно-нагретых газов в области вакуумного ультрафиолета в абсолютных единицах. Примеры такого рода измерений представлены на рис. 7–9.

На рис. 7 представлен панорамный спектр излучения ударной волны в воздухе в диапазоне $\lambda = 120\text{--}185$ нм для различных скоростей ударной волны: 6.5–8.4 км/с. Данный спектр представляет собой интегральное излучение, зарегистрированное измерительной аппаратурой за эффективное время излучения ударной волны [10]. Как видно из приведенного спектра, в излучении ударной волны в воздухе в области вакуумного ультрафиолета присутствует одна резонансная линия атома кислорода на длине волны 130 нм и несколько линий атома азота, а именно, мультиплеты при $\lambda = 120, 141, 149$ и 174 нм. При этом величина измеренного интегрального излучения вблизи $\lambda \approx 120$ нм в несколько раз превышает величину излучения в диапазоне $\lambda = 130\text{--}220$ нм. Данный факт также подтверждает необходимость получения информации о величинах радиационных тепловых потоков из области вакуумного ультрафиолета.

Следует отметить, что панорамный спектр излучения дает общую информацию о характере спектра ударно-нагретого газа, а также позволяет определить области длин волн, интересные для исследований. При этом длительности излучения отдельных компонент ударно-нагретого газа мо-

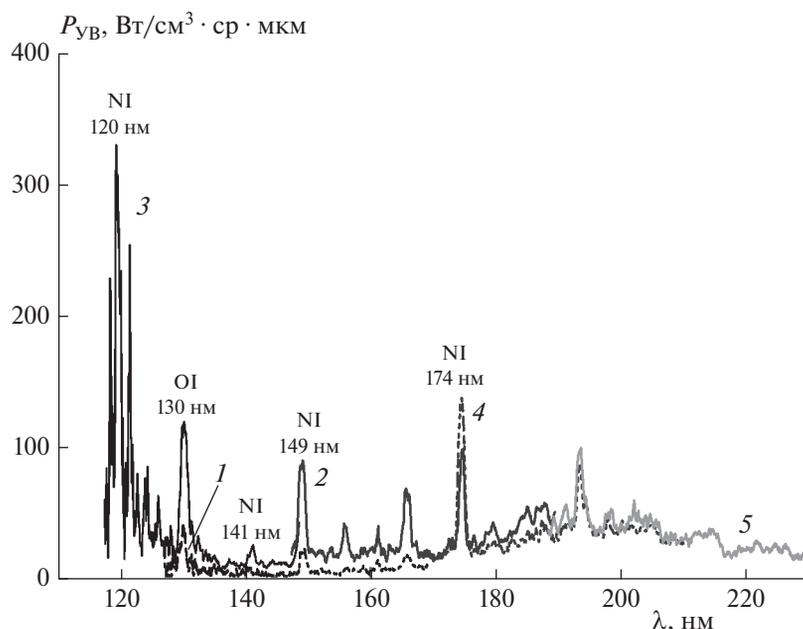


Рис. 7. Спектральная плотность энергии излучения ударной волны в воздухе при начальном давлении $P_1 = 0.25$ Торр и различных скоростях ударной волны V_{SW} , км/с: 1 – 6.5 км/с, 2 – 7.0 км/с, 3 – 7.2 км/с, 4 – 8.2 км/с, 5 – 8.4 км/с.

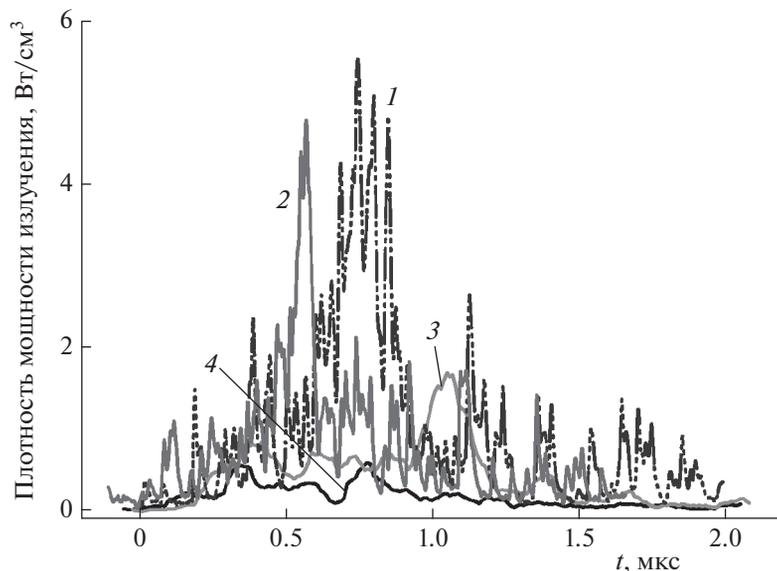


Рис. 8. Временная эволюция плотности мощности излучения ударной волны в воздухе для различных длин волн и скоростей: $V_{SW} = 8.73$ (1) и 8.39 км/с (2) для $\lambda = 120$ нм; $V_{SW} = 9.07$ (3) и 7.72 км/с (4) для $\lambda = 130$ нм.

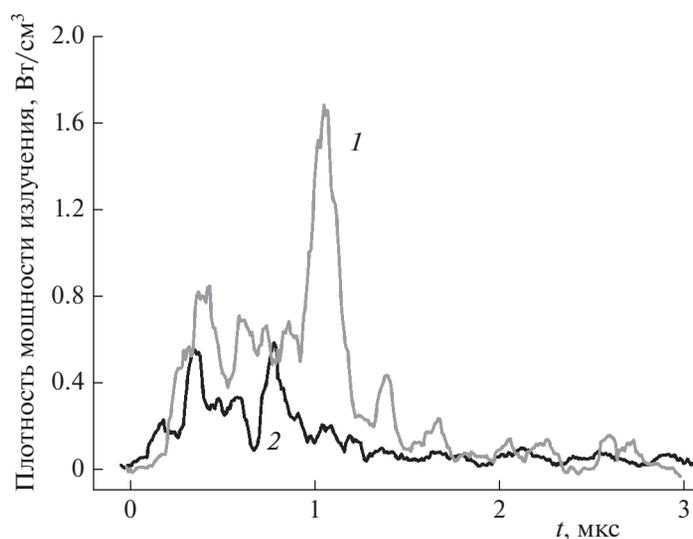


Рис. 9. Временная эволюция плотности мощности излучения ударной волны в воздухе на длине волны 130 нм для различных скоростей ударной волны: 1 – $V_{SW} = 9.07$ км/с, 2 – $V_{SW} = 7.72$ км/с.

гут существенно различаться. Как следствие, для корректного определения мощности излучения необходимы также исследования его временных характеристик с достаточным (наносекундным), разрешением [10]. На рис. 8, 9 представлены осциллограммы временных эволюций плотности мощности излучения в узком, выделенном спектральном диапазоне. Момент времени $t = 0$ мкс на временной шкале соответствует моменту прихода газодинамического фронта к оптической оси наблюдения.

На рис. 8 приведена временная эволюция мощности излучения в воздухе на длинах волны 120 и 130 нм для различных скоростей ударной волны. Из рис. 8 видно, что максимальная величина интенсивности излучения сильно зависит от длины волны. Так, например, максимум интенсивности излучения на длине волны 120 нм примерно в 2 раза выше аналогичной величины на длине волны 130 нм. При этом скорости ударной волны в обоих случаях примерно одинаковы.

Влияние скорости ударной волны на интенсивность и длительность излучения показано на

рис. 9. Здесь приведены временные эволюции интенсивности излучения на длине волны 130 нм для двух скоростей ударной волны. Из этого рисунка видно, что незначительное увеличение скорости ударной волны (в 1.17 раз) приводит к существенному изменению максимальной величины излучения (в 3.2 раза).

Таким образом, только совместное использование данных панорамного спектров и результатов временных эволюций в узком спектральном диапазоне может дать правильную информацию о плотности мощности излучения различных компонент плазмы, образующейся в результате прохождения ударной волны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Статья является продолжением работы [10] и расширяет исследуемый спектральный диапазон в область вакуумного ультрафиолетового излучения. В работе описана методика калибровки оптической системы для получения данных по излучению ударно-нагретого высокотемпературного газа из области вакуумного ультрафиолета (120–185 нм). Для этих целей в работе используется дейтериевая лампа. При этом для определения интенсивности спектра конкретной дейтериевой лампы используется область ее спектра, перекрывающаяся со спектром излучения вторичного эталонного источника в УФ-области ($\lambda > 250$ нм). В качестве такого источника использована лампа с вольфрамовой нитью накала. Проведенная калибровочная процедура позволяет получать экспериментальные данные по интенсивности излучения ударно-нагретых газов в области вакуумного ультрафиолета в абсолютных единицах. Приведены примеры такого рода измерений.

Работа выполнена в рамках научного плана Института механики МГУ (№ АААА-А19-119012990112-4) при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 20-08-00343).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Власов В.И., Залогин Г.Н., Лунев В.В., Чураков Д.А. // *Физ.-хим. кинет. в газ. динамике*. 2012. Т. 13. № 1; <http://chemphys.edu.ru/issues/2012-13-2/articles/306/>
2. Суржиков С.Т., Шувалов М.П. // *Теплофизика высоких температур*. 2013. Т. 51. № 3. С. 456.
3. Brandis A.M., Johnston C.O., Cruden B.A. // *Proc. 16th AIAA Thermophysics Conf. VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics*, 2016. AIAA-2016-3690.
4. Johnston C.O., Hollis B.R., Sutton K. // *J. Spacecr. Rockets*. 2008. V. 45. № 6. P. 1185.
5. Olynick D.R., Henline W.D., Hartung L.C., Candler G.V. // *Proc. 6th AIAA ASME Jt. Thermophys. Heat Transf. Conf. VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics*, 1994. AIAA 94-1955.
6. Суржиков С.Т. // *Хим. физика*. 2008. V. 27. № 10. P. 63.
7. Wei H., Morgan R.G., McIntyre T.J., Brandis A.M., Johnston C.O. // *Proc. 47th AIAA Thermophysics Conference. VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics*, 2017. AIAA 2017-4531.
8. Johnston C.O., Brandis A.M. // *J. Spacecr. Rockets*. 2015. V. 52. № 1. P. 105.
9. Surzhikov S. // *Proc. 55th AIAA Aerosp. Sci. Meet. VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics*, 2017. AIAA 2017-1147.
10. Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г. и др. // *Хим. физика*. 2021. V. 40. № 8. P. 26.
11. Cruden B., Martinez R., Grinstead J., Olejniczak J. // *Proc. 41st AIAA Thermophysics Conference. VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics*, 2009. AIAA 2009-4240.
12. Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б. и др. // *Хим. физика*. 2018. V. 37. № 2. P. 35.
13. Горелов С.Л., Куреев А.Ю. // *Физ.-хим. кинет. в газ. динамике*. 2014. Т. 15. № 1; <http://chemphys.edu.ru/issues/2014-15-1/articles/77/>
14. Быкова Н.Г., Герасимов И.Г., Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б., Шаталов О.П. // *Физ.-хим. кинет. в газ. динамике*. 2014. Т. 15. № 2; <http://chemphys.edu.ru/issues/2014-15-2/articles/114/>
15. Hamamatsu deuterium lamps D2 LAMPS. 2020; https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/D2lamps_TLS1017E.pdf
16. <https://www.vniiofi.ru/>

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 544.454

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГАЗООБРАЗОВАНИЯ
В МЕЛКОДИСПЕРСНОЙ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ**© 2022 г. В. А. Дубовицкий^{1*}, В. В. Барелко¹, З. С. Андрианова¹, Л. Н. Гак¹¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 24.05.2021;

после доработки 08.02.2022;

принята в печать 21.03.2022

Рассмотрена кинетическая модель изменения состава гомогенной смеси мелкодисперсного конденсированного вещества и газообразных компонент в замкнутой системе постоянного объема, принимающей поток тепла. Модель описывает быстрые переходные процессы при установлении детального равновесия и перестройках неустойчивых состояний. Расчеты показали, что предложенная модель качественно воспроизводит наблюдаемые взрывные процессы при движении разрушенного ледяного метеорита в атмосфере и прохождении импульса электрического тока в проводнике.

Ключевые слова: фазовый взрыв, химическая кинетика, обратимые реакции, детальное равновесие, испарение, теория Эйринга, электровзрыв.

DOI: 10.31857/S0207401X22090035

ВВЕДЕНИЕ

В природе и технике существуют явления, когда быстрые взрывоподобные изменения термодинамических параметров происходят в химически нейтральных системах, обменивающихся энергией с окружающей средой. Примерами такого рода являются взрывы автоклавы, метеоритов при движении в плотных слоях атмосферы, магматических очагов вулканов, электровзрыв проводника. Причины таких явлений давно дискутируются, но до сих пор не обрели устоявшейся теоретической схемы и поэтому эта тема сохраняет актуальность.

Предложенные в литературе подходы к объяснению взрывных явлений в химически инертных системах исходят из предположений о целостности исследуемого объекта. Так, при газодинамическом моделировании [1] процессов при движении болида рассматривается твердое тело, к которому применимы постулаты механики сплошных сред. В рамках такого подхода единственным каналом уменьшения массы болида является испарение либо абляция при поверхностном нагреве, которыми невозможно объяснить наблюдаемый во многих случаях практически мгновенный объемный взрыв и исчезновение метеоритов при входе в плотные слои атмосферы.

В рамках концепции “фазового взрыва” [2, 3] исходят из представлений о термодинамическом равновесии изолированной жидкофазной системы в изотермических условиях. Причиной взрыв-

ного газообразования здесь является наличие метастабильных особенностей термодинамического потенциала. Применимость этого подхода ограничивается отсутствием учета подвода энергии, а также изменением во времени компонент и температуры.

Один из возможных, но не изученных в литературе путей объяснения явлений такого рода — рассмотрение на элементарном уровне неизотермической кинетики процесса испарения и газообразования для мелкодисперсного вещества в конденсированном состоянии в условиях подвода внешнего потока энергии. Этот подход был высказан в работе [4] и существенно отличается от перечисленных выше концепций. Основной идеей здесь является предположение о четком разделении стадии разрушения изначально целостного объекта в конденсированном состоянии и следующей стадии, на которой в сформировавшейся мелкодисперсной системе по законам кинетики происходят реакции химических превращений, паро- и газообразования. И уже потом перенесенное в газопаровое состояние сильно сжатое вещество взрывоподобно расширяется, приводя к объемному взрыву, который формирует ударную волну с катастрофическими последствиями.

В статье предложена общая кинетическая модель такого типа для многокомпонентной мелкодисперсной системы. Процесс разрушения и диспергирования не рассматривается и предполага-

ется завершившимся к начальному моменту времени. Возможным механизмом разрушения в случае метеоритов могут служить механические напряжения и ударные волны в материале твердого тела, возникающие при торможении в атмосфере [5–7], потеря гидродинамической устойчивости [8–11]. Другим возможным механизмом диспергирования может служить также детонационное распространение волн фазовых превращений [12] в твердом теле, которое инициируется при торможении.

Очевидно, что более адекватная математическая модель должна быть значительно сложнее, согласованно включая описание процесса диспергирования и кинетику элементарных превращений компонент, газодинамику расширения системы, а также учитывать при описании испарения метеорита эффекты [13–16]. Эта проблематика выходит за рамки данной статьи.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

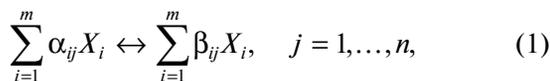
Кинетические уравнения

Рассмотрим гомогенную систему постоянного объема, содержащую m компонент в мелкодисперсном конденсированном и газообразном состояниях. Будем предполагать следующее:

- вещества взаимодействуют по n обратимым реакциям, причем изменение объемных концентраций и температуры подчиняется обычным уравнениям химической кинетики;
- в систему поступает поток энергии, а обмен веществом с внешней средой пренебрежимо мал.

Постоянство объема системы неявно предполагает, что у этой системы либо есть внешнее ограничение (оболочка), либо длительность моделируемого процесса столь мала, что изменение объема пренебрежимо мало. В рассмотренных примерах это выполнено.

Запишем рассматриваемые обратимые элементарные реакции в форме



где α_{ij}, β_{ij} – целые неотрицательные стехиометрические коэффициенты, X_i – компоненты системы.

Обозначим через x_1, \dots, x_m и T концентрации компонент и температуру, введем в рассмотрение множества индексов компонент в газообразном и конденсированном состоянии: I_g, I_s . Будем полагать, что скорости химических превращений подчиняются закону действующих масс и имеют для прямых (w^+) и обратных (w^-) реакций вид

$$\begin{aligned} w_j^+(x, T) &= \hat{k}_j^+ T^{d_j} \exp(-E_j^+/RT) x_1^{\alpha_{1j}} \dots x_m^{\alpha_{mj}}, \\ w_j^-(x, T) &= \hat{k}_j^- T^{d_j} \exp(-E_j^-/RT) x_1^{\beta_{1j}} \dots x_m^{\beta_{mj}}, \end{aligned} \quad (2)$$

где \hat{k}_j^\pm и E_j^\pm – предэкспоненты и энергии активации для прямых и обратных реакций, d_j – степенные показатели соответствующих реакций. Считаем, что для реакций справедливы общие термодинамические соотношения:

$$\begin{aligned} \hat{k}_j^+ / \hat{k}_j^- &= \exp\left(\sum_{i=1}^m (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) s_i / R\right), \\ Q_j &= \sum_{i=1}^m (\alpha_{ij} - \beta_{ij}) h_i, \quad E_j^- - E_j^+ = Q_j, \end{aligned} \quad (3)$$

где h_i и s_i – удельная энтальпия образования и энтропия компонент, Q_j – тепловой эффект реакции. С некоторым упрощением, следуя предложенному в работе [17], примем постоянными h_i, s_i , а также удельную теплоемкость c_i компонент при постоянном объеме. Числа $\hat{k}_j^\pm, E_j^\pm, c_i$ по своему смыслу предполагаются положительными.

В силу сделанных предположений из законов сохранения вещества и энергии получаем систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций и температуры:

$$\dot{x}_i = \sum_{j=1}^n (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) [w_j^+(x, T) - w_j^-(x, T)], \quad (4)$$

$$\begin{aligned} d\left(\sum_{i=1}^m c_i x_i T\right) / dt &= \\ &= \sum_{j=1}^n Q_j [w_j^+(x, T) - w_j^-(x, T)] + J(t). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $J(t)$ – объемная плотность скорости потока тепловой энергии, поступающего в систему. Дифференциальное уравнение сохранения энергии (5) можно записать в дифференциальной консервативной или в эквивалентной интегральной формах:

$$\frac{d}{dt} H(x, T) = J(t), \quad (6)$$

$$H(x(t), T(t)) - H(x(0), T(0)) = \int_0^t J(\tau) d\tau,$$

где

$$H(x, T) = \sum_{i=1}^m x_i (c_i T + h_i) \quad (7)$$

– функция плотности энергии системы.

Примем, что давление газовых компонент в модели описывается уравнением состояния идеального газа:

$$P = RT \sum_{i \in I_g} x_i. \quad (8)$$

Будем считать известными и неотрицательными начальными условиями: $x_i(0) = x_i^0$, $T(0) = T^0$. Свойства дифференциальных уравнений химической кинетики хорошо изучены [18]. В частности, при наличии для схемы реакций (1) положительного вектора материальных балансов и соотношений (3) решение (4), (5) определено на полуоси $t \geq 0$, неотрицательно и ограничено. Решение (4), (5) в общем случае можно исследовать только численно, например путем численного интегрирования по программам, реализующим алгоритмы [19], основанные на неявной разностной схеме Эйлера.

Отметим, что используемые нами понятия концентрации и скорости реакций описывают поведение мелкодисперсной системы в некотором промежуточном масштабе. Так, молярная концентрация дисперсного конденсированного вещества – это отношение количества молей этого вещества в некоторой области к ее объему при условии, что размер области мал, но больше характерного размера частиц. Скорости реакций (2) означают предел числа превращений в единичном объеме в единицу времени, который достигается при микроскопическом диспергировании и не зависит от распределения частиц по геометрической форме и размеру.

Асимптотика по быстрым реакциям и квазистационарное приближение

В случае быстрых обратимых реакций (1) решение кинетических уравнений (4), (5) обладает асимптотикой по большим константам скоростей реакций. Эта асимптотика полезна и позволяет просто описать поведение решения. Введем в рассмотрение малый параметр

$$\varepsilon = \max \{1/\hat{k}_j^\pm, j = 1, \dots, n\}.$$

Для теоретического описания асимптотики решения будем далее считать, что константы скоростей реакций (1) линейно зависят от множителя $1/\varepsilon$. Особенность неизотермической кинетической системы (4), (5) состоит в том, что множитель $1/\varepsilon$ входит во все уравнения. Поэтому быстрые и медленные переменные не разделены и невозможно непосредственно применить теорию квазистационарного приближения [18, 20] для дифференциальных уравнений с малым параметром при производной. Возможность разделения переменных появляется при переходе от температуры T к энергии системы H , связанной с пе-

ременными x , T уравнением (7). Уравнение (5) при такой замене переменных перейдет в эквивалентное уравнение (6), не содержащее параметра ε . Введем обозначения, необходимые для описания квазистационарной асимптотики.

Определим прямоугольную матрицу $B = \{b_{li}\}$, $1 \leq l \leq L$, $1 \leq i \leq m$, состоящую из максимального набора линейно независимых балансов реакций (1), т.е. векторов решений $b = (b_1, \dots, b_m)$ однородной системы линейных уравнений:

$$\sum_{i=1}^m (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) b_i = 0, \quad 1 \leq j \leq n.$$

Из соотношений (3) следует, что при любой температуре T набор концентраций $\tilde{x}_i(T) = \exp(s_i/R - h_i/RT)$ является положительной точкой детального равновесия реакций (1), т.е. $w_j^+(\tilde{x}(T), T) = w_j^-(\tilde{x}(T), T)$. Согласно теории, изложенной в работе [18], для кинетических уравнений обратимых реакций в изотермических условиях решение (4) при $t \rightarrow \infty$ стремится к единственной положительной точке детального равновесия на балансной плоскости, проходящей через вектор начальных условий. Учитывая точное выполнение для системы (4), (5) законов сохранения, естественно ожидать, что предел при $\varepsilon \downarrow 0$ решения (4), (5) будет удовлетворять условиям детального равновесия, материального и энергетического баланса. Запишем формально эти уравнения:

$$\sum_{i=1}^m (\beta_{ij} - \alpha_{ij})(RT \ln x_i - Ts_i + h_i) = 0, \quad 1 \leq j \leq n, \quad (9)$$

$$\sum_{i=1}^m b_{li} (x_i - x_i^0) = 0, \quad 1 \leq l \leq L, \quad (10)$$

$$H(x, T) - H(x^0, T^0) = E(t). \quad (11)$$

Здесь

$$E(t) = \int_0^t J(\tau) d\tau$$

– объемная плотность энергии, полученной системой к моменту времени t . Заметим, что уравнение (9) получается логарифмированием равенства $w_j^+(x, T) = w_j^-(x, T)$ для положительного вектора концентраций x . Кроме того, соотношения (9), (10) означают, что при фиксированной температуре T вектор концентраций x является решением экстремальной задачи:

$$G(x, T) \rightarrow \min, \quad B(x - x^0) = 0, \quad x \geq 0, \quad (12)$$

где

$$G(x, T) = \sum_{i=1}^m x_i (RT \ln x_i - Ts_i + h_i - RT)$$

— функция объемной плотности свободной энергии Гиббса. То есть решение x минимизирует при заданной температуре T свободную энергию на неотрицательных векторах балансной плоскости, содержащей x^0 . В силу строгой выпуклости и гладкости функции $G(x, T)$ этот минимум существует и единственен. Обозначив его через $x^{eq}(T)$, получаем непрерывно дифференцируемую векторную функцию значений равновесных концентраций. С использованием значения $x^{eq}(T)$ определим равновесное значение полной энергии:

$$H^{eq}(T) = H(x^{eq}(T), T). \quad (13)$$

Функция равновесной энергии имеет положительную нижнюю линейную оценку роста при $T \rightarrow \infty$, так как

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \inf_{z \geq T} H^{eq}(z)/T \geq \min \left\{ \sum_i c_i x_i : x \geq 0, B(x - x^0) = 0 \right\} > 0.$$

В общем случае эта функция может иметь локальные экстремумы при $T \geq 0$. Именно локальные максимумы $H^{eq}(T)$ определяют быстрые переходные процессы решения кинетической системы (4), (5).

Полезно в связи с этим ввести понятие критического значения энергии: значение энергии E называется критическим, если найдется такое число $T > 0$, что $H^{eq}(T) = E$, $\frac{d}{dT} H^{eq}(T) = 0$. В противном случае E называется регулярным.

Множество всех критических значений E обозначим как E^* . Как правило, оно пусто или состоит из конечного набора точек. Теперь мы можем точно охарактеризовать асимптотическое приближение точного решения (4), (5) к решению (9)–(11). Обозначим решение (4), (5) при начальных условиях $x(0) = x^0$, $T(0) = T^0$, соответствующее значению параметра ε , через $x^\varepsilon(t)$, $T^\varepsilon(t)$.

Предложение. Существует пара функций $\bar{x}(t)$, $\bar{T}(t)$, являющихся решением уравнений (9)–(11), таких что:

1) для времени $t > 0$ такого, что $E(t) + H(x^0, T^0) \notin E^*$, выполнены условия

$$\lim_{\varepsilon \downarrow 0} x^\varepsilon(t) = \bar{x}(t), \quad \lim_{\varepsilon \downarrow 0} T^\varepsilon(t) = \bar{T}(t),$$

$$\frac{d}{dT} H^{eq}(\bar{T}(t)) \geq 0;$$

2) для интервала времен $0 < t' < t''$ такого, что при $t' \leq t \leq t''$ выполнено условие $E(t) + H(x^0, T^0) \notin E^*$ (т.е. энергия системы не принимает на этом интервале критических значений), сходимость равномерна по t .

Доказательство **Предложения** сводится к обобщению рассуждений [18] о методе квазистационарных концентраций на случай неизотермической кинетики обратимых реакций и получается приложением теоремы Тихонова [20] для системы уравнений (4)–(6) с малым параметром при производной. Быстрыми переменными в этих уравнениях являются концентрации x , а медленными — материальные балансы и энергия H . Неравенство $dH^{eq}/dT \geq 0$ — это форма условия устойчивости корня для системы уравнений связи быстрых и медленных переменных в теореме Тихонова (так называемое присоединенное уравнение [16]).

Будем называть функции $\bar{x}(t)$, $\bar{T}(t)$ квазистационарным приближением решения (4), (5). Из сформулированного **Предложения** следует, что скачкообразное поведение решения $\bar{x}(t)$, $\bar{T}(t)$ происходит при $t = 0$ и в моменты времени t , когда приобретенная системой в ходе накачки потоком энергия $E(t) + H(x^0, T^0)$ принимает критические значения E^* . Первый скачок компонент происходит при $t = 0$ в ходе установления в системе равновесия, соответствующего начальным условиям. Далее с ростом $E(t)$ происходит непрерывное изменение $\bar{x}(t)$, $\bar{T}(t)$, которое прерывается при $dH^{eq}(\bar{T}(t))/dT = 0$, т.е. при достижении энергией системы $E(t) + H(x^0, T^0)$ критического значения. При этом скачок температуры минует участок с $dH^{eq}(T)/dT < 0$, соответствующий неустойчивым равновесным состояниям (4), (5). Температура после скачка принимает минимальное значение T , такое что

$$T \geq \bar{T}(t), \quad dH^{eq}(T)/dT \geq 0,$$

$$H^{eq}(T) = H(x^0, T^0) + E(t),$$

а соответствующие значения концентрации компонент и давления газа определяются по формулам $x = x^{eq}(T)$ и (8).

Вычисление асимптотических предельных функций $\bar{x}(t)$, $\bar{T}(t)$ сводится к решению уравнений термодинамического равновесия (8)–(10) с заданной плоскостью материальных балансов и полной энергией. Оно эффективно реализуется алгоритмом, использующим итерации метода Ньютона, и не связано с численным интегрирование кинетических уравнений (4), (5).

Предположение о постоянстве удельных термодинамических величин s_i, h_i, c_i не является существенным для теоретического анализа и сделано для краткости. Сформулированные результаты справедливы в более общем случае, когда удельные термодинамические функции зависят от T в рамках согласованного описания, приведенного в современных базах данных термодинамики, например в [21].

ПРИМЕРЫ

Оценка кинетических параметров испарения и конденсации

Рассмотрим простейший вариант модели, в котором система состоит из одного мелкодисперсного конденсированного компонента X и его пара Y. Процессы испарения и конденсации описывает одна обратимая реакция: $X \leftrightarrow Y$.

Уравнения (4), (5) принимают вид

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -k^+(T)x + k^-(T)y, \quad \dot{y} = k^+(T)x - k^-(T)y, \\ \frac{d}{dt}[(c_x x + c_y y)T] &= Q[k^+(T)x - k^-(T)y] + J(t), \quad (14) \\ x(0) &= x^0, \quad y(0) = y^0, \quad T(0) = T^0, \end{aligned}$$

причем теплота реакции и энергия испарения связаны формулой $Q = -Q_{\text{исп}}$, а функция H плотности энергии системы и температурные факторы реакций даются выражениями

$$H(x, y, T) = x(c_x T + h_x) + y(c_y T + h_y), \quad (15)$$

$$k^+(T) = \hat{k}^+ \exp\left(-\frac{E^+}{RT}\right), \quad k^-(T) = \hat{k}^- \exp\left(-\frac{E^-}{RT}\right). \quad (16)$$

Интегральный закон сохранения энергии (6) применительно к системе уравнений (14) записывается как

$$\begin{aligned} [(c_x x + c_y y)T - (c_x x^0 + c_y y^0)T^0] + Q_{\text{исп}}(y - y^0) &= \\ = \int_0^t J(\tau) d\tau, \quad (17) \end{aligned}$$

т.е. сумма прироста тепловой энергии системы $(c_x x + c_y y)T - (c_x x^0 + c_y y^0)T^0$ и энергии, затраченной на парообразование, $Q_{\text{исп}}(y - y^0)$, равна интегральной энергии внешнего потока.

