

СОДЕРЖАНИЕ

Том 41, номер 12, 2022

Элементарные физико-химические процессы

Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н.,
Воробьев А.Б., Иноземцев Я.О., Иноземцев А.В.

Энергии перестройки циклических радикалов

3

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Захаров В.В., Зюзин И.Н., Корсунский Б.Л., Ларикова Т.С., Чуканов Н.В.

Термическое разложение 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-пиразола

7

Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Горбовский К.Г.,
Чуканов Н.В., Игнатьева Е.Л., Дашко Д.В., Яновский Л.С.

Термическая стабильность и эффективность в смесевых топливах
тримолекулярного сокристаллизата энергоемкого
полинитрамина CL-20 с H_2O_2 и H_2O

13

Петров Л.В., Соляников В.М.

Окисление кислородом двойной системы эпоксид стирола –
п-толуолсульфокислота в растворе изопропанола

22

Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В., Кабанов Д.Б.,
Колесникова Л.И., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б.

Динамика прямой трехтельной рекомбинации ионов цезия и фтора,
а также цезия и йода в присутствии атома криптона

26

Горение, взрыв и ударные волны

Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.

Энергетические возможности некоторых азидо- и нитропроизводных
 N,N' -азоазолов как компонентов смесевых энергетических систем

36

Самойленко Н.Г., Шатунова Е.Н., Шкадинский К.Г., Корсунский Б.Л.

Моделирование экзотермического химического превращения
в противоточном реакторе вытеснения

49

Медведев С.П., Иванцов А.Н., Андержанов Э.К.,
Тереза А.М., Хомик С.В., Черепанова Т.Т.

Параметры волн давления в конической ударной трубе
с учетом динамики разрыва мембраны

56

Химическая физика биологических процессов

Богословская О.А., Ольховская И.П., Нечитайло Г.С., Глушенко Н.Н.

Структурно-функциональное состояние растения перца при биокультивировании
на питательной среде с наночастицами железа в асептических условиях

60

Стовбун С.В., Веденкин А.С., Михалева М.Г., Зленко Д.В.,
Воронина Л.И., Бухвостов А.А., Кузнецов Д.А.

Транспорт олигонуклеотидов в клетки HL-60
с помощью наночастиц целлюлозы

66

Химическая физика экологических процессов

Кумпаненко И.В., Шиянова К.А., Панин Е.О., Шаповалова О.В.

Пространственно-временные профили концентраций этилбензола
в глинистой почве в процессе ее электрокинетической ремедиации

70

Химическая физика наноматериалов

Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.

Структурные характеристики композитов на основе In_2O_3 ,
синтезированных гидротермальным методом

79

Химическая физика атмосферных явлений

Зеленов В.В., Апарина Е.В.

Механизм многостадийного захвата N_2O_5 на покрытии из метановой сажи

81

Памяти Бориса Рувимовича Шуба (31.05.1938–31.10.2022)

90

УДК 536.722:541.124.7:541.57:547.232

ЭНЕРГИИ ПЕРЕСТРОЙКИ ЦИКЛИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

© 2022 г. Е. А. Мирошниченко^{1*}, Т. С. Конькова¹, Ю. Н. Матюшин¹,
А. Б. Воробьев¹, Я. О. Иноземцев¹, А. В. Иноземцев¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: eamir02@mail.ru

Поступила в редакцию 25.07.2022;
после доработки 14.09.2022;
принята в печать 20.09.2022

На основе величин энтальпий образования циклических и полициклических соединений, их радикалов в газовой фазе и энергий связей в алифатических алканах определены энергии перестройки радикалов от циклопропана ($\epsilon = 34.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) до циклододекана ($\epsilon = -0.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), а также радикалов адамантана (адамантан-1-ил, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^\bullet$, $\epsilon = 6.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), кубана (кубан-1-ил, $\text{C}_8\text{H}_7^\bullet$, $\epsilon = 78.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и других полициклических соединений.

Ключевые слова: энтальпии образования и атомизации, радикалы циклических углеводородов, энергии перестройки радикалов.

DOI: 10.31857/S0207401X22120135

Радикалы являются важнейшими промежуточными соединениями в процессах химических реакций, однако исследование этих короткоживущих соединений чрезвычайно затруднено из-за их высокой реакционной способности. При описании последовательности химических превращений (при синтезе или распаде соединений) пути их протекания зависят, в первую очередь, от энергетических свойств (энтальпий образования) радикалов. Измерение величин энтальпий образования радикалов экспериментальными калориметрическими методами (кроме стабильных радикалов) невозможно, и обычно их оценивают на основе различных косвенных кинетических методов или с помощью термодинамических расчетов. Однако определение энтальпий образования радикалов дополнительно осложняется тем обстоятельством, что по модели Н.Н. Семёнова [1] распад молекулы R_1R_2 по связи $\text{R}_1\text{—R}_2$ состоит из разделения фрагментов R_1 и R_2 и превращения их

в радикалы R_1^\bullet и R_2^\bullet : $\text{R}_1\text{R}_2 \rightarrow \text{R}_1\text{—R}_2 + \epsilon = \text{R}_1^\bullet + \text{R}_2^\bullet$, где R_1 и R_2 – фрагменты молекул, ϵ – возможная величина изменения энергий фрагментов молекул при переходе их в радикалы (энергия перестройки радикалов), а R_1^\bullet и R_2^\bullet – радикалы, на которые распадается исследуемое соединение. Длительное время после выхода работы [1] предполагалось, что величины ϵ для радикалов равны нулю или не превышают погрешности энтальпий образования радикалов. Современные данные по

энтальпиям образования веществ, радикалов и по энергиям диссоциации связей $D(\text{R}_1\text{—R}_2)$ и прочностям связей $E(\text{R}_1\text{—R}_2)$ (средним термодинамическим энергиям связей) [2, 3] позволяют определять величины ϵ , используя соотношение $D(\text{R}_1\text{—R}_2) = E(\text{R}_1\text{—R}_2) + \epsilon_{\text{R}_1} + \epsilon_{\text{R}_2}$ и формулы химической физики, связывающие энтальпии атомизации, энтальпии образования атомов, веществ, радикалов с энергиями связей. При расчетах величин ϵ используются значения энергий перестройки ϵ , которые зависят только от вида радикала R^\bullet , а для одноатомных фрагментов молекул энергия перестройки равна нулю. Для двухатомных молекул энергии диссоциации связей совпадают со средними термодинамическими энергиями связей $D(\text{R}_1\text{—R}_2) \equiv E(\text{R}_1\text{—R}_2)$. Для расчета величин ϵ в энтальпию атомизации $\Delta_{at}H$, вместо величины $E(\text{R}_1\text{—R}_2)$, вводили ее выражение через энергию диссоциации связи

$$\begin{aligned} D(\text{R}_1 - \text{R}_2) - \epsilon_{\text{R}_1} - \epsilon_{\text{R}_2}, \\ \Delta_{at}H = \sum \Delta_f H_{at} - \Delta_f H^\circ = \\ = \sum E_i = \sum E_{\text{R}_1} + \sum E_{\text{R}_2} + E(\text{R}_1 - \text{R}_2) = \\ = \sum E_{\text{R}_1} + \sum E_{\text{R}_2} + D(\text{R}_1 - \text{R}_2) - \epsilon_{\text{R}_1} - \epsilon_{\text{R}_2}. \end{aligned} \quad (1)$$

Суммы энергий связей во фрагментах молекул, $\sum E_{\text{R}_1}$ и $\sum E_{\text{R}_2}$ необходимые для расчетов, являются величинами постоянными и не зависят от

Таблица 1. Значения средних термохимических энергий связей C_i-H в предельных алканах

<i>i</i>	<i>E_i</i> , кДж · моль ⁻¹
0	415.8
1	415.8
2	410.3
3	403.1

Таблица 2. Значения средних термохимических энергий связей C_i-C_j в предельных алканах

<i>i</i>	<i>E_i</i> , кДж · моль ⁻¹			
	<i>j</i> = 1	<i>j</i> = 2	<i>j</i> = 3	<i>j</i> = 4
1	330.6	342.0	345.2	344.4
2		353.4	355.4	350.8
3			350.4	342.5
4				329.8

Таблица 3. Значения энергии напряжения *E_н*, энергии связей *E*(C₂'-C₂'), энергии перестройки радикалов ε циклических углеводородов

Углеводород	<i>E_н</i> , кДж · моль ⁻¹	<i>E</i> (C ₂ '-C ₂ '), кДж · моль ⁻¹	ε, кДж · моль ⁻¹
Циклопропан	117.1	314.2	34.5
Циклобутан	112.9	325.2	6.8
Циклопентан	30.1	347.4	-10.1
Циклогексан	4.4	352.7	6.4
Циклогептан	31.2	348.9	-23.7
Циклооктан	54.4	346.6	-16.9
Циклононан	59.0	346.8	-7.2
Циклодекан	59.0	347.5	-5.7
Циклоундекан	54.9	348.4	-5.3
Циклододекан	25.4	351.3	-0.5

того, какой молекуле они соответствуют. В этом можно убедиться, например, после преобразования уравнения для энтальпии атомизации соединения CaNbOсNd. Тогда получим

$$\begin{aligned} \Delta_{at}H &= a(\Delta_f H_C^{\circ}) + b(\Delta_f H_H^{\circ}) + c(\Delta_f H_O^{\circ}) + \\ &+ d(\Delta_f H_N^{\circ}) + \Delta_f H_{R_1}^{\circ} + \Delta_f H_{R_2}^{\circ} + \Delta_f H_{R_1 R_2}^{\circ} = \\ &= \Sigma E_{R_1} + \Sigma E_{R_2} + \Delta_f H_{R_1}^{\circ} + \Delta_f H_{R_2}^{\circ} - \\ &- \Delta_f H_{R_1 R_2}^{\circ} - \varepsilon_{R_1} - \varepsilon_{R_2}. \end{aligned} \quad (2)$$

После преобразования (2) получается уравнение

$$\begin{aligned} a(\Delta_f H_C^{\circ}) + b(\Delta_f H_H^{\circ}) + c(\Delta_f H_O^{\circ}) + d(\Delta_f H_N^{\circ}) = \\ = \Sigma E_{R_1} + \Sigma E_{R_2} + \Delta_f H_{R_1}^{\circ} + \Delta_f H_{R_2}^{\circ} - \varepsilon_{R_1} - \varepsilon_{R_2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Из (3) следует, что сумма $\Sigma E_{R_1} + \Sigma E_{R_2}$ состоит только из постоянных величин, относящихся к R₁ и R₂:

$$\begin{aligned} \Sigma E_{R_1} + \Sigma E_{R_2} &= a(\Delta_f H_C^{\circ}) + b(\Delta_f H_H^{\circ}) + c(\Delta_f H_O^{\circ}) + \\ &+ d(\Delta_f H_N^{\circ}) - (\Delta_f H_{R_1}^{\circ} + \Delta_f H_{R_2}^{\circ}) + (\varepsilon_{R_1} + \varepsilon_{R_2}). \end{aligned} \quad (4)$$

Например, рассчитанная сумма энергий связей для фрагмента фенила равна $\Sigma E_{C_6H_5} = (5052.83 \pm 0.03)$ кДж · моль⁻¹, для чего используются термохимические данные из различных по химическим свойствам веществ: C₆H₆, C₆H₅CH₃, C₆H₅OH, C₆H₅NO₂, C₆H₅NH₂, C₆H₅COOH, C₆H₅C₆H₅, C₆H₅I, C₆H₅Br, C₆H₅Cl, C₆H₅F. Энтальпии образования этих соединений взяты из [4], атомов и радикалов – из [5], а радикала фенила C₆H₅• – из [6]: (337.2 ± 1.3) кДж · моль⁻¹.

Для примера оценим энергетические свойства циклопропана и энергию перестройки радикала циклопропила. Энтальпия образования циклопропана в газовой фазе составляет (53.3 ± 0.5) кДж · моль⁻¹ [4], а радикала циклопропила – (279.9 ± 10.5) кДж · моль⁻¹ [5]. Энтальпия атомизации циклопропана равна 3404.9 кДж · моль⁻¹. Используя данные табл. 1, 2 [7], определяем энергию напряжения циклопропана *E_н* относительно суммы углеводородных связей из этих таблиц (относительно энтальпий атомизации соответствующих алканов), которая равна *E_н* = 117.1 кДж · моль⁻¹. Из данных табл. 1, 2 по энергии связи *E*(C₂-H) в предельных углеводородах можно оценить энергии связей *E*(C₂'-C₂') в циклопропане: 314.2 кДж · моль⁻¹. Исходя из величин энтальпий образования радикала циклопропила, водорода и пропана, получаем значение энергии диссоциации связи *D*(C₃H₅-H), равное 444.8 кДж · моль⁻¹, а энергия перестройки радикала циклопропила равна 34.5 кДж · моль⁻¹. Аналогичным образом получены данные по энергетическим свойствам циклических углеводородов (табл. 3).

Одним из наиболее эффективных способов вычисления значений *E* и ε является совместный их расчет для связей с одинаковым ближайшим окружением, для которых реально предположить близость величин энергии связей *E*. Этот способ мы использовали при расчете энергии перестройки азидного радикала [8].

В качестве примера определения энергий перестройки радикалов каркасных соединений на основе совместного расчета можно привести расчеты значений ϵ радикалов адамантила-1 и адамантила-2. Довольно прост расчет для адамантила-2, когда для оценки ϵ можно сопоставить величину $E(C_2-H)$ из табл. 1, 2 ($410.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) с величиной энергии диссоциации связи $D(C_2-H)$ в адамантане, рассчитанной по уравнению (1) из энтальпий образования адамантила-2 ($61.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [5]), атома водорода ($(217.998 \pm 0.006) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [5]) и адамантана ($(-132.3 \pm 2.2) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [9]) в газовой фазе. При такой оценке энергия перестройки радикала адамантила-2 равна $1.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Для расчета энергии перестройки адамантила-2 можно выбрать радикал циклогексила и молекулу циклогексана и, исходя из данных по их энтальпиям образования (для циклогексана и циклогексила – это (-123.4 ± 0.8) [4] и $(75.3 \pm 6.3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [5] соответственно) и используя данные табл. 1, 2 ($E(C_2-C_2) = 353.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), из значения энтальпии атомизации находим $E(C_2-H) = 409.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в циклогексане при энергии диссоциации $D(C_2-H) 416.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и получаем для циклогексила $\epsilon = 6.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энергия диссоциации $D(C_2-H)$ в адамантане составляет $412.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Принимая одинаковыми величины $E(C_2-H)$ в циклогексане ($409.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и адамантане, получаем для адамантила-2 равной $\epsilon = 2.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Для расчета величины ϵ адамантила-1 также можно использовать два варианта. Вначале сопоставим энергию диссоциации связи $D(C_3-H)$ в адамантане с величиной $E(C_3-H)$ для углеводородов из табл. 1, 2 ($403.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Величина $D(C_3-H)$ в адамантане, полученная из энтальпий образования адамантила-1 ($51.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [5]), атомарного водорода и адамантана составила $401.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энергия перестройки радикала адамантила-1 получена равной $-1.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В другом варианте расчета адамантан сопоставляется со структурами, содержащими связи C_3-H . К сожалению, авторам неизвестны величины энтальпии образования циклических ненапряженных структур со связями C_3-H и соответствующими радикалами при атоме C_3^\bullet , поэтому для сопоставления с адамантаном и радикалом адамантила-1 лучше всего использовать транс-октагидронафталин и его радикал в положении C_3^\bullet . Однако данные по энтальпии образования такого радикала в литературе отсутствуют. Для алкильных радикалов C_3^\bullet можно сопоставить значения энтальпий образования 2-метилпропана ($(-134.2 \pm 0.6) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [4]) и радикала

Таблица 4. Значения энергии перестройки ϵ полициклических (каркасных) радикалов

Радикал	ϵ , кДж · моль ⁻¹
Норборнил-1-ил (бицикло [2, 2, 1]гепт-1-ил), C ₇ H ₁₁ [•]	6.1
Кубан-1-ил, C ₈ H ₇ [•]	78.9
Бициклооктан-1-ил, C ₈ H ₁₃ [•]	6.1
Тетралин-1-ил (1,2,3,4-тетрагидронафталин-1-ил), C ₁₀ H ₁₁ [•]	8.2
Адамантан-1-ил, C ₁₀ H ₁₅ [•]	6.5
Адамантан-2-ил, C ₁₀ H ₁₅ [•]	2.2
Транс-октагидронафталин-1-ил, C ₁₀ H ₁₇ [•]	6.5

(CH₃)₃C[•] ($(48 \pm 3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [5]), разница между которыми составляет $182.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для 2-метилбутана ($(-153.6 \pm 0.9) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [4]) и (C₂H₅(CH₃)₂C[•] ($29 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [5]) разница значений энтальпий образования составила $182.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Сопоставление энтальпий образования в газовой фазе адамантана ($(-132.3 \pm 2.2) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [9]) и адамантила-1 ($51.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [5]) дает разницу в энтальпиях образования в $183.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что близко к двум предыдущим величинам (они совпадают не только в пределах для погрешности радикалов, но даже в пределах для погрешности соединений из [4]). Если принять для бициклической структуры транс-октагидронафталина (декалина) разницу в энтальпиях образования этого соединения равной $(-182.1 \pm 2.3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [4] и для соответствующего радикала принять эту разницу такой же, как и для адамантана и его радикала, то получим значение энтальпии образования транс-октагидронафталин-1-ила, равное $1.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эта величина дает возможность определить энергию диссоциации связи $D(C_3-H)$ в транс-октагидронафталине равной $401.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энергия связи $E(C_3-H)$ в транс-октагидронафталине, полученная из его энтальпии атомизации и энергий связей (по табл. 1, 2), равна $408.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Найденная из этих величин энергия перестройки радикала транс-октагидронафталин-1-ила составила $-6.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Если принять $E(C_3-H)$ в адамантане по величине такой же, как в транс-октагидронафталине ($408.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), то из $D(C_3-H) = 401.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в адамантане для адамантила-1 определяем $\epsilon = -6.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эта величина, полученная для наиболее близкой по строению структуры, более предпочтительна,

чем предыдущая, хотя в пределах погрешности энтальпий образования радикалов они совпадают.

Аналогичным способом с использованием данных по энтальпиям образования соединений [4], их радикалов [5] и табл. 1, 2 были рассчитаны энергии перестройки ϵ ряда каркасных радикалов (табл. 4). Из величин энергий перестройки радикалов каркасных структур можно заключить, что образование радикалов при атомах углерода C_2 и C_3 несколько снижает энергетику радикалов относительно углеводородных радикалов, а появление радикальной частицы в кубане и соответствующая перестройка межатомных связей значительно напрягают каркас кубана и увеличивают энергетику его радикала.

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер ААА-А21-121011990037-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семёнов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Каранетьянец М.Х., Дракин С.И. Структура вещества. М.: Высш. шк., 1970.
3. Коттрелл Т.Л. Прочность химических связей. М.: Изд-во иностр. лит., 1956.
4. Pedley J.B. Thermochemical data and structures of organic compounds. TRC data ser. V. 1. College Station, TX, USA: Thermodynamic Research Center. Texas, 1994.
5. Luo Y. Comprehensive handbook of chemical bond energies. Boca Raton—London—New York: CRC Press, 2007; <https://doi.org/10.1201/9781420007282>
6. Stevens W.R., Ruscic B., Baer T. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114(50). P. 13134; <https://doi.org/10.1021/jp107561s>
7. Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030051>
8. Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н., Конькова Т.С., Орлов Ю.Д., Берлин А.А. // ДАН. 2017. Т. 477. № 4. С. 429; <https://doi.org/10.7868/S0869565217340096>
9. Emel'yanenko V.N., Nagrimanov R.N., Solomonov B.N., Verevkin S.P. // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 101. P. 130.

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]-ПИРАЗОЛА

© 2022 г. В. В. Захаров^{1*}, И. Н. Зюзин¹, Б. Л. Корсунский^{1,2}, Т. С. Ларикова¹, 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 30.08.2021;

после доработки 17.01.2022;

принята в печать 20.01.2022

В изотермическом и неизотермическом режимах изучено термическое разложение 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)пиразола (I). Теплоты плавления и термического разложения соединения I найдены равными соответственно –153.4 Дж/г (–9.0 ккал/моль) и 494.3 Дж/г (28.8 ккал/моль). Процесс термического разложения соединения I в открытой и замкнутой реакционных системах протекает по-разному. В открытой системе скорость процесса монотонно уменьшается в соответствии с кинетическим законом порядка 0.5. В замкнутой системе реакция протекает с самоускорением и описывается уравнением автокатализа со вторым кинетическим порядком по автокатализатору. На основании полученных данных процесса предложен механизм разложения, согласно которому первая стадия реакции протекает через циклическое пятичленное переходное состояние. Помимо этого, реакция подвержена автокатализу, в основном летучими продуктами, среди которых наиболее важную роль, по-видимому, играет пиразол. Автокатализ имеет основную природу.

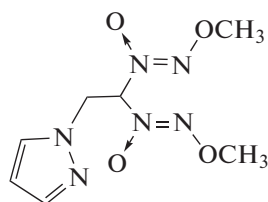
Ключевые слова: энергоёмкие соединения, термическое разложение, алкокси-NNO-азоксисоединения, пиразол, термический анализ, кинетика.

DOI: 10.31857/S0207401X2212010X

ВВЕДЕНИЕ

Исследование термического разложения полифункциональных энергоёмких веществ, молекулы которых содержат несколько реакционноспособных функциональных групп, зачастую связано с определенными трудностями, поскольку каждая из этих групп может вносить вклад в кинетику разложения. В последнее время нами изучен ряд соединений, содержащих две такие группы – диазеноксидную и нитропиразольную (пиразольный цикл содержит в разных положениях одну или две нитрогруппы) [1–3]. Ряд производных пиразолов предложен в качестве компонентов твердых ракетных топлив [4, 5].

Настоящая работа посвящена исследованию термического разложения соединения 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)пиразола (I).



I

Пиразольный цикл в молекуле соединения I не содержит заместителей. Незамещенный пиразол обладает очень высокой термической стабильностью и в реакции распада не может конкурировать с 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильной группой. Согласно данным работы [6], энергия активации распада пиразола равна 71.3 ккал/моль, а по данным работы [7], она составляет 81.9 ккал/моль.

Что же касается алкокси-NNO-азоксисоединений, то их разложение изучалось как в газовой, так и в конденсированной фазах. В обоих случаях первой стадией процесса может быть гомолитический разрыв связи N–O. В газовой фазе реакция протекает с энергиями активации в интервале значений 48.8–49.2 ккал/моль и предэкспоненциальными множителями $10^{14.5}$ – $10^{14.6}$ с^{–1} [8]. В жидкой фазе соответствующие параметры равны 43.5–44.5 ккал/моль и $10^{14.6}$ – $10^{15.5}$ с^{–1} [9]. Однако, если молекула алкокси-NNO-азоксисоединения содержит атом водорода в β-положении, реакция может протекать по более выгодному маршруту – через пятичленное циклическое переходное состояние. В этом случае в газовой фазе реакция протекает с активационными параметрами, равными 35.4 ккал/моль и $10^{13.3}$ с^{–1}, а в жидкой

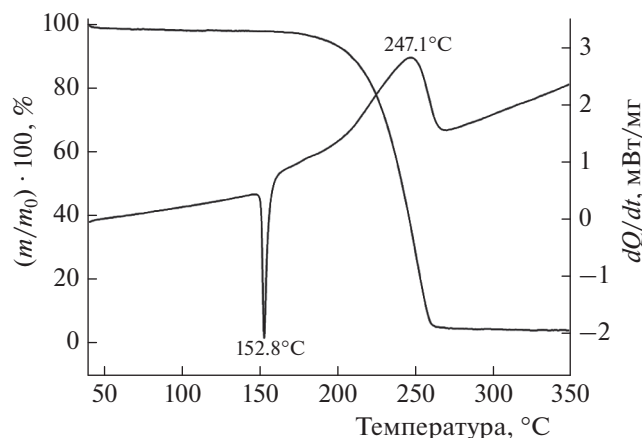


Рис. 1. Кривые ДСК, ТГ термического разложения для соединения I при скорости нагрева 4.0 град/мин.

фазе — с параметрами 31.9–38.8 ккал/моль и $10^{11.9}–10^{14.0} \text{ с}^{-1}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и очистка соединения I с температурой плавления 149.3–150.0°C описаны в работе [10].

Термическое разложение соединения I в неизотермическом режиме изучалось методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) с использованием синхронного термического анализатора STA 449F5 (Netzsch, Germany), сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (Netzsch, Germany), в диапазоне температур 30–350°C, при продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин, скорости нагрева 4°C/мин и массе навески 2.7 мг. Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов термического разложения проводился при энергии ионизирующих электронов, равной 70 эВ.

В изотермических условиях кинетика разложения соединения I изучалась двумя способами. Опыты по потере массы проводили в открытой реакционной системе с использованием автоматических термовесов АТВ-14М [11], а манометрические измерения газовыделения — 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). Рабочая часть манометра Бурдона, использовавшегося при манометрических измерениях, имела объем 3.5–4 мл, а величина навески исследуемого вещества составляла 3.5–4 мг. Перед началом опыта реакционный сосуд откачивали до остаточного давления ~0.1 Торр. Термовесовые эксперименты

проводили в интервале температур 155–205°C, а манометрические — в интервале 175–190°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены данные, полученные методами ДСК и ТГ для соединения I. Кривая ДСК содержит два пика — эндотермический и экзотермический. Первый из них отвечает плавлению, а второй — термическому разложению соединения I. Теплоты этих процессов равны соответственно –153.4 Дж/г (–9.0 ккал/моль) и 494.3 Дж/г (28.8 ккал/моль). Теплота взрыва соединения I неизвестна, но, если взять для нее разумную величину 1200–1300 ккал/г (больше, чем у тротила, но меньше, чем у октогена), то это будет означать, что при термическом разложении I выделяется около 10% теплоты взрыва.

Кинетические кривые термического разложения соединения I, полученные в изотермических условиях, представлены на рис. 2 (термовесовые измерения) и 3 (манометрические измерения). Сопоставление этих рисунков показывает, что форма кинетических кривых существенно зависит от метода измерения. Если в манометрических опытах (замкнутая реакционная система) полученные кинетические кривые имеют четко выраженный самоускоряющийся характер, то в термогравиметрических экспериментах (открытая реакционная система) самоускорения нет и кинетические кривые точек перегиба не имеют. В то же время нельзя сказать, что в одной из использованных реакционных систем (открытой или замкнутой) реакция протекает быстрее или медленнее: при любой заданной температуре кинетические кривые, полученные термовесовым и манометрическим методами, практически накладываются друг на друга, лишь несколько различаясь по форме.

В манометрических экспериментах после завершения опыта реакционный сосуд охлаждался до комнатной температуры, после чего измеряли давление остывших газов. Это позволило определить количество газов, не конденсирующихся при комнатной температуре. Оказалось, что 56–59% газов, образующихся при термическом разложении соединения I, при охлаждении до комнатной температуры не конденсируются. По данным масс-спектрометрических измерений, проводившихся в ходе термического анализа, среди этих продуктов идентифицированы CO, NO, CO₂, N₂O и CH₃OH. Молекулярный азот при термическом разложении соединения I не выделяется: в одном из опытов реакционную смесь, образующуюся при полном разложении I, охлаждали до –196°C и остаточное давление оказалось равным нулю. Манометрические эксперименты позволили также определить полное количество образующихся газообразных

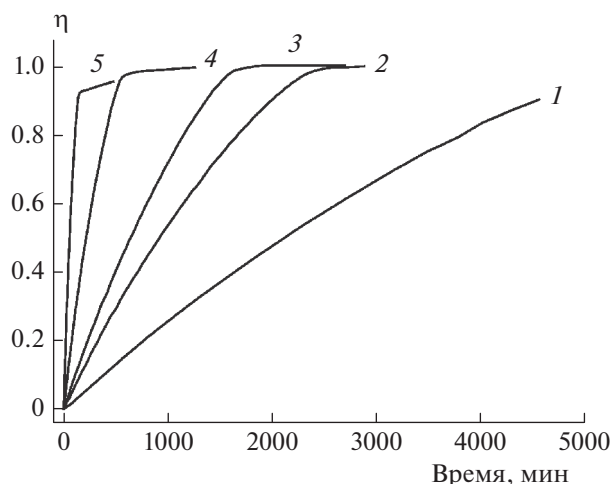


Рис. 2. Кинетические кривые термического разложения соединения **I** (термовесовые измерения) при различных температурах: 1 – 155°C, 2 – 165°C, 3 – 170°C, 4 – 185°C, 5 – 205°C; η – степень превращения.

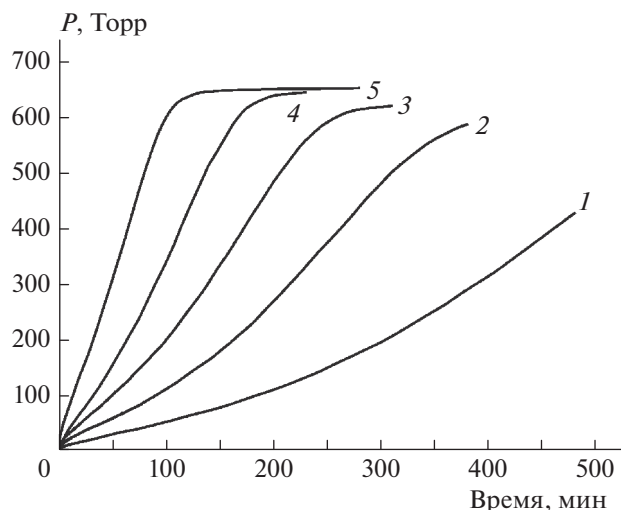


Рис. 3. Кинетические кривые термического разложения соединения **I** (манометрические измерения) при различных температурах: 1 – 175°C, 2 – 185°C, 3 – 190°C, 4 – 195°C, 5 – 205°C.

продуктов: при температурах, при которых проводили опыты, в расчете на моль исходного соединения **I** выделяются 4.1 моля газов.

Кинетические кривые, показанные на рис. 2, точек перегиба не имеют. Поэтому можно было ожидать, что исследуемая реакция имеет определенный кинетический порядок. Однако оказывается, что это не так: в координатах $\ln(d\eta/dt) - \ln(1 - \eta)$ (η – степень превращения) спрямления не наблюдается. В то же время в достаточно широком интервале степеней превращения кинетику реакции удалось описать уравнением порядка 0.5: $d\eta/dt = k(1 - \eta)^{0.5}$. Сказанное иллюстрируется рис. 4. На этом рисунке приведены данные для температуры 205°C, а уравнение порядка 0.5 выполняется до степени превращения $h = 0.87$. При самых низких из исследованных температур это уравнение выполняется до $\eta = 0.67$. В табл. 1 приведены значения констант скорости реакций. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель, найденные по этим величинам, равны соответственно 29.0 ± 0.3 ккал/моль и $10^{9.2 \pm 0.2} \text{ c}^{-1}$.

Как видно из данных, приведенных на рис. 3, кинетические кривые, полученные в манометрических экспериментах, имеют S-образный характер. Подобное поведение весьма характерно для энергоемких соединений. Зачастую такие зависимости удается описать уравнениями автокатализа. В нашем случае в широком интервале степеней превращения (до значений не ниже 0.6) кинетические данные удалось описать уравнением автокатализа со вторым порядком по автокатализатору: $d\eta/dt = k_1(1 - \eta) + k_2\eta^2(1 - \eta)$. Соответствующий пример показан на рис. 5, где по оси ординат

отложена удельная скорость: $(d\eta/dt)(1 - \eta)^{-1}$. Проведенный анализ показал, что величины k_1 на два порядка меньше величин k_2 . Поэтому определить значения k_1 с приемлемой точностью не удалось. В табл. 2 приведены значения k_2 при разных температурах. Найденные по этим значениям энергия активации и предэкспоненциальный множитель равны соответственно (17.5 ± 1.8) ккал/моль и $10^{4.9 \pm 0.9} \text{ c}^{-1}$.

С учетом вышесказанного в молекуле соединения **I** имеется лишь одна реакционноспособ-

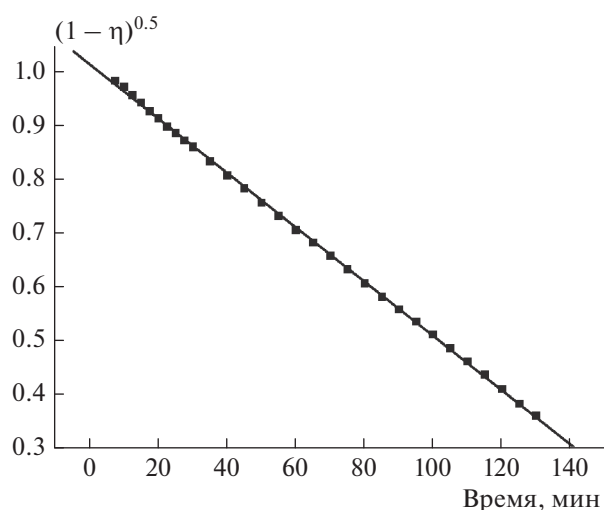
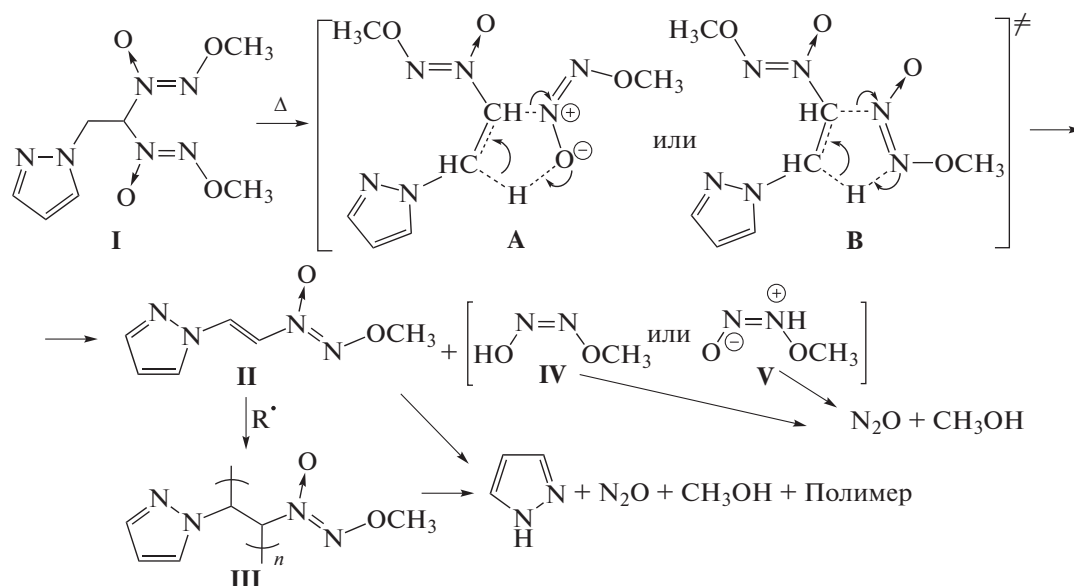


Рис. 4. Кинетическая кривая термического разложения соединения **I** при температуре 205°C (в координатах уравнения порядка 0.5); η – степень превращения.

ная функциональная группа, ответственная за начало термического разложения – 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильная. Поскольку эта группа содержит атомы водорода в β -положении, то логично предположить, что реакция

должна протекать по упомянутому выше механизму через пятичленное циклическое переходное состояние. Этот механизм рассматривался ранее [2, 3, 8, 9], а применительно к **I** может иметь следующий вид:



Возможны два варианта циклического переходного состояния (**A** и **B**), выбор между которыми на основании продуктов реакции и кинетических параметров сделать сложно. Ранее рассматрива-

лось только переходное состояние **B** [2, 3, 8, 9]. В этой схеме предполагается, что термическое разложение **I** протекает последовательно и включает в себя образование промежуточного продукта **II** и его полимеризацию с последующим разложением полимера **III** с образованием пиразола. Подобные процессы наблюдались ранее при синтезе метокси-NNO-азоксиэтена препаративным пиролизом 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)этана [12, 13].

Энергия активации рассматриваемой реакции, полученная в термовесовых экспериментах, как отмечалось выше, равна 29.0 ккал/моль. Это несколько ниже, но, тем не менее, достаточно близко к вышеупомянутым для других диазеноксидов и приведенным в работе [9] величинам 31.9–38.8 ккал/моль.

Весьма странным и необычным является то, что кинетика термического разложения соединения **I** описывается уравнением порядка 0.5, выполняющимся до высоких степеней превращения. Уже это говорит о достаточно сложном механизме реакции (на приведенной выше схеме указаны лишь начальные стадии процесса) и трудности ее кинетической интерпретации. Отметим лишь некоторые обстоятельства. Поскольку в термовесовых экспериментах фиксируется потеря массы, т.е. выделение газообразных продуктов, нельзя ничего сказать о реакциях, возможно, протекающих в конденсированной фазе и не сопровождающихся газовой выделением. Кроме того, осуществление процесса в массе (в распла-

Таблица 1. Значения констант скорости термического разложения соединения **I** по данным термовесовых измерений

Температура, °С	Константа скорости, с ⁻¹
155	$2.3 \cdot 10^{-6}$
165	$5.3 \cdot 10^{-6}$
170	$7.8 \cdot 10^{-6}$
185	$2.2 \cdot 10^{-5}$
205	$8.4 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2. Значения констант скорости термического разложения соединения **I** по данным манометрических измерений

Температура, °С	Константа скорости, с ⁻¹
175	$2.5 \cdot 10^{-4}$
185	$3.4 \cdot 10^{-4}$
190	$4.3 \cdot 10^{-4}$
195	$6.3 \cdot 10^{-4}$
205	$8.0 \cdot 10^{-4}$

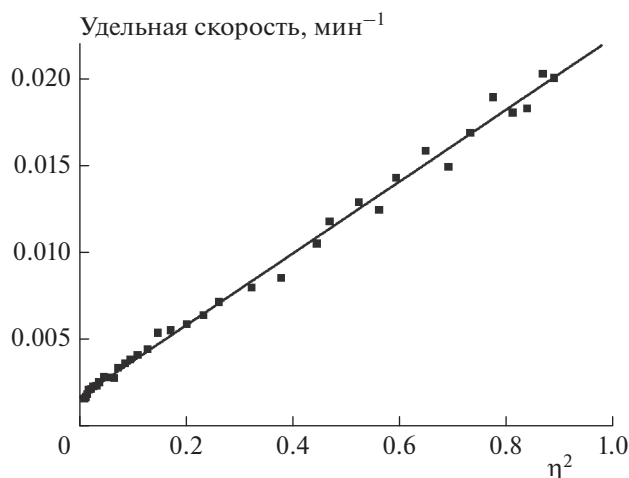


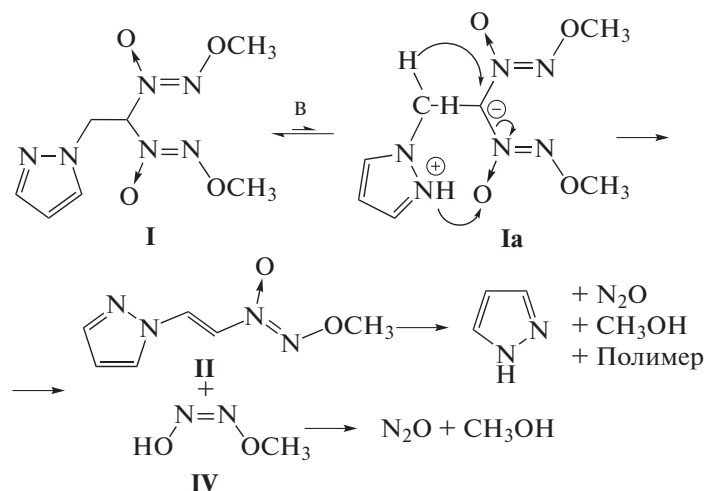
Рис. 5. Кинетическая кривая термического разложения соединения **I** при температуре 185 °С (в координатах уравнения автокатализа со вторым порядком по катализатору); η – степень превращения.

ве) не исключает вклада в наблюдаемую кинетику диффузионных процессов. Наконец, в открытой системе низкий кинетический порядок может быть связан с ее неомогенностью и существенным вкладом в общую кинетику процесса испарения фазы продукта.

Исследование кинетики термического разложения конденсированных веществ с использова-

нием термовесового и манометрического методов приводит, как правило, к сходным результатам, поскольку в обоих случаях регистрируется выделение одних и тех же газообразных продуктов. Однако, как видно из рис. 2 и 3, в нашем случае картина совершенно другая. Сопоставление данных этих рисунков показывает, что в открытой и замкнутой реакционных системах (соответственно, термовесовые и манометрические измерения) при одной и той же температуре процессы разложения соединения **I** происходят с близкими скоростями, но формы кинетических кривых совершенно различны: в открытой системе потеря массы происходит с монотонно уменьшающейся скоростью, тогда как в замкнутой системе наблюдается ярко выраженное самоускорение.

Полученный результат несомненно свидетельствует о том, что газообразные продукты реакции (сохраняющиеся в замкнутой системе, но удаляемые из открытой системы) оказывают ускоряющее (автокаталитическое) влияние на протекание реакции. Поскольку одним из продуктов термического разложения соединения **I** возможно является пиразол, распределенный в замкнутой реакционной системе между газовой и жидкой фазой и представляющий собой слабое основание, можно предположить, что упомянутый автокатализ имеет основную природу. Механизм такой основно-каталитической реакции можно представить следующей схемой (основание обозначено через **V**):



На схеме приведен один из возможных вариантов механизма реакции, когда основным катализатором служит пиразольный цикл той же молекулы с промежуточным образованием цвитер-ионного интермедиата **Ia**. В других вариантах основным катализатором может выступать как другая молекула **I**, так и пиразол – один из продуктов разложения.

Уместно отметить, что приведенный здесь механизм отличается от механизмов щелочного гидролиза алкокси-*NNO*-азоксисоединений без β -водородных атомов [14] и по существу аналогичен механизму реакции 1,1-бис(алкокси-*NNO*-азокси)-2-арилэтанов с KOH в диметилсульфоксиде (ДМСО) с образованием 1-(алкокси-*NNO*-азокси)-2-арилэтанов – конечной стадии одnoreак-

торного метода синтеза последних [15, 16]. Подобный механизм, по-видимому, реализуется и при разложении 1,1-бис(алкокси-NNO-азокси)этана – побочной реакции при синтезе последнего метилированием бис(алкокси-NNO-азокси)метана в условиях межфазного катализа [17].

Вполне возможно, что пиразол – не единственное основание, присутствующее в реакционной системе (заметим, что соединение **I** тоже обладает основными свойствами). Поэтому основно-каталитический процесс, фигурирующий в представленной схеме, в определенной степени может реализоваться и в термовесовых экспериментах, тем более, что этому есть еще одно подтверждение. В работах [2, 3] исследовалось термическое разложение веществ, структурно подобных соединению **I**, с тем лишь отличием, что в этих веществах пиразольный цикл содержал в качестве заместителей нитрогруппы. Даже одна нитрогруппа снижает основность пиразола на несколько порядков и тем самым практически обнуляет его каталитическую активность. Так и произошло в действительности: сравнение кинетических данных, полученных в настоящей работе, с результатами работ [2, 3] показало, что соединение **I** разлагается несколько быстрее, чем его аналоги, содержащие нитропиразольные группы.

Выше говорилось о том, что при термическом разложении соединения **I** образуется 4.1 моля газообразных продуктов в расчете на моль исходного вещества. Поскольку некоторая часть этих продуктов (в частности, пиразол) может находиться также и в конденсированной фазе (в растворенном или в связанном с полимерным остатком состоянии), то полученный результат хорошо согласуется с приведенными выше реакционными схемами, согласно которым из одного моля исходного вещества должно выделяться пять молей газообразных продуктов (по 2 моля N_2O и CH_3OH и 1 моль пиразола).

Как отмечено выше, в замкнутой реакционной системе термическое разложение соединения **I** описывается уравнением автокатализа. Несколько удивительно то, что в нашем случае это уравнение имеет второй порядок по автокатализатору. По-видимому, это связано с тем, что по ходу реакции объем жидкой фазы сильно уменьшается (при термовесовых измерениях было показано, что в ходе разложения в газовую фазу переходит ~90% вещества). Уменьшение объема приводит к повышению концентрации автокатализатора. Таким образом, ускоряющее влияние пиразола обусловлено не только его каталитическим действием, но и увеличением его концентрации. Подоб-

ные эффекты должны приводить к увеличению порядка реакции по автокатализатору [18].

Работа выполнена по теме госзадания ИПХФ РАН (регистрационный номер АААА-А19-119101690058-9) и по теме государственного задания ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН 0082-2019-0006 (регистрационный номер АААА-А21-121011990037-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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>
2. Корсунский Б.Л., Захаров В.В., Ларикова Т.С., Зюзин И.Н., Чуканов Н.В., Неделько В.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 32; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22070081>
3. Захаров В.В., Корсунский Б.Л., Ларикова Т.С., Зюзин И.Н., Чуканов Н.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22090126>
4. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
5. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149>
6. Perez J.D., Yranzo G.I. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1985. № 3. P. 473.
7. Da Silva G. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 474. № 1. P. 13.
8. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1506.
9. Zyuzin I., Lempert D., Prokudin V., Kirpichev E., Manelis G. // Proc. 36th Intern. Annu. Conf. ICT. Karlsruhe (Germany). 2005. P. 162.
10. Зюзин И.Н., Супоницкий К.Ю., Далингер И.Л. // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6/7. С. 702.
11. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Зеленов Н.А. // Измер. техника. 1981. № 4. С. 23.
12. Зюзин И.Н. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 10. С. 1677.
13. Грачев В.П., Зюзин И.Н., Курмаз С.В и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2020. № 12. С. 2312.
14. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 9. С. 1473.
15. Зюзин И.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 6. С. 1263.
16. Зюзин И.Н. // Журн. орган. химии. 2013. Т. 49. № 5. С. 697.
17. Зюзин И.Н. // Журн. орган. химии. 2013. Т. 49. № 4. С. 552.
18. Дубовицкий Ф.И., Манелис Г.Б., Мержанов А.Г. // ДАН СССР. 1958. Т. 121. № 4. С. 668.

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

УДК 544.421.42:547.235.5:547.772.1+662

**ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ В СМЕСЕВЫХ
ТОПЛИВАХ ТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО СОКРИСТАЛЛИЗАТА
ЭНЕРГОЕМКОГО ПОЛИНИТРАМИНА CL-20 С H₂O₂ И H₂O**© 2022 г. А. И. Казаков^{1*}, Д. Б. Лемперт¹, А. В. Набатова¹, К. Г. Горбовский², Н. В. Чуканов¹,
Е. Л. Игнатьева¹, Д. В. Дашко³, Л. С. Яновский^{1, 4}¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия²АО “Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. Я.В. Самойлова”,
Череповец, Россия³СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 29.11.2021;

после доработки 08.12.2021;

принята в печать 20.12.2021

Методами изотермической и неизотермической калориметрии и неизотермической термогравиметрии исследована термическая стабильность твердого моноклинного тримолекулярного комплекса (ТМК II), образованного молекулами 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20), H₂O₂ и H₂O в мольном отношении 2 : 0.8 : 0.2. Проведено сравнение эффективности в смесевых твердых топливах ТМК II с четырьмя полиморфами CL-20 (α, β, γ и ε).

Ключевые слова: энергоемкие соединения, 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, перекись водорода, нестехиометрические сокристаллизаты, термическая стабильность, удельный и эффективный удельный импульсы.

DOI: 10.31857/S0207401X22120056

ВВЕДЕНИЕ

Метод сокристаллизации широко применяется при получении высокоэнергетических материалов. Такие важные свойства, как плотность, термическая стабильность и чувствительность синтезируемых сокристаллизатов энергетических соединений зачастую отличаются в лучшую сторону от свойств как каждого из исходных компонентов, так и от свойств их механической смеси. Высокая чувствительность к механическим воздействиям сокращает возможности широкого применения известного уже около 30 лет [1] высокоэнергетического соединения 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20). Поэтому исследователями интенсивно ведутся работы по поиску путей синтеза и исследованию физико-химических свойств сокристаллизатов на основе CL-20, в составе которых оба компонента обладают высокими энергетическими характеристиками. Получены и изучены сокристаллизаты CL-20 с октогеном (HMX) [2–4], 1,1-диамино-2,2-динитроэтиленом (FOX-7) [5, 6], гексогеном (RDX) [7, 8], тринитротолуолом (TNT) [9, 10], 2,4-динитро-2,4-диазапентаном

(DNP) и 2,4-динитро-2,4-диазагептаном (DNG) [11]. Энергетические характеристики этих сокристаллизатов в первом приближении равны сумме характеристик исходных компонентов при одновременном снижении чувствительности сокристаллизата по сравнению с более чувствительным из исходных компонентов.

Второе направление модификации CL-20, повышающее баллистическую эффективность топлив на его основе, представляет собой синтез сокристаллизатов CL-20. В последних небольшие молекулы (H₂O, H₂O₂, N₂O₄) помещаются в переменных количествах в структурные полости кристалла, не изменяя параметров элементарной ячейки [12–15], приводя таким образом к повышению плотности CL-20 и, как следствие, баллистической эффективности энергетических композиций на его основе.

В работах [14, 15] описан синтез, ИК-спектроскопические характеристики и кристаллическая структура тримолекулярных сокристаллизатов ТМК I и ТМК II с молекулами перекиси водорода и воды в мольном отношении CL-20 : H₂O₂ : H₂O, равным 1.0 : 0.26 : 0.14 для ТМК I [14] и 2.0 : 0.8 : 0.2

для ТМК II [15]. В этих тримолекулярных комплексах малые молекулы располагаются в полостях каркасов, образованных молекулами CL-20. В ТМК I каркас имеет ромбическую симметрию и идентичен каркасу α -полиморфа CL-20. В ТМК II присутствуют молекулы CL-20 в двух разных конформационных состояниях, которые формируют смешанный каркас нового структурного типа, имеющий моноклинную симметрию.

Цель настоящей работы – определение кинетических закономерностей реакции термического разложения ТМК II, необходимых для расчета гарантийных сроков хранения при возможном его практическом применении, и оценка баллистической эффективности ТМК II как основного наполнителя смесевых твердых топлив.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Способ синтеза ТМК II и его кристаллическая структура описаны в работе [15]. Исследование кинетики термического превращения образца ТМК в изотермических условиях проводили на автоматическом дифференциальном микрокалориметре ДАК–1–2 [16] в стеклянных запаянных ампулах с внутренним объемом около 1 см³, не имеющих холодных частей, что позволяет сохранять все продукты превращения в зоне реакции. Навеска образца исследуемого вещества составляла примерно 10 мг, а величина отношения массы навески к свободному объему ампулы – примерно $5 \cdot 10^{-3}$ г/см³ при всех указанных температурах испытаний. Термические превращения ТМК II в неизотермическом режиме изучали методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449 F3 (Германия) в диапазоне температур 30–430 °С в потоке газообразного аргона (40 мл/мин) и скоростях нагрева 5, 7 и 10 К/мин. Для измерений использовали стандартные корундовые тигли ($V = 85$ мкл, $d = 6.8$ мм), завальцованные крышкой с отверстием, и держатель образца типа S (10% Rh–Pt). В качестве эталона использовали пустой тигель. Взвешивание осуществляли на внутренних весах анализатора с точностью $\pm 10^{-4}$ мг. Масса навески составляла около 2 мг. Для обработки экспериментальных данных применяли программный пакет анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis. Перед измерением определяли базовую линию путем построения коррекции с пустыми тиглями. Анализ газов, образующихся в результате разложения образца, проводили с помощью подключенного к прибору квадрупольного масс-спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермическая микрокалориметрия

В температурном интервале 170–197 °С изучена кинетика термического разложения образца ТМК II в твердой фазе в изотермических условиях. На рис. 1 представлены зависимости скорости реакции термического разложения ТМК II от времени и глубины реакции. Процесс разложения ТМК II протекает с самоускорением. Ускорение процесса разложения ТМК II сложным образом зависит от времени и глубины разложения. Кривые скорости реакции имеют два экстремума и не описываются уравнением для автокаталитической реакции с целочисленными порядками по исходному веществу и продукту реакции. Известно, что при разложении CL-20 не образуется жидких продуктов [17], возможное растворение CL-20 в которых приводило бы к увеличению скорости реакции с глубиной превращения. Следовательно, и в случае разложения ТМК II, который в основном состоит из CL-20, автоускорение связано с топохимическим характером реакции, при котором идет прогрессирующее во времени зарождение и развитие реакционных центров. Падение скорости на промежуточной стадии и последующее ускорение может быть связано с потерей летучих компонентов и перекристаллизацией CL-20 в γ -полиморф, который термодинамически наиболее стабилен как полиморф при этих температурах, но, обладая структурой низкоплотного материала, разлагается быстрее из-за низкого тормозящего эффекта со стороны кристаллического поля [18].

Скорость реакции находили по уравнению

$$d\eta/dt = (dQ/dt) / \int_0^{\infty} (dQ/dt) dt,$$

где dQ/dt – скорость тепловыделения при данном времени или глубине реакции, $\int_0^{\infty} (dQ/dt) dt = Q_{tot}$ – полная теплота разложения, полученная численным интегрированием скорости тепловыделения от нуля до времени завершения процесса. Глубину реакции в данный момент времени находили по выражению

$$\eta = \int_0^t (dQ/dt) dt / \int_0^{\infty} (dQ/dt) dt,$$

где $\int_0^t (dQ/dt) dt$ – теплота, выделившаяся к данному моменту времени. Полная теплота разложения составляет примерно 4400 Дж/г.

На рис. 2 представлены кинетические кривые тепловыделения при разложении ТМК II (кривая 1) и исходного ϵ -полиморфа CL-20 (кривая 2). Из рисунка видно, что скорости термического разло-

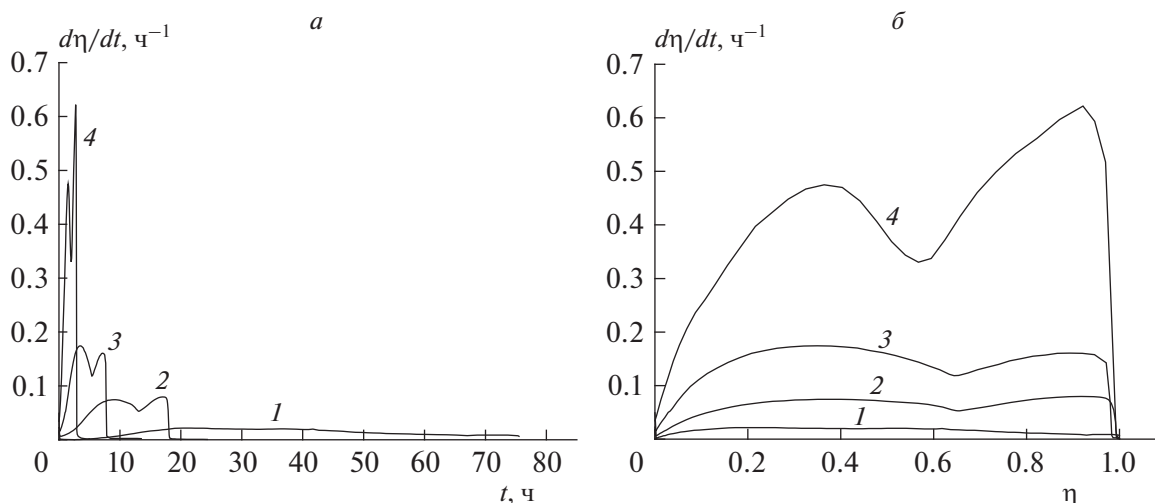


Рис. 1. Зависимость скорости реакции термического разложения образца ТМК II от времени (а) и глубины реакции (б): 1 – 170,0, 2 – 180,5, 3 – 190,7, 4 – 197,0 °С.

жения ТМК II и ε-полиморфа CL-20 близки. В отдельном опыте с использованием метода ИК-спектроскопии было показано, что при температуре 180,5 °С за первые 5 ч все летучие компоненты удаляются из кристаллов и твердый остаток представляет собой γ-полиморф CL-20 с небольшой примесью аморфных продуктов разложения, с чем, возможно, полностью или частично связано ускорение. Дальнейшему разложению подвергается уже γ-полиморф CL-20, который является термодинамически стабильной модификацией этого соединения в условиях эксперимента [18].

В общем виде скорость термического разложения ТМК II в твердой фазе может быть представлена уравнением [19] вида

$$\frac{d\eta}{dt} = k(T)f(\eta) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\eta), \quad (1)$$

где η – глубина разложения, t – время, k – константа скорости, A – предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная, E – энергия активации, f(η) – функция, определяющая зависимость скорости реакции только от глубины разложения η, так называемая модель реакции (кинетическое уравнение реакции).

Для обработки данных, полученных в изотермических условиях, используется уравнение

$$\ln t = \ln\left(\frac{g(\eta)}{A}\right) + \frac{E}{RT}, \quad (2)$$

получаемое интегрированием уравнения (1) с последующим логарифмированием полученного выражения:

$$g(\eta) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\eta}{f(\eta)} = \int_0^t A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t,$$

здесь g(η) – интегральная форма модели реакции

$$g(\eta) = \int_0^\eta \frac{d\eta}{f(\eta)} \quad [19].$$

Этот интегральный изоконверсионный метод определения кинетических параметров основан на предположении, что скорость реакции при постоянной глубине реакции η является функцией только температуры. Данный метод позволяет

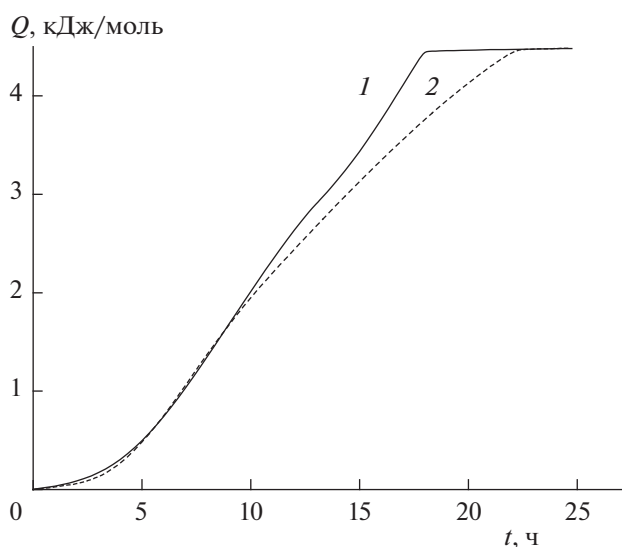


Рис. 2. Кинетические кривые тепловыделения при термическом разложении ТМК II (1) и ε-полиморфа CL-20 (2) при 180,5 °С.

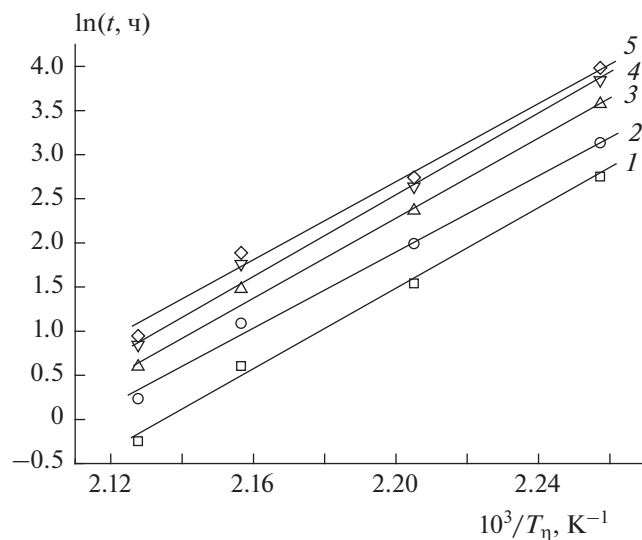


Рис. 3. Зависимость $\ln t$ от $1/T_\eta$ для определения энергии активации изоконверсионным методом по изотермическим данным при разных значениях степени разложения η ТМК II: 1 – 0.1, 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 0.7, 5 – 0.8.