Нам неизвестны из литературы данные по кинетике испарения и конденсации, поэтому для оценки параметров будем исходить из естественных предположений:

- будем предполагать, что кинетика процесса конденсации описывается мономолекулярной реакцией первого порядка с типичными параметрами гомогенных газовых реакций теории абсолютных скоростей Эйринга [22]:

$$\hat{k}^- = 10^{13} \text{ с}^{-1}, \quad E^- = 160000 \text{ Дж/моль}; \quad (18)$$

- для оценки параметров кинетики процесса испарения будем опираться на условие равенства скоростей испарения и конденсации при кипении для атмосферного давления, предполагая известными температуру кипения, начальную мольную плотность конденсированной фазы x^0 и другие необходимые физические параметры вещества.

Условие равенства скорости испарения и конденсации при температуре кипения $T_{\text{кип}}$, уравнение состояния идеального газа, равенство разности энергий активации прямой и обратной реакций теплоте испарения приводят к следующим уравнениям:

$$k^+(T_{\text{кип}})x^0 = k^-(T_{\text{кип}})y, \quad (19)$$

$$P_{\text{атм}} = RT_{\text{кип}}y,$$

$$E_+ = E_- + Q_{\text{исп}}. \quad (20)$$

Подставляя (16) в (19) и исключая y , найдем предэкспонент \hat{k}^\pm для реакции испарения:

$$\hat{k}^+ = \hat{k}^- \frac{P_{\text{атм}}}{RT_{\text{кип}}x^0} \exp\left(\frac{Q_{\text{исп}}}{RT_{\text{кип}}}\right). \quad (21)$$

В случае однокомпонентной модели (14) легко выразить явно зависимость равновесного состава компонент и соответствующей полной энергии от температуры T . Решая уравнения (9)–(11), получим

$$\begin{aligned} x^{eq}(T) &= (x^0 + y^0)/[1 + k^{eq}(T)], \\ y^{eq}(T) &= k^{eq}(T)x^{eq}(T), \quad (22) \end{aligned}$$

$$H^{eq}(T) = \frac{(c_x T + h_x) + k^{eq}(T)(c_y T + h_y)}{1 + k^{eq}(T)}(x^0 + y^0),$$

где $k^{eq}(T) = \hat{k}^+/\hat{k}^- \exp(Q/RT)$ – константа равновесия реакции $X \leftrightarrow Y$.

Сведем числовые параметры системы (14) для рассматриваемых далее конкретных веществ в табл. 1. В последних двух колонках таблицы значения \hat{k}^+, E^+ вычислены по формулам (20), (21), остальные значения – данные из [23, 24].

Для теплоемкости паров металлов возьмем значение $C_V = (3/2)R = 12.471 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (идеальный одноатомный газ), а для пара воды $C_V = (5/2)R = 20.786 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (многоатомный газ с линейными молекулами). Для удельных энтальпий примем значения, согласованные с теплотой испарения

$$h_x = -Q_{\text{исп}}, \quad h_y = 0.$$

Отметим, что энтальпий компонент в качестве параметров входят только в выражение для энер-

Таблица 1. Характеристики конденсированных веществ

Вещество	μ , моль/м ³	C_x , Дж/моль · К	$Q_{исп}$, Дж/моль	$T_{кип}$, °С	x^0 , моль/м ³	\hat{k}^+ , с ⁻¹	E^+ , Дж/моль
H ₂ O	18	75.35	48898	100	55555	$4.116 \cdot 10^{16}$	208898
Al	26	24.35	284100	2518	98460	$9.165 \cdot 10^{13}$	444100
Cu	64	24.44	304600	2300	133900	$5.398 \cdot 10^{14}$	464600

Примечания: μ – мольная плотность, C_x – мольная удельная теплоемкость компонента X.

гии H , которое при соблюдении материального баланса по x , y и сдвиге h_x, h_y на общую величину c изменяется на $c(x + y) = \text{const}$. Поэтому можно положить $h_y = 0$, что сделано для упрощения формул.

В рассматриваемых ниже примерах постулируется наличие гомогенной мелкодисперсной системы постоянного объема с теплофизическими и кинетическими параметрами из табл. 1, примерно соответствующим конкретным веществам (вода, металлы). Разумеется, при использовании приведенных оценок кинетических параметров абстрагируются от многих деталей. В частности, отождествляются жидкая и твердая конденсированные фазы и их градации, занижаются скорости испарения и конденсации воды при температуре ниже 500 К. Но для описания качественной картины рассматриваемых быстрых взрывных процессов они пригодны. Гипотеза о постоянстве объема в примерах основана на малости рассматриваемого при моделировании интервала времени. Более точный расчет и проверка адекватности этой гипотезы нуждается в учете в модели баллистики компонент системы.

Моделирование электровзрыва проводника

Рассмотрим объект-проводник, через который идет электрический ток I большой интенсивности. Предполагаем следующее:

- частицы вещества находятся в мелкодисперсном конденсированном и парообразном состояниях, переход между которыми происходит по схеме обратимой реакции 1-го порядка;
- пренебрегаем изменением удельного электрического сопротивления и величины тока в рассматриваемом при моделировании диапазоне времен.

В рамках этих предпосылок, для концентраций и температуры получим систему дифференциальных уравнений (14) с объемной плотностью скорости тепловыделения $J(t)$, равной джоулеву тепловыделению, генерируемому током:

$$J(t) = \rho I^2, \quad (23)$$

где ρ и I – удельное электрическое сопротивление вещества проводника и плотность тока.

Проведем численное интегрирование системы (14) для характеристик меди и алюминия из табл. 1. В качестве параметров, входящих в (23), возьмем характерное значение плотности тока при электровзрыве: $I = 10^5$ А/мм² [25] и удельные электрические сопротивления меди и алюминия при 300 К [24]:

$$\rho_{Cu} = 1.75 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}, \quad \rho_{Al} = 2.71 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Типичная длительность импульса тока при электровзрыве, согласно [25], лежит в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-5} с.

Формула (22) даст для плотности тепловыделения следующие значения:

$$\begin{aligned} J_{Cu} &= 1.75 \cdot 10^{14} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}, \\ J_{Al} &= 2.71 \cdot 10^{14} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}. \end{aligned} \quad (24)$$

Решаем численно систему (14) при начальных условиях $x(0) = x^0$, $y(0) = 0$, $T(0) = 300$ К, используя алгоритм из работы [19] с переменным адаптирующимся шагом по времени, задав относительную точность аппроксимации компонент $\sim 10^{-4}$.

Изменение во времени концентрации металла в конденсированном состоянии, температуры и давления представлено на рис. 1 и 2. Из этих графиков видно, что для меди на временах порядка 10^{-6} с происходит разогрев системы до 10^4 К и рост давления до 10^3 атм. Концентрация меди к моменту времени 10^{-5} с устанавливается на малом положительном значении, соответствующем равновесию скорости испарения и конденсации; при этом температура и давление превышают соответственно 10^5 К и 10^5 атм. Из рис. 2 видно, что найденная методом численного интегрирования кинетическая кривая давления практически совпадает с кривой давления для квазистационарного приближения начиная с момента времени установления равновесия скоростей испарения и конденсации. Для алюминия наблюдаются те же эффекты, но приблизительно при тридцатикратном меньшем времени.

На рис. 3 для рассмотренных систем изображены графики изменения во времени прироста тепловой энергии, затрат энергии на парообразование, их суммы и джоулеву тепловыделения. Видно, что закон сохранения энергии (17) выполнен с высокой точностью.

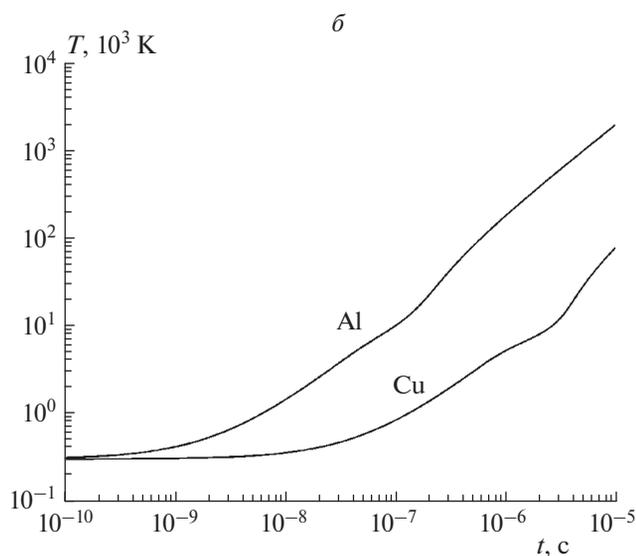
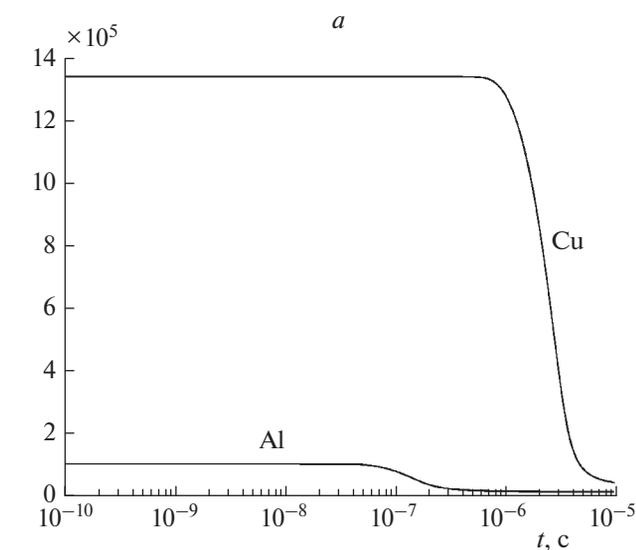


Рис. 1. Изменение концентрации (моль/м³) металла и температуры при электровзрыве и $T^0 = 300$ К: *a* – концентрация, *б* – температура.

Отметим, что высказанная гипотеза о мелкодисперсном состоянии проводника согласуется с экспериментальными данными [25]: при прохождении импульса тока, приводящего к электровзрыву, происходит диспергирование проводника на частицы, диаметр которых распределен по логарифмически нормальному закону с максимумом плотности распределения от 10 до 500 нм. Пренебречь изменением объема системы из-за разлета частиц на времена порядка 10^{-6} с вполне допустимо.

Моделирование парового взрыва метеорита

Рассмотрим объект, который прямолинейно движется со скоростью V в атмосфере плотностью $\rho_{\text{атм}}$. Предполагаем следующее:

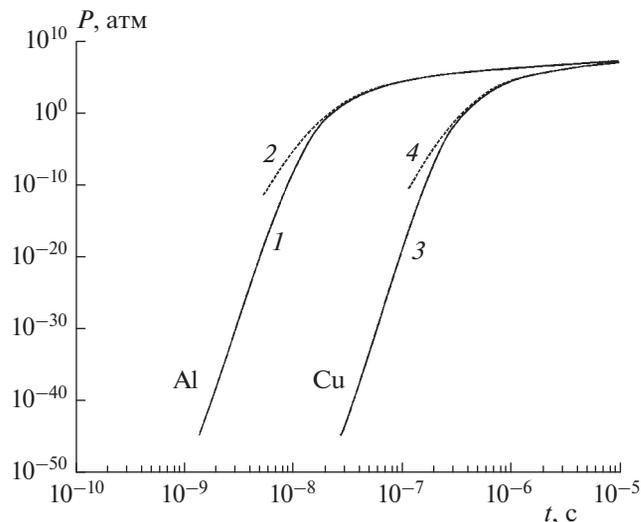


Рис. 2. Сравнение давления паров металла при электровзрыве для численного решения кинетических уравнений и квазистационарного приближения при $T^0 = 300$ К: 1, 2 – давление пара алюминия и квазистационар; 3, 4 – давление пара меди и квазистационар.

- частицы вещества объекта находятся в мелкодисперсном конденсированном и парообразном состояниях, переход между которыми происходит по кинетическому механизму обратимой реакции 1-го порядка;

- в начальный момент времени $t = 0$ концентрации и температура во всех точках объекта одинаковы;

- объект пронизаем для атмосферы при $t > 0$, часть проходящего потока воздуха задерживается при неупругих столкновениях с частицами объекта, отдавая импульс на торможение и кинетическую энергию на нагрев. Массовая интенсивность потока воздуха стационарна и зависит от расстояния l , пройденного в объекте, по формуле $I(l) = I_0 \exp(-\alpha l)$, где I_0 и $\alpha > 0$ интенсивность потока при входе и коэффициент поглощения;

- пренебрегаем притоком вещества в объект, изменением скорости, влиянием на изменение концентраций и температуры в точке объекта их значений в соседних точках, а также изменением концентраций и температуры до момента достижения потоком воздуха точки объекта;

- объект имеет форму прямого цилиндра с осью, параллельной направлению движения, с основаниями (торцами) площадью S и расстоянием между ними L .

Предположение об экспоненциальном падении интенсивности потока от пройденного пути общепринято при описании поглощения разреженного потока любой природы, проходящего в однородной среде. Поскольку, по предположению,

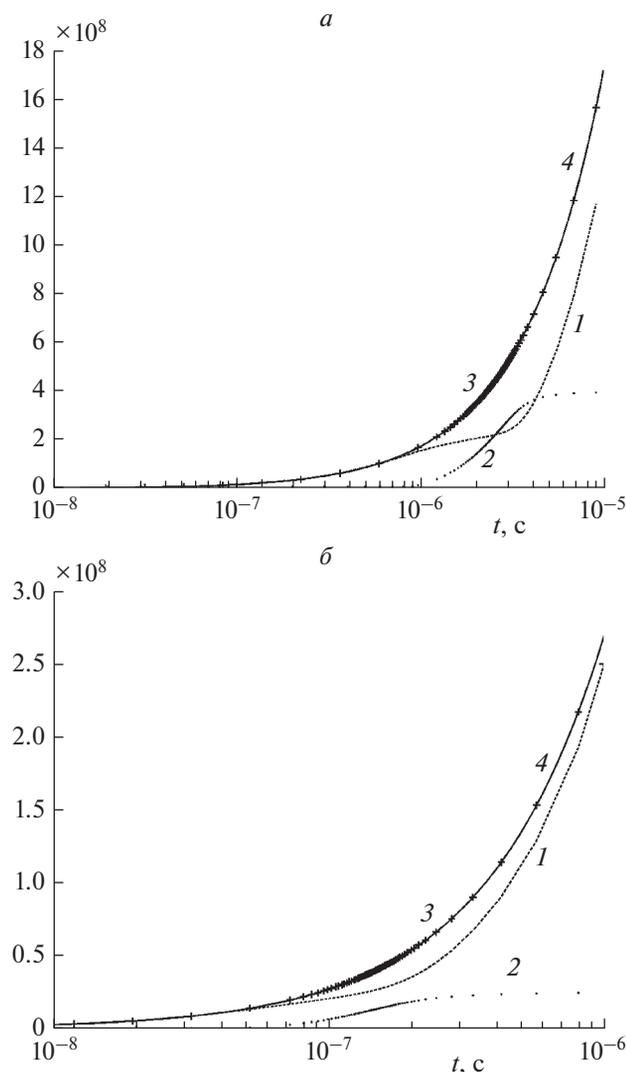


Рис. 3. Баланс энергии ($\kappa\text{Дж/м}^3$) при электровзрыве: *a* – медь, *б* – алюминий; 1 – приращение тепловой энергии; 2 – энергия, затраченная на испарение; 3 (маркеры) – сумма приращения тепловой энергии и энергии парообразования; 4 (линия) – джоулево тепловыделение тока.

весь поток воздуха проходит через торец, массовая интенсивность его при входе есть $I_0 = \rho_{\text{атм}} V$.

Рассмотрим одномерную декартову систему координат, движущуюся вместе с объектом со скоростью V с началом отсчета в плоскости переднего торца и положительным направлением, противоположным движению. Обозначим через l координату ортогональной проекции точки на координатную ось. В рамках сделанных предположений параметры состояния в объекте зависят только от l и t . Обозначая через $\tilde{x}(l, t)$, $\tilde{y}(l, t)$, $\tilde{T}(l, t)$, $\tilde{J}(l, t)$ концентраций, температуру и плотность скорости тепловыделения в точке объекта в момент времени t , получим, что при $t \leq l/V$

$$\tilde{x}(l, t) = x^0, \quad \tilde{y}(l, t) = 0, \quad \tilde{T}(l, t) = T^0, \quad \tilde{J}(l, t) = 0,$$

так как только при $t = l/V$ поток воздуха от нулевой границы объекта доходит до точки объекта. При $t \geq l/V$ объемная плотность скорости тепловыделения выражается как

$$\tilde{J}(l, t) = \alpha \exp(-\alpha l) \rho_{\text{атм}} V^3 / 2. \quad (25)$$

Действительно, при малых и положительных $\Delta l, \Delta t$ в цилиндрическом слое между l и $l + \Delta l$ выделяется $\Delta t S [\exp(-\alpha l) - \exp\{-\alpha(l + \Delta l)\}] \rho_{\text{атм}} V^3 / 2$ кинетической энергии поглощённой (т.е. задержанной) доли потока воздуха. Деля это выражение на объем слоя $S \Delta l \Delta t$ и переходя к пределу при $\Delta l, \Delta t \rightarrow 0$, получим формулу (25). Теперь в силу предположения о независимом изменении концентраций и температуры в точках объекта получается

$$\tilde{x}(l, t) = x(t - l/V), \quad \tilde{y}(l, t) = y(t - l/V), \quad (26)$$

$$\tilde{T}(l, t) = T(t - l/V),$$

где $x(t), y(t), T(t)$ – решение кинетической системы (14) с не зависящей от времени плотностью тепловыделения из (25):

$$J(t) = \alpha \exp(-\alpha l) \rho_{\text{атм}} V^3 / 2. \quad (27)$$

Итак, в точке объекта на расстоянии l от переднего торца изменение компонент (концентрации, температура) описывается кинетической системой (14) с задержкой по времени l/V , причем соответствующая плотность тепловыделения в силу (27) экспоненциально убывает с ростом l из-за поглощения. Определим также нужную для дальнейших рассмотрений долю $\theta(t)$ прошедшего через передний торец потока воздуха, поглощённого в объекте к моменту времени t . В силу сформулированных предположений о поглощении потока воздуха

$$\theta(t) = \frac{1}{Vt} \int_0^{Vt} [1 - \exp(-\alpha \min(L, Vt))] dl.$$

Вычисление по этой формуле дает, что при $t \geq L/V$

$$\theta(t) = 1 - \exp(-\alpha L) + \frac{1}{Vt} \left[L \exp(-\alpha L) - \frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha} \right]. \quad (28)$$

Проведем численное решение системы (14) для параметров воды из табл. 1, а в качестве значений $\rho_{\text{атм}}, L, V$ возьмем примерные значения плотности Земной атмосферы на высоте 20 км, размеров и скорости Челябинского метеорита [4]:

$$\rho_{\text{атм}} = 0.1 \text{ кг/м}^3, \quad V = 18000 \text{ м/с}, \quad L = 10 \text{ м}.$$

Начальная температура T^0 нам неизвестна, поэтому будем рассматривать при решении (14) три оценочных значения: $T^0 = 200, 300$ и 400 К. Система (14) в данном примере содержит параметр поглощения потока воздуха, α . Его можно оценить по известным данным о торможении метеоритов в Земной атмосфере [26]. Рассмотрим мелкодисперсный ледяной метеорит малой толщины ΔL , тогда по закону сохранения импульса изменение импульса объекта $P(t)$ равно импульсу поглощенной к моменту t доли потока воздуха, прошедшего через торец, т.е. $P(t) - P(0) = \theta(t)\rho_{\text{атм}}SV^2t$. Так как $P(0) = 0$, по формуле (28) при $L = \Delta L$ и $t \geq \Delta L/V$ получим

$$P(t) = tS\rho_{\text{атм}}V^2(1 - e^{-\alpha\Delta L}) + S\rho_{\text{атм}}V[L e^{-\alpha\Delta L} - (1 - e^{-\alpha\Delta L})/\alpha].$$

Следовательно, ускорение торможения a метеорита массой $\Delta L S \rho_{\text{H}_2\text{O}}$ по второму закону Ньютона выражается как

$$a = \frac{\dot{P}(t)}{\Delta L S \rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\rho_{\text{атм}} V^2 [1 - \exp(-\alpha\Delta L)]}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \Delta L},$$

что в пределе при $\Delta L \rightarrow 0$ даст $a = \alpha V^2 \rho_{\text{атм}} / \rho_{\text{H}_2\text{O}}$, откуда получается выражение для α :

$$\alpha = a \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{атм}}} V^{-2}. \quad (29)$$

Согласно [26], для метеоритов, разрушающихся в верхних плотных слоях атмосферы, характерно большое ускорение торможения, масштабом которого при обработке наблюдений является км/с². В числе данных на стр. 377 работы [26] есть ссылка на велограмму радиоизмерений падения метеорита в 1949 г., напоминающего по параметрам Челябинский болид. Для этой велограммы вычислено ускорение торможения $a \approx 0.5$ км/с², которое естественно взять в качестве опорного значения. Полагая $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ кг · м⁻³, $a = 0.5$ км/с², из (29) получим оценку $\alpha = 0.0154$ м⁻¹.

Формула (27) для плотности тепловыделения при $l = 0$ и 10 дает соответственно следующие значения:

$$J(t) = 4.49 \cdot 10^9 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$J(t) = 3.85 \cdot 10^9 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

В рассматриваемом примере $\alpha L = 0.154$, поэтому плотность тепловыделения, определяемая выражением (27), и соответствующие решения кинетической системы (14) в моделируемом объекте при $0 \leq l \leq L$ изменяются несущественно. Приведем результаты интегрирования системы (14) только при $l = 0$, т.е. для переднего торца. Изменение во времени концентрации воды, темпе-

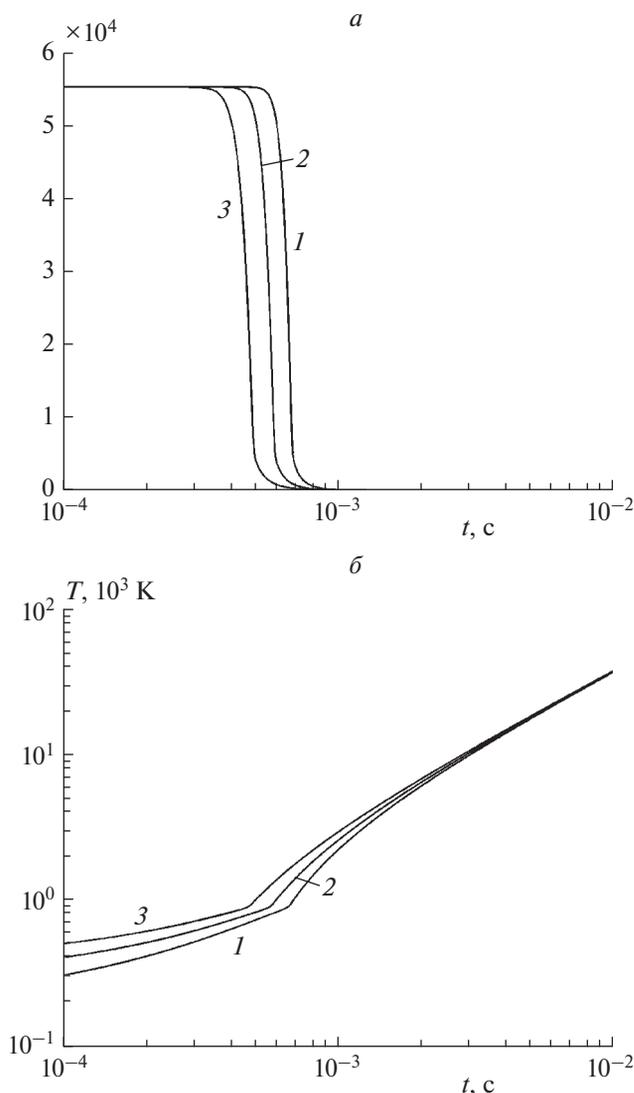


Рис. 4. Кинетические кривые концентрации (моль/м³) воды (а) и температуры (б) для трех значений начальных температур T^0 , К: 1 – 200, 2 – 300, 3 – 400.

ратуры и давления для трех начальных температур представлено на рис. 4, 5. Наблюдаются три характерные особенности решения:

- начальный режим с плавным изменением компонент. Концентрация X медленно падает, постепенно с ускорением растут температура и давление, причем температура в конце достигает примерно 1000 К;
- промежуточный режим с экспоненциальным переходом конденсированного компонента X в пар и экспоненциальным ростом температуры и давления. В конце конденсированное вещество полностью испаряется (точнее – устанавливается равновесие малого остатка компонента X и пара Y).
- финальный установившийся режим, при котором система состоит практически из одного па-

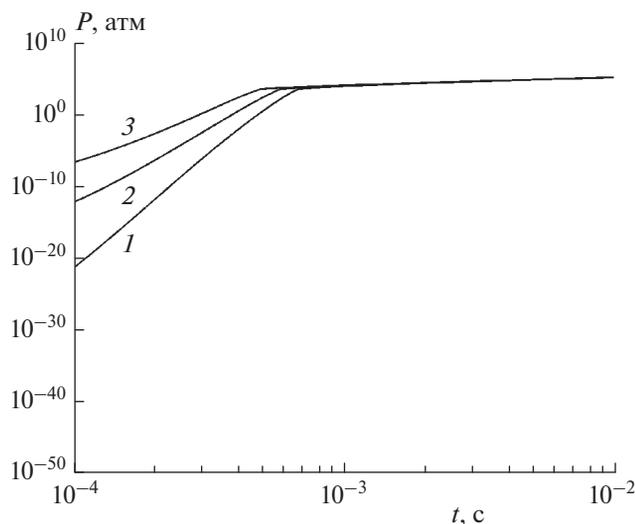


Рис. 5. График давления пара для трех начальных температур T^0 , К: 1 – 200, 2 – 300, 3 – 400.

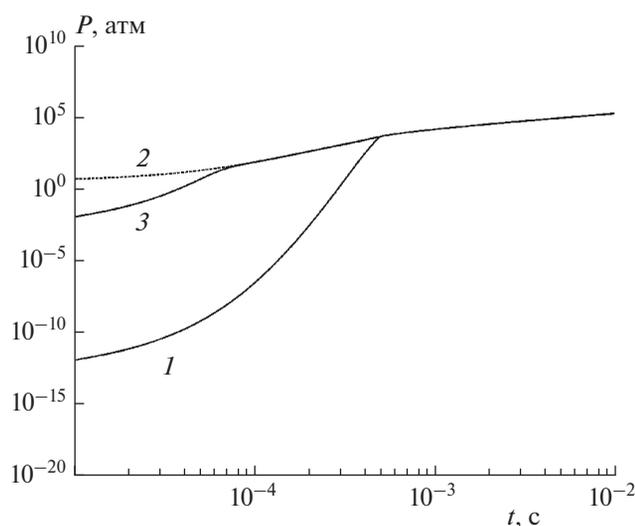


Рис. 6. Сравнение давления пара для решения кинетических уравнений и квазистационарного приближения при $T^0 = 400$ К: 1 – численное интегрирование, 2 – квазистационарное приближение, 3 – численное интегрирование для модели с $\hat{k}^- = 10^{23} \text{ с}^{-1}$.

ра, а температура и давление линейно растут, так как вся энергия поглощенной доли потока воздуха идет на нагрев пара. Этот режим представлен на рис. 5 в виде линейного участка, начало которого – излом на графике давления. Момент времени этого излома зависит от начальной температуры T^0 и примерно равен $t^* = 0.0007$ с.

Итак, характер изменения температуры напоминает картину теплового взрыва: предвзрывной

разогрев переходит в экспоненциальный рост. Затем следует установившийся режим неограниченного подъема температуры системы и давления пара, причем ко времени $t^* = 0.0007$ с температура превышает 1100 К, а давление – 4000 атм. Такое поведение решения качественно напоминает явления [4, 6], наблюдавшиеся при падении Челябинского метеорита (взрыв, вспышка, полное превращение в облако пара). Заметим, что ко времени t^* объект успеет пролететь 12.6 м. Доля задержанного к этому времени воздуха, согласно формуле (28), есть $\theta(t^*) = 0.0875$. Поэтому отношение массы задержанного воздуха к массе объекта, выраженное формулой $\theta(t^*)\rho_{\text{атм}}Vt^*/\rho_{\text{H}_2\text{O}}L$, равно $1.103 \cdot 10^{-5}$, а уменьшение скорости при ускорении торможения $a = 0.5 \text{ км} \cdot \text{с}^{-2}$ есть $\Delta V = 0.35 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Эти оценки согласуются со сделанными предположениями – объект превратился в пар с высокой температурой и давлением при относительно небольшом перемещении с пренебрежимо малым изменением массы и скорости движения. Характерной особенностью кинетики испарения метеорита, описанного моделью, является наличие времени задержки процесса на время l/V прохода потоком воздуха от переднего торца до точки объекта, что выражено формулой (25). Максимальное время задержки равно $L/V = 5.55 \cdot 10^{-4}$ с – времени заполнения объекта потоком воздуха.

Методический интерес представляет сравнение найденного решения кинетических уравнений (14) и квазистационарного приближения. Для уравнений (14) имеем значение малого параметра $\varepsilon = \max(1/\hat{k}^-, 1/\hat{k}^+) = 10^{-13}$. При построении квазистационарного приближения методом Ньютона решается относительно неизвестной температуры T уравнение $H^{eq}(T) - H(x^0, y^0, T^0) = tJ$ с использованием формул (21). Сравнение результатов численного интегрирования уравнений (14) и квазистационарной асимптотики показано на графике давления пара, представленном на рис. 6. Из этого рисунка видно, что в модели испарения метеорита численное решение и квазистационарное приближение хорошо совпадают только в финальном режиме, когда конденсированный компонент полностью исчез. На начальном участке квазистационарная асимптотика существенно завышает скорость испарения и рост давления. Причина расхождения кроется в недостаточной малости параметра ε . Например, используя значение $\hat{k}^- = 10^{23} \text{ с}^{-1}$, получим, что численное решение уравнений (14) совпадет с квазистационарным при $t \geq 0.65 \cdot 10^{-4}$ с, что также показано на рис. 6.