определить зависимости энергии активации E от η без предположений о явной форме функции $f(\eta)$ при построении кривых зависимости от температуры значений времени t , соответствующим определенным, произвольно выбранным величинам глубины реакции η . Примеры определения E для различных значений η представлены на рис. 3.

Полученные данные хорошо аппроксимируются прямыми линиями (коэффициент детерми-

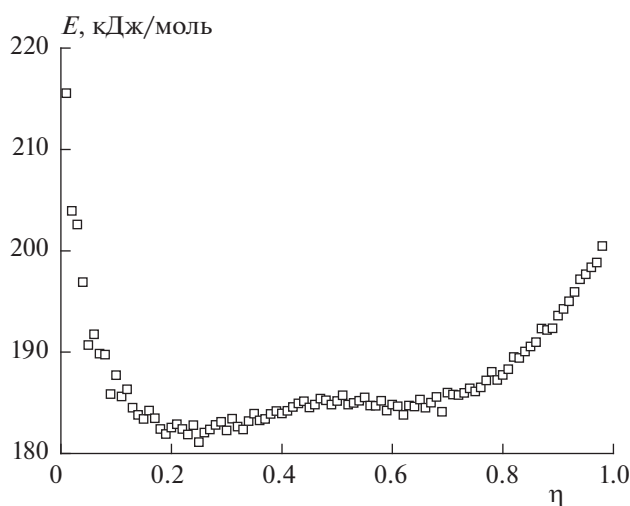


Рис. 4. Зависимость энергии активации E от степени разложения η , полученная по изотермическим данным для ТМК II.

нации R^2 – не менее 0.99). На рис. 4 приведена полученная зависимость E от η .

Изоконверсионный метод не позволяет определить коэффициент A и функции $f(\eta)$ или $g(\eta)$. Для решения этой задачи применили метод подбора модели (кинетического уравнения реакции), используя уравнение (2). Для полученных изотермических данных рассчитывали функции $g(\eta)$ для различных моделей реакции (уравнения степенного закона, реакции первого порядка, одномерной, двумерной и трехмерной диффузии, сжимающейся сферы и цилиндра, уравнения Аврами–Ерофеева [19]) при переменных заданных величинах η и строили графики зависимости в координатах $g(\eta)-t$. По тангенсу угла наклона прямой линии определяли значение константы k . Наиболее подходящей моделью для всех изотермических данных является степенная функция $g(\eta) = \eta^n$ для $n = 0.7$. На рис. 5 показано применение указанной модели к экспериментальным данным.

Установленная таким образом температурная зависимость константы скорости k описывается следующим уравнением:

$$k[1/c] = 10^{15.4 \pm 1.8} \exp[-(176 \pm 16) \cdot 10^3/RT],$$

$$R = 8.314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}.$$

Но подобранное кинетическое уравнение реакции не позволяет сделать заключение о механизме реакции из-за неоднозначной связи кинетического уравнения с механизмом процесса. Параметры Аррениуса являются фактически средними числами и не отражают изменений в механизме и кинетике с температурой и глубиной реакции [19]. Имеющиеся в литературе данные, различаю-

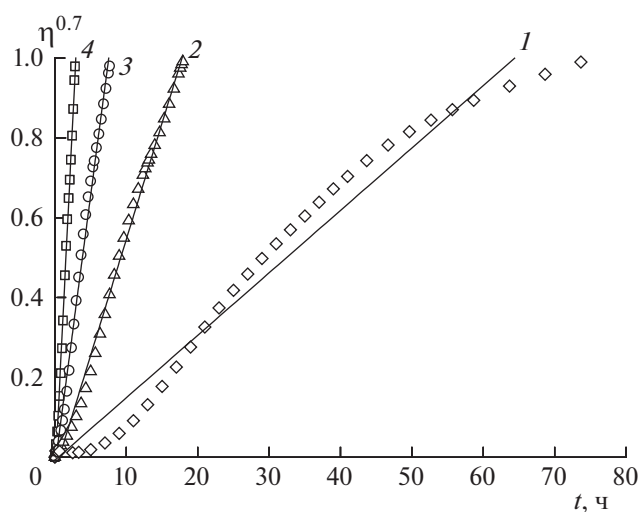


Рис. 5. Зависимость модели реакции $g(\eta) = \eta^{0.7}$ от времени t при термическом разложении ТМК II при различных температурах: 1 – 170.0, 2 – 180.5, 3 – 190.7, 4 – 197.0°C.

шиеся по аррениусовским параметрам констант реакции разложения CL-20 [17, 18, 20, 21], можно объяснить как использованием авторами различных кинетических уравнений для описания экспериментальных результатов, так и, главным образом, тем, что на реакционную способность кристаллов CL-20, а следовательно, на активационные параметры исследуемых образцов влияют распределение кристаллов по размерам, полиморфное состояние исходного образца и предшествующая дегидратация разного количества структурной и внеструктурной воды, в той или иной степени модифицирующая морфологию кристаллов [17]. Хотя разложению подвергается γ -полиморф CL-20, образующийся при нагревании любого полиморфа выше 150 °С, безразлично, из какого исходного полиморфа он образовался [18], так как, например, превращение α -полиморфа \rightarrow γ -полиморфа происходит по механизму монокристалл \rightarrow монокристалл, а превращение ε -полиморфа \rightarrow γ -полиморфа — с диспергированием кристаллов [22].

Реакция термического разложения ТМК II в твердом состоянии показывает сложность взаимодействия различных химических и физических процессов, таких как собственно разложение в твердой фазе, реакция газообразных продуктов с твердым веществом, возгонка, полиморфные переходы, диффузия, адсорбция, десорбция и т.д. Эффективная энергия активации реакции в твердой фазе является величиной, определяемой энергиями активации этих процессов и их относительными вкладами в скорость суммарной реакции на разных глубинах реакции. Энергия активации реакции разложения ТМК II (рис. 4) при малых глубинах сначала уменьшается от ~ 197 до почти 182 кДж/моль при 20%-ной глубине реакции и затем увеличивается до ~ 198 кДж/моль по мере приближения к завершению реакции. В отличие от метода подбора кинетического уравнения, который дает единственное значение энергии активации для процесса (176 кДж/моль), изоконверсионная методика позволяет обнаруживать сложность механизма реакции в форме функциональной зависимости энергии активации от глубины реакции, которая могла быть скрыта при использовании метода подбора кинетического уравнения реакции [19].

Термогравиметрия (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

На рис. 6 представлены кривые ТГ анализа и ДСК образца ТМК II, полученные при скорости нагрева 5 К/мин. Кривая ТГ демонстрирует двухступенчатый процесс разложения. На первой стадии разложения, протекающей в интервале 150–200 °С, наблюдаемая потеря массы составляет 3.6 мас.%. Эта величина близка к теоретическому

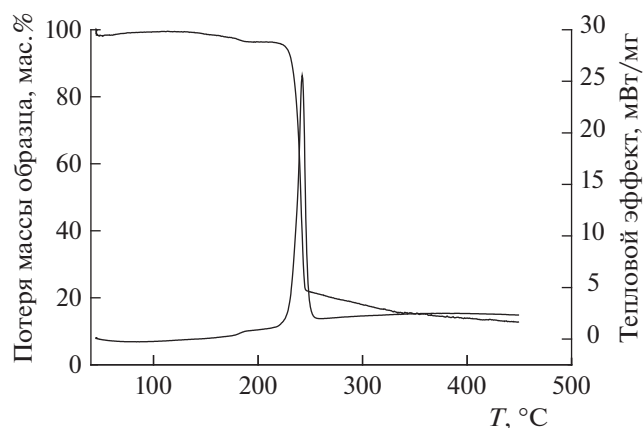


Рис. 6. Кривые ТГ и ДСК образца ТМК II при скорости нагрева 5 К/мин.

общему содержанию летучих компонентов (H_2O_2 и H_2O) в ТМК II, равному 3.4 мас.%. Далее происходит более глубокое разложение, которое начинается при ~ 200 °С и завершается при температуре ~ 260 °С. Потеря массы на этой стадии составляет 83.56 мас.%.

На кривой ДСК наблюдаются два экзотермических пика, соответствующих потерям массы на кривой ТГ. Первый пик соответствует температуре 188.2 °С, а его площадь — 27.2 Дж/г. По масс-спектрометрическим данным в температурном интервале первого экзотермического пика происходит выделение в газовую фазу кислорода и воды. Как следует из неизотермических гравиметрических данных, при температурах выше 160 °С имеет место выход летучих компонентов из ТМК II. Этот процесс может сопровождаться структурным переходом с образованием γ -полиморфа CL-20, который термодинамически стабилен в условиях эксперимента. Оба эти процесса должны происходить с поглощением тепла, однако проявлений эндотермических эффектов на кривой ДСК не наблюдается. Вероятно, это связано с тем, что эндотермический эффект полиморфного превращения маскируется экзотермическим, имеющим большую абсолютную величину, эффектом термического разложения H_2O_2 .

Второй (основной) пик при температуре 242.3 °С и площади, равной 2498 Дж/г, соответствует экзотермическому разложению образовавшегося γ -полиморфа CL-20. В продуктах разложения в высокотемпературной области методом масс-спектрометрии фиксируются: N_2O , N_2 , CO , CO_2 , NO , HCN , продукты с массами 34, 43, 52 и следы продуктов с массами 229 и 243. Суммарная теплота разложения ТМК II, измеренная в неизотермических условиях, существенно меньше аналогичной величины, полученной в изотермических условиях (4400 Дж/г), что, вероятно, свя-

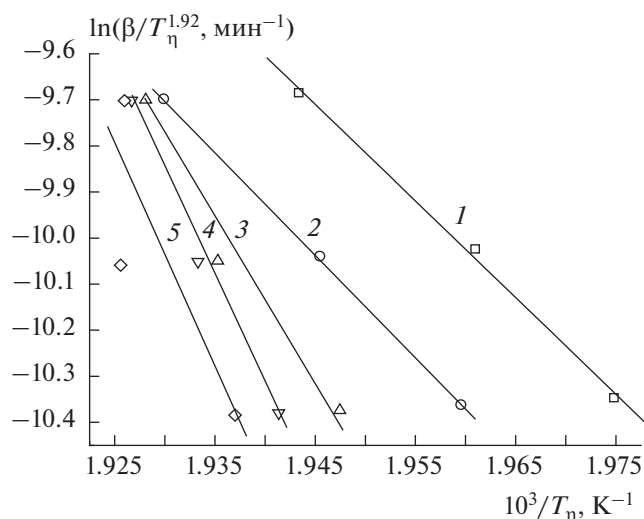


Рис. 7. Зависимость $\ln(\beta/T_n^{1.92})$ от $1/T_n$ для определения энергии активации методом из работы [24] при различных значениях степени разложения η ТМК II: величина $\eta = 0.1, 0.25, 0.5, 0.7$ и 0.8 для прямых 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно.

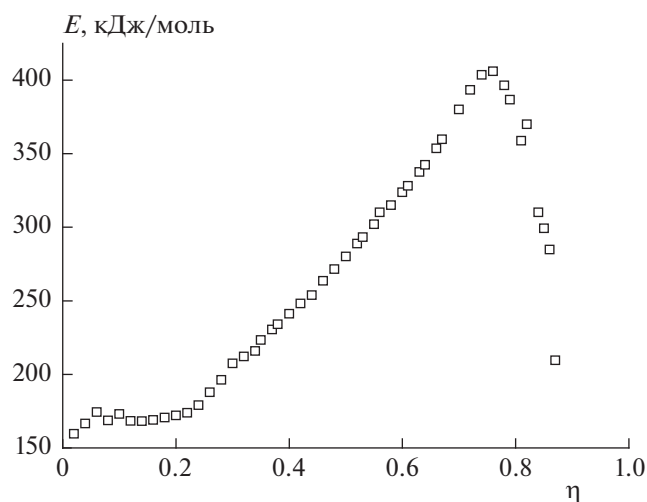


Рис. 8. Зависимость энергии активации E от степени разложения η ТМК II, полученная по неизоотермическим данным методом из работы [24].

зано с уносом из реакционной зоны продукта реакции двуокси азота NO_2 с газом-носителем аргоном и уменьшением вклада в суммарную теплоту вторичных экзотермических реакций с ее участием.

Для неизоотермических условий при постоянной скорости нагрева $\beta = \frac{dT}{dt}$ предполагается, что уравнение (1) принимает вид

$$\frac{d\eta}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\eta). \quad (3)$$

Это предположение приемлемо для одностадийного процесса, для которого изменение в экспериментальных условиях от изотермических к неизоотермическим не влияет на кинетику реакции [19].

Интегрирование уравнения (3) дает

$$g(\eta) = \int_0^\eta \frac{d\eta}{f(\eta)} = \frac{AE}{\beta R} \left[\frac{\exp(-x)}{x} - \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x} dx \right] = \frac{AE}{\beta R} p(x), \quad (4)$$

где $x = \frac{E}{RT}$, $p(x) = \frac{\exp(-x)}{x} - \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x} dx$.

Интеграл уравнения (4) не имеет аналитического решения для неизоотермической температурной программы. Поэтому был предложен ряд приближенных решений, которые легли в основу различных интегральных изоконверсионных методов [23]. Один из таких методов, изложенный в работе [24], позволяет получить наиболее точные значения E :

$$\ln \frac{\beta}{T_n^{1.92}} \cong \ln \frac{AR}{Eg(\eta)} + 3.7545 - 1.92 \ln E - 1.0008 \frac{E}{RT_n}. \quad (5)$$

Использование данных ТГ, полученных при интенсивностях нагрева 5, 7 и 10 К/мин и массе образца примерно 2 мг, позволило определить значения энергии активации для различных величин глубины разложения с использованием метода из работы [24] (уравнение (5)). Примеры определения энергии E для различных значений η представлены на рис. 7. На рис. 8 показана полученная зависимость E от η .

До значений $\eta \approx 0.2$ энергия активации E практически не изменяется и составляет около 170 кДж/моль. В дальнейшем величина E стремительно растет и достигает 406 кДж/моль при $\eta = 0.76$. Коэффициент детерминации R^2 вычисления энергии активации E по методу из работы [24] для значений ниже максимума составляет не менее 0.99, однако при значениях глубины реакции больше 0.76, когда энергия активации уменьшается, возрастает степень разброса точек.

Зависимость E от η для неизоотермических данных отличается от аналогичной зависимости, полученной для изотермических данных (см. рис. 4). Причина состоит в том, что изотермические и неизоотермические эксперименты проводятся в разных температурных областях, а процессы в твердой фазе обычно протекают по многостадийной кинетике, которая легко изменяется с температурой.

Обработку с подбором кинетического уравнения, примененную к неизоотермическим данным,

Таблица 1. Основные характеристики компонентов исследуемых топлив

Основной наполнитель	Формула	Энтальпия образования, кДж/кг	Плотность, г/см ³	$\alpha = 2O/(4C + N)$
ТМК II	C ₁₂ H ₁₄ N ₂₄ O _{25.8}	701.1	1.959 [15]	0.83
α -CL-20	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	773 [30]	1.960 [31]	0.80
β -CL-20	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	949 [28]	1.985 [31]	0.80
γ -CL-20	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	898 [29]	1.916 [31]	0.80
ϵ -CL-20	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	857 [32]	2.044 [32]	0.80

не проводили. Обычно она приводит к параметрам Аррениуса, которые являются настолько неопределенными, что их нельзя сопоставлять с изотермическими величинами [19]. Имеет место кинетическая неоднозначность, приводящая к тому, что один и тот же процесс может быть описан как разными кинетическими уравнениями реакции, так и различными значениями энергии активации. Единственный приемлемый прием определения кинетических параметров из не изотермических данных представляет собой изоконверсионный способ кинетического анализа, не связанный с кинетическим уравнением реакции [23].

Оценка энергетического потенциала ТМК II как компонента смесевых твердых ракетных топлив

Переход от различных полиморфов CL-20 к ТМК II с одной стороны ведет к небольшому увеличению коэффициента кислородного баланса α от 0.80 до 0.83, но при этом и к снижению величины энтальпии образования. Величины плотностей различных полиморфов CL-20 и ТМК II (см. табл. 1) также существенно влияют на баллистические характеристики топливных композиций, содержащих указанные полиморфы или ТМК II в качестве основных наполнителей. Каждая из указанных характеристик (энтальпия образования, кислородный баланс и плотность) существенно влияет на баллистические параметры. Для сравнения баллистического потенциала ТМК II с α -, β -, γ - и ϵ -полиморфами CL-20 был проведен расчет удельного импульса I_{sp} (при давлении в камере сгорания и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно) и эффективных величин удельного импульса $I_{ef}(n)$ (характеризующих баллистическую эффективность топлива на разных ступенях) для бинарных топливных композиций (активное связующее + изучаемый основной наполнитель) при таком соотношении компонентов, чтобы обеспечить одинаковые объемные содержания связующего 19 об.% в разных композициях (т.е. при близких реологических характеристиках неотвержденной топливной массы). В качестве активного связующе-

го (АС) принимали смесь C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32} (поливинилметилтетразол, пластифицированный нитроглицерином с флегматизатором) с величиной энтальпии образования -757 кДж/кг и плотностью 1.49 г/см³ [25]. Расчетные исследования проводили стандартным способом, описанным во многих источниках [26, 27]. Энергетические характеристики твердых наполнителей представлены в табл. 1. Энтальпия образования (ΔH_f°) ТМК II рассчитана как аддитивная величина смеси 1 (ϵ -CL-20) + 1 (β -CL-20) + 0.8 H₂O₂ (газ) + 0.2 H₂O (газ), поскольку согласно данным работы [29] энтальпии образования БМК на базе CL-20 при-

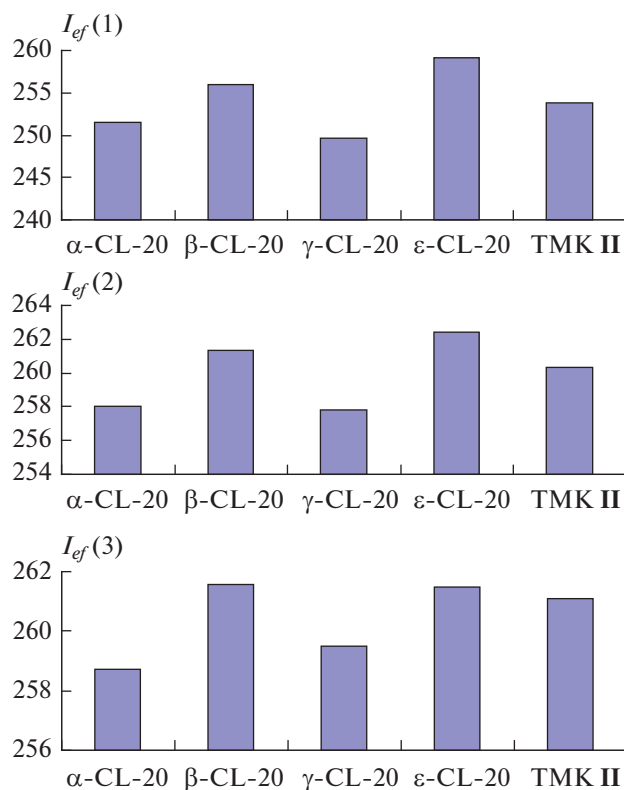


Рис. 9. Величины $I_{ef}(1)$, $I_{ef}(2)$ и $I_{ef}(3)$ составов АС + наполнитель при объемном содержании АС $19 \pm 0.1\%$.

Таблица 2. Расчетные величины I_{sp} и $I_{ef}(n)$ топливных композиций АС + основной наполнитель при объемном содержании АС $19 \pm 0.1\%$

Основной наполнитель		АС, мас. %	ρ , г/см ³	I_{sp} , с	$I_{ef}(1)$, с	$I_{ef}(2)$, с	$I_{ef}(3)$, с
Тип	мас. %						
α -CL-20	84.85	15.15	1.871	254.4	251.5	258.0	258.7
β -CL-20	85.0	15.0	1.891	256.8	255.9	261.3	261.6
γ CL-20	84.55	15.45	1.835	256.1	249.6	257.8	259.5
ϵ -CL-20	85.4	14.6	1.936	255.6	259.2	262.4	261.5
ТМК II	84.85	15.15	1.870	256.8	253.8	260.3	261.1

мерно аддитивны парциальным вкладом своих составляющих, а согласно рентгено-структурному анализу примерно половина фрагментов CL-20 в ТМК II упакована в виде ϵ -полиморфа и другая половина – в виде β -полиморфа.

В табл. 2 приведены результаты расчета, а рис. 9 иллюстрирует полученные данные.

Видно, что ϵ -полиморф CL-20 на всех ступенях опережает остальные наполнители, только на верхней ступени он практически эквивалентен β -полиморфу. Но на верхней ступени, где преимущество в плотности ϵ -полиморфа менее значимо, чем на нижних ступенях, ТМК II уступает ему и β -полиморфу лишь 0.4–0.5 с по величине $I_{ef}(3)$. Преимущество ТМК II над α - и γ -полиморфами достаточно значительно (2.4 и 1.6 с соответственно). На второй ступени по величине $I_{ef}(2)$ ТМК II уступает ϵ - и β -полиморфам 2.1 и 1.0 с соответственно, но выигрывает у α - и γ -полиморфов 2.3 и 2.5 с соответственно. На нижней ступени преимущество ϵ - и β -полиморфов над ТМК II увеличивается до 5.4 и 2.1 с соответственно (в большей степени сказывается повышенная плотность ϵ - и β -полиморфов), преимущество же ТМК II по величине $I_{ef}(1)$ над α - и γ -полиморфами составляет 2.3 и 4.2 с соответственно.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что удаление в низкотемпературной области воды и продуктов разложения перекиси водорода из образца трехкомпонентного сокристаллизата CL-20 с молекулами перекиси водорода и воды не оказывает существенного влияния на скорость разложения ТМК II в высокотемпературном интервале.

2. При исследовании закономерностей реакции термического разложения ТМК II изотермическими и неизотермическими калориметрическими методами установлено, что процесс разложения на разных глубинах реакции лимитируется различными физико-химическими стадиями, что приводит к многообразной сложной зависимости энергии активации суммарной реакции от глубины реакции.

3. Баллистическая эффективность изученного образца тримолекулярного кристалла ТМК II в смесевых твердых топливах ниже, чем у ϵ - и β -полиморфов CL-20 на всех ступенях, но ТМК II выигрывает на всех ступенях у α - и γ -полиморфов.

Работа выполнена по темам государственного задания “Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения” (регистрационный номер АААА-А19-119101690058-9) и “Комплексные фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области физики и химии горения и тепломассообмена высокоэнергоемких твердых и жидких топлив (горючих) и материалов нового поколения для высокотемпературных камер сгорания прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ПВРД)” (регистрационный номер АААА-А19-119120690042-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nielsen A.T., Chafin A.P., Christian S.L. et al. // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 11793; [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(98\)83040-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)83040-8)
2. Bolton O., Simke L.R., Pagoria P.F., Matzger A.J. // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. № 9. P. 4311; <https://doi.org/10.1021/cg3010882>
3. Herrmannsdörfer D., Klapötke T.M. // Ibid. 2021. V. 21. № 3. P. 1708; <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01611>
4. Herrmannsdörfer D., Stierstorfer J., Klapötke T.M. // Energ. Mater. Front. (China) 2021. V. 2. № 1. P. 51; <https://doi.org/10.1016/j.enmf.2021.01.004>
5. Ghosh M., Sikder A.K., Banerjee S., Talawar M.B., Sikder N. // Def. Technol. (China) 2020. V. 16. № 1. P. 188; <https://doi.org/10.1016/j.dt.2019.05.018>
6. Feng R., Zhang S., Ren F., Gou R., Gao L. // J. Mol. Model. 2016. V. 22. Article 123; <https://doi.org/10.1007/s00894-016-2998-9>
7. Song X., Wang Y., Zhao S., Li F. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 59. P. 34126; <https://doi.org/10.1039/c8ra04122a>

8. *Hang G.Y., Yu W.L., Wang T., Wang J.T.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1141 P. 577;
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.03.126>
9. *Bolton O., Matzger A.J.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 2011. V. 50. P. 8960;
<https://doi.org/10.1002/anie.201104164>
10. *Hang G.Y., Yu W.L., Wang T., Wang J.T.* // J. Mol. Model. 2018. V. 24. № 7. P. 158;
<https://doi.org/10.1007/s00894-018-3697-5>
11. *Гончаров Т.К., Алиев З.Г., Алдошин С.М. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 2. С. 366;
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-0870-1>
12. *Yudin N.V., Sinditskii V.P., Filatov S.A. et al.* // Chem.PlusChem. 2020. V. 85. № 9. P. 1994;
<https://doi.org/10.1002/cplu.202000534>
13. *Bennion J.C., Chowdhury N.C., Kampf J.W., Matzger A.J.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 42. P. 13118;
<https://doi.org/10.1002/anie.201607130>
14. *Игнатъева Е.Л., Лемперт Д.Б., Чуканов Н.В., Шилов Г.В., Алдошин С.М.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 7.
15. *Чуканов Н.В., Шилов Г.В., Игнатъева Е.Л. и др.* // Хим. физика. 2022.
16. *Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машикинов Л.Б., Тернер Ю.Э.* // Тр. Шестой Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мещниереба, 1973. С. 539.
17. *Korsounskii B.L., Nedelko V.V., Chukanov N.V., Larikova T.S., Volk F.* // Rus. Chem. Bull. 2000. V. 49. № 5. P. 812;
<https://doi.org/10.1007/BF02494701>
18. *Nedelko V.V., Chukanov N.V., Raevskii A.V. et al.* // Propellants Explos. Pyrotech. 2000. V. 25. Issue 5. P. 255;
[https://doi.org/10.1002/1521-4087\(200011\)25:5<255::AID-PREP255>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-4087(200011)25:5<255::AID-PREP255>3.0.CO;2-8)
19. *Vyazovkin S., Wight C.A.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1997. V.48. P. 125;
<https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.48.1.125>
20. *Patil D.G., Brill T.B.* // Combust. and Flame. 1991. V. 87. P. 145.
21. *Lobbecke S., Bohn M.A., Pfeil A., Krause H.* // Proc. 29th Intern. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe. 1998. P. 145.
22. *Чуканов Н.В., Захаров В.В., Корсунский Б.Л., Червонный А.Д., Возчикова С.А.* // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 2. С. 118;
<https://doi.org/10.30826/CE18110216>
23. *Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M. et al.* // Thermochim. Acta. 2011. V. 520. P. 1;
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
24. *Starink M.J.* // Ibid. 2003. V. 404. P. 163;
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00144-8)
25. *Lempert D.B., Nechiporenko G.N., Manelis G.B.* // Cent. Eur. J. Energetic Mater. 2006. V. 3. № 4. P. 73.
26. *Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
27. *Дорофеев Е.М., Шереметев А.Б., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 33;
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19080041>
28. *Bourasseau S.* // J. Energetic Mater. 1990. V. 8. № 5. P. 416;
<https://doi.org/10.1080/07370659008225432>
29. *Казаков А.И., Гончаров Т.К., Лемперт Д.Б. и др.* // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 1. С. 99;
<https://doi.org/10.15372/FGV20180113>
30. *Golfier M. et al.* // Proc., 29th Intern. Ann. Conf. of ICT. Karlsruhe. 1998. V. 3. P. 1.
31. *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>
32. *Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Иноземцев Я.О., Матюшин Ю.Н., Тушев Е.Б.* // Горение и взрыв. 2011. № 4. С. 294.

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

УДК 542.943;544.038;544.433.3

**ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ЭПОКСИД
СТИРОЛА – п-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА
В РАСТВОРЕ ИЗОПРОПАНОЛА**© 2022 г. Л. В. Петров^{1*}, В. М. Соляников¹¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 06.12.2021;

после доработки 15.04.2022;

принята в печать 20.04.2022

Двойная система эпоксид стирола – п-толуолсульфокислота, окисляясь в растворе изопропилового спирта, инициирует его радикально-цепное окисление (РЦО). Для корректного измерения поглощения кислорода собственно двойной системой РЦО блокировали путем введения малых ($\sim 10^{-5}$ моль/л) концентраций ацетата Cu^{2+} – катализатора обрыва цепей окисления растворителя. Скорость окисления, измеренная с использованием этого приема, выражается как $V = k [\text{ЭС}]^0 [\text{ТСК}]^1$ при $[\text{ЭС}] \gg [\text{ТСК}]$, где ЭС – эпоксид стирола, ТСК – п-толуолсульфокислота. Аррениусовская форма эффективной константы скорости имеет вид $k [\text{с}^{-1}] = 5.2 \cdot 10^{10} \exp(-85.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}/RT)$ при 333–348 К.

Ключевые слова: окисление, молекулярный кислород, катализ, эпоксид стирола, п-толуолсульфокислота, ацетат меди(II), изопропанол, трет-бутанол, метанол.

DOI: 10.31857/S0207401X22090084**ВВЕДЕНИЕ**

Поглощение кислорода двойной системой (ДС) эпоксид стирола (ЭС) – п-толуолсульфокислота (ТСК) впервые обнаружено в растворе изопропилового спирта (ИПС) [1], легко окисляющегося по радикально-цепному механизму. Позже установлено, что эта система гораздо медленнее, но поглощает кислород в инертном к окислению растворителе БУХ (90 об.% трет-бутанола, 10 об.% хлорбензола) [2]. С увеличением [ИПС] в смеси ИПС с БУХ от нуля до 10 моль/л поглощение кислорода возрастает на порядок [3]. В предположении, что возрастание это обусловлено исключительно радикально-цепным окислением (РЦО) ИПС при инициировании цепей двойной системой ЭС–ТСК, а окисление самой ДС в растворе ИПС пренебрежимо мало и по скорости близко к окислению в растворе БУХ, была изучена кинетика поглощения кислорода смесями ИПС с БУХ в присутствии ДС_{ЭС–ТСК} и рассчитаны скорости инициирования. Однако недавно получены данные, указывающие на сильную зависимость реакционной способности ДС_{ЭС–ТСК} от природы спиртового растворителя. Поэтому целью этой работы было получение количественной характеристики окисляемости собственно системы ЭС–ТСК в среде ИПС. Задача эта непростая: из количественной характеристики брутто-окисления

ДС_{ЭС–ТСК} в ИПС требовалось каким-то способом извлечь оценку вклада в брутто-окисление поглощения кислорода системой ЭС–ТСК, т.е. возникла необходимость полного подавления составляющей РЦО. Перспективным путем решения представлялось подавление радикально-цепного окисления ИПС посредством введения соответствующего ингибитора. Однако традиционные ингибиторы окисления – ароматические фенолы и амины в данном случае непригодны, так как малоэффективны в спиртовых средах [4–6]. Кроме того, в спиртовых растворах систем эпоксид – (ТСК или Cu^{2+}) в присутствии ароматических фенолов или аминов поглощение кислорода заметно ускоряется [7–12]. Задача решена с применением растворимого медного катализатора обрыва цепей окисления вторичных спиртов [13]. Выбранный для работы катализатор – ацетат двухвалентной меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu}(\text{Ac})_2$) обладал необходимой высокой активностью обрыва цепей окисления ИПС и сохранял ее в присутствии кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Скорости поглощения кислорода измеряли по стандартной методике на манометрической установке при постоянном давлении. Независимость скорости от режима перемешивания (от частоты встряхивания кварцевого реактора) проверяли на

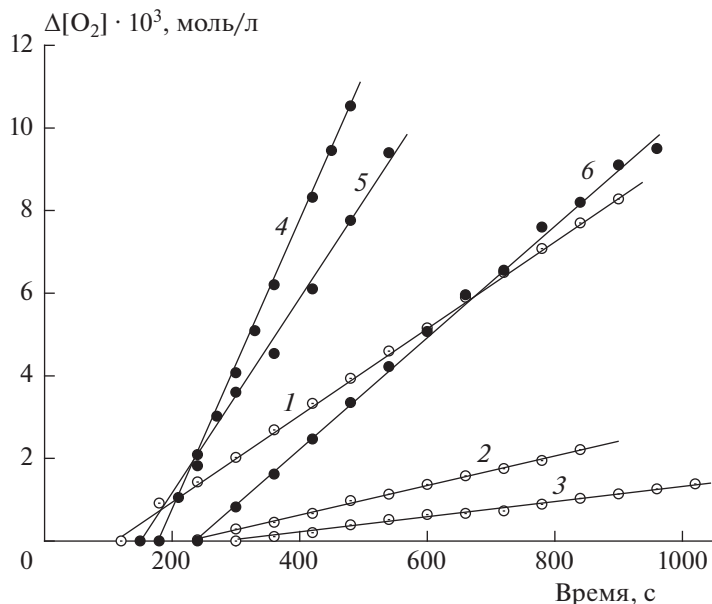


Рис. 1. Примеры кинетических кривых поглощения кислорода при 343 К: изопропанолом в присутствии 0.03 моль/л азобисизобутиронитрила при $[Cu(As)_2] = 0.0$ (1), $1.0 \cdot 10^{-6}$ (2), $2.7 \cdot 10^{-6}$ моль/л (3); раствором двойной системы ЭС–ТСК в изопропанолу при $[ЭС] = 0.35$ моль/л и $[ТСК] = 3.8 \cdot 10^{-3}$ (4), $2.4 \cdot 10^{-3}$ (5) и $1.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л (6).

опыте. Кривые поглощения кислорода (фактически прямые на рис. 1) идут не из начала координат, так как отсчет времени опыта вели с момента погружения реактора в термостатирующую жидкость. Изопропанол марки “Ч” ректифицировали для очистки; катализатор обрыва цепи окисления, соль $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, реактив марки “ХЧ” использовали без предварительной обра-

ботки. Эпоксид стирола очищали двукратной вакуумной ректификацией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены примеры кинетических кривых поглощения кислорода при инициированном радикально-цепном окислении ИПС (кривые 1–3) и при окислении двойной системы ЭС–ТСК (4–6) в растворе ИПС. На рис. 2 представлена зависимость скорости инициированного азобисизобутиронитрилом (АИБН) окисления ИПС от концентрации вводимого катализатора обрыва цепей $Cu(As)_2$. Ингибирование окисления ацетатом меди весьма эффективно: при введении $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л $Cu(As)_2$ скорость инициированного окисления падает в ~ 20 раз. Именно высокая эффективность медной соли в подавлении радикально-цепной реакции окисления вторичного спирта обусловила выбор применения $Cu(As)_2$ в качестве инструмента для определения величины вклада нерадикальной составляющей в брутто-скорости поглощения кислорода, т.е. вклада собственно окисления ДС_{ЭС–ТСК}.

Кривая 1 на рис. 3 представляет зависимость брутто-скорости поглощения кислорода при окислении ДС_{ЭС–ТСК} в растворе ИПС. Три экспериментальные точки этой кривой отмечены на оси ординат и являются исходными точками зависимостей 2–4 скоростей окисления от $[Cu(As)_2]$. Зависимость величин предельно низких скоростей для кривых 2–4 рис. 3 (при $1 \cdot 10^{-5} <$

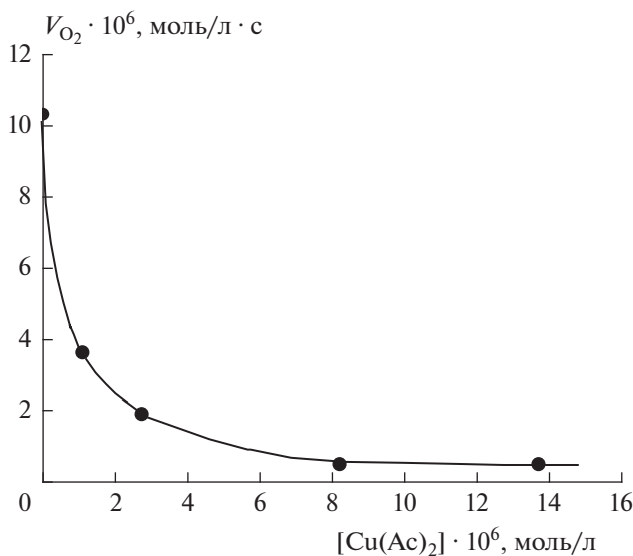


Рис. 2. Зависимость скорости окисления изопропанола, инициированного азобисизобутиронитрилом, от $[Cu(As)_2]$ при $[АИБН] = 0.03$ моль/л и 343 К.

$< \text{Cu}(\text{Ac})_2 < 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) от [ТСК], значения которых отложены на прямой 5, есть искомая величина скорости окисления собственно $\text{ДС}_{\text{ЭС-ТСК}}$ в среде ИПС как функция [ТСК]. Скорость этого окисления пропорциональна [ТСК]. Техника получения зависимости $V = f[\text{ЭС}]$ (рис. 4) проще, чем зависимости 5 рис. 3. Ввиду того, что данные рис. 2 и 3 убедили нас в надежности купирования вклада радикально-цепного окисления ИПС, следующие опыты окисления просто проводили в растворе ИПС, содержащем $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ в блокирующей концентрации $1.35 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Кривая 1 на рис. 4 при $[\text{ЭС}] \gg [\text{ТСК}]$ отвечает нулевому порядку реакции окисления $\text{ДС}_{\text{ЭС-ТСК}}$ в среде ИПС по концентрации эпоксида: $V = k[\text{ЭС}]^0[\text{ТСК}]^1$. Эффективная псевдомолекулярная константа скорости окисления $\text{ДС}_{\text{ЭС-ТСК}}$ в изопропанол, рассчитанная по тангенсу угла наклона прямой 5 рис. 3, равна $k = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, или в аррениусовской форме $k = 5.2 \cdot 10^{10} \exp(-85.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}/RT)$; энергия активации рассчитана из данных кривой 2 рис. 4.

При сопоставлении результатов этой работы с данными по окислению $\text{ДС}_{\text{ЭС-ТСК}}$ в растворителе БУХ [2] обнаруживается явное сходство объектов изучения. Близки величины энергий активации в растворах ИПС и БУХ: 85.0 и 83.6 кДж/моль соответственно. Одинаковы выражения скоростей окисления в двух средах через концентрации реагентов, эпоксида и кислоты: $V = k[\text{ЭС}]^0[\text{ТСК}]^1$. Однако при сравнении величин k в двух растворителях: $k_{\text{ИПС}} = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_{\text{БУХ}} = 5.8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [2], обнаруживается разница: $\text{ДС}_{\text{ЭС-ТСК}}$ окисляется в растворе ИПС почти на порядок быстрее, чем в растворе БУХ. Обнаруженный факт добавляет вопросов при изучении конкуренции гетеро- и гомолитических маршрутов превращения ЭС, катализированного кислотами.

Ранее мы отмечали высокую чувствительность и избирательность реакций окисления двойных систем ЭС–кислота в отношении природы кислот-катализаторов: 1 : 0.05 : 0.0013 – соотношение величин каталитической активности в процессе окисления эпоксида стирола для хлорной, серной и *p*-толуолсерной кислот в среде нивелирующего спиртового растворителя БУХ [14]. Сравнение величин $k_{\text{ИПС}}$ и $k_{\text{БУХ}}$ наводит на мысль, что полярный спиртовый растворитель, вероятно, является не просто средой окисления $\text{ДС}_{\text{ЭС-ТСК}}$, но участником реакции. Причем объяснение соотношения $k_{\text{ИПС}} > k_{\text{БУХ}}$ возможным участием в окислении слабой вторичной связи С–Н изопропанола не подходит в свете результатов опытов с метанолом (см. ниже).

В смешанном растворителе ИПС с содержанием метанола 10 и 20 об.% при $[\text{ЭС}] = 0.35$, $[\text{ТСК}] =$

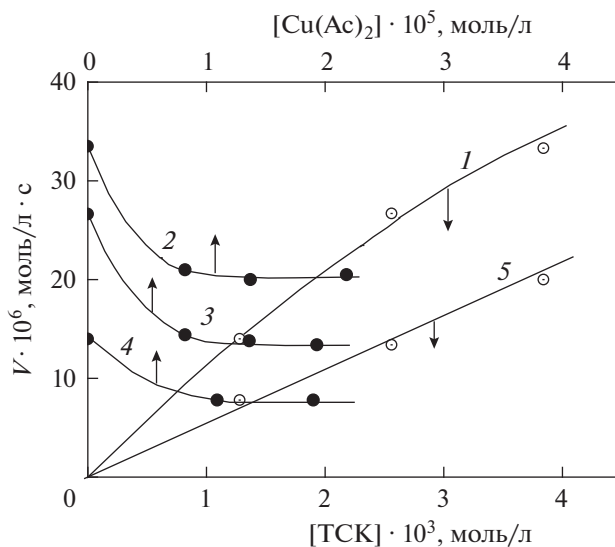


Рис. 3. Зависимости, полученные в изопропанол при $[\text{ЭС}] = 0.35$ моль/л и 343 К: брутто-скорости поглощения кислорода раствором $\text{ДС}_{\text{ЭС-ТСК}}$ от [ТСК] (1); брутто-скорости окисления растворов $\text{ДС}_{\text{ЭС-ТСК}}$ от $[\text{Cu}(\text{Ac})_2]$ при $[\text{ТСК}] = 3.8 \cdot 10^{-3}$ (2), $2.56 \cdot 10^{-3}$ (3), $1.28 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4); 5 – скорости окисления $\text{ДС}_{\text{ЭС-ТСК}}$ от [ТСК].

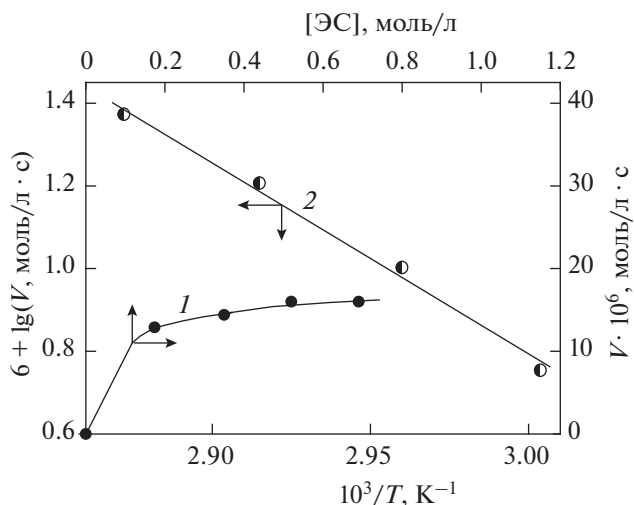


Рис. 4. Зависимости скорости окисления $\text{ДС}_{\text{ЭС-ТСК}}$ в изопропанол при 343 К, $[\text{ТСК}] = 2.56 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Cu}(\text{Ac})_2] = 1.35 \cdot 10^{-5}$ моль/л от [ЭС] (1) и логарифма скорости от температуры (2) при $[\text{ЭС}] = 0.522$ моль/л.

$= 3.8 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Cu}(\text{Ac})_2] = 1.37 \cdot 10^{-5}$ моль/л провели два опыта по окислению $\text{ДС}_{\text{ЭС-ТСК}}$. При 10%-ном содержании метанола в растворе $V = 40.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л · с, что ровно вдвое выше скорости окисления в растворе ИПС. При 20%-ном содержании метанола скорость еще выше: $V = 46.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л · с. Показательно, что эф-

фективнее действует метанол именно в малых концентрациях, что явно указывает на его участие в окислении не как среды, а как реагента. Существенно, что слабых связей С–Н в метаноле нет, а окисление в его присутствии ускоряется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием нового экспериментально-го приема: введения катализатора обрыва цепи окисления вторичного спирта, изучена кинетика окисления ДС_{ЭС-ТСК} в растворе изопропанола. Впервые показано, что природа спирта-растворителя сильно влияет на скорость окисления и сделано предположение о возможной связи эффекта ускорения окисления с участием спиртов в качестве реагентов. В целом, работа показала необходимость широкого поиска в области изучения влияния природы растворителей на окисление двойных систем ЭС–кислота.

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер АААА–А19–119071890015–6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Л.В., Соляников В.М. // ДАН. 1995. Т. 345. № 2. С. 203.
2. Петров Л.В., Соляников В.М. // ДАН. 1996. Т. 350. № 3. С. 357.
3. Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 2. С. 128.
4. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973. С. 209.
5. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черногловка: РАН, 1997. С. 96.
6. Русина И.Ф., Вепринцев Т.Л., Васильев Р.Ф. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 12; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020108>
7. Петров Л.В., Соляников В.М. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 21; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16100095>
8. Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 474; <https://doi.org/10.7868/S0028242117040116>
9. Петров Л.В., Соляников В.М. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 28; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120075>
10. Петров Л.В., Соляников В.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 19; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010112>
11. Петров Л.В., Соляников В.М. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 11; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070086>
12. Петров Л.В., Соляников В.М. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 9; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21110078>
13. Денисов Е.Т. // Итоги науки и техники. Сер. “Кинетика и катализ”. М.: ВИНТИ, 1987. Т. 17. С. 20.
14. Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 6. С. 467.

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

УДК 537.568+544.432.3+549.451

**ДИНАМИКА ПРЯМОЙ ТРЕХТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ ИОНОВ
ЦЕЗИЯ И ФТОРА, А ТАКЖЕ ЦЕЗИЯ И ЙОДА В ПРИСУТСТВИИ
АТОМА КРИПТОНА**© 2022 г. В. М. Азриель¹, В. М. Акимов¹, Е. В. Ермолова¹, Д. Б. Кабанов¹,
Л. И. Колесникова¹, Л. Ю. Русин^{1*}, М. Б. Севрюк¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 28.02.2022;

после доработки 16.03.2022;

принята в печать 21.03.2022

В рамках метода квазиклассических траекторий с использованием полуэмпирических диабатических поверхностей потенциальной энергии исследована статистическая динамика двух реакций прямой трехтельной рекомбинации $Cs^+ + X^- + Kr \rightarrow CsX + Kr$ ($X^- = F^-, I^-$) с нецентральными соударениями ионов. Энергии столкновения изменяются между 1 и 10 эВ, а так называемый параметр запаздывания, характеризующий задержку в прибытии атома криптона относительно момента времени, когда расстояние между рекомбинирующими ионами цезия и галогена достигает минимума, равен 0 или 0.2. Найдены функции возбуждения рекомбинации, функции прозрачности, распределения колебательной энергии продукта CsX (которые оказываются сильно неравновесными) и распределения вращательной энергии CsX (которые являются почти равновесными). Сравнение с результатами расчетов для реакций $Cs^+ + X^- + Ar$ и $Cs^+ + X^- + Xe$, опубликованными ранее, показывает, что в целом, для обеих рекомбинирующих пар ионов $Cs^+ + F^-$ и $Cs^+ + I^-$, чем тяжелее третье тело, тем оно эффективнее как акцептор избыточной энергии ионной пары.

Ключевые слова: статистическая динамика элементарных процессов, прямая трехтельная рекомбинация ионов, траекторное моделирование, катион цезия, анионы фтора и йода, криптон.

DOI: 10.31857/S0207401X22120020

1. ВВЕДЕНИЕ

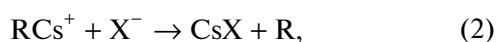
Реакции рекомбинации атомов, ионов или радикалов и обратные реакции столкновительно-индуцированной диссоциации (СИД) представляют собой два класса процессов, ключевых для описания очень многих высокотемпературных газовых и плазменных сред как естественного, так и искусственного происхождения. Например, из 196 реакций, определенных как важные для химии горения в работе [1], около половины являются реакциями рекомбинации или СИД [2, 3]. Примерами недавних исследований влияния рекомбинационных процессов на скорость горения и структуру пламен могут служить статьи [4, 5]. Реакции рекомбинации и СИД во многом ответственны за концентрацию ионов в плазменных средах, в особенности в плазме электроотрицательных газов (частицы которых способны захватывать свободные электроны и превращаться в устойчивые отрицательные ионы) [6, 7], а процессы трехтельной рекомбинации активных центров приводят к квадратичному обрыву цепных превращений [8–10] (недавние исследования в

этой области обсуждаются, например, в обзоре [11]). Рекомбинация ионов в низкотемпературной плазме (НТП) играет существенную роль в решении различных практически важных задач, например, в технологиях получения новых материалов или в обработке поверхностей твердых тел с целью придания им необходимых свойств [12]. Реакции атом-атомной и ион-ионной рекомбинации в атмосфере Земли и других планет рассматривались, например, в недавних статьях [13–15]. Трехтельная ион-ионная рекомбинация является одним из наиболее важных процессов в кинетике активных сред эксимерных лазеров на моногалогенидах инертных газов [16–18].

Начиная с середины 2000-х годов, в лаборатории динамики элементарных процессов Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН (одно из подразделений ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН с 2019 г.) проводятся систематические исследования динамики прямой трехтельной рекомбинации однозарядных тяжелых ионов

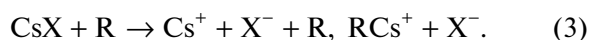


где X^- – ион галогена F^- , Br^- или I^- , а R – атом инертного газа Ar , Kr , Xe или ртути Hg , уносящий избыточную энергию рекомбинирующей ионной пары $\text{Cs}^+ + \text{X}^-$ [19–34]. Какие-либо методы для экспериментального определения динамических характеристик прямой трехтельной рекомбинации в настоящее время отсутствуют, главным образом потому, что экспериментально осуществить пересечение трех достаточно интенсивных пучков или двух пучков и плотной газовой мишени чрезвычайно сложно. Кроме того, неясно, как различить продукты трехтельных столкновений и попарного рассеяния частиц, в частности (если речь идет о рекомбинации (1)), продукты бимолекулярной рекомбинации



которая также изучалась в лаборатории динамики элементарных процессов [32, 35]. Наконец, очень большую трудность представляет идентификация возбужденных парных комплексов и возбужденных продуктов трехтельной рекомбинации, равно как и учет значительного числа побочных реакций, протекающих в разрядах, особенно в электроотрицательных газах [6]. Поэтому единственным путем исследования динамики реакций прямой трехтельной рекомбинации является квантовомеханическое, полуклассическое или квазиклассическое моделирование (а также, в ряде случаев, использование импульсных моделей).

Реакции (1) и (2) в работах [19–28, 30–34] изучались в рамках метода квазиклассических траекторий на полуэмпирических адиабатических поверхностях потенциальной энергии (ППЭ). Адекватность этих ППЭ подтверждается тем, что они обеспечивают, опять-таки при квазиклассическом траекторном моделировании, количественное воспроизведение многих динамических характеристик (полученных в экспериментах со скрещенными молекулярными пучками) обратных реакций СИД



Как вытекает из принципа микроскопической обратимости, реакции рекомбинации (1), (2) и реакции СИД (3) управляются одними и теми же ППЭ. Отметим, что канал СИД $\text{CsX} + \text{R} \rightarrow \text{RX}^- + \text{Cs}^+$ наблюдался в экспериментах со скрещенными молекулярными пучками только для системы $\text{CsI} + \text{Xe}$ [36, 37]. В статьях [29, 35] были предложены импульсные модели реакций (1) и (2). В работах [19–32, 35] в качестве иона галогена X^- рассматривался только ион брома Br^- . В недавних статьях [33, 34] исследовалась динамика четырех реакций (1) с $\text{X}^- = \text{F}^-$, I^- и $\text{R} = \text{Ar}$, Xe .

При моделировании элементарного процесса методом квазиклассических траекторий каждая траектория задается определенными значениями кинематических параметров, составляющих набор начальных условий. Обычно некоторые из этих параметров (например, энергии столкновения) в рамках данного расчета полагаются фиксированными, в то время как другие параметры разыгрываются случайным образом с усреднением различных величин, вычисляемых в конце интегрирования траектории. Такой подход Монте-Карло позволяет изучать *статистическую* динамику процесса и найти его основные динамические характеристики (результаты усреднений), которые можно сравнить с экспериментальными данными (если последние доступны) и оценить адекватность используемой ППЭ. С другой стороны, при исследовании *детальной* динамики процесса усреднение по траекториям отсутствует (или же сведено к минимуму) и проводится пошаговый анализ отдельных траекторий. Наиболее эффективным средством изучения динамики системы в пределах одной траектории является визуализация последней. Результаты визуализации траекторий, описывающих прямую трехтельную рекомбинацию (1), представлены в работах [19, 21–24, 26–28, 34]. Визуализация траекторий, описывающих реакции СИД (3), проводилась, например, в статьях [38, 39] (в работе [39] рассматривались оба канала СИД).

В статье [33] была подробно исследована статистическая динамика прямой трехтельной рекомбинации (1) с $\text{X}^- = \text{F}^-$, I^- и $\text{R} = \text{Ar}$, Xe в области энергий столкновения от 1 до 10 эВ (значения, типичные для НТП [6, 7]). В настоящей статье, являющейся непосредственным продолжением работы [33], изучается статистическая динамика прямой трехтельной рекомбинации (1) с $\text{X}^- = \text{F}^-$, I^- и $\text{R} = \text{Kr}$, также в области энергий столкновения от 1 до 10 эВ. Как и в [33], мы определяем функции возбуждения рекомбинации, функции прозрачности и распределения колебательной и вращательной энергий молекул CsF и CsI . Полученные результаты подтверждают отмеченные в [33] общие закономерности зависимостей динамических характеристик рекомбинации (1) от иона галогена и третьего тела.

Статья построена следующим образом. В разд. 2 мы кратко характеризуем используемые ППЭ систем $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kr}$ и $\text{Cs}^+ + \text{I}^- + \text{Kr}$ и особенности розыгрыша кинематических параметров траекторий. Результаты расчетов представлены в разд. 3 и 4. Замечания разд. 5 завершают работу.

2. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ И КИНЕМАТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

В настоящей статье, как и во всех наших предыдущих работах, посвященных траекторно-моделированию реакций рекомбинации (1), (2) и СИД (3) (см., например, [19–28, 30–34, 39]), использовались полуэмпирические диабатические ППЭ, представляющие собой сумму трех парных потенциалов и перекрестного члена, отвечающего поляризованному взаимодействию в системе атома R и диполя Cs^+X^- . При этом ионный потенциал взаимодействия Cs^+X^- задавался стандартной усеченной моделью Ритгнера [40, 41]

$$U(r) = Ae^{-r/\rho} - 1/r - (\alpha_{Cs^+} + \alpha_{X^-})/(2r^4) - C/r^6 \quad (4)$$

(в атомной системе единиц), а потенциалы взаимодействий Cs^+R и X^-R для $R = Ag, Kr, Xe$ задавались моделью [38]

$$U(r) = Ae^{-r/\rho} - \alpha_R/(2r^4) - C/r^6. \quad (5)$$

В выражениях (4) и (5) r – межъядерное расстояние, A и ρ – отталкивательные параметры Борна–Майера, C – дисперсионная постоянная взаимодействия Ван-дер-Ваальса в приближении Лондона, а α_{Cs^+} , α_{X^-} , α_R – поляризуемости частиц. Выражение для перекрестного члена включает только попарные межъядерные расстояния и поляризуемости частиц. Полное выражение для ППЭ, использованных в настоящей статье, приведено, например, в работах [20–26, 28, 30, 33].

Мы использовали те же значения поляризуемостей α_{Cs^+} , α_{F^-} , α_{I^-} и те же значения параметров A , ρ , C для потенциалов взаимодействий Cs^+F^- и Cs^+I^- , что и в работах [33, 34] (эти значения приведены в статье [33]). Поляризуемость α_{Kr} атома криптона мы полагали равной 16.8 а.е. [36, 42–44]. Использованные нами значения параметров A , ρ , C для потенциалов взаимодействий Cs^+Kr , F^-Kr и I^-Kr приведены в табл. 1. Эти значения получены на основе различных источников [36, 42–49]. Некоторые параметры приведены в этих работах в явном виде, в то время как другие рассчитаны с тем, чтобы обеспечить воспроизведение спектроскопических данных, т.е. положения R_m и глубины D потенциальной ямы. Отметим, что подробная аннотированная библиография работ (вплоть до 2016 г.) по потенциалам взаимодействий во всех двухчастичных системах M^+X^- , M^+R , X^-R и $R-Hg$ (M^+ – ион щелочного металла, X^- – ион галогена, а R – атом инертного газа) приведена в отчете [50].

Прямая трехтельная рекомбинация (1) с нецентральными соударениями ионов рассматривалась в работах [22, 26, 27, 29, 30, 33, 34]. Из этих

Таблица 1. Параметры потенциалов взаимодействий Cs^+Kr , F^-Kr и I^-Kr (в атомной системе единиц)

Пара частиц	A	ρ	C	Ссылки
Cs^+Kr	796	0.5281	247.1	[36, 42, 44–48]
F^-Kr	77.1	0.55	69.6	[43–45, 49]
I^-Kr	332.5	0.633	322.4	[43–45]

работ исследованию статистической динамики рекомбинации (1) в рамках метода квазиклассических траекторий посвящены статьи [22, 26, 30, 33]. Процедура розыгрыша начальных условий траекторий и организация вычислений в этих статьях мало отличались друг от друга. В настоящей работе мы использовали в точности те же процедуры розыгрыша начальных условий, интегрирования траекторий и расчета динамических характеристик рекомбинации, что и в статье [33]. Здесь мы лишь отметим, что при моделировании прямой трехтельной рекомбинации (1) с нецентральными соударениями ионов для задания начальных условий траекторий требуется восемь кинематических параметров (см. подробное обсуждение в [34]):

энергия соударения (или сближения) ионов E_i , т.е. начальная кинетическая энергия относительного движения ионов,

энергия третьего тела E_R , т.е. начальная кинетическая энергия относительного движения атома R и ионной пары Cs^+X^- ,

прицельный параметр b_i соударения ионов,

прицельный параметр b_R третьего тела R относительно центра масс ионной пары,

три ориентационных угла Θ , Φ , γ (описывающих, наряду с E_i и b_i , начальные положения и скорости ионов),

параметр запаздывания T_{del} [26, 30, 33, 34]. Безразмерная величина $T_{del} \geq -1$ является мерой задержки (при $T_{del} > 0$) или опережения (при $T_{del} < 0$) прибытия третьего тела относительно сближения ионов (точнее, относительно момента времени, когда расстояние между ионами достигает минимума). В большинстве расчетов параметр запаздывания полагается равным нулю. Начальное межъядерное расстояние d_i между ионами мы всегда полагали равным 250 а.е.