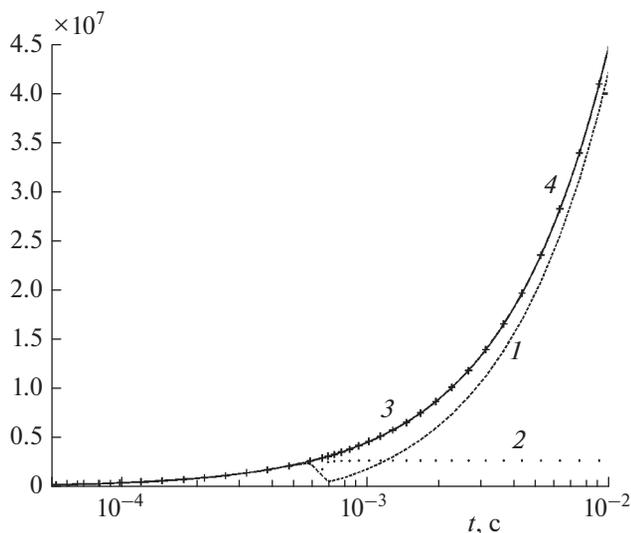


Рис. 7. Баланс энергии (кДж/м^3) воды и пара при $T = 200 \text{ К}$: 1 – приращение тепловой энергии; 2 – энергия, затраченная на испарение; 3 (маркеры) – сумма приращений тепловой энергии и энергии парообразования; 4 (линия) – тепловыделение от потока воздуха.

На рис. 7 для варианта расчета при $T^0 = 200 \text{ К}$ изображены графики изменения во времени прироста тепловой энергии, затрат энергии на парообразование, их суммы и тепловыделения от потока воздуха. Видно, что закон сохранения энергии (17) выполнен с высокой точностью. Отметим особенность в этом примере графика изменения тепловой энергии – он имеет локальный максимум и минимум, что, вероятно, связано с соотношением молярных теплоемкостей воды и ее пара.

Высказанная в нашей постановке гипотеза о достижении метеоритом мелкодисперсного состояния при входе в плотные слои атмосферы довольно давно рассматривается в литературе [8–11]. В этих работах изучаются процессы, которые при определенных условиях приводят к быстрому взрывному дроблению вещества метеорита и напоминают цепные реакции. Момент достижения нулевого значения параметром верхней оценки размера частиц формально трактуется в этом направлении моделирования как взрыв с передачей кинетической энергии метеорита атмосфере. Предложенная в нашей статье модель испарения мелкодисперсного объекта естественно дополняет схемы фрагментирования описанием причины взрыва: на этапе достижения ансамблем фрагментов микронных размеров запускаются кинетические процессы, превращающие за время менее 1 мс в исходном объеме ледяного метеорита почти все конденсированное вещество в сильно сжатый высокотемпературный пар.

В заключение данного раздела уместно сделать замечание о асимптотическом приближении в

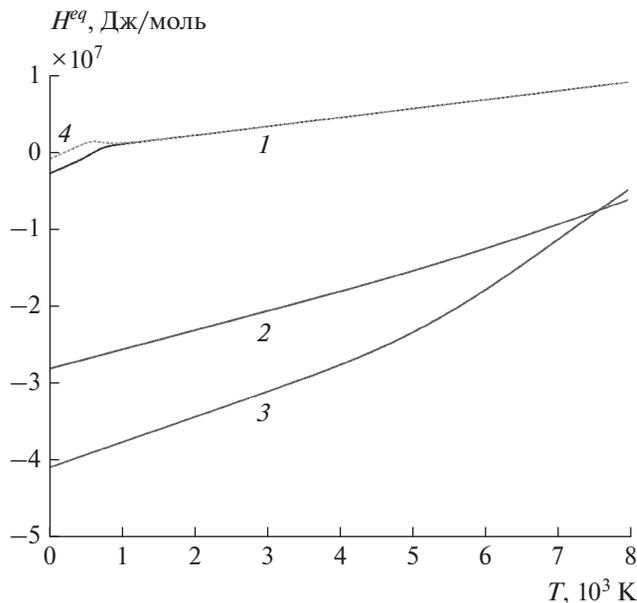


Рис. 8. Зависимость равновесной энергии системы $H^{eq}(T)$ от температуры для рассмотренных систем: 1 – вода и пар, 2 – медь и пар, 3 – алюминий и пар, 4 – вода и пар с измененным значением энтальпии $h_x = Q = -16000 \text{ Дж/моль}$.

приведенных примерах. На рис. 8 изображены графики зависимости от T энергии равновесного состава $H^{eq}(T)$ для рассмотренных модельных систем. Видно, что $H^{eq}(T)$ монотонно возрастает. Следовательно, в соответствии с изложенной теорией критических значений энергии для квазистационарного режима в этих примерах не существует и скачок давления из-за переходного процесса установления устойчивого равновесия может происходить только в начальный момент времени. Начальный скачок давления здесь пренебрежимо мал. Но если изменить в параметрах модели (14) числовые значения энтальпий образования компонент, то на кривой зависимости $H^{eq}(T)$ могут появиться экстремумы. На рис. 8 также изображена полная температурная зависимость энергии равновесного состава для системы вода–пар, где формально принято $h_x = Q = -16000 \text{ Дж/моль}$, а остальные параметры сохранены. Для этих параметров график имеет S-образную форму с локальным максимумом и минимумом, т.е. существуют два критических значения энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В литературе периодически появляются публикации (см., например, [27, 28]), объясняющие отсутствие материальных следов некоторых наблюдавшихся метеоритов тем, что твердый моно-

литный метеорит и скорость его движения были столь большими (диаметр сотни метров, скорость 20–70 км/с), а траектория движения такова, что он прошел Земную атмосферу насквозь, вызвав свечение и ударную волну, сохранив при этом целостность и потеряв малую часть своей массы из-за поверхностной абляции. На наш взгляд, такая трактовка возможна, но только для объектов, удовлетворяющих соответствующим условиям. Предложенная же в статье модель объемного парового взрыва мелкодисперсной системы не накладывается при рассмотрении метеорита ограничений на его размер и траекторию движения, причем для возникновения взрывного эффекта достаточно существенно меньшей скорости входа в атмосферу.

В целом, предложенная модель позволяет качественно верно описать кинетику взрывного роста давления при испарении мелко раздробленного метеоритного тела и при прохождении интенсивного импульса тока в проводнике. Некоторый произвол в сделанной оценке кинетических параметров (параметры мономолекулярной реакции по Эйрингу, теплофизические параметры, начальная температура и т.п.) незначительно влияет на качественные эффекты в проведенных расчетах.

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационные номера ЦИТИС АААА-А19-119120690042-9, АААА-А19-119022690098-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стулов В.П., Мирский В.Н., Вислый А.И. Аэродинамика болидов. М.: Физматлит, 1995.
2. Мартынюк М.М. // Физика горения и взрыва. 1977. № 2. С. 213.
3. Debenedetti P.G. Metastable Liquids. Concepts and principles. Princeton, New Jersey: Princeton University press, 1996.
4. Барелко В.В., Дроздов М.С., Кузнецов М.И. // Наука в России. 2014. № 1. С. 36.
5. Григорян С.С. // Космич. исслед. 1979. Т. 17. № 6. С. 875.
6. Фортвов В.Е., Султанов В.Г., Шуттов А.А. // Геохимия. 2013. № 7. С. 609.
7. Султанов В.Г. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2018.
8. Hills J.G., Goba M.P. // Astronom. J. 1993. V. 105. P. 1114; <https://doi.org/10.1086/116499>
9. Crawford D.A. Models of fragment penetration and fireball evolution // International Astronomical Union Colloquium. V. 156: The Collision of Comet Shoemaker-Levy 9 and Jupiter, 1996. P. 133; <https://doi.org/10.1017/S0252921100115490>
10. Петров Д.В., Шубин О.Н., Елсуков В.П., Симоненко В.А. Взрывное торможение и фрагментация метеоритов в атмосфере. Доклад на междунар. конф. “XIII Забабахинские научные чтения”; http://vniitf.ru/data/images/zst/2017/section_1/13_petrov_ru.pdf
11. Сызранова Н.Г., Андрущенко В.А., Головешкин В.А. // Механика композиц. матер. и конструкций. 2017. № 23. № 1. С. 104.
12. Pumir A., Barelko V.V. // Eur. Phys. J. B. 1999. V. 10. P. 379.
13. Карпов И.В., Борчевкина О.П., Васильев П.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 63.
14. Голубков Г.В., Шапочкин М.Б. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 19.
15. Хомик С.В., Гук И.В., Иванцов А.Н., Медведев С.П. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 63.
16. Трофимов В.С., Веретенников В.А., Петров Е.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 63.
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1982.
18. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975.
19. Дубовицкий А.Я., Дубовицкий В.А. // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1983. Т. 23. № 5. С. 1960.
20. Тихонов А.Н. // Мат. сб. 1952. Т. 31. № 3. С. 575.
21. Burcat A., Ruscic B. Third Millenium ideal gas and condensed phase thermodynamical database for combustion with updates from active thermochemical tables, ANL-05/20 and TAE 960 Technion-ITT. Aerospace Engineering, and Argonne National Laboratory, Chemistry Division, 2005; <https://doi.org/10.2172/925269>
22. Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1948.
23. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1976.
24. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989.
25. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007.
26. Астапович И.С. Метеорные явления в атмосфере Земли. М.: Физматлит, 1958.
27. Варламов С. // Квант. 2018. №9. С.4.
28. Khrennikov D.E., Titov A.K., Ershov A.E., Pariev A.E., Karпов S. // Monthly Notices Roy. Astronom. Soc. 2020. V. 493. P. 1344; <https://doi.org/10.1093/mnras/staa329>

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 547.556.3:547.796.1

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕКОТОРЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ
С ДВУМЯ N-ТРИНИТРОМЕТИЛАЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ
В ОДНОЙ МОЛЕКУЛЕ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**© 2022 г. И. Н. Зюзин^{1*}, И. Ю. Гудкова¹, Д. Б. Лемперт¹¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 28.06.2021;

после доработки 14.09.2021;

принята в печать 20.09.2021

Рассмотрены энергетические и баллистические характеристики смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) на основе 3,6-динитро-1,4-бис(тринитрометил)-1,4-дигидропиразоло[4,3-с]пиразола (II) в сравнении с тремя N-тринитрометильными производными биазолов. Из четырех рассмотренных окислителей наиболее эффективным оказалось соединение II в бинарном составе с углеводородным связующим. Установлены количественные зависимости энергетических параметров топлива от свойств изучаемого соединения (основного наполнителя), доли алюминия и дополнительных окислителей в композиции и от типа связующего.

Ключевые слова: биазолы, нитроазолы, тринитрометил, 3,6-динитро-1,4-бис(тринитрометил)-1,4-дигидропиразоло[4,3-с]пиразол, смесевое твердое ракетное топливо, СТРТ, окислитель, термодинамические расчеты, удельный импульс, эффективный импульс, энергетические системы.

DOI: 10.31857/S0207401X2209014X

ВВЕДЕНИЕ

Твердые ракетные топлива (СТРТ) содержат множество компонентов, но, как правило, основной компонент – окислитель (или смесь окислителей), и его доля в большинстве составов СТРТ больше половины. В последнее время направление поиска новых окислителей СТРТ постепенно смещается от неорганических солей к солям органическим кислот и (или) оснований и далее – к органическим молекулярным кристаллам. Тринитрометильная группа – одна из наиболее полезных групп при конструировании молекул новых органических окислителей, особенно эффективная при замене кислого атома водорода у атома азота в высокоэнтальпийных азолах.

Цель настоящей работы – изучение возможности применения некоторых органических окислителей с двумя N-тринитрометилазольными фрагментами в одной молекуле для создания композиций СТРТ и термодинамическое обоснование данной задачи. Это – продолжение наших исследований по поиску потенциальных перспективных компонентов СТРТ среди известных энергоемких соединений [1–8].

**ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ
И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ****1. Выбор объектов изучения**

В одной из недавних работ мы рассматривали в качестве компонентов СТРТ некоторые N-тринитрометильные производные моноазолов [2]. В то же время сочетание в одной молекуле нескольких гетероциклов – один из наиболее эффективных приемов конструирования новых энергоемких соединений. В результате, как правило, существенно увеличиваются плотность и температура плавления нового соединения. Известно довольно ограниченное число реально синтезированных N-тринитрометилазолов (в работе [2] мы сделали краткий обзор таких соединений). Еще меньше соединений, содержащих несколько N-тринитрометилазольных фрагментов в одной молекуле [9–15]. Из них четыре соединения (I–IV), на наш взгляд, наиболее перспективны в качестве потенциальных компонентов СТРТ (по предварительной оценке совокупности свойств). Структурные формулы соединений I–IV представлены на рис. 1. В табл. 1 приведены характеристики соединений I–IV.

Окислители I, III и IV, в молекулах которых пиразольные, 1,2,3- и 1,2,4-триазольные кольца

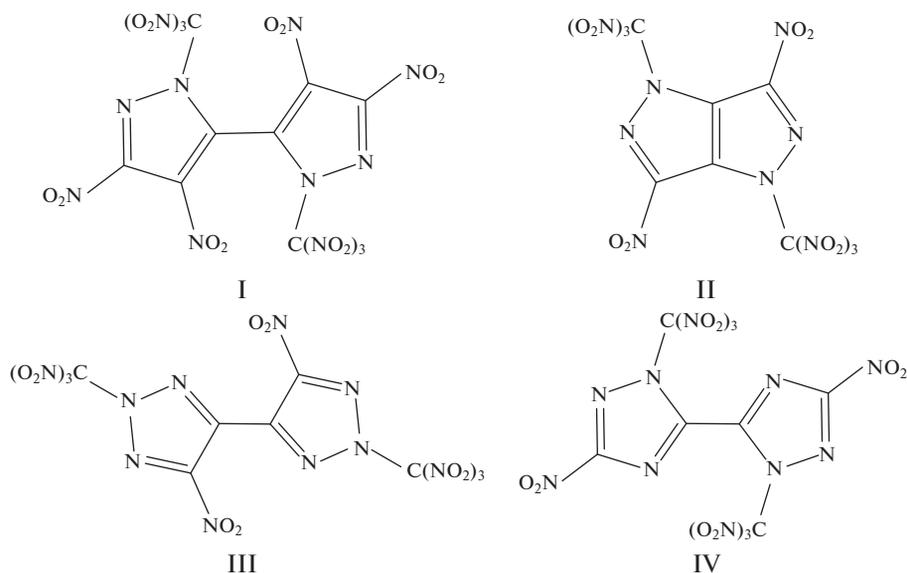


Рис. 1. Структурные формулы соединений I–IV: I – 4,4',5,5'-тетранитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2H,2'H-3,3'-бипиразол [9]; II – 3,6-динитро-1,4-бис(тринитрометил)-1,4-дигидропиразоло[4,3-с]пиразол [10]; III – 5,5'-динитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2H,2'H-4,4'-би(1,2,3-триазол) [11]; IV – 5,5'-динитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2H,2'H-3,3'-би(1,2,4-триазол) [11].

соединены простой связью по атомам углерода, уже рассматривались в качестве компонентов СТРТ [9], лучшим из них оказалось соединение I. Соединение II синтезировано совсем недавно [10]. Основой его молекулы служат два пиразольных цикла, конденсированных по связи С–С. Окислитель II может составить конкуренцию соединению I [10, SuppInfo], но термодинамические расчеты в работе [10] выполнены только для некоторых модельных составов без их оп-

тимизации. В данной работе окислители I–IV сравниваются в композициях СТРТ с детальной оптимизацией рецептуры.

2. Методика расчетов

Создание СТРТ представляет собой сложную многофункциональную задачу, так как создаваемые составы должны не только обладать высокими энергетическими характеристиками, но и удо-

Таблица 1. Характеристики соединений I–IV

Соединение	Брутто-формула	$\Delta H_f^{\circ a}$		ρ^b , г/см ³	N ^c , %	α^e	$\Omega_{CO_2}^d$	D ^e , м/с	IS ^{жс} , Дж	FS ^з , Н	T _m ^у , °С	T _{dec} ^к , °С	Литература
		кДж/моль	кДж/кг										
I	C ₈ N ₁₄ O ₂₀	522.5	854	2.021	32.0	1.25	+10.5	9320	9	215	123	125	[9]
II	C ₆ N ₁₂ O ₁₆	580.3	1170	1.997	33.9	1.33	+12.9	9182	7	40	–	160	[10]
III	C ₆ N ₁₄ O ₁₆	472.0	901	1.921	37.4	1.33	+12.2	9070	5	126	141	141	[11]
IV	C ₆ N ₁₄ O ₁₆	334.0	637	1.831	37.4	1.33	+12.2	–	–	–	138	138	[11]

^a Стандартная энтальпия образования (расчетная).

^b Плотность (экспериментальная).

^c Содержание азота в соединении.

^e Коэффициент обеспечения молекулы кислородом (для соединения C_xH_yN_zO_w $\alpha = 2w/(4x + y)$).

^d Ω_{CO_2} – кислородный баланс с окислением углерода до CO₂ (для соединения C_xH_yN_zO_w $\Omega_{CO_2} = 800(2w - 4x - y)/M$, где M – молекулярная масса).

^e Скорость детонации (расчетная).

^{жс} Чувствительность к удару (экспериментальная).

^з Чувствительность к трению (экспериментальная).

^у Температура плавления.

^к Температура разложения.

влетворять многим требованиям, как например: химическая и термическая стабильность, приемлемая чувствительность и др. Энергетические свойства СТРТ определяются как характеристиками основного компонента, так и всей рецептуры. В результате удачного подбора компонентов и оптимизации их соотношения в составе СТРТ можно добиться максимально достижимой величины удельного импульса I_{sp} для имеющегося набора рассматриваемых компонентов. Однако в публикациях о новых энергоёмких соединениях авторы, если и приводят величину удельного импульса СТРТ, то только для соединения в индивидуальном состоянии (за редкими исключениями). Эта величина ничего не говорит о потенциальных возможностях обсуждаемого компонента, потому что, как уже упоминалось выше, композиция СТРТ не может состоять из единственного компонента. Более того, оценка энергетического потенциала только по величине удельного импульса индивидуального компонента приведет к совершенно неверной оценке его потенциала, что было подробно разобрано в работе [16].

В настоящей работе определены энергетические характеристики композиций СТРТ, содержащих в качестве основного компонента соединения I–IV [9–11], а в качестве связующего – типовое углеводородное связующее (УС, $C_{72.15}H_{119.21}O_{0.68}$; стандартная энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = -393$ кДж/кг; плотность $\rho = 0.92$ г/см³ [17]) или его смесь с типовым активным связующим (АС, $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$; $\Delta H_f^\circ = -757$ кДж/кг; $\rho = 1.49$ г/см³) [17]. Кроме таких композиций рассмотрены более сложные составы, содержащие алюминий как энергетический компонент. Все исследуемые наполнители (I–IV) содержат довольно много кислорода ($\alpha = 1.25$ или 1.33). Поэтому можно предположить, что добавка одного из окислителей с высокой величиной α , а именно, перхлората аммония (ПХА, NH_4ClO_4 ; $\Delta H_f^\circ = -2495$ кДж/кг; $\rho = 1.95$ г/см³; $\alpha = 2.25$) или аммониевой соли динитразовой кислоты (АДНА, $NH_4N_3O_4$, $\Delta H_f^\circ = -1129$ кДж/кг; $\rho = 1.82$ г/см³; $\alpha = 2.0$ [17]) не даст существенного выигрыша в энергетических характеристиках, но это предположение необходимо проверить. В качестве эталонных составов сравнения были выбраны бинарные СТРТ на основе активного связующего и октогена (НМХ, $\Delta H_f^\circ = 295$ кДж/кг; $\rho = 1.9$ г/см³; $\alpha = 0.67$) – одного из самых эффективных наполнителей СТРТ среди доступных соединений и составы на основе АДНА с УС.

Расчеты величин удельного импульса I_{sp} и температуры в камере сгорания T_c (при давлении в камере и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно) выполняли с использованием програм-

мы расчета высокотемпературных химических равновесий ТЕРРА [18]. Анализ эффективности исследуемых компонентов проводили по алгоритму, описанному ранее [19, 20]. Для сравнения баллистической эффективности композиций, имеющих разные плотности, при их применении в двигателях с различными объемно-массовыми характеристиками использовали так называемые величины эффективных импульсов $I_{ef}(n)$ на разных ступенях ракетных систем (n – номер ступени) [21].

$$I_{ef}(1) = I_{sp} + 100(\rho - 1.9),$$

$$I_{ef}(2) = I_{sp} + 50(\rho - 1.8),$$

$$I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(\rho - 1.7),$$

где ρ – плотность состава СТРТ в г/см³. Эти величины характеризуют баллистическую эффективность топлива на соответствующих ступенях ракетных систем.

Составы, содержащие алюминий, имеют потери в реальном значении I_{sp} из-за образования конденсированной фазы в продуктах сгорания (двухфазные потери), а величина этих потерь оценивается в 0.22% от значения I_{sp} на каждый 1% алюминия [17]. Поэтому эффективность составов с конденсированной фазой в продуктах сгорания рассчитывают по эффективному импульсу с учетом двухфазных потерь $I_{ef}^*(n)$ по формуле $I_{ef}^*(n) = I_{ef}(n) - 0.0022I_{sp}[Al]$, где $[Al]$ – процентное содержание алюминия в композиции. Очевидно, что для составов без металлического горючего показатели $I_{ef}^*(n)$ и $I_{ef}(n)$ совпадают.

В данном исследовании нас интересуют величины эффективного импульса и эффективного импульса с учетом двухфазных потерь только на третьей ступени. Дело в том, что на нижних ступенях, где масса топлива в 4–10 раз выше, чем на третьей ступени, чрезвычайно важны стоимость компонентов и их чувствительность к механическим воздействиям. Поэтому использование соединений I–IV и им подобных на нижних ступенях практически нереально.

Для обеспечения удовлетворительных физико-механических характеристик СТРТ и реологических свойств неотвержденной топливной массы, составы должны содержать достаточное количество полимерсодержащего связующего. Обычно это достигается при объемном содержании связующего не ниже 18–19 об.%. На этот параметр было обращено особое внимание. Для корректного сравнения все рассматриваемые в настоящей работе составы СТРТ специально подогнаны под примерно одинаковую объемную долю связующего (18.0 ± 0.05 об.%). Более подробно методика расчетов приведена в работах [1–3].

Следует отметить, что в расчетах авторами использованы литературные данные, представлен-

Таблица 2. Состав и энергетические характеристики бинарных композиций СТРТ на основе соединений I–IV, АДНА с углеводородным связующим (УС) и НМХ с активным связующим (АС) при объемном содержании связующего 18%

Соединение	Доля соединения в СТРТ, %	Связующее			ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с
		тип	мас. %	об. %				
I	90.9	УС	9.1	18.0	1.823	3593	256.6	259.6
II	90.8	УС	9.2	18.0	1.803	3640	260.2	262.7
III	90.5	УС	9.5	18.0	1.741	3522	253.0	254.0
IV	90.05	УС	9.95	18.0	1.667	3442	248.3	247.5
АДНА	90.0	УС	10	18.0	1.658	3119	250.9	249.8
НМХ	85.3	АС	14.7	18.0	1.826	3178	251.1	254.3

ные в работах [9–11]. У нас есть некоторые сомнения относительно значений стандартных энтальпий образования, приводимых в этих работах. Уточнение этих показателей может стать темой наших последующих исследований.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединение I ранее довольно подробно рассмотрено в работе [9], в которой, кроме описания синтеза и определения строения, экспериментально определены или же теоретически рассчитаны основные характеристики соединения I как компонента энергетических материалов (табл. 1). В том числе особо отмечены высокие значения плотности ($\rho = 2.021$ г/см³) и энтальпии образования ($\Delta H_f^\circ = 853.8$ кДж/кг) соединения I. По этим показателям соединение I практически не уступает одному из самых мощных взрывчатых веществ (ВВ) – 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазазизовюрцитану (CL-20, $\rho = 2.044$ г/см³, $\Delta H_f^\circ = 861$ кДж/кг) [22]. Можно полагать, что отсутствие водорода в соединении I будет скомпенсировано существенно более высокой величиной α (1.25 у I против 0.80 у CL-20). Также было обращено внимание на относительно невысокую чувствительность соединения I к механическим воздействиям – удару (IS) и трению (FS) (IS = 9 Дж, FS = 215 Н, тогда как у CL-20 IS = 4 Дж). Эти показатели гораздо ниже, чем у многих органических окислителей, по ним соединение I занимает промежуточное положение между ПХА и АДНА. Несмотря на несбалансированный для ВВ элементный состав скорость детонации соединения I (расчетная) очень высокая (9320 м/с), по этому показателю соединение I находится почти посередине между октогеном и CL-20.

Соединение I – окислитель с положительным кислородным балансом ($\Omega_{CO_2} = 10.5$) и коэффи-

циент обеспечения молекулы кислородом больше единицы ($\alpha = 1.25$). Поэтому уже в работе [9] для соединения I было предложено основное его потенциальное применение как компонента энергоемких материалов – окислитель СТРТ в паре с углеводородным связующим. Было показано, что соединение I обеспечивает более высокий эффективный импульс по сравнению с ПХА, АДНА и с большинством традиционных органических окислителей. Более того, состав “I + УС” более эффективен, чем содержащие алюминий ракетные топлива “ПХА + УС + Al” и “АДНА + УС + Al”. Составы без алюминия и ПХА обеспечивают горение с минимальным количеством загрязняющих атмосферу веществ. Это важно, поскольку борьба с вредными продуктами сгорания СТРТ – одна из приоритетных задач современной химии ракетных топлив [9]. Соединение I было включено нами в ряд исследуемых соединений для корректного сравнения энергетических характеристик композиций на основе соединений I–IV.

Бинарная композиция “90.9% I + 9.1% УС” с минимально допустимым объемным содержанием связующего 18% имеет вполне приемлемую температуру горения ($T_c = 3593$ К) и эффективный импульс на третьей ступени $I_{ef}(3)$, равный 259.6 с (табл. 2). Это на 9.8 и 5.3 с выше, чем у эталонных композиций на основе АДНА “90% АДНА + 10% УС” и октогена “85.3% НМХ + 14.7% АС” соответственно.

У соединения I величина α хотя и больше единицы (1.25), но для окислителя СТРТ относительно невелика по сравнению со значениями для ПХА или АДНА (2.25 и 2.0 соответственно). Поэтому в композициях с этим окислителем целесообразно использовать углеводородное связующее [23]. Разбавление окислителя I перхлоратом аммония или АДНА снижает величины эффективного импульса $I_{ef}(3)$ (рис. 2, 3). Это –

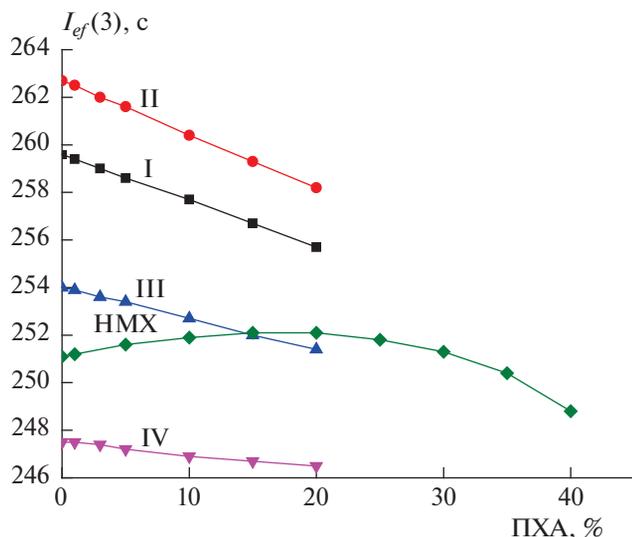


Рис. 2. Зависимость $I_{ef}(3)$ от доли ПХА в композициях на основе наполнителей I–IV и НМХ при объемном содержании связующего 18%.

наглядное свидетельство того, что соединение I – более энергоемкий окислитель, чем ПХА и АДНА. Его преимущество в плотности и, особенно, в энтальпии образования оказалось более существенным, чем проигрыш в величине α и в отсутствии водорода.

Замена части УС на АС (~10%) в составе с соединением I дало небольшой положительный эффект (0.3 с) (рис. 4).

Добавление в композицию “I + УС” алюминия за счет основного наполнителя, хотя и позволило заметно увеличить удельный и эффективный импульсы (I_{sp} на 3.8 с, а $I_{ef}(3)$ на 5.3 с), но с учетом потерь из-за образования конденсированной фазы в продуктах сгорания (так называемых двухфазных потерь) выигрыша не дало, т.е. приведенный импульс $I_{ef}^*(3)$ максимален при нулевом содержании алюминия (рис. 5).

Соединение II синтезировано в 2019 году [10]. Его молекула, как и молекула соединения I, содержит два пиразольных цикла, но в отличие от молекулы соединения I не соединенных простой связью, а конденсированных (сопряженных) по связи С–С. Как следствие, соединение II превосходит соединение I по коэффициенту α (1.33 и 1.25) и кислородному балансу Ω_{CO_2} (+12.9 и +10.5). По ΔH_f° соединение II значительно превосходит соединение I (1170 и 854 кДж/кг), а по плотности оно уступает совсем немного (1.997 и 2.021 г/см³). Поэтому в сравнении с соединением I соединение II – более мощный окислитель, наиболее эффективный в паре с УС. Окислитель II в бинарной композиции с УС существенно

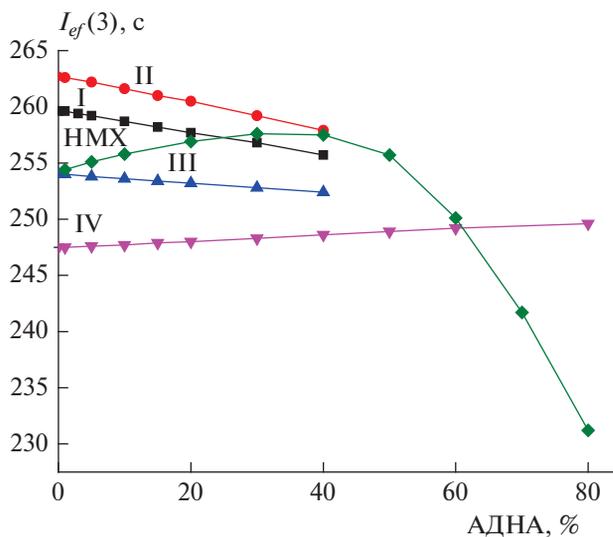


Рис. 3. Зависимость $I_{ef}(3)$ от доли АДНА в композициях на основе наполнителей I–IV и НМХ при объемном содержании связующего 18%.

превосходит по $I_{ef}(3)$ окислитель I (262.7 против 259.6 с) при вполне приемлемой температуре $T_c = 3640$ К (табл. 2). Окислитель II намного мощнее ПХА или АДНА. Поэтому вполне ожидаемо отсутствие положительного эффекта от добавки окислителей ПХА или АДНА в состав “II + УС” за счет основного наполнителя II (рис. 2, 3). В отличие от окислителя I сочетание соединения II со смешанным связующим “АС + УС” не дало положительного эффекта (рис. 4). Это вполне закономерно с учетом более высоких значений коэффициента α и ΔH_f° у соединения II по сравнению с соединением I. Добавка алюминия в бинарный состав “II + УС” также оказалась бесполезной (рис. 5).

Увеличение объемной доли связующего сверх минимальных 18% может существенно облегчить задачу технологам при изготовлении зарядов СТРТ. Поэтому было проверено, насколько снижается эффективный импульс $I_{ef}(3)$ состава “II + УС” при постепенном увеличении доли УС. В интервале содержания УС 9.2–9.4% (18.0–18.4 об.%) максимальная величина $I_{ef}(3)$, равная 262.7 с, сохраняется неизменной. Увеличение доли УС до 9.75% (19.0 об.%) снизило значение $I_{ef}(3)$ лишь на 0.2 с, а увеличение доли УС до 10% (19.2 об.%) – на 0.5 с.

Соединения III и IV имеют одинаковый элементный состав, поскольку основу структуры их молекул составляют изомерные нитротриазолы. Соединения III и IV существенно превосходят соединение I по коэффициенту α и кислородному балансу (табл. 1). Несмотря на это, окислители III и IV в бинарных композициях с УС серьезно уступают по $I_{ef}(3)$ не только соединению II (8.7 и 15.5 с

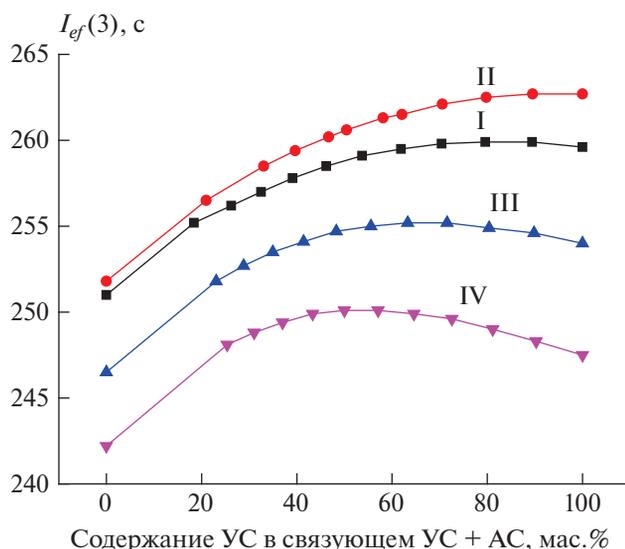


Рис. 4. Зависимость величины $I_{ef}(3)$ состава “АС + УС + основной наполнитель I–IV” от доли УС в суммарном связующем “УС + АС” при объемном содержании связующего 18%.

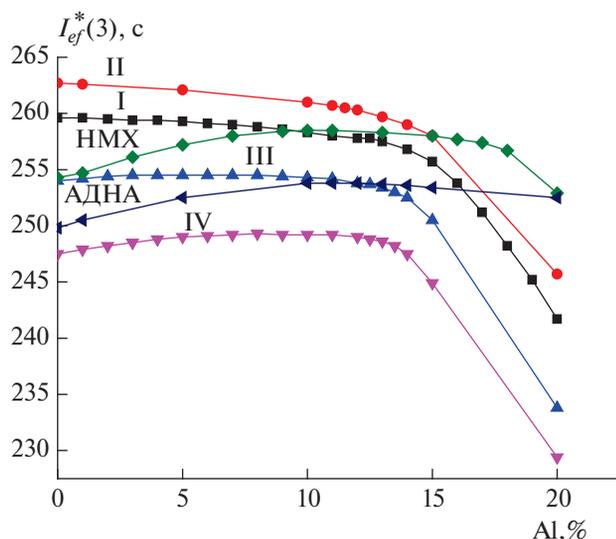


Рис. 5. Зависимость $I_{ef}^*(3)$ от доли Al в композициях на основе соединений I–IV, АДНА с УС и HMX с АС при объемном содержании связующего 18%.

соответственно), но и соединению I (5.6 и 12.2 с) (табл. 2). Связано это, прежде всего, с меньшей плотностью соединений III и IV по сравнению с I и II (табл. 1) и как следствие, – большей массовой долей УС в бинарном составе при минимально допустимых 18% по объему. В результате составы “III + УС” и особенно “IV + УС” при 18 об.% УС сильно разбалансированы по составу (не хватает кислорода). Соединения III и IV существенно проигрывают по ΔH_f° и соединению II. Более се-

рьезное отставание соединения IV по сравнению с III в паре с УС связано и с разницей в их ΔH_f° (637 и 901 кДж/кг).

Предполагалось, что для составов “III + УС” и “IV + УС” могла бы оказаться полезной замена части основного компонента на богатые кислородом окислители или замена части УС на АС. Однако замена части основного компонента на ПХА или АДНА в составе “III + УС” и на ПХА в составе “IV + УС” положительного эффекта не дала (рис. 2, 3). Поскольку бинарный состав “IV + УС” уступает составу “АДНА + УС” (табл. 2), наблюдается практически линейный рост величины $I_{ef}(3)$ при замене соединения IV на АДНА без признаков синергии (рис. 3).

Введение алюминия в составы “III + УС” и “IV + УС” позволяет немного улучшить их энергетику (рис. 5, табл. 3). В случае соединения III рост величины $I_{ef}^*(3)$ составил 0.5 с (до 254.5 с) при добавке 3% Al. Композиция “87.55% III + 9.45% УС + 3% Al” выигрывает в $I_{ef}^*(3)$ 0.7 с у оптимизированного состава “АДНА + УС + Al”. В довольно широком интервале 3–8% Al уровень $I_{ef}^*(3) = 254.5$ с не менялся, но температура горения T_c при этом равномерно возрастала с 3626 до 3798 К. Выигрыш от добавки алюминия в бинарный состав “IV + УС” оказался более существенным (+1.8 с), однако композиция “82.35% IV + 9.65% УС + 8% Al” с $I_{ef}^*(3) = 249.3$ с проигрывает не только оптимизированному составу “АДНА + УС + Al”, но и бинарному составу “АДНА + УС” (табл. 3).

В табл. 4 для сравнения сведены лучшие композиции СТРТ на основе соединений I–IV. Температура горения всех рассмотренных составов на базе окислителей I–IV не превышает технологически допустимое значение (3800 К), поэтому не понадобились рассмотренные в работе [3] способы снижения температуры T_c составов СТРТ на базе компонентов с очень высокой ΔH_f° .

Итак, из всех известных N-тринитрометилазолов с учетом результатов работы [2] лучшим окислителем СТРТ оказалось соединение II, которое в паре с УС обеспечивает отличный показатель эффективного импульса $I_{ef}(3) = 262.7$ с при вполне приемлемой $T_c = 3640$ К. Соединение I, до недавнего времени считавшееся одним из лучших окислителей СТРТ [2], даже с добавкой АС вместо части УС уступает соединению II по величине $I_{ef}(3)$ 2.8 с, а без добавки АС – 3.2 с. Соединения III и IV даже со всеми рассмотренными добавками конкуренции соединениям II и I составить не смогли.

У соединения II по сравнению с I есть еще одно преимущество – существенно более высокая

Таблица 3. Состав и энергетические характеристики оптимизированных по $I_{ef}^*(3)$ композиций СТРТ “исследуемое соединение + УС или АС + АI” при объемном содержании связующего 18%

Соединение	Доля соединения в СТРТ, %	УС, %	АI, %	ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с	$I_{ef}^*(3)$, с
I	78.7	9.1	0	1.823	3593	256.6	259.6	259.6
II	79.08	9.2	0	1.803	3640	260.2	262.7	262.7
III	87.55	9.45	3	1.756	3626	254.7	256.1	254.5
IV	82.35	9.68	8	1.712	3723	253.4	253.7	249.3
АДНА	90.0	10	0	1.658	3119	250.9	249.8	249.8
	80.35	9.65	10	1.714	3347	259.1	259.5	253.8
НМХ	75.6	14.4(АС)	10	1.867	3528	260.1	264.2	258.5

Таблица 4. Сравнительные характеристики оптимизированных по $I_{ef}^*(3)$ композиций СТРТ на основе соединений I–IV с УС, АС + УС и АI при объемном содержании связующего 18%

Соединение	Брутто-формула	Доля соединения в СТРТ, %	УС, %	АС, %	АI, %	ρ , г/см ³	T_c , К	$I_{ef}(3)$, с	$I_{ef}^*(3)$, с
I	$C_8N_{14}O_{20}$	90.9	9.1	–	–	1.823	3593	259.6	259.6
		90.55	8.45	1	–	1.829	3599	259.9	259.9
II	$C_6N_{12}O_{16}$	90.8	9.2	–	–	1.803	3640	262.7	262.7
III	$C_6N_{14}O_{16}$	90.5	9.5	–	–	1.741	3522	254.0	254.0
		87.55	9.45	–	3	1.756	3626	256.1	254.5
		89.45	7.55	3	–	1.761	3544	255.2	255.2
IV	$C_6N_{14}O_{16}$	90.05	9.95	–	–	1.667	3442	247.5	247.5
		82.35	9.65	–	8	1.712	3723	253.7	249.3
		88.0	6	6	–	1.706	3493	250.1	250.1

температура разложения (160 против 125°C), но есть и недостаток – более высокая чувствительность к механическим воздействиям ($IS = 7$ против 9 Дж, $FS = 40$ против 215 Н, табл. 1).

Как уже отмечалось, окислители I и II наиболее эффективны в паре с УС. Составы СТРТ без алюминия не дают конденсированных продуктов сгорания и в связи с этим имеют отдельную ценность, в том числе с экологической точки зрения. В табл. 5 окислители I и II в такого типа составах сравниваются как с наиболее распространенными

ми, так и с наиболее перспективными компонентами (окислителями) по величине $I_{ef}(3)$ композиций при условии, что объемная доля связующего не ниже 18%, а $T_c < 3800$ К. В число наиболее перспективных компонентов СТРТ в табл. 5 мы дополнительно включили соединения V–VII, недавно подробно изученные нами в этом качестве [3–5].

Из табл. 5 видно, что соединение I по величине $I_{ef}(3)$ опережает только наиболее распространенные компоненты – ПХА, АДНА и октоген. Со-

Таблица 5. Максимально достигаемые величины $I_{ef}(3)$ составов без конденсированных продуктов сгорания “наполнитель + связующее” при объемной доле связующего 18%

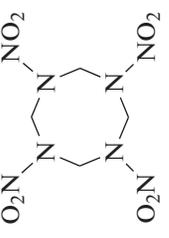
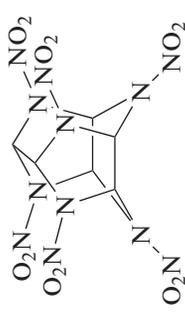
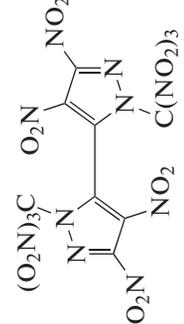
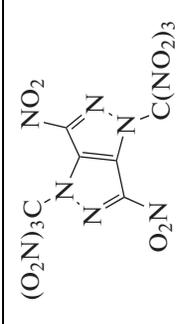
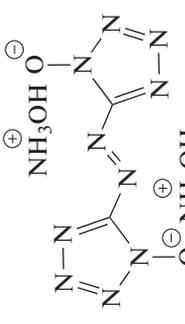
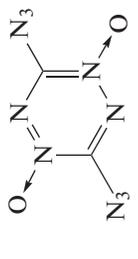
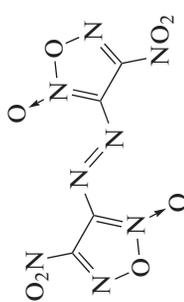
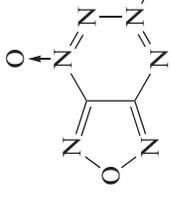
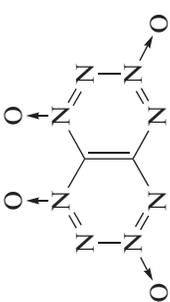
Компонент	Формула	Связующее ^e (+добавка)	$I_{ef}(3)$, с	T_c , К	IS^b , Дж	Литература	Примечание
ПХА	NH_4ClO_4	УС	241.7	3000	20 [9]	^e	малочувствителен к механическим воздействиям
АДНА	$NH_4N_3O_4$	УС	249.5	3019	3–5 [9]	^e	низкая температура плавления (93 °С)
Октоген		АС	254.3	3178	6.4 [24]	^e	средне чувствителен
CL-20 ^c		АС	261.9	3457	4.2 [24]	^e	очень чувствителен
I		УС	259.6	3593			средне чувствителен и недостаточно стабилен
		УС+АС	259.9	3599	9	^e	
II		УС	262.7	3640	7	^e	средне чувствителен
V^o		АС	262.4	3219	15	[5]	малочувствителен

Таблица 5. Окончание

Компонент	Формула	Связующее ^а (+добавка)	$I_{ef}(3)$, с	T_c , К	IS^b , Дж	Литература	Примечание
VI ^е		АС (+ПХА)	269.7	3800	1.5	[3]	чрезвычайно чувствителен
VII ^{жс}		УС + АС	270.3	3792	<1	[4]	чрезвычайно чувствителен и недостаточно стабилен
ФТДО ^з		УС	269.6	3770	1.6	[25]	чрезвычайно чувствителен и недостаточно стабилен
		АС	271.0	3770			
ТТТО ^и		УС	275.0	3760	-	[25]	чрезвычайно чувствителен (оценка) и неустойчив к воздействию влаги
		АС	274.0	3800			

^а АС – активное связующее, УС – углеводородное связующее.

^б Чувствительность к удару (экспериментальная).

^в В настоящей работе.

^г CL-20 – 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазазовюрцитан, $\Delta H_f^\circ = 377.4$ кДж/моль, $\rho = 2.044$ г/см³ [22].

^д V – Дигидроксиламмониевая соль 5,5'-азотетразол-1,1'-диола.

^е VI – 3,6-Диазидо-1,2,4,5-тетразин 1,4-диоксид.

^ж VII – 4,4'-Динитро-3,3'-азофуросан.

^з ФТДО – фуразано[3,4-е][1-4]тетразин 4,6-диоксид.

^и ТТТО – [1-4]тетразино[5,6-е][1-4]тетразин 1,3,6,8-тетраоксид.

единение II, кроме них и соединения I, заметно опережает CL-20 и немного – соединение V, но уступает компонентам VI, VII, ФТДО и ТТТО, крайне опасным из-за высокой чувствительности к удару.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изученные в настоящей работе окислители с двумя N-тринитрометилазольными фрагментами могут рассматриваться как перспективные окислители смесевых твердых ракетных топлив.

2. 4,4',5,5'-Тетранитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2Н,2'Н-3,3'-бипиразол (I) и 3,6-динитро-1,4-бис(тринитрометил)-1,4-дигидропиразоло[4,3-с]пиразол (II) сопоставимы по чувствительности к удару и трению с октогеном и оба превосходят его во всех рассмотренных типах СТРТ.

3. Среди изученных соединений наилучшие показатели демонстрирует 3,6-динитро-1,4-бис(тринитрометил)-1,4-дигидропиразоло[4,3-с]пиразол (II), значительно превосходящий 4,4',5,5'-тетранитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2Н,2'Н-3,3'-бипиразол (I) за счет более высокой энтальпии образования и большего кислородного баланса.

Работа выполнена по теме государственного задания, № госрегистрации АААА-А19-119101690058-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
2. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149>
3. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 24; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2107013X>
4. Зюзин И.Н., Волохов В.М., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 18; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090107>
5. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 34; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2201006X>
6. Дорофеенко Е.М., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 48; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030043>
7. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Казаков А.И. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 4. С. 104; <https://doi.org/10.15372/FGV20200410>
8. Зюзин И.Н., Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Вацадзе И.А., Курочкина Л.С., Набатова А.В. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С. 92; <https://doi.org/10.15372/FGV20190310>
9. Dalinger I.L., Suponitsky K.Yu., Shkineva T.K., Lempert D.B., Sheremetev A.B. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 30. P. 14780; <https://doi.org/10.1039/C8TA05179H>
10. Mohammad K., Thaltiri V., Kommu N., Vargeese A.A. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 85. P. 12945; <https://doi.org/10.1039/D0CC05704E>
11. Семенов В.В., Шевелев С.А., Брускин А.Б., Шахнес А.Х., Кузьмин В.С. // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6–7. С. 728.
12. Годовикова Т.И., Возчикова С.А., Игнатьева Е.Л., Хмельницкий Л.И., Корсунский Б.Л. // Там же. 2003. Т. 39. № 4. С. 548.
13. Tang Y., He C., Imler G.H., Parrish D.A., Shreeve J.M. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 12. P. 5136; <https://doi.org/10.1039/C7TA11172J>
14. Zhao G., Yin P., Kumar D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 50. P. 19581; <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11326>
15. Хисамутдинов Г.К., Королев В.Л., Кондюков И.З. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. Т. 42. № 9. С. 1623.
16. Lempert D.B. // Chin. J. Explos. Propel. 2015. V. 38. № 4. P. 1; <https://doi.org/10.14077/j.issn.1007-7812.2015.04.001>
17. Лукьянов О.А., Тартаковский В.А. // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 2. С. 5.
18. Трусов Б.Г. // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. СПб: НИИ Химии СПбГУ, 2002. С. 483.
19. Лемперт Д.Б., Шереметев А.Б. // Химия гетероцикл. соединений. 2016. Т. 52. № 12. С. 1070; <https://doi.org/10.1007/s.10593-017-2008-x>
20. Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 2018.
21. Павловец Г.Я., Цуцуран В.И. Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. Изд-во Министерства обороны: М., 2009.
22. Simpson R.L., Urtiew P.A., Ornellas D.L. et al. // Propellants Explos. Pyrotech. 1997. V. 22. № 5. P. 249; <https://doi.org/10.1002/prep.19970220502>
23. Дорофеенко Е.М., Согласнова С.И., Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б. // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 6. С. 78; <https://doi.org/10.15372/FGV20180609>
24. Elbeih A., Zeman S., Jungova M., Vávra P., Akstein Z. // Propellants Explos. Pyrotech. 2012. V. 37. № 6. P. 676; <https://doi.org/10.1002/prep.201200018>
25. Лемперт Д.Б., Дорофеенко Е.М., Согласнова С.И. // Омский научный вестн. Сер. авиационно-ракетное и энерг. машиностроение. 2018. Т. 2. № 3. С. 58; <https://doi.org/10.25206/2588-0373-2018-2-3-58-62>

ЭМПИРИЧЕСКИЙ МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ДЕКОНТАМИНАЦИИ ПОЧВ,
ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ© 2022 г. И. В. Кумпаненко^{1*}, Н. А. Иванова¹, О. В. Шаповалова¹,
М. В. Дюбанов¹, А. М. Скрыльников¹, А. В. Роцин¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 15.12.2020;

после доработки 19.01.2021;

принята в печать 20.01.2021

Исследована электрокинетическая ремедиация почв, загрязненных кадмием и цинком. Измерены зависимости концентрации C_i загрязняющих веществ (ЗВ) в почве от координаты x_i точки ее измерения на поверхности (расстояния до анода) и от времени t_i : $C_i(x_i, t_i)$. Экспериментальные зависимости $C_i(x_i, t_i)$ аппроксимированы разработанной нами ранее теоретической функцией двух переменных: $C(x, t)$ – пространственно-временным профилем (ПВП) концентраций ЗВ в почве в процессе ее ремедиации. Измеренные зависимости $C_i(x_i, t_i)$ и соответствующие им рассчитанные теоретически поверхности представлены на рисунках в 3D-формате. Детально описана двухэтапная процедура аппроксимации, позволяющая избежать попадания в локальные минимумы ошибки расхождения между функцией $C(x, t)$ и наблюдаемыми экспериментальными величинами $C_i(x_i, t_i)$ и найти искомый глобальный минимум этой ошибки. Предложен способ расчета и для Cd и Zn рассчитаны кривые, описывающие границу между загрязненными и незагрязненными участками, примыкающими к поверхности грунта, т.е. участками, на которых концентрация ЗВ соответственно больше и меньше их ориентировочно допустимых концентраций. Сама же кривая представляет собой геометрическое множество точек ПВП, в которых концентрация ЗВ равна ориентировочно допустимой. Показано, что отсутствие отклонения от асимптотического поведения ПВП на промежуточной или близкой к завершающей стадиях электрокинетической ремедиации почвы позволяет экстраполировать ход упомянутых выше кривых во времени и предсказать, через сколько суток и на сколько процентов очистится рассматриваемый участок почвы, не проводя дополнительных измерений. Экспериментальные зависимости концентраций ЗВ от координаты и времени и описывающие их теоретические кривые представлены также на рисунках в 2D-формате.

Ключевые слова: загрязняющие вещества, пространственно-временные профили концентраций, электрокинетическая ремедиация почв, ориентировочно-допустимая концентрация, очистка грунта, тяжелые металлы.

DOI: 10.31857/S0207401X22090059

1. ВВЕДЕНИЕ

Электрокинетическая ремедиация (ЭКР) загрязненных почв является бурно развивающейся технологией, доказавшей свои достоинства на примере самых разнообразных почв, в том числе с низкой проницаемостью [1–8]. Большая часть статей, опубликованных к настоящему времени, посвящена экспериментальным (в лабораторных условиях) и теоретическим исследованиям состава и структуры загрязненной почвы [9–11], распределения по пространственной координате и изменения во времени концентрации загрязняющих веществ (ЗВ), а также электрохимических параметров, таких как pH среды, электропровод-

ность и пр. Отметим, что двухпараметрическая зависимость концентрации ЗВ, $C(x, t)$, мг/кг, от координаты точки ее измерения на поверхности (расстояния от анода), x , см, и от времени t , мин, называемая пространственно-временным профилем (ПВП) концентраций ЗВ, является чрезвычайно важной характеристикой процесса ЭКР, и в настоящей статье мы уделим ей особое внимание. Накопившийся к настоящему времени экспериментальный материал указывает на то, что в большинстве случаев ПВП может быть описан базовой экспоненциальной функцией, обладающей асимптотическими свойствами одновременно по пространственной, x , и временной, t , координате

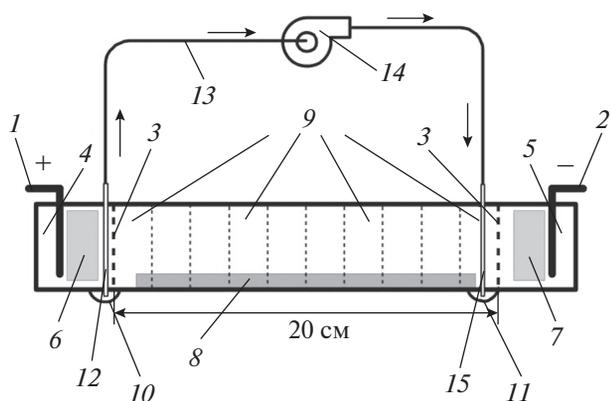


Рис. 1. Схема модифицированной электрокинетической установки для изучения деконтаминации почв, загрязненных тяжелыми металлами: 1 – анод, 2 – катод, 3 – полупроницаемые перегородки, 4 – анолитовая камера, 5 – катодитовая камера, 6 и 7 – картриджи с анионом и катионом, 8 – накладка, 9 – заполненные почвой секции рабочей зоны, 10 – углубление в анолитовой камере, 11 – углубление перед катодитовой камерой, 12 – трубка откачки дренажного раствора, 13 – байпасная линия, 14 – насос, 15 – трубка закачки дренажного раствора.

там, с некоторыми отклонениями от монотонности поведения на начальном и промежуточном временных интервалах [12].

В предыдущей статье [12] мы попытались математически описать ПВП, построенный на основе экспериментальных данных, почерпнутых из литературных источников [13]. К сожалению, число экспериментальных точек на пространственной шкале, представленных в опубликованных работах, не столь велико, как хотелось бы, в особенности в областях координат их немонотного поведения. В большинстве опубликованных работ это число не превышает 5, например в цитируемых выше работах оно равно: в [1, 2, 6, 7, 13] – 5, в [3] – 4, в [4] – 1. Столь малое количество точек не позволяет адекватно описать функцию $C(x, t)$, в особенности при малых значениях t .

Учитывая вышесказанное, мы решили поставить эксперименты по измерению функции $C(x, t)$ в 10-ти равноотстоящих точках пространственной координаты между анодом и катодом (20 см) и в 27 точках временной координаты (30 сут) с более кучной разбивкой в начале и середине временного интервала (одно измерение в сутки). Настоящая статья посвящена экспериментальному определению функции $C(x, t)$ для тяжелых металлов (Cd и Zn) и ее математическому описанию с помощью подхода предложенного в работе [12].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ КАДМИЯ И ЦИНКА ОТ ВРЕМЕНИ И КООРДИНАТЫ В ПРОЦЕССЕ ЭКР ПОЧВЫ

Эксперимент был проведен на разработанной нами ранее установке, успешно использованной для исследования электрокинетической ремедиации почвы, загрязненной ртутью [14]. Для удобства читателя схема этой установки приведена в этой статье и показана на рис. 1. Напомним назначение составляющих ее частей. Установка представляет собой короб прямоугольной формы длиной 30 см, с обеих сторон которого размещаются электроды – анод (1) и катод (2).

Приэлектродные отсеки отделены от рабочей зоны, содержащей образец испытуемой почвы, полупроницаемыми инертными перегородками 3 (бумажными фильтрами), которые предохраняют анолитовую (4) и катодитовую (5) камеры от проникновения в них частиц почвы. В камеры, кроме электродов, помещены сменные картриджи с ионитами, селективными к находящимся в приэлектродном пространстве ионам. При этом картридж 6 в анолитовой камере заполняется сорбентом для анионных форм металлов, например сильноосновным анионом АВ-17-8чС, а картридж 7 в катодитовой камере – сорбентом для катионных форм металлов, например сильноокислотным катионом КУ-2-8чС, либо их зарубежными аналогами. По мере заполнения сорбентов соединениями металлов картриджи заменяются, а сорбенты направляются на регенерацию.

Установка позволяет работать с полностью увлажненными грунтами, причем уровень воды поддерживается на постоянной высоте, покрывая внутреннюю накладку 8. Длина центральной рабочей зоны для очищаемого грунта – 20 см, толщина слоя грунта – 6 см.

Порядок работы на установке однотипен для большинства почв, загрязненных тяжелыми металлами [14]. Рабочая зона короба установки пластиковыми сетчатыми перегородками разбита на десять секций 9 (рис. 1), в которые насыпается изучаемая почва. Короб заполняется дренажным раствором, например 1%-ным раствором бромиды натрия. Напряжение – 40 В, плотность тока – 0.5 А/м². Установка работает непрерывно – 24 ч/сут.

Вне габаритов внутренней накладке 8 имеется два углубления для отбора (10) и закачки (11) дренажных вод. В углубление анолитовой камеры 10 вводится трубка откачки 12, достающая до дна углубления, через которую отбирается очищенный дренажный раствор. Последний далее подается насосом ($\approx 1-2$ мл/мин) либо на сброс (при очистке до ПДК_{сброса}), либо для использования в рецикле для промывки загрязненной зоны, как показано на рис. 1.

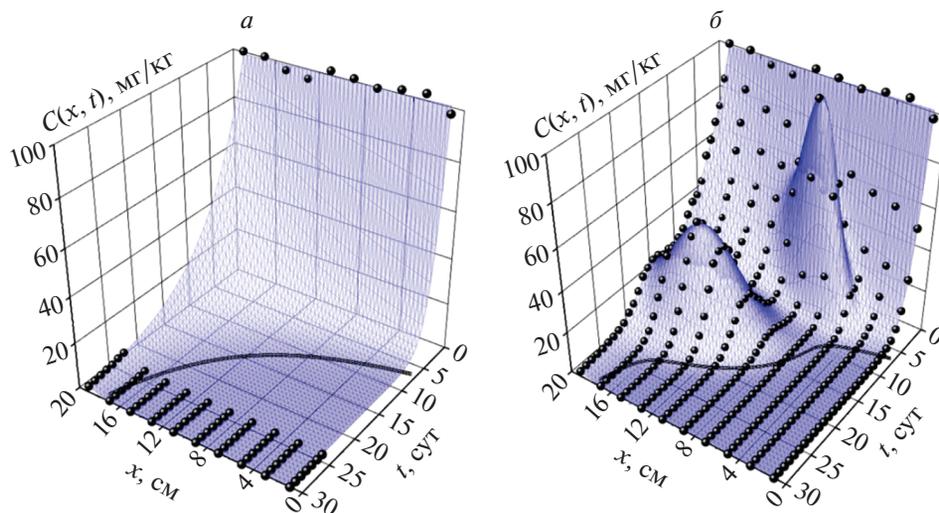


Рис. 2. Экспериментальные значения (●) концентраций кадмия в почве в зависимости от координаты и времени (x ; t ; C); *a* – приведены только исходные концентрации и концентрации на завершающей стадии эксперимента, *б* – приведены все измеренные концентрации. Пространственно-временные профили рассчитаны путем аппроксимации экспериментальных величин с помощью: *a* – формулы (1), содержащей только слагаемое I; *б* – формулы (1), содержащей оба слагаемых, I + II. Жирные кривые очерчивают границу между областями концентраций Cd в пространстве (x , t) выше и ниже ОДК $C_{mp} = 0.5$ мг/кг.