Наличие двух энергий столкновения E_i и E_R и двух прицельных параметров b_i и b_R является характерной особенностью моделирования прямой трехтельной рекомбинации методом квазиклассических траекторий. Равенство $b_i = 0$ соответствует случаю центральных (или лобовых) соударений рекомбинирующих ионов. Начальные конфигурации

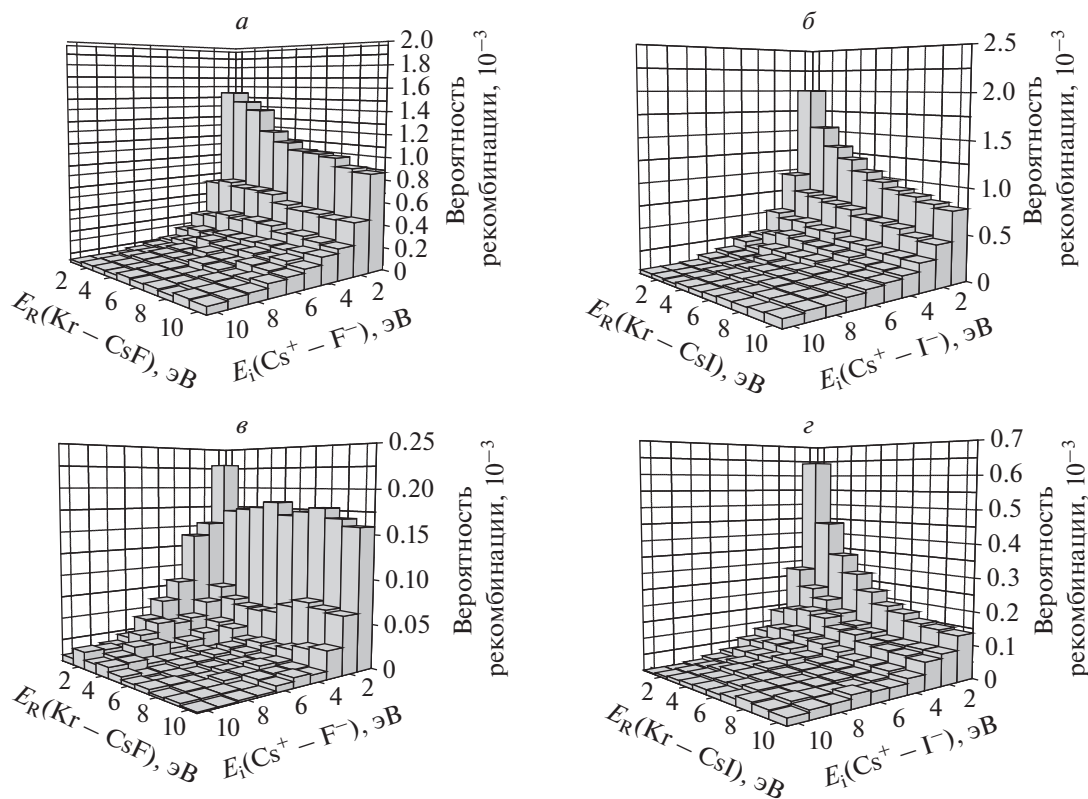


Рис. 1. а – Функция возбуждения рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kr}$ при $T_{del} = 0$; б – функция возбуждения рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{I}^- + \text{Kr}$ при $T_{del} = 0$; в – функция возбуждения рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kr}$ при $T_{del} = 0.2$; г – функция возбуждения рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{I}^- + \text{Kr}$ при $T_{del} = 0.2$. Вероятности рекомбинации представлены в единицах 10^{-3} , т.е. значения вероятностей в 10^3 раз меньше чисел, указанных на осях аппликата.

частиц для прямой трехтельной рекомбинации (1) с нецентрными соударениями ионов схематически показаны в статьях [22, 26]. При анализе статистической динамики прямой трехтельной рекомбинации (1) фиксируются те или иные значения параметра запаздывания T_{del} и энергий столкновения E_i и E_R , после чего интегрируется достаточно много (несколько сотен тысяч) траекторий с варьируемыми параметрами b_i , b_R , Θ , Φ , γ .

Максимальные *разыгрываемые* значения прицельных параметров b_i и b_R во всех вычислениях в работе [33] и в настоящей статье полагались равными $b_{i,max} = 40$ а.е. и $b_{R,max} = 100$ а.е. соответственно, а параметр запаздывания T_{del} считался равным 0 или 0.2. Ряд тестовых расчетов показали, что при больших прицельных параметрах рекомбинация в изучаемых системах для таких значений T_{del} и для энергий столкновения E_i , E_R между 1 и 10 эВ не происходит. Величины $(b_i/b_{i,max})^2$ и $(b_R/b_{R,max})^2$ разыгрываются равномерно между 0 и 1. Максимальные значения прицельных параметров b_i и b_R , для которых мы *действительно* наблюдали рекомбинацию (в данной си-

стеме при данных фиксированных параметрах T_{del} , E_i , E_R), в разд. 4 ниже обозначены, как в работе [33], через $b_{i,lim}$ и $b_{R,lim}$ соответственно. Эти значения могут быть существенно меньше значений $b_{i,max}$ и $b_{R,max}$ (так как последние были выбраны “с запасом”).

3. ФУНКЦИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Как и в работе [33], зависимость $P(E_i, E_R)$ вероятности рекомбинации от энергий столкновения E_i и E_R при фиксированном значении параметра запаздывания T_{del} мы будем называть в настоящей статье функцией возбуждения, хотя для бимолекулярных реакций функция возбуждения определяется как зависимость сечения реакции (а не вероятности реакции) от энергии столкновения. На рис. 1а, б изображены функции возбуждения $P(E_i, E_R)$ реакций прямой трехтельной рекомбинации

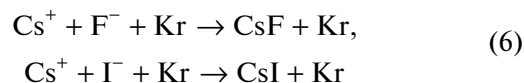


Таблица 2. Вероятности рекомбинации в системах (1) с $X^- = F^-, I^-$ и $R = Ag, Kr, Xe$ при $T_{del} = 0$, усредненные по энергиям столкновения и представленные в единицах 10^{-7} (реальные значения вероятностей в 10^7 раз меньше чисел, приведенных в таблице)

Система	$Cs^+ + F^- + R$		$Cs^+ + I^- + R$	
Усреднение по всем 100 парам (E_i, E_R)				
R = Ag	2482		1832	
R = Kr	2746		3181	
R = Xe	3054		3565	
Усреднение по $1 \leq E_i \leq 5$ эВ, $1 \leq E_R \leq 10$ эВ и по $6 \leq E_i \leq 10$ эВ, $1 \leq E_R \leq 10$ эВ				
E_i , эВ	1–5	6–10	1–5	6–10
R = Ag	4034	930	3411	253
R = Kr	4714	778	5350	1013
R = Xe	5444	665	5910	1221
Усреднение по $1 \leq E_i \leq 10$ эВ, $1 \leq E_R \leq 5$ эВ и по $1 \leq E_i \leq 10$ эВ, $6 \leq E_R \leq 10$ эВ				
E_R , эВ	1–5	6–10	1–5	6–10
R = Ag	2912	2051	1808	1856
R = Kr	2910	2581	3583	2779
R = Xe	3056	3052	4336	2795
Коэффициенты корреляции между вероятностью рекомбинации и энергией E_R при $E_i = 1, 2$ и 3 эВ				
R = Ag	–0.87; –0.82; –0.86		–0.95; –0.47; 0.79	
R = Kr	–0.96; –0.94; –0.45		–0.92; –0.96; –0.98	
R = Xe	–0.92; –0.14; 0.76		–0.92; –0.95; –0.94	

при $T_{del} = 0$. Как и в работе [33], для обеих реакций каждая из энергий столкновения изменялась от 1 до 10 эВ с шагом в 1 эВ, так что функции возбуждения представлены в виде двумерных диаграмм, состоящих из 100 элементов.

В табл. 2 для шести реакций (1) с $X^- = F^-, I^-$ и $R = Ag, Kr, Xe$ приведены вероятности рекомбинации при $T_{del} = 0$, усредненные пятью различными способами:

по всем 100 парам (E_i, E_R),

по 50 парам (E_i, E_R) с $1 \leq E_i \leq 5$ эВ и по 50 парам (E_i, E_R) с $6 \leq E_i \leq 10$ эВ,

по 50 парам (E_i, E_R) с $1 \leq E_R \leq 5$ эВ и по 50 парам (E_i, E_R) с $6 \leq E_R \leq 10$ эВ.

Кроме того, в табл. 2 для всех шести реакций указаны коэффициенты корреляции между вероятностью рекомбинации $P(E_i, E_R)$ и энергией третьего тела E_R при низких фиксированных энергиях соударения ионов $E_i = 1, 2$ и 3 эВ. Эти коэффициенты корреляции показывают, насколько зависимость вероятности рекомбинации от E_R близка к своей “линейной компоненте” [51, 52]. Все данные табл. 2, относящиеся к реакциям (1) с $X^- = F^-, I^-$ и $R = Ag, Xe$, приведены в работе [33], мы повторяем их в настоящей статье для удобства читателя. Отметим опечатку в [33]: для реакции

$Cs^+ + I^- + Xe$ коэффициент корреляции между $P(1 \text{ эВ}, E_R)$ и E_R равен -0.92 , а не -0.95 , как указано в табл. 2 из [33].

На основе рис. 1а, б настоящей статьи, рис. 3 и 4 из работы [33] (эти два рисунка относятся к реакциям (1) с $X^- = F^-, I^-$ и $R = Ag, Xe$) и данных табл. 2 можно сделать следующие выводы о поведении функций возбуждения $P(E_i, E_R)$ рассматриваемых шести реакций прямой трехтельной рекомбинации (1) с нецентральными соударениями ионов при $T_{del} = 0$.

Во-первых, чем тяжелее нейтральный атом R , тем он в целом эффективнее как акцептор избыточной энергии рекомбинирующей ионной пары $Cs^+ + X^-$ с $X^- = F^-, I^-$. То же наблюдение имеет место и для реакций (1) с $X^- = Br^-$ [30]. Для обоих ионов галогенов F^- и I^- вероятность рекомбинации, усредненная по всем 100 парам (E_i, E_R), монотонно возрастает при переходе от $R = Ag$ к $R = Kr$ и далее к $R = Xe$ (см. табл. 2). То же справедливо для вероятности рекомбинации, усредненной по 50 парам (E_i, E_R) с $1 \leq E_i \leq 5$ эВ (для обоих ионов галогенов), с $6 \leq E_i \leq 10$ эВ (для $X^- = I^-$), с $1 \leq E_R \leq 5$ эВ (для $X^- = I^-$) и с $6 \leq E_R \leq 10$ эВ (для обоих ионов галогенов). Интересно, что вероятность рекомбинации, усредненная по 50 парам (E_i, E_R) с

$6 \leq E_i \leq 10$ эВ для $X^- = F^-$, наоборот, максимальна при $R = Ag$ и минимальна при $R = Xe$.

Может возникнуть предположение, что рост эффективности третьего тела R в ряду $Ag \rightarrow Kг \rightarrow Xe$ связан не только с увеличением массы атома, но и с повышением энергий связи в системах Cs^+-R и X^--R . Однако ряд аргументов свидетельствует против такого предположения. Глубина D потенциальной ямы равна соответственно 0.1201, 0.2506, 0.4442 эВ в использованных нами потенциалах взаимодействий $F^- - Ag$, $F^- - Kг$, $F^- - Xe$ и равна 0.0587, 0.0605, 0.0929 эВ в потенциалах взаимодействий $I^- - Ag$, $I^- - Kг$, $I^- - Xe$ (см. табл. 1 и статью [33]). Таким образом, в системах X^--R энергия связи действительно монотонно возрастает с увеличением массы атома R . С другой стороны, в потенциалах взаимодействий $Cs^+ - Ag$, $Cs^+ - Kг$, $Cs^+ - Xe$ глубина D потенциальной ямы равна 0.0735, 0.121, 0.1085 эВ соответственно, т.е. в системе $Cs^+ - Kг$ энергия связи больше, чем в системе $Cs^+ - Xe$ (это согласуется с данными работ [44, 46, 48]). Кроме того, для любого из трех атомов R глубина D потенциальной ямы в потенциале взаимодействия $F^- - R$ существенно больше, чем в потенциале взаимодействия $I^- - R$ (а глубина D потенциальной ямы в потенциалах взаимодействий $Cs^+ - F^-$ и $Cs^+ - I^-$ равна 5.768 и 4.251 эВ соответственно). В то же время при переходе от реакции $Cs^+ + F^- + R$ к реакции $Cs^+ + I^- + R$ при $R = Kг$ и $R = Xe$ вероятность рекомбинации, усредненная по всем 100 парам (E_i, E_R) , увеличивается, и лишь при $R = Ag$ она уменьшается (см. табл. 2). Стоит отметить, что такое направление изменения вероятности рекомбинации при переходе от реакции $Cs^+ + F^- + R$ к реакции $Cs^+ + I^- + R$ сохраняется, если рассматривать вероятности, усредненные по любому из указанных выше четырех множеств из 50 пар (E_i, E_R) . Единственное исключение состоит в том, что для $R = Xe$ вероятность рекомбинации, усредненная по 50 парам (E_i, E_R) с $6 \leq E_R \leq 10$ эВ, уменьшается.

Во-вторых, вероятность рекомбинации $P(E_i, E_R)$ зависит от энергии соударения ионов E_i в гораздо большей степени, чем от энергии третьего тела E_R , и почти всегда уменьшается с ростом E_i (все немногочисленные исключения относятся к энергиям $E_i \geq 9$ эВ, когда относительные статистические погрешности становятся слишком значительными). То же наблюдение имеет место и для реакций (1) с $X^- = Br^-$ [26, 30]. На диаграмме рис. 2b из [22] для реакции $Cs^+ + Br^- + Xe$ представлена противоположная ситуация, но это противоречие кажущееся и вызвано опечаткой: надписи " $E_{rel}(Xe-CsBr)$, eV" и " $E_{ini}(Cs^+-Br^-)$, eV" на осях диаграммы перестав-

лены. Как видно из табл. 2, вероятность рекомбинации $P(E_i, E_R)$, усредненная по 50 парам (E_i, E_R) с $1 \leq E_i \leq 5$ эВ, для всех шести рассматриваемых систем намного больше вероятности рекомбинации, усредненной по 50 парам (E_i, E_R) с $6 \leq E_i \leq 10$ эВ. При этом для обоих ионов галогенов F^- и I^- атом Ag с ростом энергии соударения ионов E_i обнаруживает минимальное падение эффективности, а атом Xe — максимальное. Разность между вероятностями рекомбинации, усредненными по 50 парам (E_i, E_R) с $1 \leq E_R \leq 5$ эВ и по 50 парам (E_i, E_R) с $6 \leq E_R \leq 10$ эВ, для всех шести систем несопоставимо меньше, чем при разделении элементов диаграммы по энергии E_i (а для реакции $Cs^+ + I^- + Ag$ эта разность даже отрицательна).

Для реакций (6) рассмотрим более подробно зависимость вероятности рекомбинации $P(E_i, E_R)$ от энергии третьего тела E_R при низких фиксированных энергиях соударения ионов $E_i = 1, 2$ и 3 эВ, когда относительные статистические погрешности малы (см. рис. 1a, б). Вероятность $P(1 \text{ эВ}, E_R)$ для обеих реакций и вероятность $P(2 \text{ эВ}, E_R)$ для реакции $Cs^+ + I^- + Kг$ монотонно убывают с ростом E_R . То же справедливо в отношении вероятности $P(3 \text{ эВ}, E_R)$ для реакции $Cs^+ + I^- + Kг$, за единственным исключением: $P(3 \text{ эВ}, 2 \text{ эВ}) < P(3 \text{ эВ}, 3 \text{ эВ})$. Вероятности $P(2 \text{ эВ}, E_R)$ и $P(3 \text{ эВ}, E_R)$ для реакции $Cs^+ + F^- + Kг$ не являются монотонно убывающими функциями энергии E_R . Более того, максимум $P(2 \text{ эВ}, E_R)$ для этой реакции достигается при $E_R = 2$ эВ, а максимум $P(3 \text{ эВ}, E_R)$ — при $E_R = 3$ эВ и $E_R = 5$ эВ (и коэффициент корреляции между $P(3 \text{ эВ}, E_R)$ и E_R по модулю меньше 0.5, см. табл. 2).

Переход от нулевого параметра запаздывания к $T_{del} = 0.2$ приводит к резкому уменьшению вероятностей рекомбинации и к изменению всей структуры функций возбуждения $P(E_i, E_R)$, разному для разных реакций (1) с $X^- = F^-$, I^- и $R = Ag, Kг, Xe$, см. рис. 5 и 6 из работы [33] и рис. 1в, г настоящей статьи. В целом трансформация структуры функций возбуждения реакций (6) оказывается примерно такой же, как в случае реакций (1) с $R = Xe$ и $X^- = F^-$, I^- , соответственно, но не как в случае реакций (1) с $R = Ag$ и $X^- = F^-$, I^- . В частности, на диаграмме рис. 1в ($R = Kг$, $X^- = F^-$) "абсолютно доминируют" вероятности рекомбинации при $E_i = 1$ эВ, а на диаграмме рис. 1г ($R = Kг$, $X^- = I^-$) — вероятность рекомбинации при $E_i = E_R = 1$ эВ. Сильное падение вероятностей рекомбинации при переходе от $T_{del} = 0$ к положи-

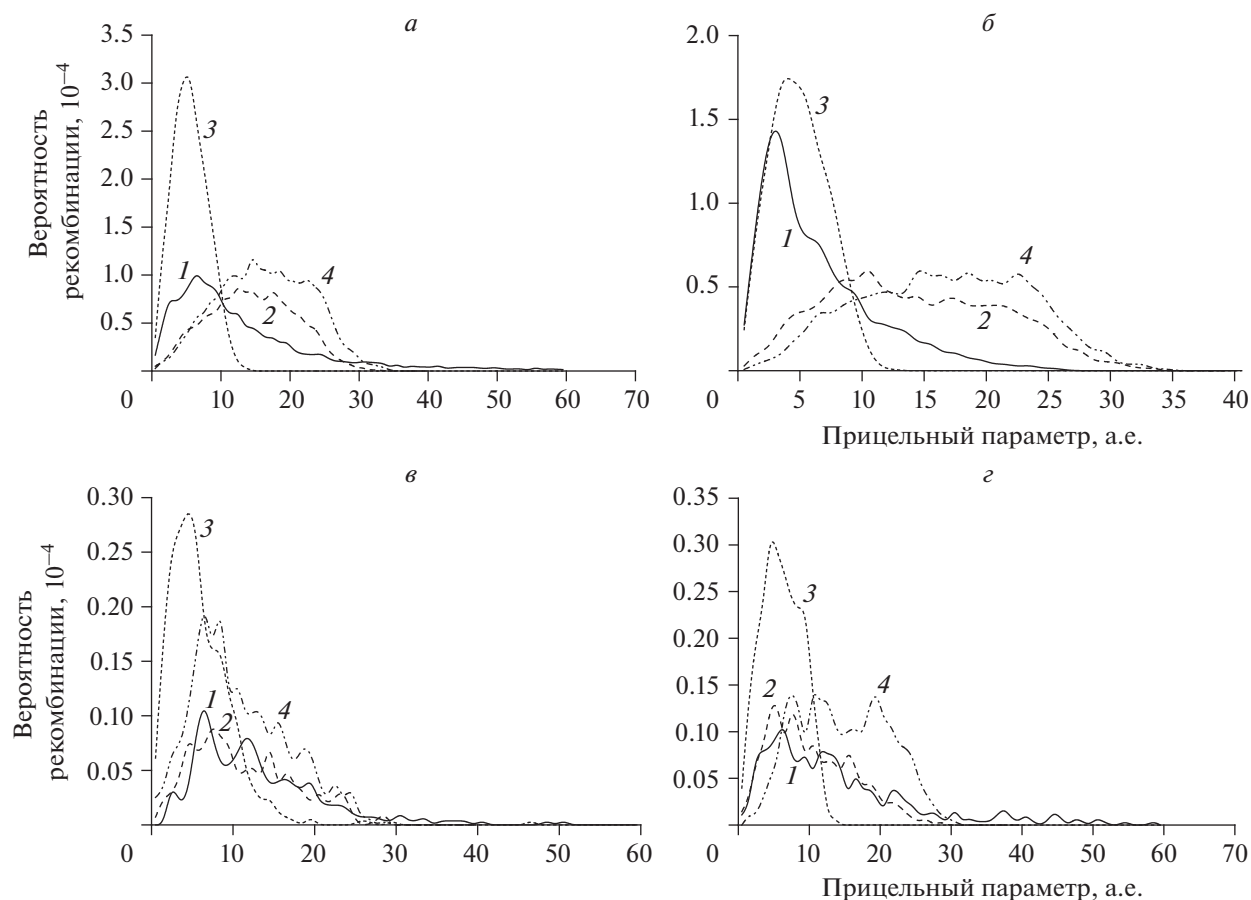


Рис. 2. Функции прозрачности реакции рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kг}$ по b_R (кривые 1) и по b_i (кривые 2) и реакции рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{I}^- + \text{Kг}$ по b_R (кривые 3) и по b_i (кривые 4) при $E_i = E_R = 1$ эВ (панель а), $E_i = 1$ эВ и $E_R = 5$ эВ (панель б), $E_i = 5$ эВ и $E_R = 1$ эВ (панель в), $E_i = E_R = 5$ эВ (панель г). Все функции прозрачности относятся к случаю $T_{del} = 0$. Вероятности рекомбинации представлены в единицах 10^{-4} , т.е. значения вероятностей в 10^4 раз меньше чисел, указанных на осях ординат.

тельным значениям T_{del} мы наблюдали и для реакций (1) с $\text{X}^- = \text{Br}^-$ [26, 30].

4. ФУНКЦИИ ПРОЗРАЧНОСТИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ ПРОДУКТОВ РЕКОМБИНАЦИИ

В табл. 3 приведены максимальные значения $b_{R,lim}$ и $b_{i,lim}$ прицельного параметра b_R третьего тела и прицельного параметра b_i соударения ионов, для которых мы наблюдали реакции прямой трехтельной рекомбинации (6) при $T_{del} = 0$ для четырех комбинаций энергий (в эВ) столкновения $(E_i, E_R) = (1, 1), (1, 5), (5, 1), (5, 5)$. На рис. 2 представлены функции прозрачности реакций рекомбинации (6), т.е. зависимости вероятности рекомбинации от b_R или от b_i , при $T_{del} = 0$ для этих четырех комбинаций энергий столкновения. В работе [33] при $T_{del} = 0$ для тех же четырех ком-

бинаций энергий столкновения приведены функции прозрачности реакций (1) с $\text{X}^- = \text{F}^-$, I^- и $\text{R} = \text{Ar}, \text{Xe}$. Анализ всех рисунков показывает, что для каждого иона галогена X^- и для каждой комбинации энергий столкновения (E_i, E_R) функции прозрачности, соответствующие всем трем атомам $\text{R} = \text{Ar}, \text{Kг}$ и Xe , в целом довольно сходны, и для $\text{R} = \text{Kг}$ сохраняются все закономерности поведения функций прозрачности, отмеченные в работе [33] для $\text{R} = \text{Ar}$ и Xe . Эти закономерности состоят в следующем.

Во-первых, графики функций прозрачности реакций (6) по b_i , как правило, более симметричны относительно положения максимума, чем графики функций прозрачности по b_R , и при этом максимум функции прозрачности по b_R выше максимума функции прозрачности по b_i и смещен “влево”, т.е. в сторону меньших значений прицельного параметра (см. рис. 2). Исключениями

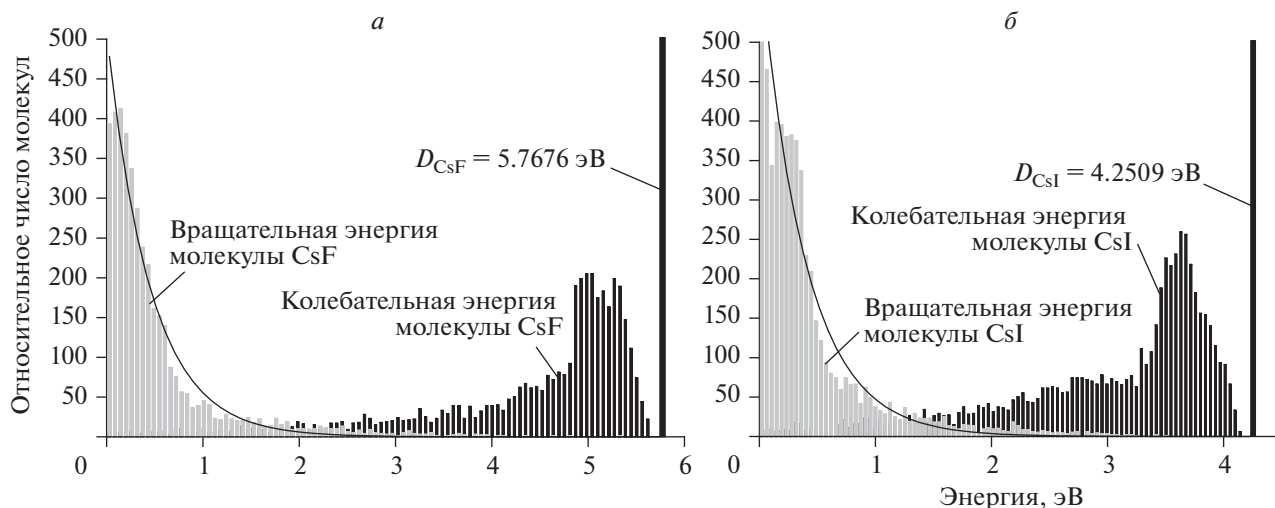


Рис. 3. Распределения колебательной (черные столбики) и вращательной (серые столбики) энергий продукта CsF рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kr}$ (панель *a*) и продукта CsI рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{I}^- + \text{Kr}$ (панель *б*) при $E_i = E_R = 1$ эВ и $T_{del} = 0$. Сплошные кривые представляют бoльцмановские вращательные распределения при температурах 5885 (a) и 5115 К (б). Указана также глубина D потенциальной ямы ионных потенциалов взаимодействий в молекулах солей CsF и CsI.

из этого правила являются функции прозрачности реакции $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kr}$ для энергий (в эВ) столкновения $(E_i, E_R) = (5, 1)$ и $(5, 5)$.

Во-вторых, для реакции $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kr}$ значение $b_{R,lim}$, как правило, существенно больше значения $b_{i,lim}$, а для реакции $\text{Cs}^+ + \text{I}^- + \text{Kr}$ характерно обратное неравенство (см. табл. 3). Потенциал (4) взаимодействия между ионами благодаря наличию кулоновского слагаемого $-1/r$ является намного более дальнедействующим, чем потенциалы (5) взаимодействий между третьим телом и каждым из ионов, так что неравенство $b_{R,lim} > b_{i,lim}$ может показаться парадоксальным. Однако, как мы отметили в работе [33], в то время как прицельный параметр b_i соударения ионов связан с расстоянием между ионами, прицельный параметр b_R третьего тела связан с расстоянием между

нейтральным атомом R и центром масс ионной пары, а не с расстояниями между атомом R и самими ионами. Межъядерное расстояние между атомом R и одним из ионов может быть значительно меньше расстояния между атомом R и центром масс ионной пары. Этот эффект сильнее выражен, если центр масс ионной пары смещен к одному из ионов (т.е. если массы ионов заметно различаются), а атом R подходит к ионной паре со стороны более легкого иона, от которого центр масс ионной пары находится далеко. Именно поэтому неравенство $b_{R,lim} > b_{i,lim}$ характерно для реакций (1) с $\text{X}^- = \text{F}^-$ и $\text{R} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$, но не для реакций (1) с $\text{X}^- = \text{I}^-$. Кроме того, из табл. 3 видно, что значение $b_{R,lim}$ меняется в гораздо более широких пределах, чем значение $b_{i,lim}$.

Во всех наших предыдущих работах, в которых рассматривалась статистическая динамика реак-

Таблица 3. Максимальные значения $b_{R,lim}$, $b_{i,lim}$ (округленные до минимального превосходящего целого в а.е.) прицельных параметров b_R , b_i , для которых наблюдались реакции рекомбинации (6) при $T_{del} = 0$

Энергии столкновения (E_i, E_R) , эВ	Реакция $\text{Cs}^+ + \text{F}^- + \text{Kr}$		Реакция $\text{Cs}^+ + \text{I}^- + \text{Kr}$	
	$b_{R,lim}$	$b_{i,lim}$	$b_{R,lim}$	$b_{i,lim}$
(1, 1)	60	34	15	35
(1, 5)	27	34	13	35
(5, 1)	51	29	47	29
(5, 5)	59	29	14	31

Примечание. Процедура округления положительного числа до минимального превосходящего целого состоит в том, что отбрасывается дробная часть и к получившемуся целому числу прибавляется единица (например, 28.137 округляется до 29).

ций прямой трехтельной рекомбинации (1) для разных ионов галогена X^- и нейтральных атомов R , распределения колебательной энергии молекул солей CsX оказывались сильно неравновесными (как правило, с высокой заселенностью колебательных уровней с энергиями, близкими к энергии связи), а распределения вращательной энергии – почти равновесными [19–22, 26, 27, 30–33]. Это справедливо для расчетов как с центральными ($b_i = 0$), так и с нецентральными соударениями ионов. Реакции рекомбинации (6) с нецентральными соударениями ионов не явились исключением. Для примера на рис. 3 приведены распределения колебательной и вращательной энергий продуктов реакций (6) при $E_i = E_R = 1$ эВ и $T_{del} = 0$.

Температуры T , отвечающие больцмановским вращательным распределениям, которые наилучшим образом приближают распределения вращательной энергии продуктов реакций (6), при $T_{del} = 0$ и $(E_i, E_R) = (1, 1), (1, 5), (5, 1), (5, 5)$ (в эВ) равны соответственно 5885, 5004, 6202, 6579 К для реакции $Cs^+ + F^- + Kr$ и 5115, 4763, 6553, 5777 К для реакции $Cs^+ + I^- + Kr$. Таким образом, для реакции $Cs^+ + F^- + Kr$ температуры T располагаются в порядке $T_{5,5} > T_{5,1} > T_{1,1} > T_{1,5}$, а для реакции $Cs^+ + I^- + Kr$ – в порядке $T_{5,1} > T_{5,5} > T_{1,1} > T_{1,5}$ (таким же, как и для реакции $Cs^+ + F^- + Xe$ [33]).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей статьи показывают, что на реакции прямой трехтельной рекомбинации (6) распространяются практически все основные особенности статистической динамики реакций (1) с $X^- = F^-, I^-$, выявленные в работе [33] для того случая, когда третье тело R является атомом аргона или ксенона. С другой стороны, каждая из шести реакций (1), изученных в статье [33] и в настоящей работе, обладает своими собственными динамическими характеристиками, и многие черты динамики реакций (1) с $X^- = F^-, I^-$ и $R = Kr$ невозможно предсказать, зная динамику реакций (1) с $X^- = F^-, I^-$ и $R = Ar, Xe$. К таким динамическим свойствам реакций (1) можно отнести, например, детали структуры функции возбуждения при $T_{del} = 0$, общий вид функции возбуждения при $T_{del} = 0.2$ (при этом значении T_{del} структура функций возбуждения четырех реакций (1) с $X^- = F^-, I^-$ и $R = Ar, Xe$ очень сильно различается [33]), детали поведения функции прозрачности и распределений колебательной и вращательной энергий продуктов CsX (в частности, температуры T больцмановского вращательного распределения, наилучшим образом аппроксимирующего распределение вращательной энергии молекул CsX).