С помощью трубки откачки 12 подкисленный (до $pH \approx 2-3$) дренажный раствор откачивается из анолитовой камеры 4 и посредством байпасной линии 13 подается насосом 14 через трубку заправки 15 на вход перед катодитовой камерой 5. Эта схема предотвращает образование плохо растворимых гидроксидных комплексов металлов в достаточно большой зоне дренажной установки вблизи катодитовой камеры, характеризующейся защелачиванием среды ($pH \approx 10.5-11.5$). Подача в эту зону (слева от перегородки катодитовой камеры) кислых растворов из анолитовой камеры предотвращает осаждение гидроксидных комплексов и обеспечивает эффективное извлечение металлов и их активный перенос в виде анионных комплексов к аноду. Этот способ препятствует размыванию и заглублению пятна загрязнения почвы металлами. Метод может быть использован в случае применения дорогих или токсичных добавок в дренажный раствор, как это, в частности, имеет место для йод-йодидной системы, а также для промывки грунта морской или минерализованной водой, содержащей хлор- и бром-ионы.

Механизмы процессов, протекающих в рабочей зоне, формы образующихся металлов, схемы равновесия, кинетика сорбции анионных и катионных форм металлов ионитами и прочее были нами детально описаны ранее [15] на примере соединений ртути. В настоящей статье мы не акцентировали внимание на изучении химических процессов, протекающих в рабочей зоне, а только представили результаты измерения в процессе ремедиации зависимости концентрации ЗВ (кад-

мия или цинка) $C(x, t)$ от координаты x (положения секции 9) и времени t с последующей математической обработкой этой зависимости.

С точки зрения цели данной работы выбор типа почвы (грунта) для исследования не являлся принципиальным. В качестве очищаемого грунта использовался промытый речной песок средней зернистости (средний размер песчинок ≈ 2 мм).

Исходные образцы грунта загрязнялись хлоридами кадмия и цинка ($CdCl_2$ и $ZnCl_2$) до уровня 100 и 5500 мг/кг, что соответствует 200- и 100-кратному превышению ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических веществ в почве (валовое содержание): C_{mp} , мг/кг. Согласно гигиеническим нормативам ГН 2.1.7.2511-09, величины ОДК кадмия и цинка колеблются соответственно в интервалах 0.5–2.0 и 55–220 мг/кг для почв различных групп (песчаные, суглинистые, глинистые и пр.). Так как в наших экспериментах использовался промытый речной песок, в качестве ОДК были выбраны величины 0.5 и 55 мг/кг для Cd и Zn соответственно.

Продолжительность экспериментов по электрокинетической очистке грунта от ЗВ составляла 30 сут. Отбор проб почвы из секций рабочей зоны для определения концентраций металлов проводился один раз в сутки.

Тяжелые металлы из отобранных образцов почвы экстрагировались с использованием раствора 0.1 н HCl. Концентрация металлов в растворах после завершения процесса экстракции определялась методами атомно-абсорбционной спектро-

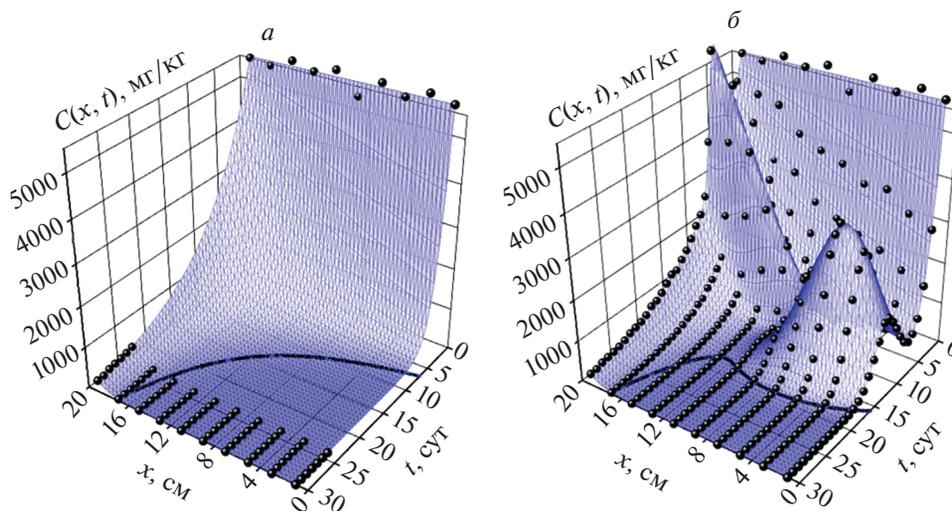


Рис. 3. То же самое, что на рис. 2, но для цинка при $C_{mp} = 55$ мг/кг.

скопии и/или атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Для снижения погрешности спектральные измерения проводились трижды, после чего рассчитывались средние значения. С целью экономии места величины измеренных спектрально концентраций тяжелых металлов в почвах в численном виде в статье не приводятся и показаны на рисунках только в виде графиков.

На рис. 2 и 3 изображены экспериментальные точки ПВП $(x_i; t_i; C_i)$ процесса ЭКР грунта, загрязненного кадмием или цинком, в трехмерном пространстве в виде шариков. Количество точек, особенно в областях немоного изменения концентрации в зависимости от пространственной координаты и времени, настолько велико и их взаимное расположение столь замысловато, что понять показанное на рисунках без одновременной демонстрации описывающих экспериментальные зависимости C_i от x_i и t_i теоретиче-

ских ПВП $C(x, t)$ не представляется возможным. Поэтому следующим шагом после нанесения экспериментальных точек $(x_i; t_i; C_i)$ в 3D-пространстве для нас стало теоретическое построение ПВП концентраций ЗВ в процессе ЭКР грунта, загрязненного кадмием или цинком. Детальное описание представленного на рис. 2 и 3 материала и его обсуждение даны ниже.

В следующем разделе представлены результаты математической обработки полученных экспериментальных данных. В процессе математической обработки применялись формулы, вывод которых описан в нашей предыдущей работе [12].

3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФУНКЦИИ ПВП

Конкретно для математического описания ПВП концентраций тяжелых металлов в почвах была использована следующая функция [12]:

$$C(x, t) = \underbrace{C_0 \exp\{-k_t(t-t_0) - k_{xt}(t-t_0)(L-x+x_0)\}}_I + \underbrace{\sum_{i=1}^N C_{gi} \exp\{-k_{gxi}[(L-x-x_{gi})\cos(\alpha_i) - (t-t_{gi})\sin(\alpha_i)]^2 - k_{gii}[(L-x-x_{gi})\sin(\alpha_i) + (t-t_{gi})\cos(\alpha_i)]^2\}}_II \quad (1)$$

Функция (1) состоит из двух составляющих (слабых), обрешенных штриховыми «картушками»:

I – базовая функция с асимптотическим поведением одновременно по пространственной, x , и временной, t , координатам;

II – сумма добавочных двумерных гауссовых функций для описания наблюдаемых дополнительных пиков на поверхности ПВП.

Формула (1) содержит следующие параметры (константы): C_0 (мг/кг) – исходная концентрация ЗВ в почве, не зависящая от x ; k_t (сут^{-1}) – эффективная константа скорости удаления ЗВ из грунта; t_0 (сут) – коэффициент, характеризующий расположение поверхности, описываемой базовой функцией I, вдоль оси t ; k_{xt} ($\text{см}^{-1} \cdot \text{сут}^{-1}$) – коэффициент (постоянная величина), описываю-

Таблица 1. Значения параметров из формул, описывающих ПВП концентраций ЗВ, определенные в процессе аппроксимации экспериментальных данных теоретическими зависимостями

Параметры	Единицы измерения	Кадмий		Цинк	
		I	I + II	I	I + II
C_0	мг/кг	98.7596	98.7596	5513.17	5513.17
k_t	сут ⁻¹	0.04527	0.04437	0.06892	0.06716
k_{xt}	см ⁻¹ · сут ⁻¹	0.02888	0.02993	0.03031	0.03074
x_0	см	1.5305	1.488	0.04749	0.08144
t_0	сут	0.02806	0.03308	0.04165	0.03517
L	см	20	20	20	20
C_{g1}	мг/кг	–	84.3834	–	3084.56
k_{gx1}	см ⁻¹	–	0.4964	–	0.5022
x_{g1}	см	–	11.4023	–	3.1219
t_{g1}	сут	–	4.1005	–	6.2937
k_{gt1}	сут ⁻¹	–	0.144	–	0.01466
α_1	рад	–	1.2194	–	1.2545
C_{g2}	мг/кг	–	49.95	–	3359.03
k_{gx2}	см ⁻¹	–	0.09964	–	0.09991
x_{g2}	см	–	5.52145	–	15.5046
t_{g2}	сут	–	14.9709	–	11.39
k_{gt2}	сут ⁻¹	–	0.05028	–	0.04942
α_2	рад	–	–0.7803	–	–0.7825
R^2	–	0.99951	0.99907	0.9993	0.99883
C_{mp}	мг/кг	0.5	0.5	55	55

ший “крутизну” изменения концентрации ЗВ в зависимости от пространственной координаты x в текущий момент времени t ; x_0 (см) – коэффициент, характеризующий расположение базовой функции I вдоль оси x ; L (см) – расстояние между анодом и катодом; i – индекс нумерации; N – общее количество “добавочных” двумерных гауссовых пиков; C_{gi} (мг/кг) – концентрация ЗВ в максимуме двумерной гауссовой функции; k_{gxi} (см⁻¹) и k_{gti} (сут⁻¹) – константы, характеризующие “крутизну” гауссова пика в направлении координат x и t , соответственно; x_{gi} (см) и t_{gi} (сут) – параметры, описывающие положение точки проекции максимума гауссового пика на координатную плоскость (x ; t); α_i (рад) – угол между “осью” проекции на плоскость (x ; t) гауссового пика в направлении координаты t и осью системы координат t (см. рис. 4 в статье [12]).

На рис. 2а и 3а показаны только экспериментальные данные, полученные для грунтов до включения электрического тока (исходные концентрации), а также на последних стадиях эксперимента, когда наблюдается асимптотическое поведение зависимости $C_i = f(x_i, t_i)$. На рис. 2б и 3б даны концентрации C_i , измеренные на всем временном интервале.

Наличие двух видов изображений (а и б) на рис. 2 и 3 демонстрирует особенности двухэтапной процедуры аппроксимации экспериментальной функции $C_i(x_i, t_i)$ теоретической функцией $C(x, t)$. Действительно, из-за сложной конфигурации ПВП и множества параметров функции $C(x, t)$, описывающей этот профиль, ошибка аппроксимации (абсолютная, квадратичная и т.п.) имеет множество локальных минимумов, в которые потенциально может “скатиться” итерационный процесс. С целью выбора исходных параметров, обеспечивающих максимальное приближение исходной функции к искомой с наименьшей ошибкой аппроксимации на первом этапе подгонки $C(x, t)$ к $C_i(x_i, t_i)$, в качестве $C(x, t)$ используется базовая функция I из формулы (1) с асимптотическим поведением по обеим координатам. Она не имеет никаких экстремумов и обладает минимальным количеством подгоночных параметров: k_t, k_{xt}, x_0, t_0 . Из оставшихся двух параметров функции I концентрация ЗВ в почве, а L точно равно расстоянию между анодом и катодом. Кроме того, априорно известно, что x_0 и t_0 близки к нулю. В ходе процесса аппроксимации на первом этапе были определены параметры, которые приведены в табл. 1: в 3-й колонке для кадмия и в 5-й колонке для цинка. Качество аппроксимации ока-

залось достаточно высоким: для обоих ЗВ коэффициенты детерминации $R^2 > 0.999$.

С использованием этих значений параметров в качестве нулевого приближения на втором этапе подгонки $C(x,t)$ к $C_i(x_i,t_i)$ были определены остальные параметры, которые приведены в 4-й и 6-й колонках табл. 1 для кадмия и цинка соответственно. Оказалось, что эти значения в результате подгонки существенно не изменились. При этом качество аппроксимации также оказалось высоким: коэффициенты детерминации во всех расчетах $R^2 > 0.998$.

С прикладной точки зрения важными характеристиками процесса ЭКР загрязненных грунтов являются скорость очистки от загрязнений и пространственное распределение очищенных участков. Наиболее четкую информацию об этих характеристиках может дать пространственно-временной ход кривой, являющейся границей между загрязненными и незагрязненными участками, примыкающими к поверхности грунта, т.е. участками, на которых концентрация ЗВ больше и меньше ОДК соответственно. Сама же кривая представляет собой геометрическое множество точек ПВП, в которых концентрация ЗВ равна ОДК. Очевидно, что упомянутая граница описывается зависимостью x от t , являющейся решением уравнения кривой в неявной форме:

$$C(x,t) - C_{mp} = 0, \quad (2)$$

где $C(x,t)$ задается формулой (1).

Уравнение (2) в неявной форме было решено, и соответствующие кривые были построены с помощью программы OriginPro 2015. Кривые изображены в 3D-формате в нижней части рис. 2 и 3 на координатной плоскости ($x; t$). На рис. 4 и 5 те

же кривые приведены в 2D-формате, когда их особенности видны более отчетливо.

Более детальный анализ показанных на рис. 4б и 5б кривых, описывающих границы между загрязненными и незагрязненными участками грунта, показывает, что для обоих ЗВ ход кривых границы значительно различается. В частности, первые признаки очистки до уровня ОДК вблизи анода для Cd наблюдаются на седьмые, а для Zn — на шестнадцатые сутки. С другой стороны, за общее время эксперимента (30 сут) почва была очищена, как от Cd, так и от Zn приблизительно на 85%. Экстраполируя эти кривые во времени, очевидно, можно предсказать, за какой срок и на сколько процентов очистится почва до нужного уровня, не проводя дополнительных измерений.

Вместе с тем можно отметить любопытный факт, что, несмотря на то, что соответствующие ПВП кадмия и цинка значительно отличаются друг от друга (ср. рис. 2б и 3б) и ОДК этих металлов в почве существенно разные, эти кривые, рассчитанные с помощью уравнения (2), где функция $C(x,t)$ задается слагаемым I из формулы (1), т.е. базовой функцией с асимптотическим поведением по обеим координатам, практически одинаковые (ср. рис. 4а и 5а). На наш взгляд, это — случайное совпадение.

Несмотря на отмеченное выше значительное различие хода кривых границы между загрязненным и незагрязненным двумя металлами участками пространственно-временной координатной плоскости, следует заметить, что анализ поведения ПВП на промежуточной или близкой к завершающей стадиях ЭКР почвы, когда уже отсутствуют отклонения от асимптотики, позволяет экстраполировать ход этих кривых и предсказать, через сколько суток и на сколько процентов очистится рассматриваемый участок почвы.

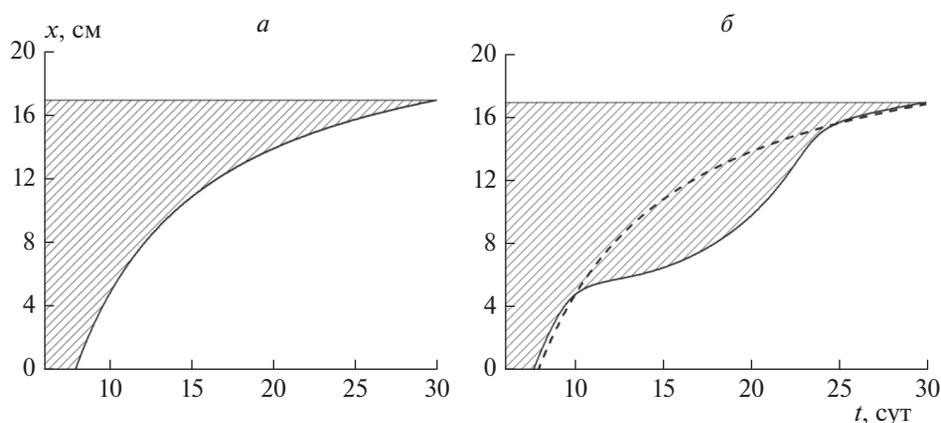


Рис. 4. Пространственно-временная кривая границы между загрязненными (заштрихованны) и незагрязненными (незаштрихованны) участками поверхности грунта в процессе ЭКР, рассчитанная с помощью уравнения (2); а и б — сплошные кривые, рассчитаны для условий, аналогичных приведенным для рис. 2а и б. Штриховая линия на рисунке б воспроизводит сплошную линию на рисунке а.

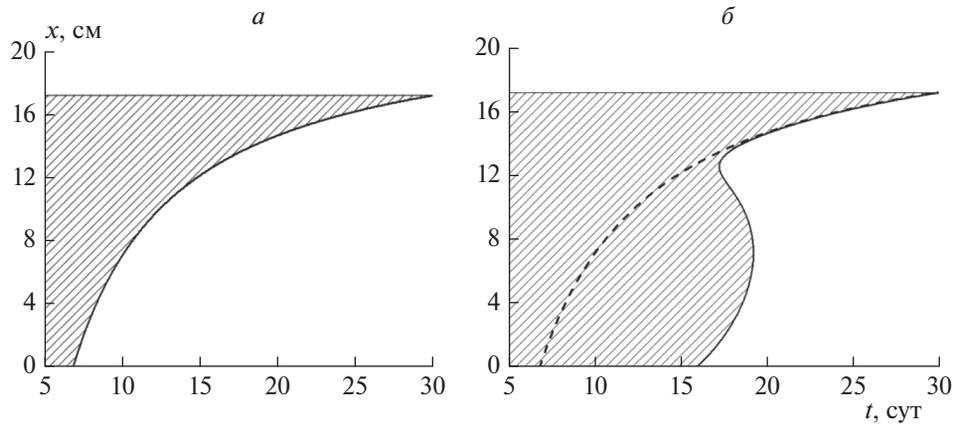


Рис. 5. То же самое, что на рис. 4, но для цинка.

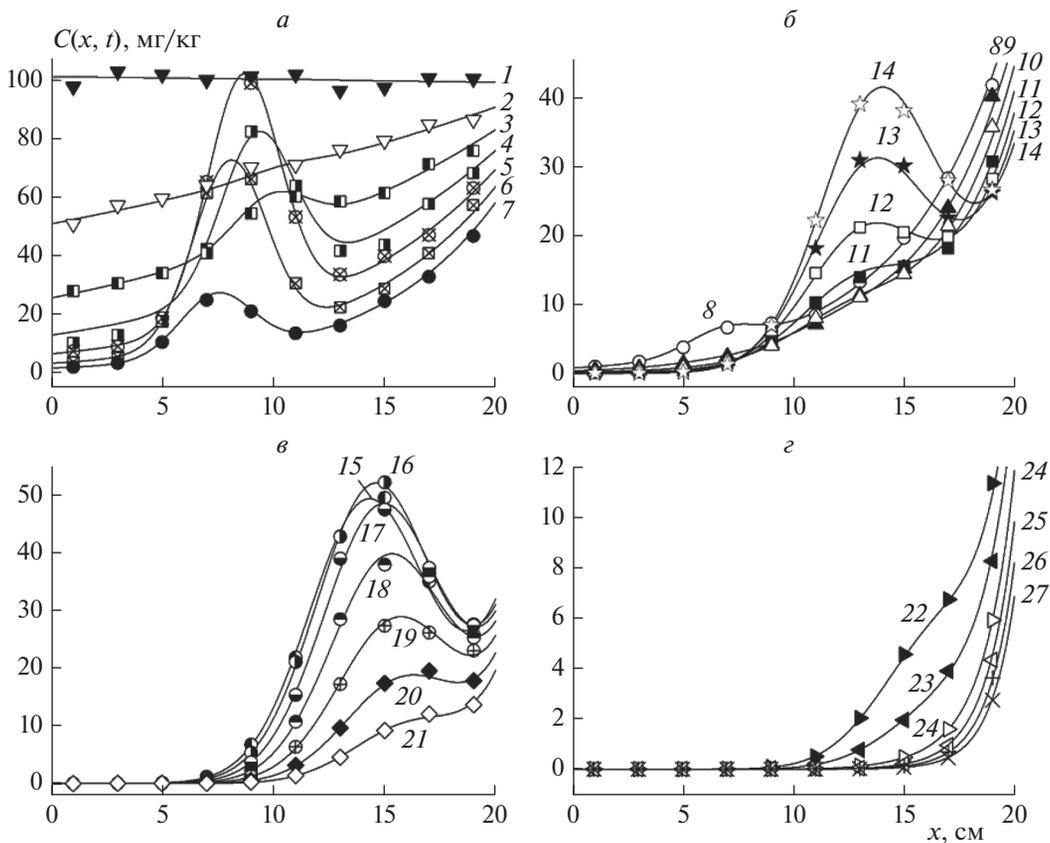


Рис. 6. Зависимость концентрации ионов кадмия $C_i(x_i, t_i)$ в грунте от расстояния x_i между секцией взятия пробы и анодом, измеренной в процессе ЭКР в момент времени t_i . Показанные кривые рассчитаны с помощью формулы (1) для времён измерения t_i (сут), определяемого с момента включения напряжения на электродах: а - 1 (▼) - 0; 2 (▽) - 1; 3 (■) - 2; 4 (▣) - 3; 5 (⊗) - 4; 6 (⊠) - 5; 7 (●) - 6; б - 8 (○) - 7; 9 (▲) - 8; 10 (△) - 9; 11 (■) - 10; 12 (□) - 11; 13 (★) - 12; 14 (☆) - 13; в - 15 (●) - 14; 16 (●) - 15; 17 (⊙) - 16; 18 (●) - 17; 19 (⊕) - 18; 20 (◆) - 19; 21 (◇) - 20; г - 22 (▶) - 21; 23 (◀) - 22; 24 (▷) - 24; 25 (◁) - 26; 26 (+) - 28; 27 (×) - 30.

Так как в настоящее время в научных публикациях (см., например, работы [1–3, 6, 7, 13]) экспериментальные данные, относящиеся к ЭКР почвы, по зависимости концентрации ЗВ от x и t даются в 2D-формате, приведем в этом же формате и наши данные. На рис. 6 и 7 показаны кривые из-

меренных зависимостей $C_i(x_i, t_i)$ для проб загрязненной кадмием или цинком почвы, взятых один раз в сутки (t_i) из секций (x_i) рабочей зоны электрокинетической установки (рис. 1). Кривые зависимости $C(x, t_i)$ на этих рисунках построены с помощью формулы (1) со слагаемыми I + II и па-

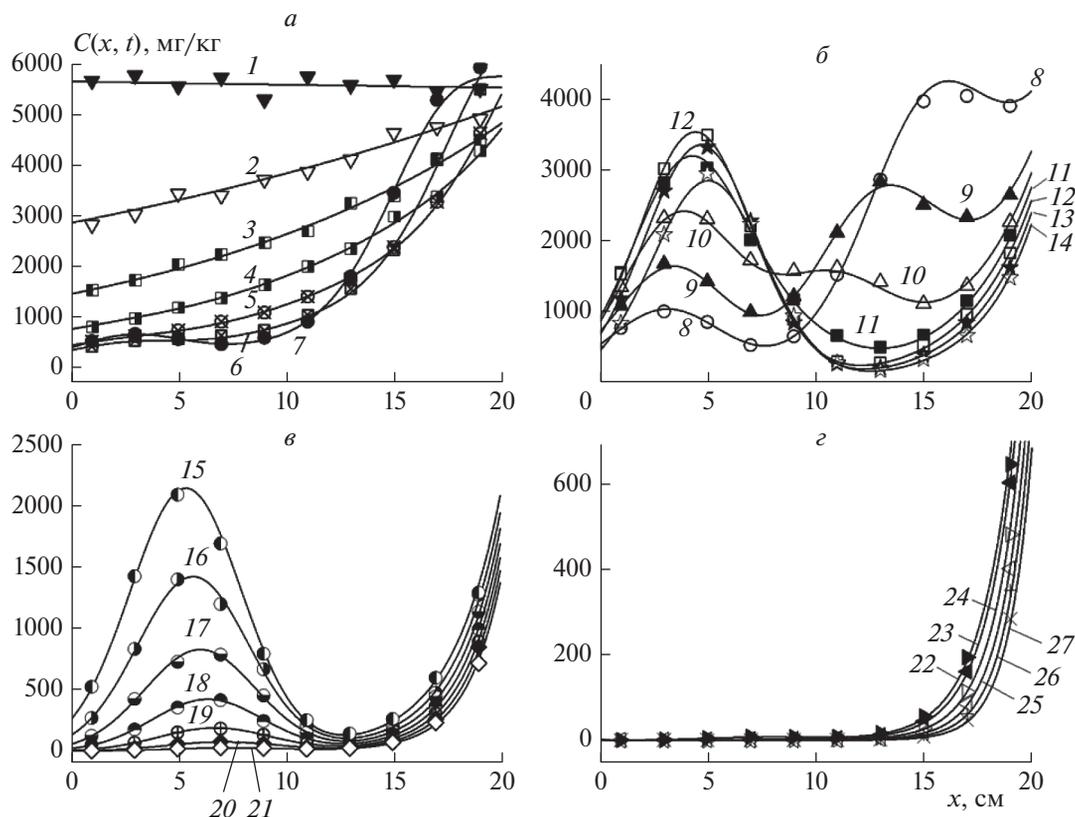


Рис. 7. То же самое, что на рис. 6, но для цинка.

рамерами из табл. 1 для времен измерения $t_i = 1, 2, 3, \dots, 22, 24, 26, 28, 30$ сут. В интервале времени 22–30 сут данные приведены с разбивкой один раз за двое суток.

Несмотря на общую загруженность рис. 6, 7 видно, что качество аппроксимации экспериментальных данных теоретической функцией (1) довольно высокое. Вместе с тем следует признать, что предложенное нами представление результатов в 3D-формате предпочтительнее представлению в 2D-формате из-за большей простоты их восприятия и из соображений экономии места.

4. ВЫВОДЫ

1. Проведено экспериментальное исследование электрокинетической ремедиации почвы, загрязненной тяжелыми металлами (Cd, Zn). Измерены зависимости концентрации C загрязняющих веществ в почве от координаты x точки ее измерения на поверхности (расстояния от анода) и от времени t : $C_i(x_i, t_i)$. Измеренные зависимости представлены на рисунках в 3D-формате.

2. Экспериментальные зависимости $C_i(x_i, t_i)$ аппроксимированы разработанной нами ранее [12] функцией двух переменных: $C(x, t)$ – простран-

ственно-временным профилем концентраций ЗВ в почве в процессе ее ремедиации.

3. Детально описана двухэтапная процедура аппроксимации, позволяющая избежать попадания в локальные минимумы ее ошибки.

4. На первом этапе в качестве объекта аппроксимации используются только усеченный набор экспериментальных данных, полученных для грунтов до включения электрического тока (исходные концентрации) и на последних стадиях эксперимента, когда наблюдается асимптотическое поведение зависимости $C_i(x_i, t_i)$. На этом же этапе в качестве нулевого приближения итерационного процесса применяется базовая функция $C(x, t)$ с асимптотическим поведением по обеим координатам, не имеющая в рассматриваемой области координат (x, t) никаких экстремумов и обладающая минимальным количеством подгоночных параметров (не более 4).

5. На втором этапе аппроксимации используются общая функция ПВП с уже подогнанными значениями параметров первого этапа в качестве нулевого приближения и полный набор экспериментальных данных $C_i(x_i, t_i)$.

6. Предложен способ расчета и для Cd и Zn рассчитаны кривые, описывающие границы меж-

ду загрязненными и незагрязненными участками, примыкающими к поверхности грунта, т.е. участками, на которых концентрация ЗВ соответственно больше и меньше их ориентировочно допустимых концентраций. Сама же кривая представляет собой геометрическое множество точек ПВП, в которых концентрация ЗВ равна ОДК.

7. Показано, что отсутствие отклонения от асимптотического поведения ПВП на промежуточной или близкой к завершающей стадиях ЭКР почвы позволяет экстраполировать ход упомянутых выше (см. вывод 6) кривых и предсказать, через сколько суток и на сколько процентов очистится рассматриваемый участок почвы.

8. Экспериментальные зависимости концентраций ЗВ от координаты и времени, а также соответствующие им теоретические кривые представлены также на рисунках в 2D-формате.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Faisal A.A.H., Hussein A.A.* // Sep. Sci. Technol. 2015. V. 50. Issue 16. P. 2578; <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1059347>
2. *Khalil A.H., Abdalwahed B.* // J. Environ. Res., Engin. Manag. 2017. V. 73. № 4. P. 58; <https://doi.org/10.5755/j01.erem.73.4.19188>
3. *Ramírez E.M., Camacho J.V., Rodrigo M.A., Cañizares P.* // Sci. Total Environ. 2015. V. 533. P. 307; <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.127>
4. *Kim G.-N., Kim S.-S., Park U.-R., Moon J.-K.* // Electrochim. Acta. 2015. V. 181. P. 233; <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.208>
5. *Chirakkara R.A., Reddy K.R., Cameselle C.* // Ibid. P. 179; <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.025>
6. *Shin S.-Y., Park S.-M., Baek K.* // Water, Air, Soil Pollut. 2016. V. 227. P. 213; <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2918-8>
7. *Bahemmat M., Farahbakhsh M., Kianirad M.* // J. Hazard. Mater. 2016. V. 312. P. 307; <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.038>
8. *Johar S.M., Embong Z.* // Radiat. Prot. Dosim. 2015. V. 167. Issue 1–3. P. 160; <https://doi.org/10.1093/rpd/ncv236>
9. *Травин С.О., Скурлатов Ю.И., Роцин А.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20020144>
10. *Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В., Роцин А.В. др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 65; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19110104>
11. *Саратовских Е.А.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 58; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20020119>
12. *Кумпаненко И.В., Дюбанов М.В., Иванова Н.А. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 56.
13. *Kim S.-O., Moon S.-H., Kim K.-W.* // Water, Air, Soil Pollut. 2001. V. 125. P. 259; <https://doi.org/10.1023/A:1005283001877>
14. *Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А. и др.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 5; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17070081>
15. *Лейкин Ю.А., Кумпаненко И.В., Роцин А.В. и др.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. 57. № 1. С. 52.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ
НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**© 2022 г. А. М. Жуков^{1*}, В. И. Солодилов¹, И. В. Третьяков¹, Е. А. Буракова², Г. Ю. Юрков^{1,3}¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия²Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия³Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*E-mail: zhukov765311@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.02.2022;

после доработки 14.03.2022;

принята в печать 21.03.2022

Методом термического разложения пентакарбонила и формиата железа в расплаве полиэтилена синтезированы железосодержащие композиты с наночастицами. Синтезированные наночастицы охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и мессбауровской спектроскопии. Размер наночастиц, синтезированных из пентакарбонила железа и формиата железа, составил 5.3 и 11.5 нм соответственно. Из дифрактограмм следует, что частицы имеют сложный состав. На основе наночастиц железа и полиэтилена высокого давления (ПЭВД) получены композиционные материалы. По данным динамического механического анализа модуль упругости ПЭВД, наполненного частицами, полученными из пентакарбонила железа, выше, чем для матриц, содержащих формиат железа. Испытание на биоцидность показало, что модифицированная частицами матрица ингибирует рост микроорганизмов более эффективно, чем чистый полиэтилен.