Сложные черты динамики реакций прямой трехтельной рекомбинации (1) обуславливают необходимость изучения детальной динамики этих реакций. В недавней статье [34] мы привели результаты визуализации и подробного пошагового анализа девяти траекторий, описывающих рекомбинацию (1) с $X^- = F^-, I^-$ и $R = Ar, Xe$ при $T_{del} = 0$, $E_R = 1$ эВ и $E_i = 1$ или 5 эВ. Эти траектории демонстрируют разные механизмы передачи энергии от ионной пары третьему телу. В частности, передача энергии может осуществляться через соударение атома R с ионом Cs^+ , через соударение атома R с ионом X^- , через последовательные соударения атома R с обоими ионами и через “внедрение” атома R между ионами. В то же время для объяснения особенностей структуры функций возбуждения и функций прозрачности реакций (1) или распределений колебательной и вращательной энергий продуктов (и даже того факта, что распределения колебательной энергии сильно неравновесные, а распределения вращательной энергии близки к равновесным) нужны дальнейшие исследования.

Работа выполнена в рамках темы “Физико-химические проблемы энергетики и экологии” Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. № 3. P. 411; <https://doi.org/10.1063/1.555908>
2. *Pack R.T., Walker R.B., Kendrick B.K.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 16. P. 6701; <https://doi.org/10.1063/1.477348>
3. *Parker G.A., Walker R.B., Kendrick B.K., Pack R.T.* // Ibid. 2002. V. 117. № 13. P. 6083; <https://doi.org/10.1063/1.1503313>
4. *Коробейничев О.П., Шамаков А.Г., Шварцберг В.М. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 22; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050071>
5. *Yin G., Li J., Zhou M. et al.* // Combust. and Flame. 2022. V. 238. P. 111915; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111915>
6. *Князев Б.А.* Низкотемпературная плазма и газовый разряд. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2003.
7. *Голант В.Е., Жилинский А.П., Сахаров И.Е.* Основы физики плазмы. СПб: Изд-во “Лань”, 2011.
8. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
9. *Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И.* Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1995.
10. *Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И.* Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.
11. *Перкель А.Л., Воронина С.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 11. С. 2031.
12. *Ефремов А.М., Светцов В.И., Рыбкин В.В.* Вакуумно-плазменные процессы и технологии. Иваново:

- Изд-во Ивановского государственного химико-технологического ун-та, 2006.
13. Голубков Г.В., Бычков В.Л., Готовцев В.О. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 51; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2004007X>
 14. Голубков Г.В., Маслов Т.А., Бычков В.Л. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 47; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20100052>
 15. Roth A., Drummond B., Hébrard E. et al. // Monthly Notices Roy. Astron. Soc. 2021. V. 505. № 3. P. 4515; <https://doi.org/10.1093/mnras/stab1256>
 16. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. 1978. Т. 125. № 2. С. 279; <https://doi.org/10.3367/UFNr.0125.197806d.0279>
 17. Тарасенко В.Ф., Яковленко С.И. // Квантовая электроника. 1997. Т. 24. № 12. С. 1145.
 18. Voichenko A.M., Tarasenko V.F., Yakovlenko S.I. // Laser Physics. 2000. V. 10. № 6. P. 1159.
 19. Азриель В.М., Кабанов Д.Б., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. // Изв. АН. Энергетика. 2007. № 5. С. 50.
 20. Азриель В.М., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 7. С. 5.
 21. Азриель В.М. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН, 2008.
 22. Azriel V.M., Kolesnikova E.V., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 25. P. 7055; <https://doi.org/10.1021/jp112344j>
 23. Kabanov D.B., Rusin L.Yu. // Chem. Phys. 2012. V. 392. № 1. P. 149; <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.11.009>
 24. Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 7. С. 16.
 25. Колесникова Е.В., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 9. С. 3.
 26. Azriel V.M., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B. // Chem. Phys. 2013. V. 411. P. 26; <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.11.016>
 27. Ермолова Е.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2013.
 28. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 5. С. 3; <https://doi.org/10.7868/S0207401X14050045>
 29. Ермолова Е.В., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 11. С. 12; <https://doi.org/10.7868/S0207401X1411003X>
 30. Азриель В.М., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 3; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16080045>
 31. Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. // Прикл. физика и математика. 2018. № 2. С. 30.
 32. Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 11; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120038>
 33. Akimov V.M., Azriel V.M., Ermolova E.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. № 13. P. 7783; <https://doi.org/10.1039/d0cp04183a>
 34. Akimov V.M., Azriel V.M., Ermolova E.V. et al. // Ibid. 2022. V. 24. № 5. P. 3129; <https://doi.org/10.1039/d1cp04362e>
 35. Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21120049>
 36. Parks E.K., Inoue M., Wexler S. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 3. P. 1357; <https://doi.org/10.1063/1.443129>
 37. Parks E.K., Pobo L.G., Wexler S. // Ibid. 1984. V. 80. № 10. P. 5003; <https://doi.org/10.1063/1.446523>
 38. Tully F.P., Cheung N.H., Haberland H., Lee Y.T. // Ibid. 1980. V. 73. № 9. P. 4460; <https://doi.org/10.1063/1.440683>
 39. Азриель В.М., Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю. // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 3. С. 3.
 40. Brumer P., Karplus M. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 9. P. 3903; <https://doi.org/10.1063/1.1679747>
 41. Brumer P. // Phys. Rev. A. 1974. V. 10. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.10.1>
 42. Patil S.H. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 12. P. 7000; <https://doi.org/10.1063/1.452348>
 43. Patil S.H. // Ibid. 1988. V. 89. № 10. P. 6357; <https://doi.org/10.1063/1.455403>
 44. Koutselos A.D., Mason E.A., Viehland L.A. // Ibid. 1990. V. 93. № 10. P. 7125; <https://doi.org/10.1063/1.459436>
 45. Gilbert T.L., Simpson O.C., Williamson M.A. // Ibid. 1975. V. 63. № 9. P. 4061; <https://doi.org/10.1063/1.431848>
 46. Gatland I.R., Thackston M.G., Pope W.M. et al. // Ibid. 1978. V. 68. № 6. P. 2775; <https://doi.org/10.1063/1.436069>
 47. Inouye H., Noda K., Kita S. // Ibid. 1979. V. 71. № 5. P. 2135; <https://doi.org/10.1063/1.438586>
 48. Viehland L.A. // Chem. Phys. 1984. V. 85. № 2. P. 291; [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(84\)85040-5](https://doi.org/10.1016/0301-0104(84)85040-5)
 49. Kirkpatrick C.C., Viehland L.A. // Ibid. 1985. V. 98. № 2. P. 221; [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(85\)80135-X](https://doi.org/10.1016/0301-0104(85)80135-X)
 50. Русин Л.Ю., Севрюк М.Б. Отчет в ЦИТиС. Рег. номер АААА-Б16-216092340017-7. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2016.
 51. Благовещенский Ю.Н. Тайны корреляционных связей в статистике. М.: Научная книга, ИНФРА-М, 2009.
 52. Лагутин М.Б. Наглядная математическая статистика. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.

УДК 547.556.3:547.771:547.781:547.792

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕКОТОРЫХ АЗИДО- И НИТРОПРОИЗВОДНЫХ N,N' -АЗОАЗОЛОВ КАК 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 09.09.2021;
после доработки 05.10.2021;
принята в печать 20.10.2021

Рассмотрены энергетические и баллистические характеристики модельных смесевых твердых топлив (СТТ) на основе некоторых азидо- и нитропроизводных N,N' -азоазолов. Установлены количественные зависимости энергетических параметров топлив от свойств изучаемого соединения (основного наполнителя), доли алюминия, наличия дополнительных окислителей в композиции и от типа связующего. Наиболее эффективным компонентом оказался 1,2-бис(3,5-динитро-1 H -1,2,4-триазол-1-ил)диазен (**I**) в составе без алюминия со смесью активного и углеводородного связующего в соотношении 1.9 : 1. В классе составов СТТ без конденсированных продуктов сгорания соединение **I** существенно превосходит по величине эффективного импульса на третьей ступени (268.5 с) многие из известных компонентов.

Ключевые слова: азоазолы, азидоазолы, нитроазолы, пиразол, триазол, (E)-1,2-бис(3,5-динитро-1 H -1,2,4-триазол-1-ил)диазен, смесевое твердое топливо, термодинамические расчеты.

DOI: 10.31857/S0207401X22120123

ВВЕДЕНИЕ

Мы продолжаем поиск потенциальных компонентов смесевых твердых топлив (СТТ) в ряду известных энергоемких соединений [1–5]. В рамках этой задачи мы обратили внимание на относительно новый класс производных гетероциклов – N,N' -азоазолы [6–19]. Некоторые недавно синтезированные азидо- и нитропроизводные N,N' -азоазолов сочетают в себе высокие энергетические параметры с неплохой термической стабильностью и не слишком высокой чувствительностью к удару и трению. Благодаря такому сочетанию N,N' -азоазолы рассматривались как перспективные взрывчатые вещества. Целью настоящей работы было изучение возможности применения азидо- и нитропроизводных N,N' -азоазолов для создания высокоимпульсных композиций СТТ и термодинамическое обоснование этой задачи.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

1. Выбор объектов изучения

Нитропроизводные азолов (пиразолов, имидазолов, тетразолов) – большая группа энергоемких соединений. Но у них есть серьезный недо-

статок – высокая кислотность, быстро растущая по мере увеличения числа как нитрогрупп, так и атомов азота в цикле. Этот недостаток преодолевается замещением кислого атома водорода у атома азота в цикле нейтральными группами (лучше энергоемкими) например, тринитрометильной [2]. С другой стороны, соединение двух азолов по атомам азота разнообразными мостиковыми группами служит эффективным приемом при конструировании молекул новых энергоемких соединений, поскольку, решая проблему N–H кислотности, этот прием зачастую улучшает и другие параметры – плотность, термическую стабильность, температуру плавления и др. [19].

Азо-группа ($-N=N-$) – одна из наиболее эффективных мостиковых групп с энергетической точки зрения, причем N,N' -азоазолы существенно превосходят по энтальпии образования C,C' -азоазолы [12]. В ряду незамещенных N,N' -азоазолов стабильность снижается по мере роста непрерывной цепочки атомов азота [10–13], чувствительность к механическим воздействиям растет в том же порядке, достигая максимума у (E)-1,2-бис(1 H -тетразол-1-ил)диазена с 10 атомами азота в цепочке (это соединение во много раз более чувствительно, чем азид свинца) [6, 13].

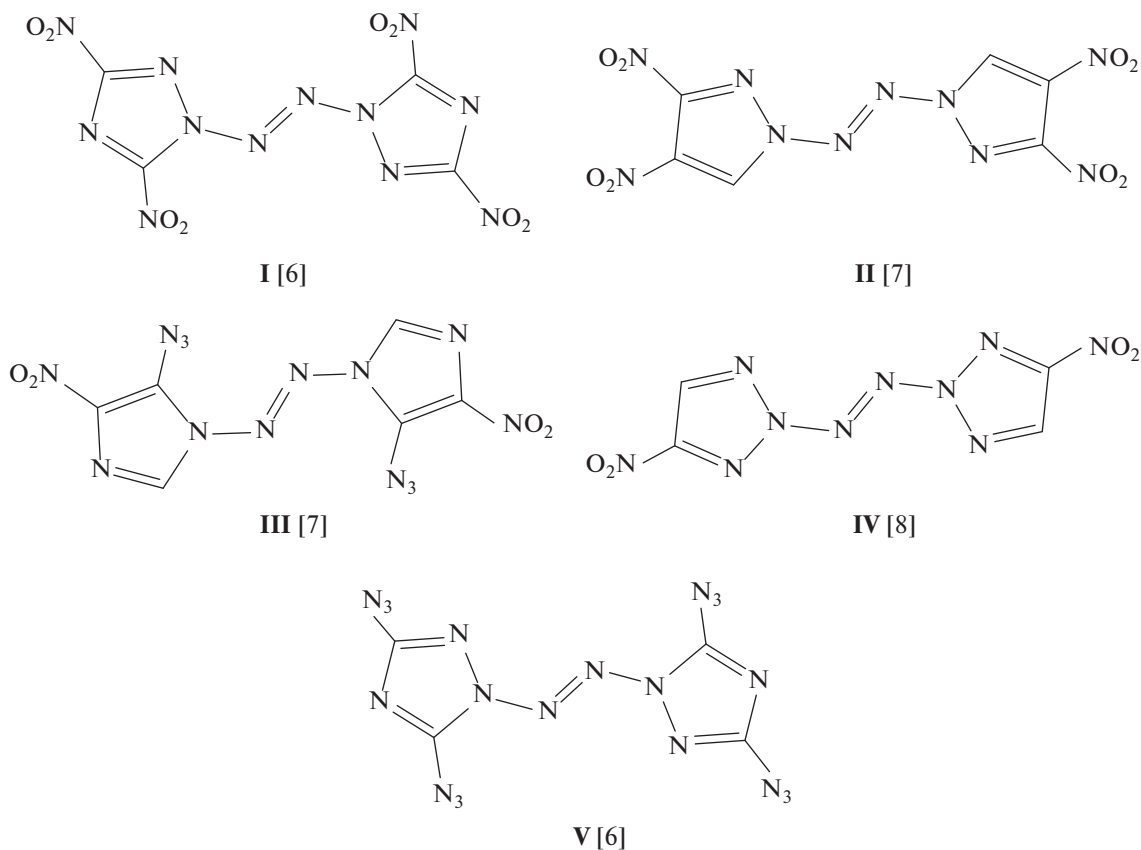


Рис. 1. Структурные формулы соединений **I–V**: **I** – (*E*)-1,2-бис(3,5-динитро-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)диазен; **II** – (*E*)-1,2-бис(3,4-динитро-1*H*-пирозол-1-ил)диазен; **III** – (*E*)-1,2-бис(5-азидо-4-нитро-1*H*-имидазол-1-ил)диазен; **IV** – (*E*)-1,2-бис(4-нитро-2*H*-1,2,3-триазол-2-ил)диазен; **V** – (*E*)-1,2-бис(3,5-диазидо-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)диазен.

Первые упоминания о нитропроизводных *N,N'*-азоазолов (*N,N'*-азобис-нитроазолов) относятся к патенту 1999 г. [9], в котором перечислены примеры синтеза четырех соединений этого класса с указанием выхода для одного из них, но нет никаких сведений о свойствах полученных соединений. В реферируемых журналах первое нитропроизводное *N,N'*-азоазола описано в 2012 г. [14]. В период 2012–2020 гг. было синтезировано 13 нитропроизводных *N,N'*-азоазолов и 5 азидопроизводных [6–8, 14–18]. Из них для дальнейшей работы мы выбрали соединения **I–V** (рис. 1). По предварительной оценке совокупности свойств соединения **I–V** наиболее перспективны в качестве потенциальных компонентов СТТ. В табл. 1 представлены свойства соединений **I–V**.

Удивительно, что один из самых энергонасыщенных нитро-*N,N'*-азоазолов – (*E*)-1,2-бис(5-нитро-2*H*-тетразол-2-ил)диазен (**VI**, рис. 2), описан первым [14]. Он оказался экстремально чувствительным (осадок на фильтре спонтанно детонировал), поэтому как компонент СТТ совершенно непригоден.

Среди известных *N,N'*-азоазолов две группы соединений имеют одинаковый элементный состав: $C_4H_2N_{10}O_4$ у трех соединений на базе нитротриазолов (**IV**, **VII**, **VIII**, рис. 1, 2) и $C_6H_2N_{10}O_8$ у четырех на базе динитродиазолов (**II**, **IX–XI**, рис. 1, 2). От каждой из этих двух групп мы выбрали для расчетов по одному соединению. Из двух соединений на базе 4-нитро-1,2,3-триазола (**IV** и **VII**) выбрано соединение **IV**. Соединение **IV** гораздо менее чувствительно к удару ($IS = 4–4.5$ Дж против менее 1 Дж) и трению ($FS = 36–40$ Н против менее 5 Н) по сравнению с **VII** при близких значениях плотности (1.840 и 1.818 г/см³ при 150 К) и ΔH_f° (3310 и 3410 кДж/кг) [8 Supporting Information]. Кроме того, соединение **IV** термически более стабильно ($T_{dec} = 227^\circ\text{C}$ против 160°C). Соединение **VIII** (третий изомер с брутто-формулой $C_4H_2N_{10}O_4$) еще менее чувствительно ($IS = 10$ Дж, $FS = 160$ Н) и более стабильно ($T_{dec} = 242^\circ\text{C}$) [7], но ΔH_f° у него существенно ниже (2830 кДж/кг) [7]. Поэтому предпочтение было отдано соединению **IV**.

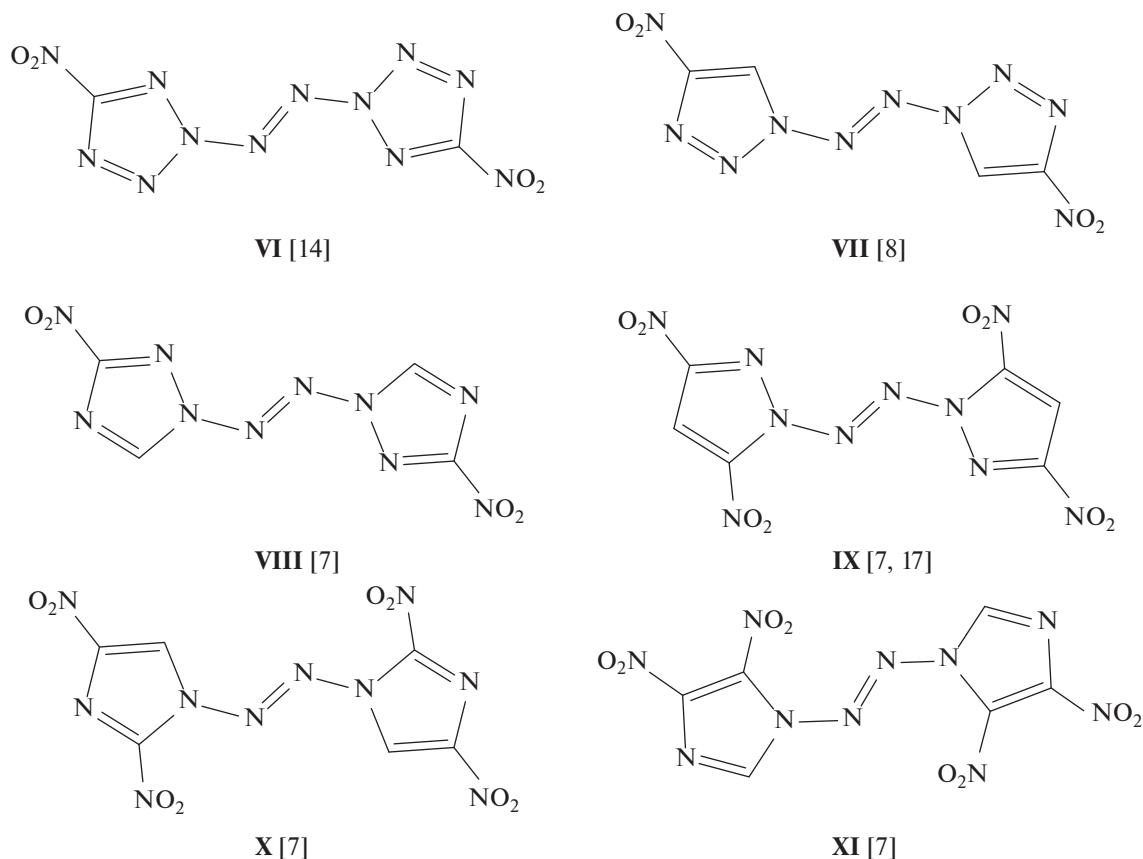


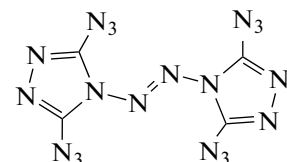
Рис. 2. Структурные формулы соединений **VI–XI**: **VI** – (*E*)-1,2-бис(5-нитро-2*H*-тетразол-1-ил)диазен; **VII** – (*E*)-1,2-бис(4-нитро-1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)диазен; **VIII** – (*E*)-1,2-бис(3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)диазен; **IX** – (*E*)-1,2-бис(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазен; **X** – (*E*)-1,2-бис(2,4-динитро-1*H*-имидазол-1-ил)диазен; **XI** – (*E*)-1,2-бис(4,5-динитро-1*H*-имидазол-1-ил)диазен.

N,N'-Азоазолы с брутто-формулой $C_6H_2N_{10}O_8$ были синтезированы на основе динитропиразолов (**II**, **IX**) и динитроимидазолов (**X**, **XI**) [7]. Соединения **II** и **IX** с одинаковой энтальпией образования ($\Delta H_f^\circ = 2010$ кДж/кг) заметно превосходят по этому показателю соединения **X** и **XI** (1730 и 1790 кДж/кг) соответственно, что и определило выбор в пользу **II** и **IX**. Из пары азодинитропиразолов **II** и **IX** мы выбрали соединение **II** произвольно, поскольку остальные параметры этих соединений очень близки [7].

В 2018 г. синтезировано соединение **I**, обладающее уникальным сочетанием высоких энергетических свойств с относительно низкой чувствительностью к механическим воздействиям (табл. 1) [6]. С учетом нулевого кислородного баланса по CO_2 и положительного по CO ($\Omega_{CO} = 18.6$) можно ожидать весьма высоких энергетических показателей СТТ на базе этого потенциального компонента.

В той же работе описан синтез соединения **V** – азидного аналога соединения **I** [6]. Такого рода полиазотистые соединения с очень высокой эн-

тальпией образования могут оказаться полезными в составах СТТ в качестве энергетических добавок (замена металлическому горючему). Ранее был получен региоизомер соединения **V** – (*E*)-1,2-бис(3,5-дiazido-4*H*-1,2,4-триазол-4-ил)диазен (**XII**) [15].



XII

У соединения **XII** по сравнению с соединением **V** более высокие величины энтальпии ΔH_f° (6845 против 6557 кДж/кг) и плотности (1.79 против 1.71 г/см). Тем не менее из этих двух азодиазидопиразолов для расчетов взяли соединение **V**, поскольку соединение **XII** менее стабильно ($T_{dec} = 136^\circ C$ против $168.8^\circ C$) и гораздо более чувствительно к удару ($IS < 3$ Дж против 6 Дж). Стоит отметить, что удивительно низкие показатели чув-

Таблица 1. Физико-химические свойства соединений I–V

Соединение	Брутто-формула	$\Delta H_f^{\circ a}$		ρ^b , г/см ³	N ^b , %	α^r	$\Omega_{CO_2}^d$	Ω_{CO}^d	D^e , м/с	IS ^ж , Дж	FS ^з , Н	T_{dec}^n , °C	Литература
		кДж/моль	кДж/кг										
I	C ₄ N ₁₂ O ₈	973.9	2831	1.93	48.8	1.0	0	18.6	9490	10	160	262.4	[6]
II	C ₆ H ₂ N ₁₀ O ₈	687	2010	1.82	40.9	0.62	–23.4	4.7	8964	5	80	223	[7]
III	C ₆ H ₂ N ₁₄ O ₄	1260	3770	1.77	58.7	0.31	–43.1	–14.4	8702	2	40	154	[7]
IV	C ₄ H ₂ N ₁₀ O ₄	841.4	3310	1.80 ^к	55.1	0.44	–31.5	–6.3	9068	4–4.5	36–40	227	[8] ^л
V	C ₄ N ₂₀	2150.8	6557	1.71	85.4	0	–39.0	–19.5	8220	6	80	168.8	[6]

^aСтандартная энтальпия образования (расчетная).

^bПлотность (экспериментальная).

^rПроцентное содержание азота в соединении.

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

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

^eСкорость детонации (расчетная).

^жЧувствительность к удару (экспериментальная).

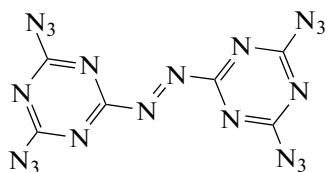
^зЧувствительность к трению (экспериментальная).

ⁿТемпература разложения.

^кПлотность соединения IV при комнатной температуре получена делением плотности при 150 К на (1.840 г/см³) 1.022 (соотношение плотностей (E)-1,2-бис(3,5-динитро-1H-пиразол-1-ил)диазена (IX, рис. 2) при тех же температурах [7]).

^лSupporting Information.

ствительности к удару и трению соединений I и V, приведенные в работе [6], вызывают некоторое сомнение, особенно при сравнении с опубликованными в других работах параметрами родственных соединений. В частности, соединение V менее чувствительно по сравнению с (E)-1,2-бис(4,6-диазидо-1,3,5-триазин-2-ил)диазеном (XIII) [20] (IS = 6 Дж, FS = 80 Н против 1.5 Дж, 24 Н соответственно), хотя у соединения V по сравнению с соединением XIII более высокая величина ΔH_f° (6557 против 6164 кДж/кг) и оно содержит больше азота (85.4% против 79.5%).



XIII

2. Методика расчетов

Создание СТТ представляет собой сложную многофункциональную задачу, так как создаваемые составы должны не только обладать высокими энергетическими характеристиками, но и удовлетворять многим другим требованиям, таким, например, как химическая и термическая стабильность, приемлемая чувствительность и др. Энергетические свойства СТТ определяются не только характеристиками основного компонен-

та, но и всей рецептуры. В результате удачного подбора компонентов и их соотношения в составе СТТ 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 СТТ, то только для соединения в индивидуальном состоянии (за редкими исключениями). Эта величина мало говорит о потенциальных возможностях обсуждаемого 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 [21].

В настоящей работе оценены энергетические характеристики модельных композиций СТТ, содержащих в качестве основного компонента соединения I–V, а в качестве связующего – одно из двух типовых связующих: активное связующее (АС, C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}; стандартная энтальпия образования $\Delta H_f^{\circ} = -757$ кДж/кг; $\rho = 1.49$ г/см³) и обычное 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 [21]). Кроме таких бинарных композиций рассмотрены более сложные составы, содержащие алюминий как энергетический компонент. Часть исследуемых наполнителей (III–V) содержат мало кислорода (α лежит в интервале 0.44–1.0). По-

этому дополнительно изучены трехкомпонентные составы с добавкой 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, $\text{NH}_4\text{N}_3\text{O}_4$, $\Delta H_f^\circ = -1129$ кДж/кг; $\rho = 1.82$ г/см³; $\alpha = 2.0$ [22]). В качестве эталонных составов сравнения были выбраны бинарные СТРТ на основе октогена (НМХ, $\Delta H_f^\circ = 295$ кДж/кг; $\rho = 1.9$ г/см³; $\alpha = 0.67$) — одного из самых эффективных наполнителей СТТ среди доступных соединений.

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) проводили с помощью программы расчета высокотемпературных химических равновесий ТЕРРА [23]. Анализ эффективности исследуемых компонентов проводили по алгоритму, описанному ранее [24, 25]. Для сравнения баллистической эффективности композиций, имеющих разные плотности, при их использовании в двигателях с различными объемно-массовыми характеристиками использовали так называемые величины эффективных импульсов $I_{ef}(n)$ на разных ступенях ракетных систем (n — номер ступени) [26].

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

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

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

где ρ — плотность состава СТТ в г/см³.

Эти величины характеризуют баллистическую эффективность топлива на соответствующих ступенях ракетных систем.

Поскольку 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 [22], эффективность составов с конденсированной фазой в продуктах сгорания рассчитывают по эффективному импульсу с учетом двухфазных потерь как $I_{ef}^*(n) = I_{ef}(n) - 0.0022I_{sp}[Al]$, где $[Al]$ — процентное содержание алюминия в композиции. Очевидно, что для составов без металлического горючего показатели $I_{ef}^*(n)$ и $I_{ef}(n)$ совпадают.

В этом исследовании нас интересуют величины удельного и эффективного импульсов с учетом двухфазных потерь только на третьей ступени, так как на нижних ступенях (где масса топлива в 4–10 раз выше, чем на третьей) чрезвычайно важны стоимость компонентов и их чувствительность к механическим воздействиям, поэтому со-

единения I–V и им подобные никак не могут быть реально использованы на нижних ступенях.

Для обеспечения удовлетворительных физико-механических характеристик СТТ 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 СТТ специально “подогнаны” под примерно одинаковую объемную долю связующего (18.0 ± 0.05 об.%). Более подробно методика расчетов была представлена в работах [1–5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Рецептуры без конденсированных продуктов сгорания: “исследуемое соединение + АС или УС”, “исследуемое соединение + АС + УС”

У соединения I высокие показатели $\Delta H_f^\circ = 2831$ кДж/кг и $\rho = 1.93$ г/см³, благодаря которым бинарная композиция “85.5% I + 14.5% АС” имеет высокую величину эффективного импульса $I_{ef}(3) = 265.1$ с при приемлемой температуре $T_c = 3756$ К (табл. 2). Соединение I имеет величину $\alpha = 1$, поэтому его можно компоновать как с АС, так и с УС. Бинарный состав “90.5% I + 9.5% УС” по удельному импульсу I_{sp} превосходит состав с АС на 1.1 с, но по практически более важному показателю эффективного импульса $I_{ef}(3)$ уступает ему 1.4 с.

Ранее было показано, что в составах на основе некоторых высокоэнтальпийных окислителей с показателем $\alpha \approx 1$ использование смешанного связующего “УС + АС” может давать синергический эффект [4, 27]. Такой синергизм для соединения I демонстрирует рис. 3. Оптимизированная композиция “87.75% I + 8% АС + 4.25% УС” при соотношении АС : УС = ~1.9 : 1 имеет показатель $I_{ef}(3) = 268.5$ с. Это отличный результат, особенно с учетом температуры в камере сгорания ($T_c = 3756$ К) в пределах допустимых значений (не выше 3800 К).

У соединения II $\Delta H_f^\circ = 2010$ кДж/кг, $\alpha = 0.62$ и $\rho = 1.82$ г/см³. Эти значения ниже, чем у соединения I, поэтому и энергетические характеристики композиций на основе II оказались хуже. Из-за невысокого показателя α соединения II целесообразно компоновать только с активным связующим. Бинарная композиция “84.8% II + 15.2% АС” имеет величину эффективного импульса на третьей ступени $I_{ef}(3) = 256.9$ с и приемлемую $T_c = 3586$ К (табл. 2). Использование смесового связующего

Таблица 2. Состав и энергетические характеристики бинарных композиций СТТ на основе соединений I–V с АС, на основе соединения I с УС и композиции на основе соединения I со смесью АС и УС при объемном содержании связующего 18 об.%

Окислитель		Связующее			ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с
№	доля окислителя в СТТ, %	тип	мас. %	об. %				
I	85.5	АС	14.5	18.0	1.851	3756	261.4	265.1
II	84.8	АС	15.2	18.0	1.761	3586	255.4	256.9
III	84.4	АС	15.6	18.0	1.720	3237	244.2	244.7
IV	84.6	АС	15.4	18.0	1.744	3483	254.5	255.6
V	83.9	АС	16.1	18.0	1.670	3728	253.1	252.3
НМХ	85.3	АС	14.7	18.0	1.826	3178	251.1	254.3
I	90.5	УС	9.5	18.0	1.748	3672	262.5	263.7
I	87.75	АС + УС 1.88 : 1	12.25	18.0	1.803	3785	265.9	268.5
АДНА	90.0	УС	10	18.0	1.658	3119	250.9	249.8

(АС + УС) не дало повышения величины импульса $I_{ef}(3)$.

Соединение III имеет высокую энтальпию образования $\Delta H_f^\circ = 3770$ кДж/кг, но низкий показатель $\alpha = 0.31$ и не очень высокую плотность $\rho = 1.77$ г/см³. Поэтому энергетические показатели бинарного состава с АС оказались ожидаемо низкими (табл. 2).

У соединения IV $\Delta H_f^\circ = 3310$ кДж/кг, $\rho = 1.8$ г/см³, $\alpha = 0.44$, что позволяет компоновать IV с АС, но ожидать при этом выдающихся результатов не приходится. Тем не менее, оптими-

зированная бинарная композиция “84.6% IV + 15.4% АС” имеет эффективный импульс на третьей ступени $I_{ef}(3) = 255.6$ с при $T_c = 3483$ К и превосходит эталонные бинарные составы на основе октогена (НМХ) и АДНА (табл. 2).

В отличие от соединений I–IV в составе соединения V нет кислорода. У него очень высокая энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = 6557$ кДж/кг, но плотность V составляет всего 1.71 г/см³. Бинарный состав “V + АС” имеет не очень высокий энергетический потенциал ($I_{ef}(3) = 252.3$ с), так как композиция явно нуждается в окислителе. Этот состав уступает композиции на основе октогена с АС, но превосходит состав на основе АДНА с УС (табл. 2).

С учетом вышесказанного можно отметить, что бинарные композиции на основе соединений I, II и IV с АС превосходят эталонный состав с НМХ по показателю $I_{ef}(3)$ на 10.8, 2.6 и 1.3 с соответственно, а оптимизированный состав “I + АС + УС” – на 14.2 с. По сравнению с другим эталонным составом “АДНА + УС” превосходство композиций “I + УС” и “I + АС + УС” по величине $I_{ef}(3)$ составляет 13.9 и 18.7 с соответственно (табл. 2).

2. Композиции СТТ: “исследуемое соединение + АС + Al” и “исследуемое соединение + УС + Al”

Добавление алюминия за счет основного наполнителя в композиции “основной наполнитель + АС” и “основной наполнитель + УС” может повысить значения удельного импульса даже с учетом двухфазных потерь $I_{ef}^*(3)$. Зависимость величины $I_{ef}^*(3)$ от количества Al в композициях на основе соединений I–V демонстрирует рис. 4.

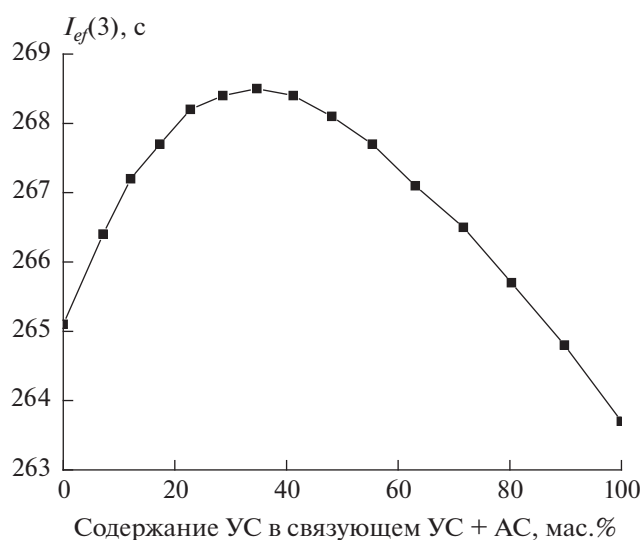


Рис. 3. Зависимость величины эффективного импульса $I_{ef}(3)$ составов “I + АС + УС” от доли УС в смешанном связующем “УС + АС” при объемном содержании связующего 18%.

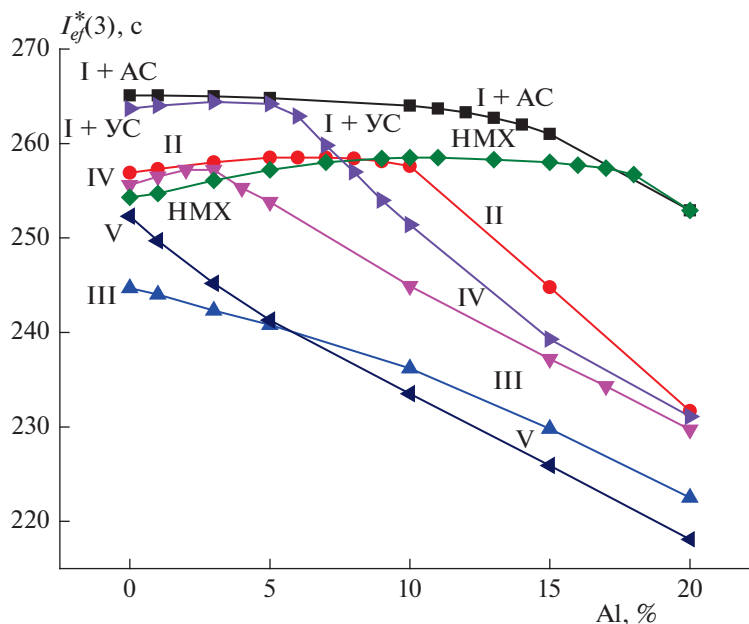


Рис. 4. Зависимость величины эффективного импульса $I_{ef}^*(3)$ от количества Al в композициях на основе соединений I с УС и соединений I–V или HMX с АС при объемном содержании связующего 18%.

Из рис. 4 видно, что в случае составов соединений I, III и V с АС добавка Al оказалась неэффективной. Добавление Al в бинарные композиции соединений II и IV с активным связующим немного повысило значения $I_{ef}^*(3)$ оптимизированных составов (оба – на 1.6 с) до 258.5 и 257.2 с соответственно. Однако эти показатели не превышают $I_{ef}^*(3) = 258.5$ с оптимизированного состава “HMX + АС + Al”. Кроме того, добавка 3% Al чуть-чуть (на 0.7 с) повысила величину $I_{ef}^*(3)$ состава соединения I с УС до 264.4 с (на 0.7 с), но это ниже $I_{ef}(3)$ составов без Al “I + АС” и “I + АС + УС” на 0.7 и 4.1 с соответственно.

Резкое падение величины $I_{ef}^*(3)$ при введении алюминия в композиции с соединением III и особенно с V, есть следствие очень низкой (даже нулевой у соединения V) величины α . Замена части основного наполнителя на Al еще сильнее снижает величину α всей композиции, тем самым снижая импульс. Тот факт, что только в композиции с октогеном введение Al заметно повышает $I_{ef}^*(3)$ есть следствие того, что у октогена ΔH_f° намного ниже, чем у соединений I–V. Ранее в работе [28] было показано, что энергетическая эффективность введения Al в композицию СТТ по мере роста ее интегральной ΔH_f° становится все менее заметной и при определенном уровне ΔH_f° сводится к нулю.

3. Композиции СТТ: “исследуемое соединение + дополнительный окислитель ПХА или АДНА”

Замена части основного наполнителя I дополнительными окислителями ПХА и АДНА положительного эффекта не дает. Соединения III, IV и V явно нуждаются в дополнительных окислителях, так как их показатель α меньше 0.5 (0.31, 0.44 и 0 соответственно). Действительно, композиции на основе соединений III, IV и V с ПХА показали рост величины импульса $I_{ef}(3)$ по сравнению с бинарными составами на 7.8, 1.4 и 7.4 с соответственно (табл. 3, рис. 5). Отдельного внимания заслуживают композиции на основе соединений IV и V, которые обогнали аналогичный состав на основе октогена “HMX + АС + ПХА” на 1.5 и 4.2 с соответственно (табл. 3). Здесь следует отметить, что топлива с ПХА загрязняют атмосферу. На это необходимо обращать особое внимание, так как уменьшение вредного воздействия продуктов сгорания СТТ является одной из современных приоритетных задач.

Композиции на основе II–V с АС при добавлении АДНА продемонстрировали рост величины $I_{ef}(3)$ на 0.9, 12.1, 3.7 и 9.5 с соответственно. Температуры в камере сгорания для всех этих композиций не превышают технологически допустимое значение 3800 К (табл. 4, рис. 6).

Из рис. 5, 6 видно, что замена части основного наполнителя дополнительными окислителями ПХА и АДНА наиболее эффективна для соединения V (табл. 3, 4), что вполне естественно, т.к. в соединении V вообще нет кислорода. Состав

Таблица 3. Состав и энергетические характеристики оптимизированных композиций СТТ на основе соединений III–V и НМХ: “исследуемое соединение + АС + ПХА” при объемном содержании АС 18%

Основной наполнитель	Доля основного наполнителя в СТТ, %	АС, %	ПХА, %	ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с	$I_{ef}^*(3)$, с
III	45	15.0	40	1.786	3355	250.4	252.5	252.5
IV	68.8	15.2	16	1.766	3478	255.3	257.0	257.0
V	64.3	15.7	20	1.712	3617	259.4	259.7	259.7
НМХ	65.4	14.6	20	1.836	3242	252.1	255.5	255.5

Таблица 4. Состав и энергетические характеристики оптимизированных композиций СТТ на основе соединений III–V и АДНА: “исследуемое соединение + АС + АДНА” при объемном содержании АС 18%

Основной наполнитель	Доля основного наполнителя в СТТ, %	АС, %	АДНА, %	ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с	$I_{ef}^*(3)$, с
II	64.8	15.2	20	1.761	3480	256.3	257.8	257.8
III	34.6	15.4	50	1.743	3313	255.8	256.8	256.8
IV	49.7	15.3	35	1.751	3405	258.0	259.3	259.3
V	44.3	15.7	40	1.712	3483	261.5	261.8	261.8
НМХ	55.15	14.85	30	1.803	3237	255.0	257.6	257.6

“V + АС + АДНА” ($I_{ef}(3) = 261.8$ с, табл. 4) существенно превосходит оптимизированный состав “80.35% АДНА + 9.65% УС + 10% АI” ($I_{ef}^*(3) = 253.8$ с). Соединение V в композиции играет роль энергетического компонента, т.е. практиче-

ски ту же, что и алюминий. Кроме того, при сгорании V нет конденсированных продуктов сгорания, что весьма важно для некоторых специальных видов СТТ. Поскольку соединение V имеет не очень высокую чувствительность к механиче-

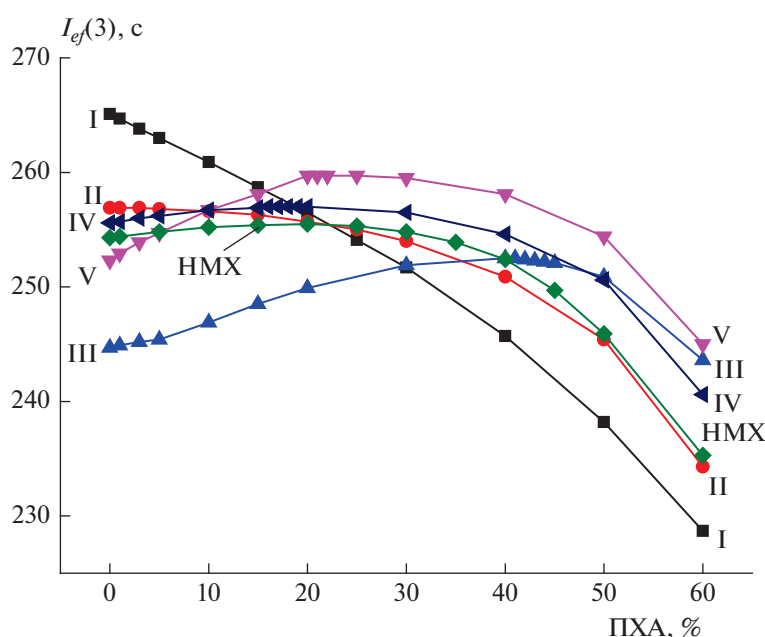


Рис. 5. Зависимость величины эффективного импульса $I_{ef}(3)$ состава “соединения I–V или НМХ + ПХА” от доли ПХА в смешанном наполнителе при объемном содержании активного связующего 18%.

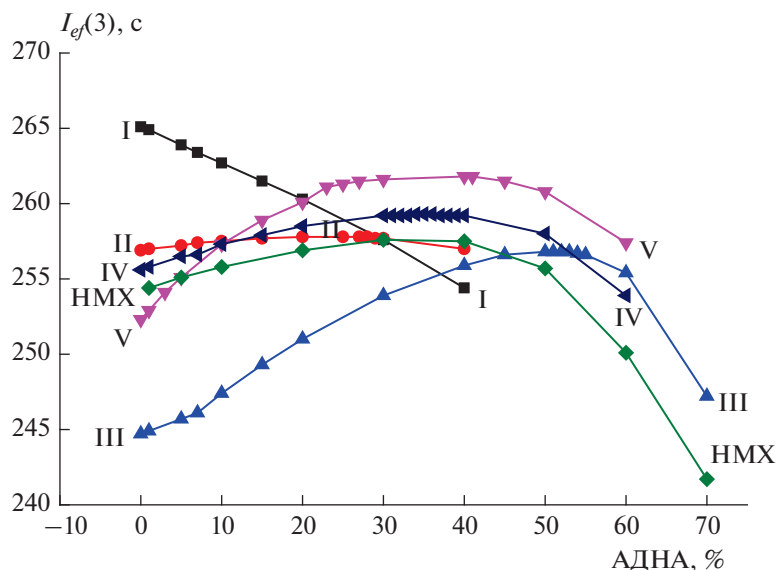


Рис. 6. Зависимость величины эффективного импульса $I_{ef}^*(3)$ состава “соединения I–V или HMX + АДНА” от доли АДНА в смешанном наполнителе при объемном содержании активного связующего 18%.

ским воздействиям и приемлемую термостабильность (см. табл. 1), оно могло бы быть использовано как энергетический компонент и в некоторых других типах энергетических композиций.

Лучшие композиции на основе соединений I–V сведены для сравнения в табл. 5. Температуры в камере сгорания всех рассмотренных составов не превышают технологически допустимое значе-

Таблица 5. Сравнительные характеристики оптимизированных по $I_{ef}^*(3)$ композиций СТТ на основе соединений I–V с АС, УС, смесью АС + УС, Аl, АДНА и ПХА при объемном содержании связующего 18%

№	Основной наполнитель		УС, %	АС, %	Al, %	АДНА, %	ПХА, %	ρ , г/см ³	T_c , К	$I_{ef}^*(3)$, с
	брутто-формула	доля в составе СТТ, %								
I	$C_4N_{12}O_8$	85.5	—	14.5	—	—	—	1.851	3756	265.1
		90.5	9.5	—	—	—	—	1.748	3672	263.7
		87.75	4.25	8	—	—	—	1.803	3785	268.5
II	$C_6H_2N_{10}O_8$	84.8	—	15.2	—	—	—	1.764	3586	256.9
		79.05	—	14.95	6	—	—	1.796	3783	258.5
		64.8	—	15.2	—	20	—	1.761	3480	257.8
III	$C_6H_2N_{14}O_4$	84.4	—	5.6	—	—	—	1.720	3237	244.7
		34.6	—	15.4	—	50	—	1.743	3313	256.8
		45	—	15	—	—	40	1.786	3355	252.5
IV	$C_4H_2N_{10}O_4$	84.6	—	15.4	—	—	—	1.744	3483	255.6
		49.7	—	15.3	—	35	—	1.751	3405	259.3
		81.8	—	15.2	3	—	—	1.762	3469	257.2
		68.8	—	15.2	—	—	16	1.766	3478	257.0
V	C_4N_{20}	83.9	—	16.1	—	—	—	1.670	3728	252.3
		44.3	—	15.7	—	40	—	1.712	3483	261.8
		64.3	—	15.7	—	—	20	1.712	3617	259.7

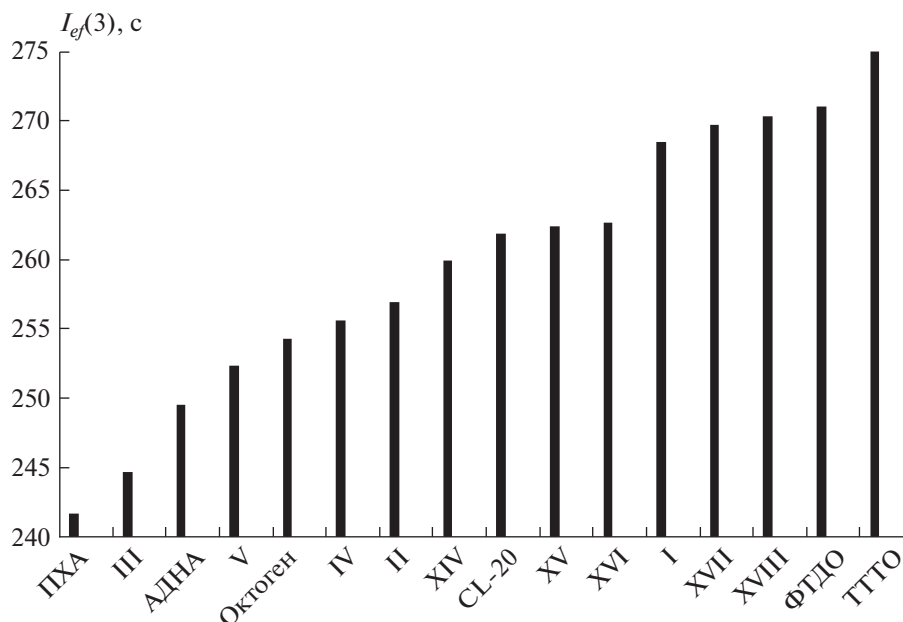


Рис. 7. Максимальные величины эффективного импульса $I_{ef}(3)$ композиций без конденсированных продуктов сгорания “энергоемкий наполнитель + связующее” в зависимости от природы энергоемкого наполнителя при условии, что доля связующего 18 об.%, а T_c не выше 3800 К.

ние (3800 К), поэтому не понадобилось снижать T_c составов СТТ на базе компонентов I–V способами, подробно рассмотренными в работе [3].

Наилучший состав “I + AC + UC” в табл. 5 выделен курсивом. Он не дает конденсированных продуктов сгорания. Поэтому состав “I + AC + UC” в табл. 6 сравнивается с аналогичными составами без металла на основе наиболее распространенных компонентов и некоторых перспективных соединений из наших более ранних работ (по максимально достигаемым величинам $I_{ef}(3)$ композиций с тем же условием – объемная доля связующего 18% и $T_c < 3800$ К).

На рис. 7 показатели $I_{ef}(3)$ из табл. 6 для наглядности представлены в виде гистограммы и дополнены максимальными значениями $I_{ef}(3)$ составов без металла на базе соединений II–V из табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из пяти N,N' -азоазолов, рассмотренных в качестве потенциальных компонентов СТТ, наилучшие показатели продемонстрировал 1,2-бис(3,5-динитро-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)дiazен (I), который в составе со смесью активного и углеводородного связующего без алюминия обеспечивает эффективный импульс на третьей ступени, равный 268.5 с. По этому показателю в классе составов СТТ без конденсированных продуктов сгорания соединение I существенно превосходит

множество известных компонентов, что объясняется сочетанием нулевого кислородного баланса с положительной энтальпией образования и высокой плотностью этого соединения. Кроме того, соединение I имеет относительно низкую чувствительность к удару ($IS = 10$ Дж, т.е. ниже, чем у октогена). Все это может повысить интерес к этому соединению как потенциальному компоненту энергетических композиций.

Можно также отметить соединение (*E*)-1,2-бис(3,5-дiazидо-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)дiazен (V), чувствительность к удару которого ($IS = 6$ Дж) не очень большая для соединения с 85% азота в составе. В соединении V нет кислорода. Поэтому, несмотря на очень высокую энтальпию образования (6557 кДж/кг), для оптимизации элементного состава в композициях на основе V нужен дополнительный окислитель. Оптимизированная композиция “V + AC + ПХА” имеет $I_{ef}(3) = 259.7$ с и превосходит аналогичный состав “НМХ + AC + ПХА” на 4.2 с. Композиция “V + AC + АДНА” имеет еще более высокое значение эффективного импульса $I_{ef}(3) = 261.8$ с и превосходит состав “НМХ + AC + АДНА” на те же 4.2 с.

Лучший из модельных составов на основе соединения V существенно уступает лучшему составу на основе соединения I. Т.е. замена всех нитрогрупп в молекуле I на азидные группы, дающая молекулу V, хотя и приводит к росту энтальпии образования соединения V по сравнению с I, но это не компенсирует в полной мере отсутствие кислорода и снижение плотности.

Таблица 6. Максимально достигаемые величины $I_g(3)$ составов без конденсированных продуктов сторания "наполнитель + связующее" при объемной доле связующего 18%

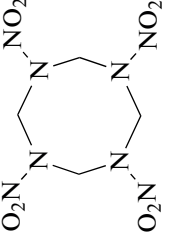
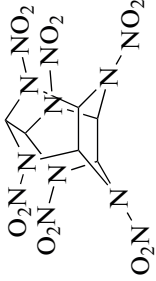
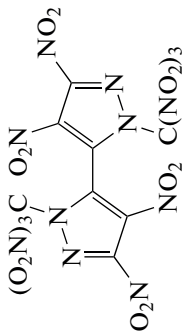
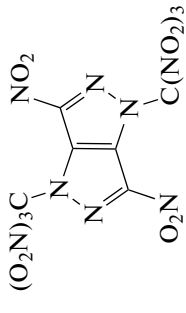
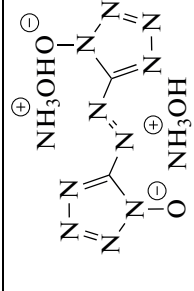
Компонент	Формула	Связующее ^a (+ добавка)	$I_g(3)$, с	T_c , К	IS ^b , Дж	Литература	Примечание
ПХА	NH_4ClO_4	УС	241.7	3000	20 [29]	в	малочувствителен к механическим воздействиям
АДНА	$\text{NH}_4\text{N}_3\text{O}_4$	УС	249.5	3019	3–5 [29]	в	низкая температура плавления (93°C)
Октоген		АС	254.3	3178	6.4 [30]	в	средне чувствителен
CL-20 ^f		АС	261.9	3457	4.2 [30]	в	очень чувствителен
XIV ^g		УС	259.6	3593	9	[33]	средне чувствителен и недостаточно стабилен
		УС + АС	259.9	3599			
XV ^e		УС	262.7	3640	7	[33]	средне чувствителен
		АС	262.4	3219	15	[5]	малочувствителен
XVI ^ж		АС	262.4	3219	15	[5]	малочувствителен

Таблица 6. Окончание

Компонент	Формула	Связующее ^a (+ добавка)	$I_{ef}(3)$, с	T_c , К	IS^b , Дж	Литература	Примечание
I		УС + АС	268.5	3785	10	в	средне чувствителен
XVII ^з		АС (+ ПХА)	269.7	3800	1.5	[3]	чрезвычайно чувствителен
XVIII ^и		УС + АС	270.3	3792	<1	[4]	чрезвычайно чувствителен и недостаточно стабилен
ФТДО ^к		УС	269.6	3770	1.6	[31]	чрезвычайно чувствителен и недостаточно стабилен
		АС	271.0	3770			
ТТТО ^л		УС	275.0	3760	-	[31]	чрезвычайно чувствителен (оценка) и неустойчив к воздействию влаги
		АС	274.0	3800			

^aАС – активное связующее, УС – углеводородное связующее.

^бЧувствительность к удару (экспериментальная).

^вВ настоящей работе.

^гСL-20 – 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизоюрцитан, $\Delta H_f^\circ = 377.4$ кДж/моль, $\rho = 2.044$ г/см³ [32].

^дXIV – 4,4',5',5'-тетранитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2H,2'H-3,3'-бипириазол.

^еXV – 3,6-динитро-1,4-бис(тринитрометил)-1,4-дигидропириазоло[4,3-с]пириазол.

^жXVI – дигидроксиламмониевая соль 5,5'-азотетразол-1,1'-диола.

^зXVII – 3,6-диазидо-1,2,4,5-тетразин 1,4-диоксид.

^иXVIII – 4,4'-динитро-3,3'-азофуроксан.

^кФТДО – фуразано[3,4-е][1,2,3,4]тетразин 4,6-диоксид.

^лТТТО – [1,2,3,4]тетразино[5,6-е][1,2,3,4]тетразин 1,3,6,8-тетраоксид.

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер 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. Li Y., Wang B., Chang P. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 25. P. 13755; <https://doi.org/10.1039/C8RA02491J>
7. Yin P., Parrish D.A., Shreeve J.M. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 22. P. 6707; <https://doi.org/10.1002/chem.201402762>
8. Wozniak D.R., Salfer B., Zeller M., Byrd E.F.C., Piercey D.G. // Org. Lett. 2020. V. 22. № 22. P. 9114; <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c03510>
9. Bottaro J.C., Schmitt R.J., Penwell P.E. N,N'-azobis-nitroazoles and analogs thereof as igniter compounds for use in energetic compositions: Патент США 5889161. 1999.
10. Neunhoeffer H., Clausen M., Vötter H.-D. et al. // Liebigs Ann. Chem. 1985. V. 1985. № 9. P. 1732; <https://doi.org/10.1002/jlacs.198519850903>
11. Li Y.-C., Qi C., Li S.-H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 35. P. 12172; <https://doi.org/10.1021/ja103525v>
12. Qi C., Li S.-H., Li Y.-C. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 9. P. 3221; <https://doi.org/10.1039/C0JM02970J>
13. Klapötke T.M., Piercey D.G. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 7. P. 2732; <https://doi.org/10.1021/ic200071q>
14. Klapötke T.M., Piercey D.G., Stierstorfer J. // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 31. P. 9451; <https://doi.org/10.1039/C2DT30684K>
15. Qi C., Li S.-H., Li Y.-C. et al. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. № 51. P. 16562; <https://doi.org/10.1002/chem.201202428>
16. Tang Y., Gao H., Parrish D.A., Shreeve J.M. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 32. P. 1140; <https://doi.org/10.1002/chem.201501612>
17. Li Y.-N., Shu Y.-J., Wang Y.-L. et al. // Cent. Eur. J. Energetic Mater. 2017. V. 14. № 2. P. 321; <https://doi.org/10.22211/cejem/70373>
18. Zhu J., Jin S., Yu Y. et al. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2016. V. 71. № 3. P. 197; <https://doi.org/10.1515/znb-2015-0121>
19. Yin P., Zhang Q., Shreeve J.M. // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. № 1. P. 4; <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00477>
20. Huynh M.-H.V., Hiskey M.A., Hartline E.L., Montoya D.P., Gilardi R. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2004. V. 43. № 37. P. 4924; <https://doi.org/10.1002/anie.200460366>
21. 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>
22. Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 10. С. 93.
23. Трусов Б.Г. // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2002. С. 483.
24. 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>
25. Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 2018; <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1546-1>
26. Павловец Г.Я., Цуцуран В.Н. Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. М.: Изд-во Министерства обороны, 2009.
27. Дорофеев Е.М., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 48; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030043>
28. Lempert D.B., Nechiporenko G.N., Manelis G.B. // Cent. Eur. J. Energetic Mater. 2006. V. 3. № 4. P. 73.
29. Dalinger I.L., Suponitsky K.Yu., Shkineva T.K., Lempert D.B. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 30. P. 14780; <https://doi.org/10.1039/C8TA05179H>
30. 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>
31. Лемперт Д.Б., Дорофеев Е.М., Согласнова С.И. // Омский научн. 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>
32. 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>
33. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 45; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2209014X>

УДК 577:541.124

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРОТИВОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ВЫТЕСНЕНИЯ

© 2022 г. Н. Г. Самойленко¹, Е. Н. Шатунова¹, К. Г. Шкадинский¹, Б. Л. Корсунский^{1, 2*}¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: kors36@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2021;

после доработки 29.11.2021;

принята в печать 20.12.2021

Сформулирована математическая модель экзотермического химического превращения в противоточном реакторе вытеснения. Определен критерий независимости взаимодействия пузырьков (капель) друг с другом при их движении в дисперсионной среде. Проведен численный анализ динамики выхода реактора на стационарный режим работы. Показано, что выход реактора на стационарный режим происходит через максимальные разогревы дисперсионной среды. С ростом параметра, характеризующего независимость пузырьков, различие между максимальным разогревом дисперсионной среды при выходе на стационарный режим и максимальным разогревом собственно в стационарном режиме уменьшается и при больших его значениях практически исчезает. Для двухстадийной последовательной реакции найдено, что в реакторе, в зависимости от управляющих параметров, стационарное состояние может реализоваться в двух режимах: высокотемпературном и низкотемпературном. При этом переход в стационарный режим происходит через высокотемпературное состояние.