Ключевые слова: пентакарбонил железа, формиат железа(III), термическое разложение, полиэтилен высокого давления, модифицирование биоцидность, механические характеристики.

DOI: 10.31857/S0207401X22090138

1. ВВЕДЕНИЕ

Массовая замена традиционных конструкционных материалов на полимерные и композиционные материалы — основная тенденция современности. Главное достоинство таких материалов заключается в сочетании высоких физико-механических характеристик, удельной массы и функциональных свойств [1, 2]. В частности, полиэтилен высокого давления (ПЭВД) является сырьем для изготовления деталей различных приборов и приспособлений медицинского назначения. При этом к полиэтилену предъявляются высокие требования, среди которых — отсутствие запаха, повышенная химическая стойкость, комплекс физико-механических свойств и биоцидность. Следует отметить, что биоцидность ПЭВД невысока [3]. Одним из наиболее оптимальных способов придания материалу комплексных свойств является их модифицирование. Весьма эффективно проявляют себя наночастицы на основе соединений металлов. В работах [4–7] показано, что введение

наночастиц металлов может не только увеличивать физико-механические характеристики, но и придавать материалам новые свойства [8]. Настоящая работа посвящена получению композиционного материала на основе полиэтилена и наночастиц железа и комплексному исследованию его свойств.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ***Синтез полимерных нанокмпозиций***

В качестве исходных металлосодержащих соединений (МСС) для получения наночастиц использовали формиат железа(III) $\text{Fe}(\text{СНОО})_3$ и пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{СО})_5$. Железосодержащие наночастицы из пентакарбонила и формиата железа синтезированы в результате термического разложения железосодержащих прекурсоров в растворе-расплаве ПЭВД в очищенном минеральном масле и атмосфере аргона при температуре 260 °С [9–11]. В раствор-расплав полиэтилен-

на в масле вводили железосодержащие прекурсоры при интенсивном перемешивании в таком количестве, чтобы получить композиционный материал с концентрацией наночастиц от 0.5 до 30 мас. %. Удаление продуктов распада МСС и паров растворителя из реактора осуществляли потоком аргона. Полученный материал помещали в аппарат Соклетта для отмывки масла гексаном от полученной композиции. После полной экстракции масла порошкообразный образец высушивали. Образцы для дальнейших исследований в виде дисков диаметром 40 мм и толщиной 2 мм получали прессованием синтезированных порошков при температуре 250–270 °С и давлении 50 кгс/см².

Просвечивающая электронная микроскопия

Размеры железосодержащих наночастиц, стабилизированных в объеме полиэтиленовой матрицы, определялись с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-1011 компании JEOL (Japan). Для этого исследуемый материал подвергали ультразвуковому диспергированию в этиловом спирте, а диспергированный порошок наносили на медную подложку [9, 12].

Рентгенофазовый анализ

Для определения состава наночастиц был использован метод рентгенофазового анализа. Рентгенограммы порошкообразных и прессованных образцов получали на дифрактометре XRD 6000 производства фирмы “Shimadzu” (Japan) (Cu(K_{α})-излучение, скорость сканирования – 2 град/мин). Положение линий определяли с точностью до ± 0.05 град. Определение фазового состава осуществлялось по картотеке из базы данных JCPDS PDF2-2005.

Магнитные свойства

Исследование магнитных свойств композиционных материалов проводили при комнатной температуре с использованием вибромагнетометра EG&G PAR-155. Для измерения коэрцитивной силы использовали прямоугольные образцы с размерами 2 × 1 × 2 мм.

Динамический механический анализ

Механические свойства измеряли с использованием динамического механического анализатора DMA 242 производства компании Netzsch (Germany) при комнатной температуре. Образцы представляли собой балку прямоугольного сечения размером 20 × 5 × 2 мм. Нагрузку балки осуществляли по трехточечной схеме нагружения с

частотой от 1 до 100 Гц. Расстояние между опорами составило 10 мм. В результате измерений определяли модуль упругости E' .

Термофизические свойства

С помощью дифференциально-термического и термогравиметрического анализов на приборе STA 449 F1 Jupiter компании Netzsch (Germany) изучали термостойкость полученных композиционных материалов.

Определение показателя текучести расплава осуществляли согласно ГОСТ 11645-73 на экструзионном пластометре с капилляром длиной 8 мм, диаметром 2.1 мм в течение 10 мин при нагрузке 21.6 кг и температуре 190 °С.

Термическую усталость композиционного материала изучали на машине малоциклового термомеханического нагружения. Для исследования были изготовлены прямоугольные пластины композитов и исходных полимеров с размерами 1 × 2 × 10 мм. Нагрев и охлаждение образцов осуществляли в циклическом режиме, температура изменялась со скоростью 1 °С/мин, измерения проводили в интервале от –70 до 100 °С.

Испытания на биоцидность

Оценку жизнеспособности микроорганизмов на поверхности полиэтилена, модифицированного железосодержащими наночастицами, проводили с использованием типичных тестовых культур: *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк) и *Escherichia coli* штамма M-17 (кишечная палочка) – соответственно грамположительная и грамотрицательная бактериальные культуры, а также *Candida albicans* (кандида альбиканс) – дрожжеподобные микроскопические грибы. Для измерения биоцидности использовали метод, представляющий собой упрощенный вариант счетного микробиологического теста ASTM E2149 (ASTM E2149 – 10 Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions. USA, 2001) [13–15]. Указанный тест основан на подсчете количества колоний микробов, образующихся при 24-часовом контакте измельченного модифицированного волокнистого материала с физиологическим раствором, в который введено определенное количество колоний микробов в виде суспензии. Для минимизации ошибки при подсчете колоний микроорганизмов и сокращения длительность подсчета количество образовавшихся колоний определяли нефелометрически (по изменению мутности раствора). Снижение микробного обсеменения тест-объектов оценивали в процентах по отношению к аналогичному показателю контрольного тест-объекта (немодифицированного полимера). Снижение

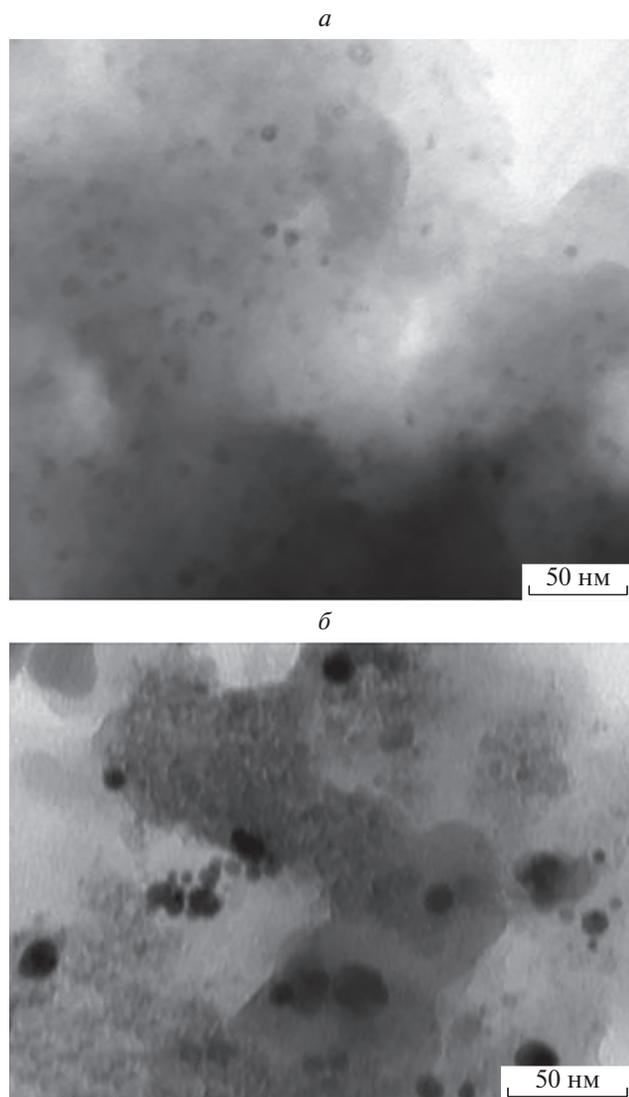


Рис. 1. Типичная микрофотография ПЭМ для наночастиц, полученных из пентакарбонила железа (а) и из формиата железа(III) (б).

концентрации микроорганизмов до уровня менее 90% считали недостаточным, от 90 до 99% – хорошим, свыше 99% – отличным антимикробным эффектом.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии образцов композиционных материалов на основе ПЭВД и наночастиц железа. Видно, что частицы из пентакарбонила железа относительно равномерно распределены в объеме полимерной матрицы, не образуя агломератов. Средний размер частиц, синтезированных из пентакарбонила железа, составляет (5.3 ± 0.7) нм. Частицы, синтезированные из формиата железа, склонны к образо-

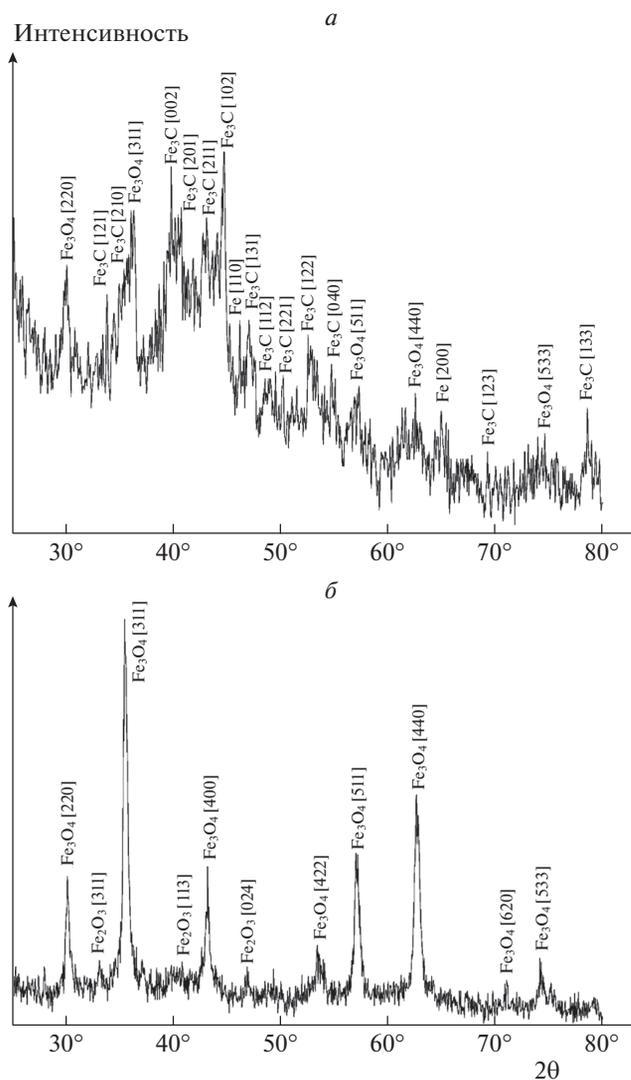


Рис. 2. Характерная дифрактограмма наночастиц, полученных из карбонила железа (а) и из формиата железа (б).

ванию агломератов. Как правило, агломераты состоят из нескольких частиц, имеющих форму, близкую к сферической. Средний размер наночастиц, полученных из формиата железа, составил (11.5 ± 0.5) нм.

Из дифрактограмм для композиционного материала ПЭВД + $\text{Fe}(\text{CO})_5$ следует, что наночастицы имеют сложный состав (рис. 2а). На дифрактограммах присутствуют рефлексы, характерные для Fe_3O_4 (JCPDS 85-1436), Fe_3C (JCPDS 85-1317) и металлического Fe (JCPDS 34-0529).

На дифрактограммах образцов композиционного материала ПЭВД + $\text{Fe}(\text{HCOO})_3$ (рис. 2б) присутствуют рефлексы, характерные для оксида железа(III) Fe_2O_3 (JCPDS 86-0550) и оксида железа Fe_3O_4 (JCPDS 85-1436). Основываясь на интен-

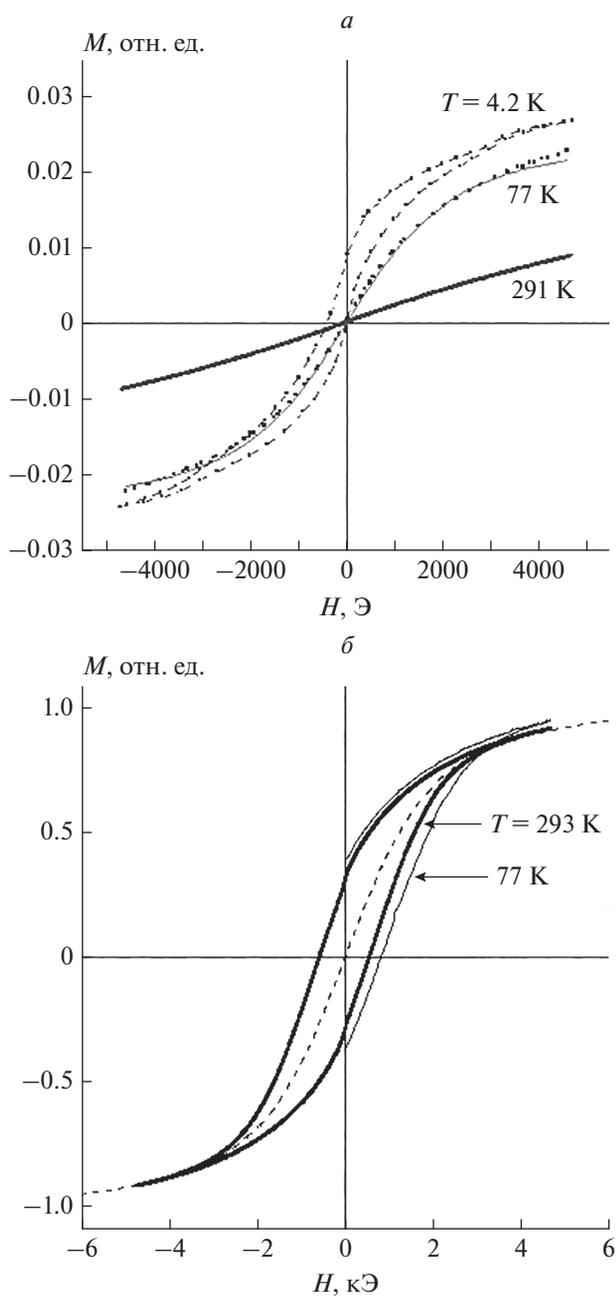


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности при разных температурах для ПЭВД, содержащего 23 мас. % наночастиц, полученных из $\text{Fe}(\text{CHOO})_3$ (а); ПЭВД, содержащего 5 мас.% наночастиц, полученных из $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (б). (Значения температуры указаны около соответствующих кривых.)

сивности дифракционных максимумов, можно сказать, что основной компонентой в образце является Fe_3O_4 . Сложный состав таких частиц подтвержден методом мессбауровской спектроскопии [13–15].

Для композиционного материала ПЭВД + $\text{Fe}(\text{CO})_5$ магнитная часть спектра хорошо опи-

сывается наличием секстета с параметрами поля и изомерного сдвига, характерными для металлического железа (15%), и тремя секстетами с параметрами поля и изомерного сдвига, близкими к такому карбиду железа, как Fe_3C (48%). Отмечено, что некоторое уменьшение величины поля, наблюдаемое для первого секстета в этой группе (209 кЭ), совпадает с величиной H для Fe_3C и меньше, чем 222 кЭ, для Fe_5C_2 . Также некоторые различия в величинах изомерного сдвига и квадрупольного расщепления возможны для таких систем в связи с разупорядоченной структурой наночастиц из-за их высокой дефектности и малых размеров. Кроме того, в спектре наблюдается дублет, отвечающий по своим характеристикам смешанновалентному оксиду железа(II, III) со структурой шпинели – Fe_3O_4 [16]. Образцы, полученные из формиата железа, содержат в основном магнитоупорядоченные фазы. Наибольшая площадь под спектрами образцов отвечает указанному выше оксиду железа. Отмечено несколько заниженное значение химического сдвига, отвечающее атомам железа в тетраэдрических пустотах структуры шпинели, что указывает на большую дефектность образованного оксида Fe_3O_4 . Это обусловлено более высоким содержанием ионов $\text{Fe}(\text{III})$ в тетраэдрических пустотах, что приводит к уменьшению соответствующего химического сдвига [17]. Наличие оксида Fe_2O_3 подтверждается присутствием в спектре дублета, отвечающего атомам $\text{Fe}(\text{III})$ в суперпарамагнитном состоянии, который может образовывать собственные наночастицы, а также находиться на поверхности наночастиц оксида Fe_3O_4 .

На рис. 3 показано как изменяется намагниченность в зависимости от величины магнитного поля. Кривые намагниченности изученных образцов хорошо описываются функцией Ланжевена [18]. На основе полученных зависимостей намагниченности от температуры эксперимента определена температура блокировки (T_b).

Для образцов, полученных из формиата железа(III), было отмечено увеличение коэрцитивной силы и остаточного намагничивания с уменьшением температуры. Одно из возможных объяснений этого явления – присутствие в образце наночастиц различных размеров и, следовательно, с различными температурами блокировки T_b [19, 20]. Одна из компонент таких частиц имеет температуру блокировки T_b выше комнатной. Эти частицы делают главный вклад в намагничивание при температуре, близкой к комнатной. Другие компоненты частиц имеют T_b ниже температуры кипения жидкого азота (77 К) и остаются суперпарамагнитными в температурном интервале 77–291 К. Их вклад в магнитный момент образца полностью обратим (без гистерезиса) и увеличивается с уменьшением температуры, примерно

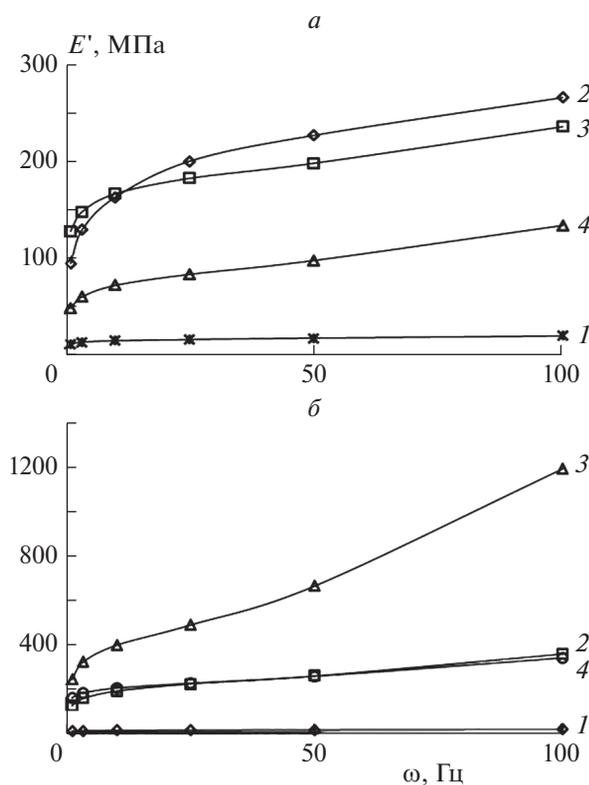


Рис. 4. Зависимости модуля упругости от частоты нагружения для образцов на основе ПЭВД, модифицированных наночастицами, полученными из формиата железа (а), при содержании железа (в %) 0 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4) и пентакарбонила железа (б) при содержании железа 0 (1), 7 (2), 10 (3), 25 (4).

как $1/T$. Температуру 80 К можно принять за температуру блокировки системы наночастиц Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , а коэрцитивная сила (H_c) для этого образца при $T = 4.2$ К составила около 490 Э (рис. 3).

Композиционные материалы с наночастицами, полученными из пентакарбонила железа, проявляли ферромагнитное поведение, т.е. при комнатной температуре у них наблюдался магнитный гистерезис. На рис. 3б представлены петли гистерезиса, полученные при 293 и 77 К, для этого образца. Коэрцитивная сила этого материала при комнатной температуре составила $H_c = 570$ Э.

Полученные магнитные характеристики созданных композиций дополнительно подтверждают, что железосодержащие наночастицы, локализованные в объеме полимера, имеют сложный состав. Следует обратить внимание, что при изменении концентрации железосодержащих наночастиц в ПЭВД значение H_c остается неизменным.

На рис. 4 показано, как изменяется модуль упругости E' в зависимости от частоты приложения нагрузки ω для полиэтиленовых матриц, наполненных синтезированными наночастицами.

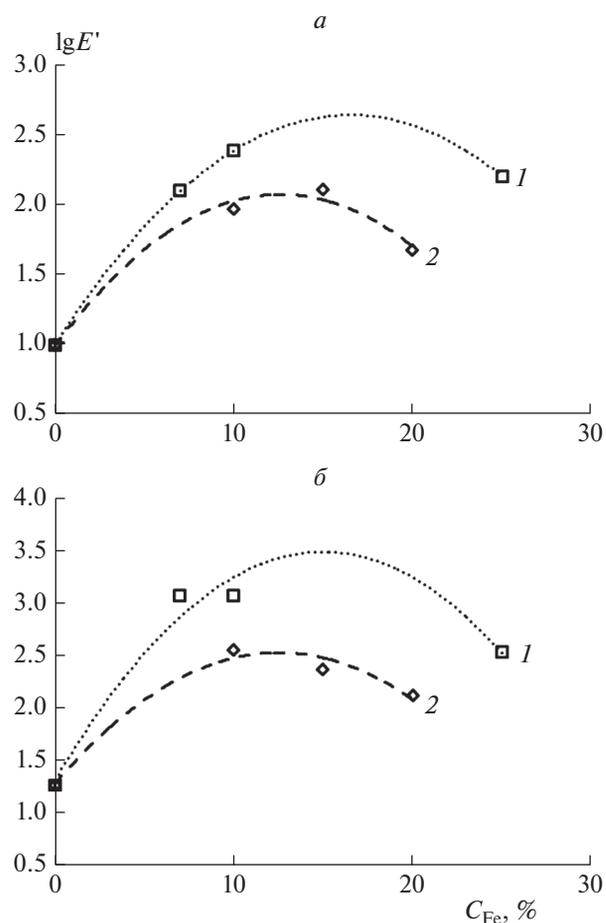


Рис. 5. Зависимости модуля упругости ПЭВД от концентрации наночастиц железа, полученных из пентакарбонила железа (1) и формиата железа (2), при частоте нагружения 1 (а) и 100 Гц (б).

Показано, что при увеличении частоты нагрузки, модуль упругости полученных материалов возрастает нелинейно и описывается кривой с насыщением. В случае образцов с наночастицами из формиата железа (рис. 4а) модуль упругости E' увеличивается на 85–185% при частоте 100 Гц относительно значения E' , измеренного при частоте 1 Гц – от 133 до 265 МПа, в зависимости от концентрации частиц в матрице. В то время как для продукта на основе пентакарбонила железа (рис. 4б) также наблюдается нелинейное увеличение E' на 100–400% при частоте 100 Гц относительно значения E' , измеренного при частоте 1 Гц – от 357 до 1189 МПа, в зависимости от концентрации частиц в матрице.

При изменении частоты нагрузки для неполненного ПЭ модуль упругости E' изменяется в более узком диапазоне (от 9.8 до 18.4 МПа). Следует обратить внимание на резкое увеличение модуля упругости, наблюдаемое в диапазоне частот от 1 до 10 Гц. С увеличением ω рост E' замедляет-

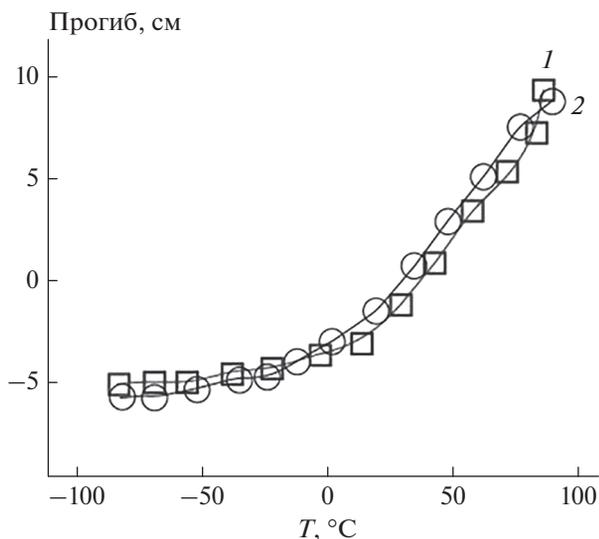


Рис. 6. Температурная зависимость величины прогиба образца полиэтилена высокого давления, содержащего 5 мас.% наночастиц, синтезированных из пентакарбонила железа, при охлаждении от 100 до -70°C (1) и нагревании от -70 до 100°C (2).

ся. Такое поведение модуля упругости в зависимости от частоты характерно для всех исследованных композиций. Также следует отметить, что рост E' происходит с одинаковой скоростью для обоих материалов.

Таблица 1. Зависимость температуры начала термораспада композиции ПЭВД + $\text{Fe}(\text{CO})_5$ от содержания модификатора

Содержание $\text{Fe}(\text{CO})_5$, мас.%	T , $^{\circ}\text{C}$
0.0	320
0.5	335
1.0	355
5.0	385
10.0	395
15.0	400
20.0	410
30.0	415

Таблица 2. Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) композитов от содержания наночастиц $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Концентрация $\text{Fe}(\text{CO})_5$, мас.%	Нагрузка, кг	ПТР, г/10 мин
0	2.16	6.120
5	2.16	0.510
20	2.16	0.049

Сравнение зависимостей E' от концентрации C_{Fe} железосодержащих наночастиц в композите (см. рис. 5) показало, что модули упругости матриц, наполненных частицами на основе пентакарбонила железа, в среднем на порядок превосходят модули упругости матриц, содержащих частицы на основе формиата железа. В обоих случаях изменение модуля упругости E' с увеличением концентрации описывается кривой с максимумом. Максимум наблюдается при $C_{\text{Fe}} = 10\text{--}15\%$ как для наночастиц на основе формиата железа, так и для продукта пентакарбонила железа. При концентрации до $\sim 10\text{--}15$ мас.% наблюдается увеличение E' на $110\text{--}170\%$ относительно немодифицированной матрицы [21]. При введении более 15% частиц происходит снижение модуля упругости на $20\text{--}50\%$ относительно максимума. При этом значение E' на $90\text{--}20\%$ выше, чем у ненаполненного полиэтилена. Более высокие значения модуля упругости для материала ПЭВД + $\text{Fe}(\text{CO})_5$ можно связать с тем, что в процессе синтеза, вероятно, происходит формирование прямых связей металл–полимер с образованием карбида железа [22]. Таким образом, можно предположить, что микроструктура такого материала будет более “жесткая”, что в конечном итоге приводит к увеличению модуля упругости.

В табл. 1 показано, как изменяется температура разложения материалов на основе ПЭВД, модифицированных наночастицами, полученными из пентакарбонила железа. Видно, что термостойкость композитов увеличивается при введении железосодержащих наночастиц. Уже при введении 0.5 мас.% модификатора температура начала разложения увеличивается на 15°C , а при добавлении 30 мас.% наночастиц — на 95°C . Вероятно, как уже отмечалось выше, увеличение температуры разложения можно связать с образованием химических связей на границе раздела полимер–наночастица.

В табл. 2 представлены результаты определения показателя текучести расплава (ПТР), полученные для полиэтилена высокого давления, модифицированного наночастицами, полученными из $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Введение наночастиц в ПЭВД существенно затрудняет течение полимера. Например, введение 5 мас.% наночастиц изменяет массу композиции, вытекшей из капилляра, на порядок, а при введении 20 мас.% — на два порядка. Снижение ПТР можно связать как с увеличением наполнения ПЭВД наночастицами, так и с образованием химической связи на границе раздела полимер–частица.

На рис. 6 показано, как изменяется прогиб образца ПЭВД + 5 мас.% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при охлаждении и последующем нагреве. После окончания температурного цикла форма образца приняла исходный вид. Можно предположить, что механиче-

Таблица 3. Ингибирование жизнедеятельности микроорганизмов железосодержащими композициями

Материал	Ингибирование жизнедеятельности микроорганизмов, %		
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
Немодифицированный полимер	39	46	41
Композиционный материал с концентрацией наночастиц, равной 0.1 мас.%	64	97	87

ские свойства изученных образцов полиэтилена с наполнителем из железосодержащих наночастиц должны быть устойчивыми в температурном диапазоне от -40 до $+50^{\circ}\text{C}$.

В табл. 3 дано сравнение ингибирующих свойств образцов из немодифицированного полиэтилена высокого давления и ПЭВД, наполненного наночастицами, полученными из пентакарбонила железа (0.1 мас.%). Немодифицированная матрица ингибирует жизнедеятельность организмов на $\approx 46\%$, что является низким результатом. Введение 0.1 мас.% наночастиц увеличивает показатели в 1.5–2 раза [23]. Так, частицы, полученные из пентакарбонила железа ингибируют на 64% *Escherichia coli* (наименьший показатель), на 87% *Candida albicans* и на 97% *Staphylococcus aureus* — самый высокий показатель из проведенных испытаний. Таким образом, наблюдается очевидное различие во взаимодействии частиц с грамотрицательными и грамположительными бактериями в пользу последних.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены композиционные материалы на основе полиэтилена высокого давления, модифицированного железосодержащими наночастицами. Установлено, что характерный средний размер наночастиц при использовании пентакарбонила железа не превышал (5.3 ± 0.7) нм, а при использовании формиата железа — (11.5 ± 0.5) нм.

Магнитное поведение композиций зависит от состава частиц, который определяется природой используемого исходного соединения. При использовании в качестве исходного соединения формиата железа магнитное поведение частиц характерно для суперпарамагнетиков, а в случае использования пентакарбонила железа — слабых ферромагнетиков.

При добавлении наночастиц железа модуль упругости исходного полиэтилена увеличивается на 1–2 порядка. Образцы, полученные на основе наночастиц пентакарбонила железа и полиэтилена, показывают лучший результат, чем образцы на основе наночастиц формиата железа и полиэтилена. Максимальное увеличение модуля E' при введении 10–15% наночастиц в полимерную матрицу наблюдается для обоих наполнителей.

Введение металлсодержащих наночастиц в полимерные матрицы приводит к существенному увеличению температуры термического разложения: от 15 до 95°C в зависимости от концентрации. Металл-полимерные композиции обладают высокими антимикробным действием относительно грамположительных и грамотрицательных бактерий и патогенных микроскопических грибов.

Работа выполнена по теме госзадания ФИЦ ХФ РАН (регистрационный номер 122040400099-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barile C., Casavola C., De Cillis F. // Composites Part B. 2019. V. 162. P. 122; <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.101>
2. Rajak D.K., Pagar D.D., Kumar R., Pruncu C.I. // J. Mater. Res. Technol. 2019. V. 8. № 6. P. 6354; <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.068>
3. Шмакова Н.С. Дис. ... канд. тех. наук. М.: МГУПП, 2021.
4. Brito S. da C., Bresolin J.D., Sivieri K., Ferreira M.D. // Food Sci. Technol. Intern. 2020. V. 26. № 4. P. 353; <https://doi.org/10.1177/1082013219894202>
5. Tamayo L., Palza H., Bejarano J., Zapata P.A. Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles / Eds. Pielichowski K., Majka T.M. Netherlands: Elsevier, 2019. P. 249; ISBN 978-0-12-814064-2
6. Janczak K., Kosmalka D., Kaczor D. et al. // Mater. 2021. V. 14. № 15. P. 4228; <https://doi.org/10.3390/ma14154228>
7. Bastarrachea L.J., McLandsborough L.A., Peleg M., Goddard J.M. // J. Food Sci. 2014. V. 79. № 5. P. E887; <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12455>
8. Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 18; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060157>
9. Fionov A.S., Yurkov G.Y., Kolesov V.V. et al. // J. Commun. Technol. Electron. 2012. V. 57. № 5. P. 543; <https://doi.org/10.1134/S1064226912040079>
10. Gubin S.P., Yurkov G. Yu., Kosobudsky I.D. // Intern. J. Mater. Product. Technol. 2005. V. 23. № 1–2. P. 2; <https://doi.org/10.1504/IJMPT.2005.006587>
11. Gubin S.P., Spichkin Y.I., Yurkov G. Yu., Tishin A.M. // Rus. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. № Suppl.
12. Юрков Г.Ю., Фионов А.С., Кокшаров Ю.А., Колесов В.В., Губин С.П. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 8. С. 936.

13. *van de Lagemaat M., Grotenhuis A., van de Belt-Gritter B. et al.* // *Acta Biomater.* 2017. V. 59. P. 139; <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.06.042>
14. *Erem A.D., Ozcan G., Skrifvars M., Cakmak M.* // *Fibers Polym.* 2013. V. 14. 9. P. 1415; <https://doi.org/10.1007/s12221-013-1415-6>
15. *Lee S.B., Koepsel R.R., Morley S.W. et al.* // *Biomacromolecules.* 2004. V. 5. № 3. P. 877; <https://doi.org/10.1021/bm034352k>
16. *Gee S.H., Hong Y.K., Erickson D.W., Park M.H., Sur J.C.* // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. № 10. P. 7560; <https://doi.org/10.1063/1.1540177>
17. *Zboril R., Mashlan M., Petridis D.* // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. № 3. P. 969; <https://doi.org/10.1021/cm0111074>
18. *Ляхтина Е.В., Пшеничников А.Ф.* // *Вестн. Пермского ун-та.* 2004. № 1. С. 84.
19. *Ishizaki T., Yatsugi K., Akedo K.* // *Nanomaterials.* 2016. V. 6. № 9. P. 172; <https://doi.org/10.3390/nano6090172>
20. *Issa B., Obaidat I.M., Albiss B.A., Haik Y.* // *Intern. J. Mol. Sci.* 2013. V. 14. № 11. P. 21266; <https://doi.org/10.3390/ijms141121266>
21. *Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачёв С.В. и др.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 7. С. 49; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070074>
22. *Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Волик В.Г., Прут Э.В.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 5. С. 72; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20050106>
23. *Попов А.А., Зыкова А.К., Масталыгина Е.Е.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 6. С. 71; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070074>

**ВОЗБУЖДЕНИЕ И СТИМУЛИРОВАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ $Mn^{2+}(3d^5)$
В ДОПИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ $ZnCdS$
В ФЕМТОСЕКУНДНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ НАКАЧКА–ЗОНДИРОВАНИЕ**© 2022 г. А. С. Ветчинкин¹, С. Я. Уманский^{1*}, Ю. А. Чайкина¹, А. И. Шушин¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: unan43@mail.ru

Поступила в редакцию 25.08.2021;

после доработки 09.09.2021;

принята в печать 20.09.2021

Построена модель возбуждения $Mn^{2+}(^6A_1)$ в допированных марганцем квантовых точках (КТ) $ZnCdS$ фемтосекундным лазерным импульсом с несущей частотой, близкой к частоте радиационного перехода между краем валентной зоны и краем зоны проводимости. Модель базируется на том, что возбужденное состояние 4T_1 иона, локализованного вблизи ловушки электрона с энергией в запрещенной зоне, перемешивается обменным взаимодействием с состояниями электронов в зоне проводимости КТ. Модель описывает экспериментально наблюдаемое при очень малых временах задержки между накачивающим и зондирующим лазерными импульсами растущее с ростом времени задержки стимулированное зондирующим импульсом излучение на частоте, отвечающей переходу $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ в Mn^{2+} .

Ключевые слова: квантовая точка, фемтосекундный импульс, обменное взаимодействие, матрица плотности, уравнение Лиувилля, релаксация, стимулированное излучение.

DOI: 10.31857/S0207401X22090102

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большой интерес исследователей вызывают полупроводниковые квантовые точки (КТ). Это связано с их уникальными электронными и оптическими свойствами, которые обусловлены эффектом размерного квантования. Простота в управлении размерами нанокристаллов и их яркая люминесценция являются хорошей платформой для использования в фотовольтаике и оптоэлектронике [1–3].

Одним из типов полупроводниковых КТ, привлекающих внимание исследователей, являются КТ, допированные Mn^{2+} [4–15]. Дело в том, что многие полупроводники имеют широкую запрещенную зону, что ограничивает возможности поглощения видимого света соответствующими КТ.

В то же время Mn^{2+} может излучать оранжевый свет с длиной волны около 590 нм, отвечающий запрещенному по спине переходу $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$.

Для того чтобы использовать это свойство допанта Mn^{2+} , необходима безызлучательная передача электронного возбуждения кристалла-хозяина допанту [15–25]. Практически во всех экспе-

риментах наблюдалось время такой передачи в пикосекундном диапазоне. Исключение представляет работа [25], в которой проводились фемтосекундные эксперименты накачка–зондирование с допированными $Mn^{2+}(3d^5)$ квантовых точках $Zn_xCd_{1-x}S$ и $Zn_xCd_{1-x}S/ZnS$ в коллоидном растворе в циклогексане. Накачивающий лазерный импульс имел несущую частоту ω_{pmp} , несколько меньшую, чем частота $\omega_{СВХ}$ радиационного перехода между краем валентной зоны и краем зоны проводимости (см. рис. 1).

В этих экспериментах уже при временах задержки (τ_{del}) между накачивающим и зондирующим импульсами $\tau_{del} \geq 120$ фс наблюдалось медленно растущее с ростом τ_{del} стимулированное зондирующим импульсом излучение (SE) в области длин волн ~ 590 нм, отвечающей полосе длин волн излучения при переходе $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ в $Mn^{2+}(3d^5)$. Дефект резонанса при передаче энергии возбуждаемого накачивающим импульсом экситона допанту $Mn^{2+}(^6A_1)$ в основном электронном состоянии 6A_1 с образованием $Mn^{2+}(^4T_1)$ в возбужденном состоянии 4T_1 довольно велик ($>5 \cdot 10^3$ см⁻¹). Такую энергию надо передать фо-

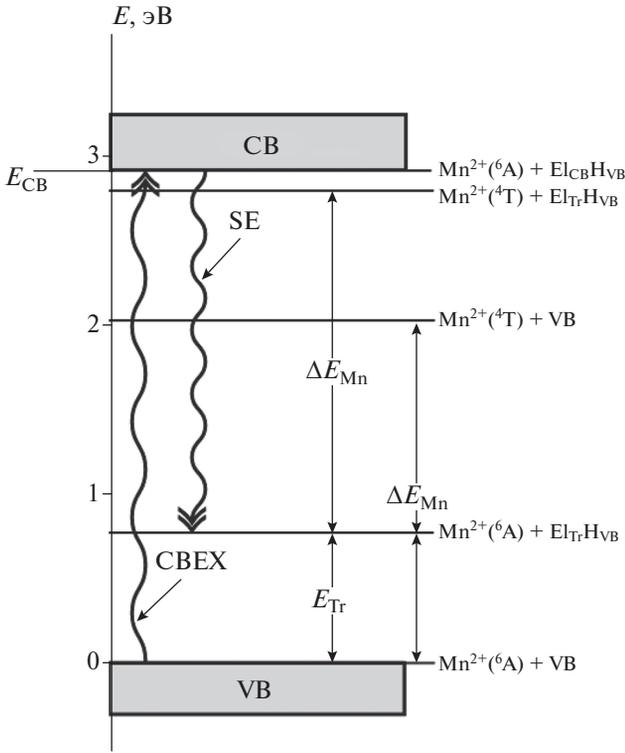


Рис. 1. Система электронных состояний и энергий в квантовых точках ZnCdS, допированных $Mn^{2+}(3d^5)$: VB – валентная зона, CB – зона проводимости, $El_{Tr}H_{VB}$ – электрон в ловушке с дыркой в VB, $El_{CB}H_{VB}$ – электрон на краю CB с дыркой в VB, E_{Tr} – энергия электрона в ловушке, ΔE_{Mn} – энергия перехода $Mn^{2+}(4T) \rightarrow Mn^{2+}(6A)$, E_{CB} – энергия края зоны проводимости, SE – стимулированное зондирующим лазерным импульсом излучение, CBEX – возбуждение квантовой точки накачивающим лазерным импульсом.

нонам. Это многофононный процесс, и поэтому его время существенно превышает 120 фс. В настоящей работе предлагается простая модель, позволяющая качественно объяснить наблюдаемый в работе [25] эффект.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Модель электронной подсистемы

Предлагаемая модель, объясняющая быстрое появление стимулированного излучения в экспериментах накачка–зондирование в работе [25] тем, что в полупроводниковых КТ имеется весьма высокая концентрация ловушек электронов с энергиями в запрещенной зоне [26–36].

Предполагается, что в рассматриваемом коллоидном растворе имеется некоторая заметная концентрация N^* наночастиц, в которых присут-

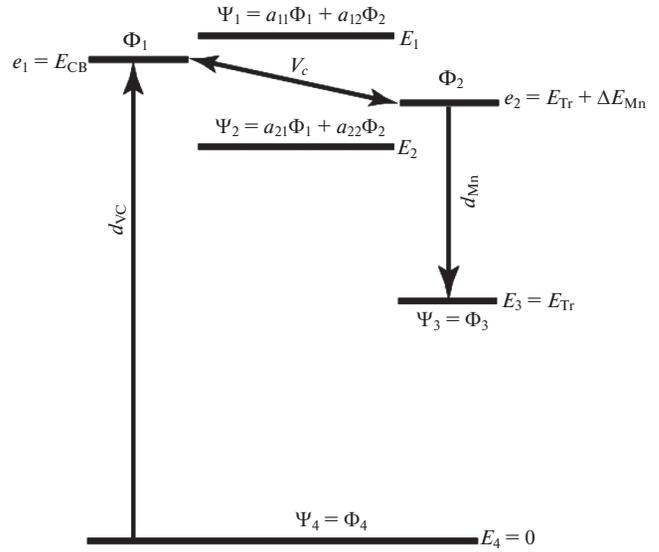


Рис. 2. Четырехуровневая модель электронных состояний, описывающая показанную на рис. 1 электронную подсистему квантовой точки $Zn_xCd_{1-x}S/Mn^{2+}(3d^5)$.

ствуют “комплексы” $Mn^{2+}(6A_1)/Tr$. В этих комплексах $Mn^{2+}(6A_1)$ локализован вблизи ловушки Tr, электронный уровень которой E_{Tr} (см. рис. 1) удовлетворяет следующему условию:

$$|\Delta E_{Mn} + E_{Tr} - E_{CB}| \ll E_{CB} - \Delta E_{Mn}. \quad (1)$$

В пренебрежении взаимодействием между электронами, принадлежащими $Zn_xCd_{1-x}S$ и Mn^{2+} волновые функции “комплексов” $Mn^{2+}(6A_1) + El_{CB}H_{VB}$, $Mn^{2+}(4T) + El_{Tr}H_{VB}$, $Mn^{2+}(6A_1) + El_{Tr}H_{VB}$ и $Mn^{2+}(6A_1) + VB$ (см. рис. 2) могут быть представлены в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Phi_1(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{e,Mn}) &= \Theta_{CB}(\mathbf{r}_e)\Phi_{Mn}(\mathbf{r}_{e,Mn}), \\ \Phi_2(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{e,Mn}) &= \Theta_{Tr}(\mathbf{r}_e)\Phi_{Mn^*}(\mathbf{r}_{e,Mn}), \\ \Phi_3(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{e,Mn}) &= \Theta_{Tr}(\mathbf{r}_e)\Phi_{Mn}(\mathbf{r}_{e,Mn}), \\ \Phi_4(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{e,Mn}) &= \Theta_{VB}\Phi_{Mn}(\mathbf{r}_{e,Mn}). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\Theta_{CB}(\mathbf{r}_e)$ – волновая функция выбитого из валентной зоны электрона в зоне проводимости, $\Theta_{Tr}(\mathbf{r}_e)$ – волновая функция выбитого из валентной зоны электрона, локализованного в ловушке, Θ_{VB} – волновая функция электронов в валентной зоне, $\Phi_{Mn}(\mathbf{r}_e, Mn)$ и $\Phi_{Mn^*}(\mathbf{r}_e, Mn)$ – волновые функции локализованного вблизи ловушки допанта Mn^{2+} в состояниях $6A_1$ и $4T$ соответственно (\mathbf{r}_e – координаты электрона, выбитого из валентной зоны; $\mathbf{r}_{e, Mn}$ – совокупность координат электронов допанта Mn^{2+}).

Следует подчеркнуть, что все это относится к качественной модели, не учитывающей спины электронов и спин-орбитальное взаимодействие.

При этом в рамках более детального рассмотрения можно показать, что сохранение полного спина может быть обеспечено для всех представляющих интерес радиационных переходов в системе $Zn_xCd_{1-x}S/Mn^{2+}$ обменным взаимодействием между электронными подсистемами $Zn_xCd_{1-x}S$ и Mn^{2+} (см. [37–39]). Соответственно, в предлагаемой модели вводятся эффективные дипольные моменты перехода

$$\begin{aligned} d_{VC} &= \langle \Phi_4 | \hat{D} | \Phi_1 \rangle, \\ d_{Mn} &= \langle \Phi_2 | \hat{D} | \Phi_3 \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

где \hat{D} – оператор дипольного момента электронной подсистемы квантовой точки. Оценка этих величин по экспериментальным радиационным временам жизни из [9] дает $d_{VC}^2 \approx d_{Mn}^2 \sim 10^{-3} - 10^{-4} D^2$. Первый из них определяет переход электрона из валентной зоны в зону проводимости под действием накачивающего лазерного импульса – СВEX на рис. 1, а второй – стимулированное зондирующим лазерным импульсом излучение $Mn^{2+}(^4T) - SE$ на рис. 1.

В рассматриваемой здесь модели особенно важно, что не равен нулю матричный элемент $V_c = \langle \Phi_1 | \hat{V}_{ex} | \Phi_2 \rangle$, где \hat{V}_{ex} – оператор обменного взаимодействия. Всюду ниже для простоты будем предполагать, что матричный элемент V_c действителен. Как показывают расчеты, проведенные в работах [37–39], $|V_c|$ имеет порядок величины $10^1 - 10^2$ см⁻¹. Это приводит к тому, что состояния $\Phi_1(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{e,Mn})$ и $\Phi_2(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{e,Mn})$ перемешиваются, а соответствующие им уровни энергии расщепляются (см. рис. 2). Что касается изолированных по энергии состояний Φ_3 и Φ_4 , то влияние обменного взаимодействия на эти состояния не существенно и учитываться здесь не будет.

Волновые функции и уровни энергии перемешанных состояний Ψ_1 и Ψ_2

Базис модельных электронных состояний, не учитывающий слабую связь между электронной системой квантовой точки $ZnCdS$ и допанта $Mn^{2+}(3d^5)$, включает четыре состояния (см. (2) и рис. 2). В соответствии с рис. 2 матрица $\hat{H}^{(d)}$ электронного гамильтониана на \hat{H} в базисе состояний $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4$ имеет следующий вид (здесь и всюду ниже электронная энергия отсчитывается от уровня энергии $E_4 = 0$ основного состояния Φ_4):

$$\hat{H}^{(d)} = \begin{pmatrix} e_1 & V_c & 0 & 0 \\ V_c & e_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_4 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

При этом перемешанные функции Ψ_1 и Ψ_2 имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \cos \theta \Phi_1 + \sin \theta \Phi_2, \\ \Psi_2 &= -\sin \theta \Phi_1 + \cos \theta \Phi_2, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2V_c}{e_1 - e_2} \right). \quad (6)$$

Соответствующие же уровни энергии E_1 и E_2 определяются следующими формулами:

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(e_1 + e_2) \pm \frac{1}{2} \left[(e_1 - e_2)^2 + 4V_c^2 \right]^{1/2}. \quad (7)$$

В рассматриваемой модели электронных состояний (см. (4)–(7) и рис. 2) состояния Φ_3 и Φ_4 , далеко отстоящие по энергии от состояний Φ_1 и Φ_2 и друг от друга, и соответствующие им уровни энергии не модифицируются обменным взаимодействием. Ниже для единообразия для них будут использоваться обозначения Ψ_3 и Ψ_4 и E_3 и E_4 .

Матрица $\hat{H}^{(ad)}$ электронного гамильтониана \mathbf{H} в базисе состояний Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 и Ψ_4 имеет следующий диагональный вид:

$$\hat{H}^{(ad)} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_4 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Схема эксперимента

Прежде чем переходить к рассмотрению интерпретации результатов экспериментов, полученных в работе [25] в рамках описанной выше модели электронной подсистемы наночастиц с ионами $Mn^{2+}(^6A_1)$, локализованными вблизи ловушки электрона с энергией в запрещенной зоне, представляется полезным описать схему этих экспериментов. Следует отметить, что в этих экспериментах использовался метод накачка–зондирование, в котором накачка осуществлялась спектрально ограниченным импульсом, но зондирование проводилось импульсом-суперконтинуумом с аномально широким спектром (см. [40]). Импульс-суперконтинуум имеет ту же длительность: ~ 10 фс, что и обычно используемые спектрально ограниченные импульсы. Однако этот импульс имеет очень большую спектральную ширину: $\sim 10^4$ см⁻¹. Характерная же спектральная ширина спектрально ограниченных импульсов имеет величину $\sim 10^3$ см⁻¹. Импульсы-суперконтинуумы с указанными свойствами необходимы при исследовании очень быстрых (с характерным временем $\sim 10^{-13} - 10^{-12}$ с) процессов передачи энергии между различными электронными со-

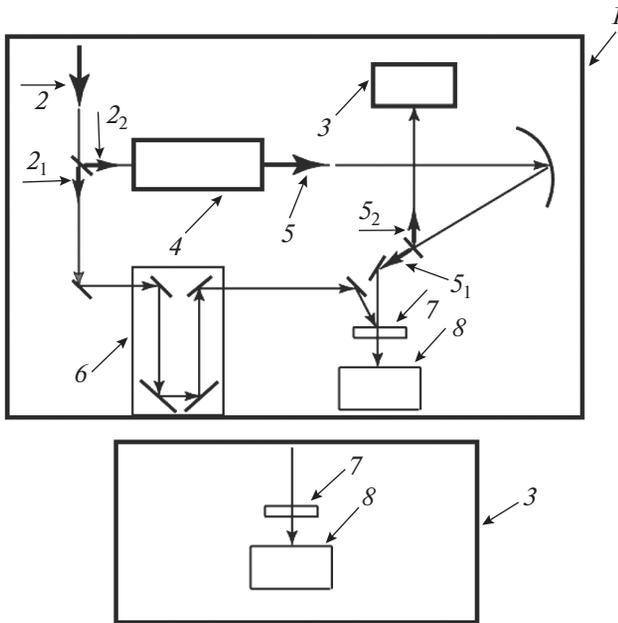


Рис. 3. Схема эксперимента накачка-зондирование с зондирующим импульсом-суперконтинуумом: 1 – основной блок экспериментальной установки; 2 – исходный мощный спектрально ограниченный фемтосекундный импульс, который полупрозрачным зеркалом разделяется на импульсы 2_1 и 2_2 ; 3 – блок сравнения; 4 – элемент преобразования спектрально-ограниченного фемтосекундного импульса в фемтосекундный импульс суперконтинуум; 5 – фемтосекундный импульс-суперконтинуум; который полупрозрачным зеркалом разделяется на импульсы 5_1 и 5_2 ; 6 – линия задержки; 7 – кювета со взвесью квантовых точек в циклогексане; 8 – полихроматор, позволяющий получить спектр коэффициента поглощения.

стояниями, дефект резонанса которых часто превышает $5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (в рассматриваемом здесь случае его величина составляет примерно $6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$).

На рис. 3 представлена схема экспериментов, проведенных в работе [25]. Мощный спектрально ограниченный фемтосекундный импульс 2 разделяется на два импульса. Импульс 2_1 проходит через линию задержки 6 и кювету 7 со взвесью квантовых точек в циклогексане и осуществляет их возбуждение. Импульс 2_2 поступает в элемент 4, преобразующий спектрально-ограниченный фемтосекундный импульс в фемтосекундный импульс-суперконтинуум 5.

Импульс 5 также разделяется на два. Импульс 5_1 поступает в кювету 7 через время задержки τ_{del} после импульса 2_1 и зондирует временную эволюцию возбужденных электронных состояний квантовых точек. Эта эволюция регистрируется полихроматором, позволяющим получить спектр коэффициента поглощения $A_{ex}(\omega, \tau_{del})$. Функция $A_{ex}(\omega, \tau_{del})$ описывает не только возбуждение

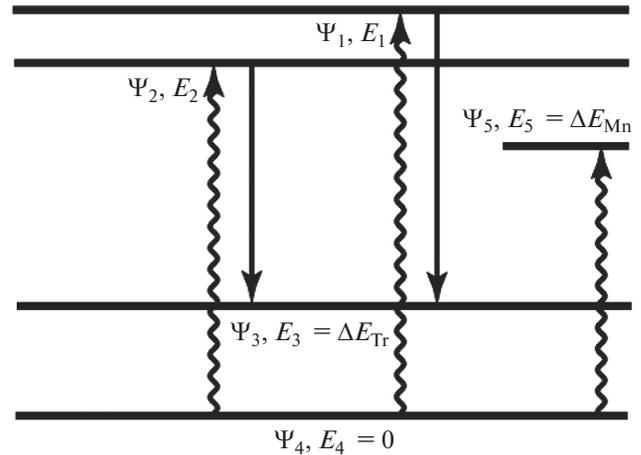


Рис. 4. Модельная система электронных уровней и радиационных переходов между ними.

квантовых точек накачивающим импульсом 2_1 и временную эволюцию соответствующих возбужденных состояний, но и поглощение импульса суперконтинуума 5_1 на электронных переходах из основных состояний, которые не были индуцированы импульсом 2_1 . Поэтому импульс-суперконтинуум 5_2 поступает в блок сравнения, который дает спектр коэффициента поглощения $A_{gr}(\omega)$ квантовых точек в основных электронных состояниях. Эволюцию возбужденных состояний в чистом виде описывает величина $\Delta A(\omega, \tau_{del}) = A_{ex}(\omega, \tau_{del}) - A_{gr}(\omega)$, которая измерялась в [25]. Система уровней, использованная при интерпретации экспериментальных данных, и соответствующие электронные волновые функции показаны на рис. 4.

Функции $\Psi_1 - \Psi_4$ определены формулами (2) и (5). Соответствующие электронные уровни энергии определены формулами (4) и (7). Волновая функция $\Psi_5(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{e,Mn}) = \Theta_{VB} \Phi_{Mn^*}(\mathbf{r}_{e,Mn})$ и соответствующий уровень энергии E_5 отвечает ионам $Mn^{2+}(4T)$, не локализованным вблизи ловушек. Волнистые стрелки отвечают индуцированным импульсом-суперконтинуумом 5_1 переходам в возбужденные электронные состояния допированных Mn^{2+} квантовых точек из их основных состояний. Эффект этих переходов исключается при формировании описанной выше величины $\Delta A(\omega, \tau_{del})$. Прямые стрелки – стимулированному импульсом-суперконтинуумом 5_1 излучению заселенных накачивающим спектрально ограниченным импульсом в незаселенное при комнатной температуре состояние Ψ_3 . Именно этот процесс определяет измеренную в работе [25] величину $\Delta A(\omega, \tau_{del})$, которая рассчитывается в настоящей работе в рамках модели электронных состояний, показанной на рис. 2.

**Формирование электронного волнового пакета
накачивающим спектрально
ограниченным импульсом**

Эксперименты в работе [25] проводились в коллоидном растворе квантовых точек ZnCdS в циклогексане при температуре 278 К. Поэтому эволюция электронного волнового пакета, сформированного накачивающим спектрально ограниченным лазерным импульсом, определяется не только внутренней динамикой КТ, но и диссипативными процессами, связанными взаимодействием со средой. Строго говоря, в такой ситуации эту эволюцию следует описывать в терминах эволюции матрицы плотности $\hat{\rho}(t)$ (см, например, [41–44]). Формирование включающего возбужденные состояния Ψ_1 и Ψ_2 электронного волнового пакета при моделировании реального эксперимента в [25] определяется следующим:

1. Поскольку частота повторяемости накачивающих импульсов в экспериментах составляет примерно 10^2 Гц, начальные условия для $\hat{\rho}(t)$ можно задать при $t \rightarrow -\infty$.

2. Энергия состояний Ψ_1 , Ψ_2 и Ψ_3 по отношению к энергии основного состояния Ψ_4 превышает $5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ($7 \cdot 10^3 \text{ К}$). Поэтому начальное состояние может считаться чистым и описываться волновой функцией $\Psi_4 = \Phi_4$, а заселенности состояний Ψ_1 , Ψ_2 и Ψ_3 до прихода накачивающего импульса могут считаться равными нулю.

3. Как следует из (1) и рис. 1, несущая частота накачивающего лазерного импульса ω_{pmp} и наблюдаемая частота ω_{SE} , отвечающая стимулированным зондирующим импульсом переходам $\Psi_1 \rightarrow \Psi_3$ и $\Psi_2 \rightarrow \Psi_3$, значительно превосходят частоту $\omega_{Tr} = E_{Tr}/\hbar$. Поэтому возможная индуцированная внешним полем излучения связь Ψ_4 с Ψ_3 не существенна в рассматриваемом случае и ею можно пренебречь. Состояние Ψ_4 связывается внешним полем излучения только с состоянием Φ_1 , а состояние Ψ_3 – только с состоянием Φ_2 . Соответственно матрицу электронного дипольного момента квантовой точки в базисе Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 и Ψ_4 можно взять в следующем виде (см. (3), (5) и рис. 2):

$$\hat{\mathbf{D}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{13} & d_{14} \\ 0 & 0 & d_{23} & d_{24} \\ d_{13} & d_{23} & 0 & 0 \\ d_{14} & d_{24} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} d_{13} &= d_{Mn} \sin \theta, & d_{14} &= d_{VC} \cos \theta, \\ d_{23} &= d_{Mn} \cos \theta, & d_{24} &= -d_{VC} \sin \theta. \end{aligned} \quad (10)$$

4. Эволюция $\hat{\rho}(t)$ с момента прихода накачивающего импульса определяется следующими временными параметрами: длительность накачива-

ющего импульса τ_{pmp} ; временем фазовой релаксации τ_{ph} , характеризующим скорость затухания недиагональных элементов матрицы плотности; временем τ_{pt} переноса заселенности между лежащими близко по энергии перемешанными состояниями Ψ_1 и Ψ_2 . Эти характерные времена определяются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \tau_{pmp} &\sim 10^{-14} \text{ с}, & \tau_{ph} &\sim 10^{-13} \text{ с} > \tau_{pmp}, \\ \tau_{pt} &> 10^{-13} \text{ с} \gg \tau_{pmp}. \end{aligned} \quad (11)$$

Порядки величин τ_{pmp} и τ_{pt} следуют из данных работы [25]. Что касается фазовой релаксации, то прежде всего следует отметить, что, как будет показано в дальнейшем при обсуждении формирования сигнала SE, именно она определяет спектральную ширину стимулированного зондирующим импульсом излучения в [25]. Хорошо известно (см., например, [41, 45]), что фазовая релаксация включает две компоненты – однородную и неоднородную. Однородная фазовая релаксация обязана, как и перенос заселенности, динамическому взаимодействию электронных степеней свободы КТ с ее колебательными степенями свободы и средой. Неоднородная релаксация обязана статистическому разбросу параметров КТ. Ширины полос выцветания и SE, наблюдаемых в [25], составляют $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$. Формально эта величина соответствует времени релаксации $\sim 10^{-15} \text{ с}$ и (ср. с (11)), практически полностью определяется неоднородным уширением. Однако в работе [25] имеются количественные результаты, касающиеся временной эволюции максимума гауссовского распределения абсолютной величины дифференциального коэффициента стимулированного излучения (отрицательного поглощения). Именно эта величина в компактном виде особенно ярко описывает отмеченное выше очень раннее появление сигнала SE и его роста с ростом τ_{del} . Поэтому в рассматриваемой здесь модели учитываются только узкие полосы вблизи максимумов полос СВEX и SE с шириной порядка ширины, обязанной однородному уширению с характерным временем τ_{ph} из соотношений (11).

Накачивающий спектрально ограниченный лазерный импульс

$$E_{pmp}(t) = E_0 \exp(-t^2/\tau_{pmp}^2) \cos(\omega_{pmp}t) \quad (12)$$

создает электронный волновой пакет, включающий возбужденные состояния Ψ_1 и Ψ_2 . Как отмечалось выше, начальное состояние системы является чистым и описывается волновой функцией Ψ_4 . Поэтому, учитывая то, что $\tau_{ph} > \tau_{pmp}$ (см. (11)), формирование исходного волнового пакета под действием накачивающего импульса может быть описано с использованием временного уравнения Шредингера. Для этого удобно представить

волновую функцию $\Psi(t)$ электронной системы в следующем виде:

$$\Psi(t) = a_1(t)\Psi_1 \exp(-i\omega_1 t) + a_2(t)\Psi_2 \exp(-i\omega_2 t) + a_3(t)\exp(-i\omega_3 t)\Psi_3 + a_4(t)\exp(-i\omega_4 t)\Psi_4. \quad (13)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \omega_1 &= E_1/\hbar, \quad \omega_2 = E_2/\hbar, \\ \omega_3 &= E_3/\hbar, \quad \omega_4 = E_4/\hbar = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Решение временного уравнения Шредингера в первом порядке теории возмущений по взаимодействию $\hat{V}_{pmp}(t)$ накачивающего поля $E_{pmp}(t)$ с дипольным моментом $\hat{\mathbf{D}}$ (см. (9)) квантовой точки при начальных условиях

$$\begin{aligned} a_1(-\infty) &= 0, \quad a_2(-\infty) = 0, \\ a_3(-\infty) &= 0, \quad a_4(-\infty) = 1 \end{aligned} \quad (15)$$

дает:

$$\begin{aligned} a_1(t) &= \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^t \langle 1 | \hat{V}_{pmp}(t') | 4 \rangle \exp(i\omega_1 t') dt', \\ a_2(t) &= \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^t \langle 2 | \hat{V}_{pmp}(t') | 4 \rangle \exp(i\omega_2 t') dt', \\ a_3(t) &= 0, \quad a_4(t) = 1. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь (см. [46])

$$\begin{aligned} \langle 1 | \hat{V}_{pmp}(t) | 4 \rangle &= -F_L E_{pmp}(t) d_{14}, \\ \langle 2 | \hat{V}_{pmp}(t) | 4 \rangle &= -F_L E_{pmp}(t) d_{24}, \end{aligned} \quad (17)$$

где электрическое поле $E_{pmp}(t)$ определено в (12), матричные элементы дипольного момента d_{14} и d_{24} определены в (10), и

$$F_L = (n^2 + 2)/3 \quad (18)$$

– лоренцева поправка, учитывающая поляризацию среды (n – показатель преломления). Для использованного в работе [25] в качестве растворителя циклогексана $n^2 \approx 2$ в представляющем интерес интервале частот $3 \cdot 10^{15} - 4.5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

Зондирующий импульс длительностью τ_{pr} воздействует на возбужденную накачивающим импульсом квантовую точку через время задержки

$$\tau_{del} \gg \tau_{pmp} \sim \tau_{pr} \sim 10^{-14} \text{ с}. \quad (19)$$

Поэтому хорошим начальным условием $\hat{\rho}^{(in)}$ для матрицы плотности $\hat{\rho}(t)$, которая затем эволюционирует вследствие внутренней динамики и релаксации и зондируется пробным импульсом, является матрица плотности, отвечающая сфор-

мированному накачивающим лазерным импульсом электронному волновому пакету. В базисе состояний $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ эта матрица имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^{(in)} &= \begin{pmatrix} \rho_{11}^{(in)} & \rho_{12}^{(in)} & 0 & \rho_{14}^{(in)} \\ \rho_{12}^{(in)*} & \rho_{22}^{(in)} & 0 & \rho_{24}^{(in)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \rho_{14}^{(in)*} & \rho_{24}^{(in)*} & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \rho_{11}^{(in)} = a_1(\infty) a_1(\infty)^*, \\ \rho_{12}^{(in)} &= a_1(\infty) a_2(\infty)^*, \quad \rho_{22}^{(in)} = a_2(\infty) a_2(\infty)^*, \\ \rho_{14}^{(in)} &= a_1(\infty), \quad \rho_{24}^{(in)} = a_2(\infty); \\ a_1(\infty) &= -\frac{F_L E_0 d_{vc} \tau_{pmp} \sqrt{\pi}}{2\hbar} \times \\ &\times \exp\left\{-\frac{1}{4}(\omega_1 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right\} \cos\theta, \\ a_2(\infty) &= \frac{F_L E_0 d_{vc} \tau_{pmp} \sqrt{\pi}}{2\hbar} \times \\ &\times \exp\left\{-\frac{1}{4}(\omega_2 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right\} \sin\theta. \end{aligned} \quad (20)$$

Временная эволюция сформированного накачивающим импульсом электронного волнового пакета

Временная эволюция сформированной накачивающим импульсом электронной матрицы плотности $\hat{\rho}^{(in)}$ определяется управляющим уравнением

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = \mathcal{L}\hat{\rho}(t) + \mathfrak{H}\hat{\rho}(t). \quad (21)$$

Здесь \mathcal{L} – супероператор Лиувилля, описывающий внутреннюю динамику рассматриваемой модельной электронной системы. Он действует на матрицу плотности следующим образом:

$$\mathcal{L}\hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{\mathbf{H}}^{(ad)} \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t) \hat{\mathbf{H}}^{(ad)} \right], \quad (22)$$

где матрица $\hat{\mathbf{H}}^{(ad)}$ электронного гамильтониана КТ дается формулой (8).

Процессы релаксации описываются в рамках простейшего подхода с использованием марковского и секулярного приближений [41, 42, 44]. В этом подходе входящий в (21) релаксационный член $\mathfrak{H}\hat{\rho}(t)$ имеет следующий вид:

$$\Re \hat{\rho}(t) = \begin{pmatrix} \Re \hat{\rho}_{ex}(t) & \Re \hat{\rho}_{eg}(t) \\ \Re \hat{\rho}_{eg}^+(t) & \Re \hat{\rho}_{gr}(t) \end{pmatrix},$$

$$\Re \hat{\rho}_{ex}(t) = \begin{pmatrix} -k_1 \rho_{11}(t) + k_2 \rho_{22}(t) & -k_d \rho_{12}(t) \\ -k_d \rho_{12}^* & -k_2 \rho_{22}(t) + k_1 \rho_{11}(t) \end{pmatrix}, \quad (23)$$

$$\Re \hat{\rho}_{eg}(t) = \begin{pmatrix} -k_d \rho_{13}(t) & -k_d \rho_{14}(t) \\ -k_d \rho_{23}(t) & -k_d \rho_{24}(t) \end{pmatrix},$$

$$\Re \hat{\rho}_{gr}(t) = \begin{pmatrix} 0 & -k_d \rho_{34}(t) \\ -k_d \rho_{34}^* & 0 \end{pmatrix}.$$

Здесь $k_1, k_2 \sim 1/\tau_{pt}$ и $k_d \sim 1/\tau_{ph}$ – константы скорости переноса заселенности и дефазировки (см. (11)). Поскольку эксперименты проводятся при

постоянной температуре, константы скорости переноса заселенности удовлетворяют принципу детального равновесия и их можно представить в следующем виде:

$$k_1 = k_p \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{2k_B T}\right), \quad k_2 = k_p \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{2k_B T}\right). \quad (24)$$

Уравнения (21) должны решаться со следующими начальными условиями:

$$\hat{\rho}(t=0) = \hat{\rho}^{(in)}, \quad (25)$$

где $\hat{\rho}^{(in)}$ дается формулой (20). Это решение в базисе состояний $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ имеет следующий вид:

$$\hat{\rho}(t) = \begin{pmatrix} \hat{\rho}_{ex}(t) & \hat{\rho}_{eg}(t) \\ \hat{\rho}_{eg}^+(t) & \hat{\rho}_{gr}(t) \end{pmatrix},$$

$$\hat{\rho}_{ex}(t) = \begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & \exp[-k_d t - i(\omega_1 - \omega_2)t] \rho_{12}^{(in)} \\ \exp[-k_d t + i(\omega_1 - \omega_2)t] \rho_{12}^{(in)*} & \rho_{22}(t) \end{pmatrix}, \quad (26)$$

$$\hat{\rho}_{eg}(t) = \begin{pmatrix} \exp[-k_d t - i(\omega_1 - \omega_3)t] \rho_{13}^{(in)} & \exp[-k_d t - i\omega_1 t] \rho_{14}^{(in)} \\ \exp[-k_d t - i(\omega_2 - \omega_3)t] \rho_{23}^{(in)} & \exp[-k_d t - i\omega_2 t] \rho_{24}^{(in)} \end{pmatrix},$$

$$\hat{\rho}_{gr}(t) = \begin{pmatrix} 0 & \exp[-k_d t - i\omega_3 t] \rho_{34}^{(in)} \\ \exp[-k_d t + i\omega_3 t] \rho_{34}^{(in)*} & 1 \end{pmatrix};$$

$$\rho_{11}(t) = \frac{[k_2 + \exp(-k_{pt}t)k_1] \rho_{11}^{(in)}}{k_{pt}} - \frac{[-1 + \exp(-k_{pt}t)] k_2 \rho_{22}^{(in)}}{k_{pt}},$$

$$\rho_{22}(t) = \frac{[k_1 + \exp(-k_{pt}t)] k_2 \rho_{22}^{(in)}}{k_{pt}} - \frac{[-1 + \exp(-k_{pt}t)] k_1 \rho_{11}^{(in)}}{k_{pt}}, \quad (27)$$

$$k_{pt} = k_1 + k_2.$$

Простая модель спектра отрицательного поглощения (SE)

Модель спектра отрицательного времязрешенного поглощения базируется на соотношениях различных временных масштабов (см. (11) и (19)). Самое существенное упрощение основывается на том, что $\tau_{del} \gg \tau_{ph}$, τ_{pr} и $\tau_{pt} \gg \tau_{pr}$. Это позволяет сделать два существенных упрощения:

1) к моменту прихода зондирующего импульса когерентность сформированного накачивающим импульсом волнового пакета теряется (исчезают все недиагональные элементы $\hat{\rho}(t)$);

2) в течение всего действия зондирующего импульса на квантовую точку матрицу плотности $\hat{\rho}(t)$ может считаться постоянной и равной

$$\hat{\rho}(\tau_{del}) = \begin{pmatrix} \rho_{11}(\tau_{del}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{22}(\tau_{del}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (28)$$

Поскольку все недиагональные элементы $\hat{\rho}(\tau_{del})$ равны нулю, средний дипольный момент квантовой точки $P_{av}(\tau_{del}) = \text{Sp}(\hat{\rho}(\tau_{del})\hat{D})$ равен нулю. Ненулевой средний дипольный момент наводится в результате взаимодействия квантовой точки с зондирующим лазерным импульсом.

В рассматриваемом приближении задача о расчете индуцированного зондирующим импульсом дипольного момента квантовой точки ставится следующим образом. За начало отсчета времени принимается $t = \tau_{del}$, и начальное условие для соответствующей модельной матрицы плотности $\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del})$ принимает вид $\hat{\rho}_{pr}(t = -\infty, \tau_{del}) = \hat{\rho}(\tau_{del})$. Взаимодействие между электрическим полем зондирующего импульса $E_{pr}(t)$ и квантовой точкой описывается оператором $\hat{V}_{pr}(t) = -F_L E_{pr}(t)\hat{D}$,

где $E_{pr}(t)$ – быстро спадающий при $t \rightarrow \pm\infty$ фемтосекундный импульс-суперконтинуум. Соответственно, уравнение для матрицы плотности принимает вид

$$\frac{d\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del})}{dt} = \mathfrak{L}\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del}) + \mathfrak{H}\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del}) + \mathfrak{L}_{pr}\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del}), \quad (29)$$

где

$$\begin{aligned} \mathfrak{L}_{pr}(t)\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del}) &= \\ &= -\frac{i}{\hbar}(\hat{\mathbf{V}}_{pr}(t)\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del}) - \hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del})\hat{\mathbf{V}}_{pr}(t)), \end{aligned} \quad (30)$$

а \mathfrak{L} и \mathfrak{H} даются формулами (22) и (23).

Уравнение (29) решается с точностью до первого порядка по \mathfrak{L}_{pr} :

$$\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del}) = \hat{\rho}(\tau_{del}) + \hat{\rho}_{pr}^{(1)}(t, \tau_{del}) \quad (31)$$

и, соответственно,

$$\frac{d\hat{\rho}_{pr}^{(1)}(t, \tau_{del})}{dt} = \mathfrak{L}\hat{\rho}_{pr}^{(1)}(t, \tau_{del}) + \mathfrak{H}\hat{\rho}_{pr}^{(1)}(t, \tau_{del}) + \mathfrak{L}_{pr}\hat{\rho}_{pr}(\tau_{del}). \quad (32)$$

Это уравнение удобно решать с использованием преобразования Фурье:

$$\begin{aligned} \rho_{pr}^{(1)}(t, \tau_{del}) &= \int_{-\infty}^{\infty} \widehat{\mathbf{F}}\rho_{pr}^{(1)}(\omega, \tau_{del}) e^{-i\omega t} d\omega, \\ \widehat{\mathbf{F}}\rho_{pr}^{(1)}(\omega, \tau_{del}) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\rho}_{pr}^{(1)}(t, \tau_{del}) e^{i\omega t} dt, \\ \mathfrak{L}_{pr}(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{F}\mathfrak{L}_{pr}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \\ \mathfrak{F}\mathfrak{L}_{pr}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{L}_{pr}(t) e^{i\omega t} dt. \end{aligned} \quad (33)$$

Подстановка (33) в (32) дает, что фурье-компоненты $\widehat{\mathbf{F}}\rho_{pr}^{(1)}(\omega, \tau_{del})$ поправки первого порядка $\hat{\rho}_{pr}^{(1)}(t, \tau_{del})$ к матрице плотности $\hat{\rho}(\tau_{del})$ удовлетворяют следующему алгебраическому уравнению:

$$(-i\omega - \mathfrak{L} - \mathfrak{H})\widehat{\mathbf{F}}\rho_{pr}^{(1)}(\omega, \tau_{del}) = \mathfrak{F}\mathfrak{L}_{pr}(\omega)\hat{\rho}(\tau_{del}). \quad (34)$$

Решение уравнения (34) с учетом (28) дает, что в полосе SE с частотами ω вблизи $\omega_{SE} = (\omega_1 + \omega_2)/2 - \omega_3$ (см. (14), рис. 1 и 2) средний навведенный зондирующим импульсом дипольный момент КТ при времени задержки τ_{del} имеет вид

$$\begin{aligned} P_{av}(\omega, \tau_{del}) &= \text{Sp}\left(\widehat{\mathbf{F}}\rho_{pr}^{(1)}(\omega, \tau_{del})\hat{\mathbf{D}}\right) = \\ &= \alpha(\omega, \tau_{del})\mathbf{F}E_{pr}(\omega), \\ \mathbf{F}E_{pr}(\omega) &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} E_{pr}(t) e^{i\omega t} dt, \\ \alpha(\omega, \tau_{del}) &= -\left[\frac{F_L d_{13}^2 \rho_{11}(\tau_{del})}{\hbar(\omega_1 - \omega_3 - \omega - ik_d)} \right] - \\ &\quad - \left[\frac{F_L d_{23}^2 \rho_{22}(\tau_{del})}{\hbar(\omega_2 - \omega_3 - \omega - ik_d)} \right]. \end{aligned} \quad (35)$$

При этом (см. [47]), интенсивность стимулированного излучения (отрицательного поглощения) пропорциональна мнимой части поляризуемости $\alpha(\omega, \tau_{del})$:

$$\begin{aligned} \text{Im}(\omega, \tau_{del}) &= -\left\{ \frac{F_L d_{13}^2 k_d \rho_{11}(\tau_{del})}{\hbar(\omega_1 - \omega_3 - \omega)^2 + k_d^2} \right\} - \\ &\quad - \left\{ \frac{F_L d_{23}^2 k_d \rho_{22}(\tau_{del})}{\hbar[(\omega_2 - \omega_3 - \omega)^2 + k_d^2]} \right\}, \end{aligned} \quad (36)$$

а сечение стимулированного излучения

$$\sigma_{SE}(\omega, \tau_{del}) = -\frac{4\pi\omega}{c} \text{Im}\alpha(\omega, \tau_{del}). \quad (37)$$

При этом коэффициент усиления пробного импульса в указанной области частот

$$K(\omega, \tau_{del}) = N^* \sigma_{SE}(\omega, \tau_{del}), \quad (38)$$

где N^* – концентрация таких КТ в растворе, в которых Mn^{2+} (${}^6\text{A}$) локализован вблизи ловушки, на которую может сесть электрон в соответствии со схемой на рис. 2. Таким образом, безразмерный дифференциальный коэффициент отрицательного поглощения в рассматриваемой области частот в случае тонкого поглощающего слоя толщиной ℓ дается следующей формулой:

$$\begin{aligned} \Delta A(\omega, \tau_{del}) &= -N^* \ell \frac{4\pi\omega}{c\hbar k_d} \times \\ &\times \left[\frac{F_L d_{13}^2 k_d^2 \rho_{11}(\tau_{del})}{(\omega_1 - \omega_3 - \omega)^2 + k_d^2} + \frac{F_L d_{23}^2 k_d^2 \rho_{22}(\tau_{del})}{(\omega_2 - \omega_3 - \omega)^2 + k_d^2} \right]. \end{aligned} \quad (39)$$

В работе [25] по экспериментальным данным определялась функция $|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max}$ – максимум распределения абсолютной величины дифференциального коэффициента отрицательного поглощения в относительных единицах. В рассматриваемой модели эта функция следующим образом выражается через детализированное общее выражение (39):

$$\begin{aligned}
|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max} &= \frac{\max_{\omega} |\Delta A(\omega, \tau_{del})|}{\max_{\omega} |\Delta A(\omega, \infty)|} = \\
&= \frac{\max_{\omega} [\Phi_1(\omega, \tau_{del}) + \Phi_2(\omega, \tau_{del})]}{\max_{\omega} [\Phi_1(\omega, \infty) + \Phi_2(\omega, \infty)]}, \\
\Phi_1(\omega, \tau_{del}) &= \frac{k_d^2 \sin^2 \theta}{(\omega_1 - \omega_3 - \omega)^2 + k_d^2} \times \\
&\times [B_{11} - B_{12} \exp(-k_{pt} \tau_{del})], \\
\Phi_2(\omega, \tau_{del}) &= \frac{k_d^2 \cos^2 \theta}{(\omega_2 - \omega_3 - \omega)^2 + k_d^2} \times \\
&\times [B_{21} - B_{22} \exp(-k_{pt} \tau_{del})].
\end{aligned} \quad (40)$$

Здесь

$$\begin{aligned}
B_{11} &= \sin^2 \theta \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_2 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \times \\
&\times \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right) + \cos^2 \theta \times \\
&\times \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right), \\
B_{12} &= \sin^2 \theta \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_2 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \times \\
&\times \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right) - \cos^2 \theta \times \\
&\times \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right), \quad (41) \\
B_{21} &= \cos^2 \theta \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right) + \\
&+ \sin^2 \theta \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_2 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right), \\
B_{22} &= \cos^2 \theta \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right) - \\
&- \sin^2 \theta \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_2 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right).
\end{aligned}$$

Выражения для коэффициентов B_{ij} получены с использованием формул (27) для $\rho_{11}(\tau_{del})$ и $\rho_{22}(\tau_{del})$ и (20) для $\rho_{11}^{(in)}$ и $\rho_{22}^{(in)}$.

СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Прежде всего отметим, что общее выражение (39) для $\Delta A(\omega, \tau_{del})$ позволяет качественно объяснить очень большое (три порядка) различие величин сигналов в экспериментах (см. рис. 2 в [25]) в областях длин волн порядка 450 нм (выцветание) и 550–600 нм (SE). Дело, видимо, в том, что определяющая SE концентрация N^* много меньше

определяющей выцветание полной концентрации N квантовых точек в растворе.

Количественное сопоставление развитой в настоящей работе теории с экспериментом можно провести для $|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max}$. Измеренная в [25] для квантовых точек QD2 величина $|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max}^{(exp)}$ при τ_{del} в интервале 10^{-13} – $2 \cdot 10^{-12}$ сможет быть аппроксимирована функцией

$$\begin{aligned}
|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max}^{(exp)} &= 1 - 0.15 \exp(-\tau_{del}/\tau_1), \\
\tau_1 &= 6.25 \cdot 10^{-13} \text{ с.}
\end{aligned} \quad (42)$$

Прежде всего отметим, что (см. (40)), зависимость функции $|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max}$ от τ_{del} определяется константой скорости k_{pt} . Из (27) же следует, что этой константой определяется скорость переноса заселенности между близлежащими по энергии перемешанными состояниями Ψ_1 и Ψ_2 . Поэтому, учитывая то, что время τ_1 имеет характерный для переноса заселенности между близлежащими электронными состояниями порядок величины (см. (11)), естественно отождествить k_{pt} $1/\tau_1$. Если не обращать внимание на зависимость от τ_{del} , то $|\Delta A(\tau_{del})|_{max}$ зависит от величин E_1, E_2, θ и константы скорости фазовой релаксации k_d . Что касается E_1, E_2 и θ , то их величина определяется энергетическими параметрами $e_1 = E_{CB}$, $e_2 = \Delta E_{Mn} + E_{Tr}$ и V_c (см. рис. 1, 2). При расчетах были использованы приведенные в [25] значения $E_{CB} = 23256 \text{ см}^{-1}$, $\Delta E_{Mn} = 16938 \text{ см}^{-1}$. Энергия электрона в ловушке, E_{Tr} , и матричный элемент V_c обменного взаимодействия подбирались из условия согласия результатов расчета с (42). При этом учитывалось, что энергия E_{Tr} должна удовлетворять неравенству (1), а значение $|V_c|$ должно лежать в пределах, полученных в работах [37–39]. Было установлено, что воспроизвести $|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max}^{(exp)}$ удастся, приняв, что $E_{Tr} = 6133 \text{ см}^{-1}$ и $V_c = 59 \text{ см}^{-1}$. При этих значениях E_{Tr} и V_c функция $\Phi_1(\omega, \tau_{del}) \ll \Phi_2(\omega, \tau_{del})$ и поэтому $|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max}$ не зависит от k_d . Кроме того, при этих значениях параметров в шкале длин волн положение λ_{max} максимума распределения абсолютной величины дифференциального коэффициента отрицательного поглощения не зависит от τ_{del} и равно 590 нм. В работе [25] наблюдалось, что в рассматриваемом интервале времен задержки λ_{max} практически не зависит от τ_{del} и равно примерно 580 нм. Следует отметить, что обе величины лежат в центре полосы SE, ширина которой составляет примерно 60 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная в настоящей работе простая аналитическая модель дает качественное и даже в некоторых аспектах количественное описание следующих основных особенностей наблюдавшегося в работе [25] сигнала фемтосекундного эксперимента накачка–зондирование с допированными марганцем квантовыми точками ZnCdS:

1) наблюдение уже при $\tau_{del} = 120$ фс сигнала стимулированного зондирующим импульсом излучения в полосе длин перехода ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в $Mn^{2+}(3d^5)$;

2) медленный рост интенсивности этого излучения с ростом τ_{del} .

Первая особенность объясняется тем, что возбужденное состояние 4T иона Mn^{2+} , локализованного вблизи ловушки электрона с энергией в запрещенной зоне, может лежать близко по энергии к краю зоны проводимости. Это состояние перемешивается обменным взаимодействием с состояниями электронов в зоне проводимости КТ и может возбуждаться накачивающим фемтосекундным импульсом. Поэтому SE появляется сразу после прохождения накачивающего импульса с длительностью порядка 10^{-14} с.

Вторая особенность обязана перераспределению заселенности между двумя отмеченными выше перемешанными состояниями, вызванному релаксационными процессами.

Авторы выражают благодарность В.А. Надточенко за плодотворные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119012890064-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nozik A.J., Beard M.C., Luther J.M. et al.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 6873; <https://doi.org/10.1021/cr900289f>
2. *Николенко Л.М., Разумов В.Ф.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 5. С. 429.
3. *Lodahl P., Mahmoodian S., Stobbe S.* // Rev. Mod. Phys. 2015. V. 87. P. 347; <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.347>
4. *Gumlich H.E.* // J. Lumin. 1981. V. 23. P. 73; [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(81\)90191-5](https://doi.org/10.1016/0022-2313(81)90191-5)
5. *Bhargava R.N., Gallagher D.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 416.
6. *Sooklal K., Cullum B.S., Angel S.M. et al.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 4551.
7. *Dinsmore A.D., Hsu D.S., Gray H.F.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 802.
8. *Song Wei Lua, Burtrand I.L., Zhong Lin Wang* // J. Lumin. 2001. V. 92. P. 73.
9. *Li-Yu Lin, Teng-Ming Chen* // Tamkang J. Sci. Eng. 2002. V. 5. № 3. P. 187.
10. *de Mello Donega C., Bol A.A., Meijerink A.* // J. Lumin. 2002. V. 96. P. 87.
11. *Yang H., Holloway P.H., Ratna B.B.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 586; <https://doi.org/10.1063/1.1529316>
12. *Peng W.Q., Qua S.C., Conga G.W. et al.* // J. Cryst. Gr. 2005. V. 282. P. 179; <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.05.005>
13. *Sapra S., Prakash A., Ghangrekar A. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 1663; <https://doi.org/10.1021/jp049976e>
14. *Hao Ying Lu, Sheng Yuan Chu, Soon Seng Tan* // Jap. J. Appl. Phys. 2005. V. 44. P. 5282.
15. *Zhen-Qian Chen, Chao Lian, Dong Zhou et al.* // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 488. P. 73; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.02.002>
16. *Olano E.M., Grant C.D., Norman T.J. et al.* // J. Nanosci. Nanotech. 2005. V. 5. P. 1492; <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.315>
17. *Бендерский В.А., Кац Е.И.* // Хим. физика. 2009. Т. 28. С. 6.
18. *Kripal R., Gupta A.K., Mishra S.K. et al.* // Spectr. Acta. A. 2010. V. 76. P. 523; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.04.018>
19. *Taguchi S., Ishizumi A., Kanemitsu Y.* // J. Phys. Soc. Jap. 2010. V. 79. P. 063710; <https://doi.org/10.1143/JPSJ.79.063710>
20. *Hsiang-Yun Chen, Maiti S., Dong Hee Son* // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 583; <https://doi.org/10.1021/nn204452e>
21. *Maiti S., Hsiang-Yun Chen, Park Y. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 18226; <https://doi.org/10.1021/jp505162c>
22. *Horoz S., Dai Q., Maloney F.S. et al.* // Phys. Rev. Appl. 2015. V. 3. P. 024011; <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.3.024011>
23. *Данилов В.В., Панфутова А.С., Шилов В.Б. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. С. 58.
24. *Gahlot K., Pradeep K.R., Camellini A.* // ACS Energy Lett. 2019. V. 4. P. 729; <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.9b00064>
25. *Nadtochenko V., Kostrov A., Titov A. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 743. A. 137160; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137160>
26. *Bawendi M.G., Carroll P.J., Wilson W.L. et al.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 946; <https://doi.org/10.1063/1.462114>
27. *Иванов Г.К., Боднева В.Л.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. С. 74.
28. *Балашов Е.М., Иванов Г.К., Колченко Н.Н.* // Хим. физика. 2008. Т. 27. С. 75.
29. *Lee S.F., Osborne M.A.* // ChemPhysChem. 2009. V. 10. P. 2174; <https://doi.org/10.1002/cphc.200900200>
30. *Jones M., Lo S.S., Scholes G.D.* // Proc. Nat. Acad. Sci. 2009. V. 106. P. 3011; <https://doi.org/10.1073/pnas.0809316106>

31. *Mao Ye, Searson P.C.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 125317;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.125317>
32. *Veamatahau A., Bo Jiang, Seifert T. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 17. P. 2850;
<https://doi.org/10.1039/c4cp04761c>
33. *Boehme S.C., Azpiroz J.M., Aulin Y. et al.* // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 3056;
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00050>
34. *Kahmann S., Sytnyk M., Schrenker N. et al.* // Adv. Electron. Mater. 2017. P. 1700348;
<https://doi.org/10.1002/aelm.201700348>
35. *Kushavah D., Mohapatra P.K., Ghosh P. et al.* // Mater. Res. Expr. 2017. V. 4. P. 075007;
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7a4f>
36. *Kirkwood N., Monchen J.O.V., Crisp R.W. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 15712;
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b07783>
37. *Beaulac R., Gamelin D.R.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 224401;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.224401>
38. *Beaulac R., YongFeng, May J.W. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 195324;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.195324>
39. *Bo Peng, Liang W., White M.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 11223;
<https://doi.org/10.1021/jp2118828>
40. *Желтиков А.М.* // УФН. 2006. Т. 176. С. 623.
41. *Mukamel S.* Nonlinear optical spectroscopy. New York, Oxford: Oxford University Press, 1995.
42. *Domcke W., Stock G.* // Adv. Chem. Phys. 1997. V. 100. P. 1.
43. *Gelin M.F., Pisliakov A.V., Egorova D. et al.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 5287;
<https://doi.org/10.1063/1.1547751>
44. *Blum K.* Density matrix theory and applications. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012.
45. *Allen L., Eberly J.H.* Optical resonance and two-level atoms. N.Y., London: John Wiley & Sons, 1975.
46. *Dexter D.L.* // Sol. State. Phys. 1958. V. 6. P. 353.
47. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005.