Ключевые слова: реактор вытеснения, гетерогенная система, экзотермическая реакция, математическое моделирование, взаимодействие пузырьков, кинетика.

DOI: 10.31857/S0207401X22120081

ВВЕДЕНИЕ

В связи с климатическими и экологическими проблемами, а также с вопросами химической технологии, все большее значение приобретают задачи очистки как газовых, так и жидких сред [1–3]. Реакторы с противотоком на основе гетерогенных систем являются наиболее перспективными для решения этих задач [4–6]. Для реакторов с гетерогенными реагирующими системами газ–жидкость и жидкость–жидкость разработаны математические модели, учитывающие различные типы химических реакций в дисперсионной среде, межфазный тепло- и массообмен и позволившие в ряде случаев исследовать тепловые режимы реактора и влияние на них различных управляющих параметров [7–11].

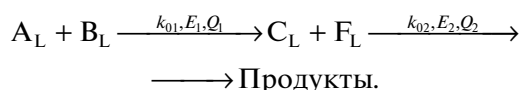
В работе [7] исследована динамика температурных профилей в зависимости от скорости охлаждения поверхности реактора. В работе [8] для гетерогенной реагирующей системы жидкость–жидкость в реакторе вытеснения проведено исследование колебательной неустойчивости реактора в зависимости от изменения температу-

ры на входе в реактор. Авторами работы [9] на основе теоретической модели для процесса вымыывания газа из гидрата в противоточном трубчатом реакторе исследовано влияние давления и начальной температуры на процесс. В работе [10] для двух химически взаимодействующих жидких сред показано, что имеется критическое значение скорости движения дисперсионной среды, при котором существуют два типа стационарных режимов. В работе [11] подробно описано, какой должна быть дисперсная фаза, а именно: пузырьки газа равномерно распределены в жидкой фазе и не взаимодействуют друг с другом. На основании этой формулировки можно было бы сразу сделать вывод, что математическим условием, следующим из этого определения, является минимальное расстояние между соседними пузырьками, при котором можно пренебречь силами взаимодействия между ними. В общем случае структура дисперсной фазы определяется двумя расстояниями между центрами пузырьков: первое расстояние – перпендикулярно к направлению скорости движения дисперсионной среды, второе – параллельно этому направлению (см. [12]).

В настоящей работе сформулирована математическая модель экзотермической реакции превращения в противоточном реакторе вытеснения, учитывающая структуру гетерогенной среды. В математическую модель вводится параметр, характеризующий расположение в дисперсионной среде частиц дисперсной фазы. Цель настоящей работы — исследование тепловых режимов и динамики выхода реактора на установившийся (стационарный или периодический) режим работы и их зависимость от следующих параметров: структура гетерогенной среды, теплообмен с окружающей средой, концентрации исходных веществ. Заметим, что ранее сходная задача решалась для реактора идеального смешения [13].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В противоточный реактор идеального вытеснения высотой H сверху со скоростью $-V$ подается жидкий раствор двух веществ, А и F (дисперсионная среда L). Концентрации веществ в ней — $[A]_L$ и $[F]_L$. Снизу в виде пузырьков одного размера и с постоянной скоростью U подается смесь газов (дисперсная фаза G). Один из компонентов газовой смеси В (концентрация $[B]_G$) экстрагируется дисперсионной средой (концентрация $[B]_L$), где и вступает в простую химическую реакцию второго порядка с веществом А. При этом образуется вещество С (концентрация $[C]_L$). Вещество С вступает в реакцию с веществом F (концентрация $[F]_L$).



Для построения математической модели необходимо сформулировать некоторые главные упрощающие допущения, не изменяющие основных черт процесса. Допущения, относящиеся к дисперсионной (жидкой) среде, означают, что течение последней — “поршневое” и происходит со скоростью V при отсутствии радиальных распределений температур и концентраций.

Для дисперсной фазы, движущейся в виде пузырьков в противоположном направлении со скоростью U , предполагаем, что пузырьки движутся упорядоченно, на фиксированном и равном расстоянии друг от друга. Расстояние между пузырьками l определяется из условия, что на этом расстоянии силы взаимодействия между соседними пузырьками пренебрежимо малы. В этом приближении дисперсную фазу можно представить в виде “кристаллической” структуры, состоящей из кубических ячеек, в углах которой расположены пузырьки газа. В этих допущениях объемная доля дисперсионной среды m будет определяться выражением

$$m = 1 - \frac{4}{3} \frac{\pi}{(2+l)^3}.$$

Здесь величина l выражена в долях радиуса пузырька r .

Предполагается, что теплообмен реактора с окружающей средой происходит по закону Ньютона по боковой поверхности S . Заметим, что при изложенных выше допущениях теплоотвод из реактора должен быть достаточно малым, чтобы можно было пренебречь распределениями.

Перед тем как сформулировать математическую модель, рассмотрим выражение для межфазного теплообмена по закону Ньютона. В общем случае оно имеет вид

$$\frac{\alpha_{LG}}{m} \frac{S_G}{v_S} (T_L - T_G).$$

Здесь α_{LG} — коэффициент межфазного теплообмена, m — объемная доля дисперсионной среды, S_G — суммарная поверхность пузырьков, v_S — объем реактора, T_L — температура дисперсионной среды, T_G — температура дисперсной фазы.

Поскольку принято, что независимые друг от друга пузырьки расположены на расстоянии l_r , то расстояние между их центрами будет равно

$$2r + l_r = r(2 + l).$$

Мы считаем, что реагирующая система состоит из кубических ячеек, в углах которых расположены пузырьки. Поэтому при объеме ячейки $r^3(2+l)^3$ объем жидкой фазы равен

$$r^3(2+l)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3.$$

При этом ее доля составляет

$$\frac{r^3(2+l)^3 - 4\pi r^3/3}{r^3(2+l)^3} \quad \text{или} \quad m = 1 - \frac{4}{3} \frac{\pi}{(2+l)^3}.$$

Число пузырьков в реакторе равно

$$\frac{v_S}{r^3(2+l)^3},$$

а их общая поверхность

$$S_G = \frac{v_S}{r^3(2+l)^3} \frac{4\pi r^2}{r} = \frac{v_S}{r} \frac{4\pi}{(2+l)^3}.$$

Окончательно выражение для теплообмена с пузырьковой дисперсной фазой приобретает вид

$$\frac{\alpha_{LG}}{m} \frac{S_G}{v_S} (T_L - T_G) = \frac{\alpha_{LG}}{m} \frac{1}{r} \frac{4\pi}{(2+l)^3} (T_L - T_G).$$

При принятых допущениях система дифференциальных уравнений в частных производных с начальными и граничными условиями может быть представлена в следующем виде:

уравнение теплового баланса для дисперсионной среды L –

$$c_L \rho_L \frac{\partial T_L}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} + c_L \rho_L V \frac{\partial T_L}{\partial x} + \rho_L Q_1 k_{01} \times \\ \times \exp\left(-\frac{E_1}{RT_L}\right) [A]_L [B]_L + \rho_L Q_2 k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_L}\right) \times \\ \times [C]_L [F]_L - \frac{4\pi}{(2+l)^3} \frac{\alpha_{LG}}{m} (T_L - T_G) - \frac{\alpha S}{mv_s} (T_L - T_0);$$

уравнение теплового баланса для дисперсионной фазы G –

$$c_G \rho_G \frac{\partial T_G}{\partial t} = -c_G \rho_G (U - V) \frac{\partial T_G}{\partial x} + \\ + \frac{4\pi}{(2+l)^3} \frac{\alpha_{LG}}{r} (T_L - T_G);$$

уравнение материального баланса для вещества A дисперсионной среды L –

$$\frac{\partial [A]_L}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 [A]_L}{\partial x^2} + V \frac{\partial [A]_L}{\partial x} - \\ - k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_L}\right) [A]_L [B]_L;$$

уравнение материального баланса для вещества C дисперсионной среды L –

$$\frac{\partial [C]_L}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 [C]_L}{\partial x^2} + V \frac{\partial [C]_L}{\partial x} + k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_L}\right) \times \\ \times [A]_L [B]_L - k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_L}\right) [C]_L [F]_L;$$

уравнение материального баланса для вещества B (дисперсионная фаза G) –

$$\frac{\partial [B]_G}{\partial t} = -(U - V) \frac{\partial [B]_G}{\partial x} - \\ - \frac{\beta}{r} \frac{4\pi}{(2+l)^3} \frac{1}{(1-m)} (\epsilon [B]_G - [B]_L);$$

уравнение материального баланса для вещества B в дисперсионной среде L –

$$\frac{\partial [B]_L}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 [B]_L}{\partial x^2} + V \frac{\partial [B]_L}{\partial x} - \\ - k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_L}\right) [A]_L [B]_L + 3 \frac{\beta(1-m)}{r} (\epsilon [B]_G - [B]_L);$$

уравнение материального баланса для вещества F в дисперсионной среде L –

$$\frac{\partial [F]_L}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 [F]_L}{\partial x^2} + V \frac{\partial [F]_L}{\partial x} - \\ - k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_L}\right) [C]_L [F]_L.$$

Начальные условия:

$$t = 0 \quad T_L = T_{L0}, \quad T_G = T_{G0}, \quad [A]_L = [A]_{L0}, \quad [C]_L = 0, \quad [B]_G = [B]_{G0}, \\ [B]_L = 0, \quad [F]_L = [F]_{L0} \quad \text{при } x < 0 < H.$$

Граничные условия:

$$T_L = T_{L, en}, \quad \frac{\partial T_G}{\partial x} = 0, \quad [A]_L = [A]_{L, en}, \quad [C]_L = 0, \quad \frac{\partial [B]_G}{\partial x} = 0,$$

$$[B]_L = 0, \quad [F]_L = [F]_{L, en} \quad \text{при } t > 0, \quad x = H;$$

$$\frac{\partial T_L}{\partial x} = 0, \quad T_G = T_{G, en}, \quad \frac{\partial [A]_L}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial [C]_L}{\partial x} = 0,$$

$$[B]_G = [B]_{G, en}, \quad \frac{\partial [B]_L}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial [F]_L}{\partial x} = 0 \quad \text{при } t > 0, \quad x = 0.$$

Здесь c_L, c_G – удельные теплоемкости дисперсионной среды и дисперсионной фазы; ρ_L, ρ_G – плотности дисперсионной среды и дисперсионной фазы; Q_1, Q_2 – тепловые эффекты; k_{01}, k_{02} – предэкспоненциальные множители; E_1, E_2 – энергии активации; R – универсальная газовая постоянная; λ – коэффициент теплопроводности; D_{ef} – коэффициент диффузии; β – коэффициент межфазного массообмена; ϵ – коэффициент распределения, характеризующий концентрацию реагента B на границе раздела фаз; x – координата по высоте реактора; “en” – индекс, соответствующий входным значениям переменных.

Система дифференциальных уравнений с начальными и граничными условиями решалась численно. Алгоритм решения системы уравнений основан на использовании линеаризованной неявной двухслойной разностной схемы. Аппроксимация строилась на подвижной, неравномерной по времени и пространству, адаптирующейся к решению разностной сетке. В зависимости от знака скорости аппроксимация конвективной составляющей осуществлялась с помощью правой или левой трехточечной схемы. Полученные разностные уравнения решались методом прогонки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проанализируем влияние некоторых характеристик реактора на стационарное состояние и динамику выхода на него при нулевых начальных значениях активных компонентов и при отсутствии стадии прогрева. Значения переменных, которые не изменялись в процессе численных расчетов, приняты следующими: $H = 100$ см, $U = 4$ см/с, $V = 0.2$ см/с, $r = 0.1$ см, $c_L = 0.5$ кал/(г · К), $c_G = 0.3$ кал/(г · К), $\rho_L = 1$ г/см³, $\rho_G = 0.001$ г/см³, $\beta = 0.009$ см/с, $\epsilon = 1$, $\alpha_{LG} = 0.14$ кал/(см² · с · К), $Q_1 = 100$ кал/г, $k_{01} = 10^{10}$ л/(моль · с); $E_1 = 11000$ кал/моль.

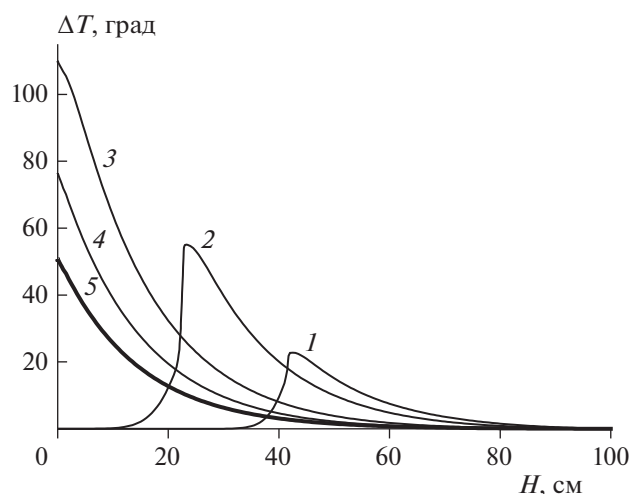


Рис. 1. Изменение разогрева ΔT дисперсионной среды L по высоте реактора H . $T_0 = 90^\circ\text{C}$, $l = 2.0$, $[A]_{L, en} = 2$ моль/л, $[B]_{G, en} = 0.2$ моль/л, $\alpha S/v_S = 0.32 \cdot 10^{-3}$ кал/(см³ · с · К). Время от начала реакции, с: 1 – 250; 2 – 350; 3 – 473; 4 – 550; 5 – стационарный режим.

I. Влияние расстояния между пузырьками. На рис. 1 представлены зависимости разогрева реактора $\Delta T = (T_L - T_0)$ от пространственной координаты x при выходе реактора на стационарный режим. Из приведенных данных видно, что установление стационарного режима происходит через очень большие разогревы. При этом можно выделить три стадии процесса. В первой стадии наблюдается возникновение максимума разогрева вблизи входа в реактор дисперсионной среды L (кривая 1, рис. 1). Затем этот максимум постепенно смещается к месту входа в реактор дисперсионной фазы G (кривая 2) и, наконец, достигает этого места (кривая 3). Возникновение максимума разогрева обусловлено встречей дисперсионной среды, содержащей вещество А, с дисперсионной фазой, содержащей вещество В. Координата “места встречи” определяется соотношением скоростей перемещения дисперсионной фазы и дисперсионной среды. Кривая 3 соответствует достижению максимального разогрева системы. Эта кривая является пограничной между концом первой и началом второй стадии процесса, в которой наблюдается уменьшение температуры на месте выхода дисперсионной среды из реактора (кривая 4) под влиянием более холодной дисперсионной фазы, поступающей в реактор. Вторая стадия процесса завершается переходом к стационарному режиму (третья стадия, кривая 5).

На рис. 2 показано, как при изменении параметра l меняются максимальные разогревы дисперсионной среды L при выходе на стационарный режим (кривая 3 рис. 1) ($T_{L, max} - T_0$) и собственно в стационарном режиме ($T_{ST, max} - T_0$). Из

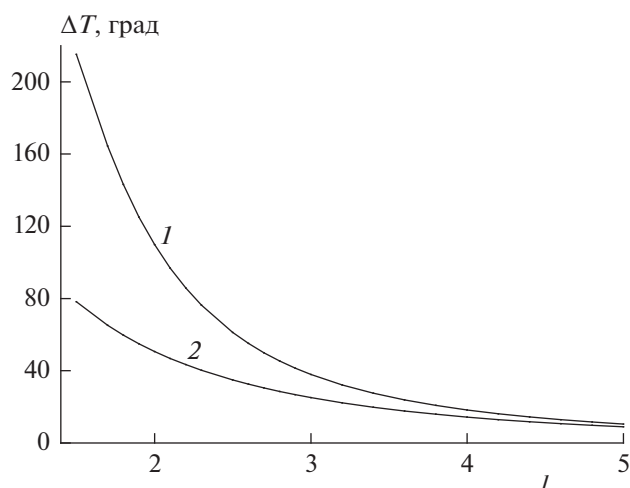


Рис. 2. Зависимость максимального разогрева дисперсионной среды L от безразмерного параметра l при $T_0 = 90^\circ\text{C}$, $[A]_{L, en} = 2$ моль/л, $[B]_{G, en} = 0.2$ моль/л, $\alpha S/v_S = 0.32 \cdot 10^{-3}$ кал/(см³ · с · К). Кривые: 1 – в процессе установления стационарного режима; 2 – в стационарном режиме.

представленных на этом рисунке данных следует, что с увеличением параметра l различие между максимальным разогревом дисперсионной среды L при выходе на стационарный режим (кривая 1) и в стационарном режиме (кривая 2) уменьшается и при больших значениях l практически исчезает. Это естественно, поскольку при больших значениях l уменьшается концентрация пузырьков в реакторе, что приводит к уменьшению количества вещества В в дисперсионной среде.

Как ведут себя концентрационные зависимости веществ А, В и С по высоте реактора в дисперсионной среде и вещества В в дисперсионной фазе в процессе запуска реактора, следует из данных рис. 3 (дисперсионная среда) и 4 (дисперсионная фаза). На рис. 3 в координатах (x, η) представлены пространственные распределения относительных концентраций веществ А (кривые 1–5), В (кривые 1'–5') и С (кривые 1''–5''). Одна и та же цифра без штриха, с одним и двумя штрихами на приведенных кривых соответствует одному тому же моменту времени после запуска реактора. Из приведенных данных следует, что и максимум разогрева (рис. 1), и максимальная концентрация продукта реакции С (рис. 3) достигаются, естественно, в момент “встречи” вещества А и вещества В (рис. 3, кривые 1 и 1'), экстраполированной в дисперсионную среду. Координата “встречи” соответствует выражениям $[A]_L/[A]_{L, en} = 0$ и $[B]_L/[B]_{G, en} = 0$. Этот факт можно трактовать в том смысле, что экзотермическая химическая реакция протекает в режиме “сжигания”. По мере протекания реакции максимальная концентрация промежуточного продукта С постепенно сме-

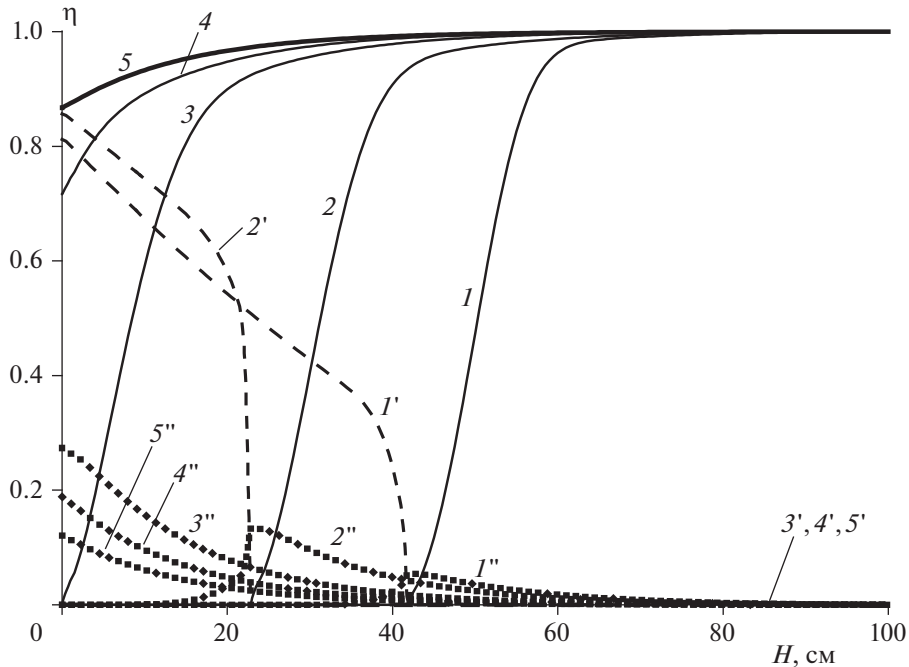


Рис. 3. Распределение концентрации веществ $\eta = [A]_L/[A]_{L, en}$, $\eta = [B]_L/[B]_{G, en}$ и $\eta = [C]_L/([A]_{L, en} + [B]_{G, en})$ в дисперсионной среде L по высоте реактора. $T_0 = 90^\circ\text{C}$, $l = 2.0$, $[A]_{L, en} = 2$ моль/л, $[B]_{G, en} = 0.2$ моль/л, $\alpha S/v_S = 0.32 \cdot 10^{-3}$ кал/(см³ · с · К). Время от начала реакции, с: 1, 1' – 250; 2, 2' – 350; 3, 3' – 473; 4, 4', 4'' – 550; 5, 5', 5'' – стационарный режим.

щается к выходу дисперсионной среды из реактора. Как и при анализе теплового поведения реактора, здесь также можно наблюдать три стадии процесса, о которых говорилось выше.

На рис. 4 показано, как ведет себя при тех же временах распределение концентрации вещества В в дисперсионной фазе. На кривых 1, 2, соответствующих подходу системы к стационарному режиму, отчетли-

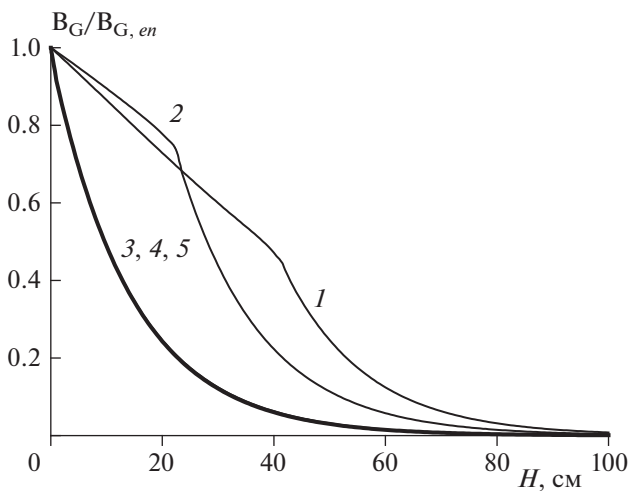


Рис. 4. Изменение концентрации вещества B_G в дисперсионной фазе G по высоте реактора при $T_0 = 90^\circ\text{C}$, $l = 2.0$, $[A]_{L, en} = 2$ моль/л, $[B]_{G, en} = 0.2$ моль/л, $\alpha S/v_S = 0.32 \cdot 10^{-3}$ кал/(см³ · с · К). Время от начала реакции, с: 1 – 250; 2 – 350; 3 – 473; 4 – 550; 5 – стационарный режим.

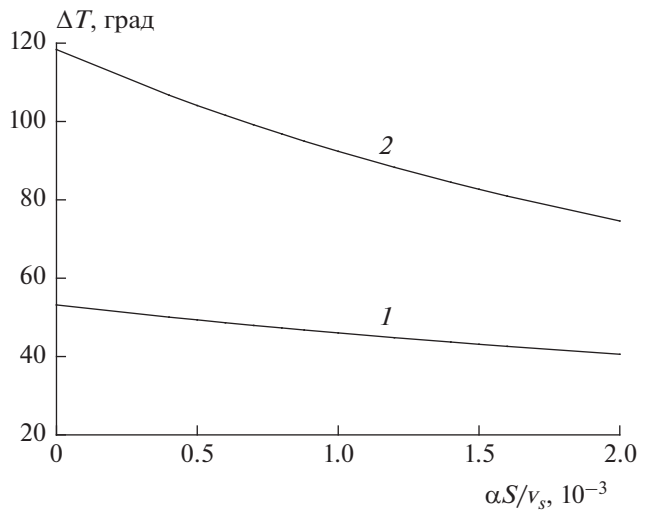


Рис. 5. Зависимость максимального разогрева дисперсионной среды L при изменении параметра $\alpha S/v_S$, кал/(см³ · с · К) при $T_0 = 10^\circ\text{C}$, $l = 2.0$, $[A]_{L, en} = 2$ моль/л, $[B]_{G, en} = 0.2$ моль/л. Кривые: 1 – стационарный режим; 2 – в процессе установления стационарного режима.

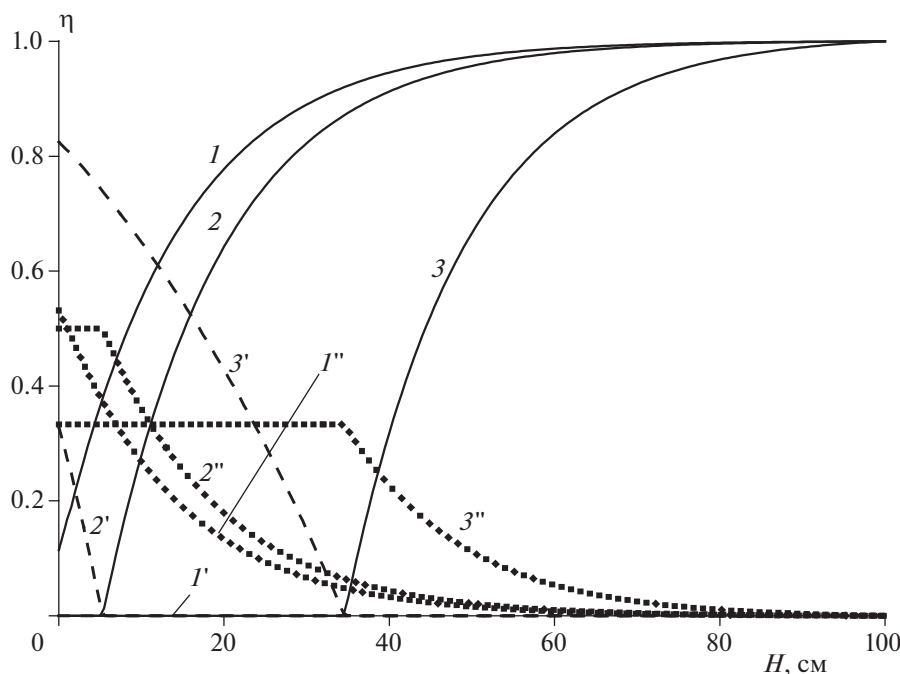


Рис. 6. Изменение относительной концентрации по высоте реактора для стационарных режимов веществ $[A]_L/[A]_{L, en}$ (кривые 1, 2, 3), $[B]_L/[B]_{G, en}$ (кривые 1', 2', 3') и $[C]_L/([A]_{L, en} + [B]_{G, en})$ (кривые 1'', 2'', 3'') в дисперсионной среде L при $T_0 = 90^\circ\text{C}$, $[B]_{G, en} = 0.2$ моль/л, $l = 2.0$, $\alpha = 0$. Концентрация $[A]_{L, en}$, моль/л: 1, 1' – 0.3; 2, 2', 2'' – 0.2; 3, 3', 3'' – 0.1.

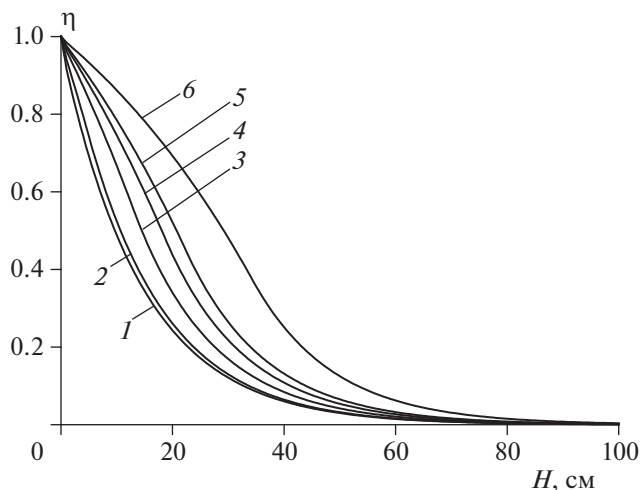


Рис. 7. Изменение концентрации по высоте реактора вещества $[B]_G/[B]_{G, en}$ в дисперсионной фазе G для стационарных режимов при $T_0 = 90^\circ\text{C}$, $[B]_{G, en} = 0.2$ моль/л, $l = 2.0$, $\alpha = 0$. Концентрация $[A]_{L, en}$, моль/л: 1 – 0.3; 2 – 0.2; 3 – 0.15; 4 – 0.13; 5 – 0.12; 6 – 0.1.

во видны изломы. Они как раз и соответствуют координате “сжигания” веществ A и B , которая постепенно смещается к входу дисперсионной фазы в реактор.

II. Влияние комплекса внешнего теплообмена реактора, $\alpha S/v_S$. На рис. 5 представлены две зави-

симости, которые получены при изменении условий теплообмена реактора: первая (практически прямая 1) отображает зависимость максимального разогрева от величины $\alpha S/v_S$ в стационарном режиме, вторая (кривая 2) получена для подхода реактора к стационарному режиму. Как видно из этого рисунка, зависимость максимального разогрева в стационарном режиме от параметра $\alpha S/v_S$ весьма слабая. Это позволяет упростить модель и в дальнейшем проводить анализ динамического поведения реактора в адиабатических условиях

III. Влияние концентрации вещества A . На рис. 6 для трех значений начальной концентрации вещества A в дисперсионной среде для стационарных условий приведены пространственные распределения концентраций $[A]_L/[A]_{L, en}$ (кривые 1, 2, 3), экстрагированного вещества B $[B]_L/[B]_{G, en}$ (кривые 1', 2', 3') и продукта реакции C $[C]_L/([A]_{L, en} + [B]_{G, en})$ (кривые 1'', 2'', 3''). Из этих данных следует, что при достаточно высоких концентрациях вещества A на входе в реактор ($[A]_{L, en} \geq 0.3$ моль/л) на выходе из реактора ($x = 0$) дисперсионная среда содержит лишь два вещества – A и C . С уменьшением начальной концентрации вещества A распределение $[A]_L/[A]_{L, en}$ (кривые 2, 3) смещается к входу дисперсионной среды в реактор. При этом возникает стационарный режим с наличием особой точки (изломы на кривых 2'', 3''), в кото-

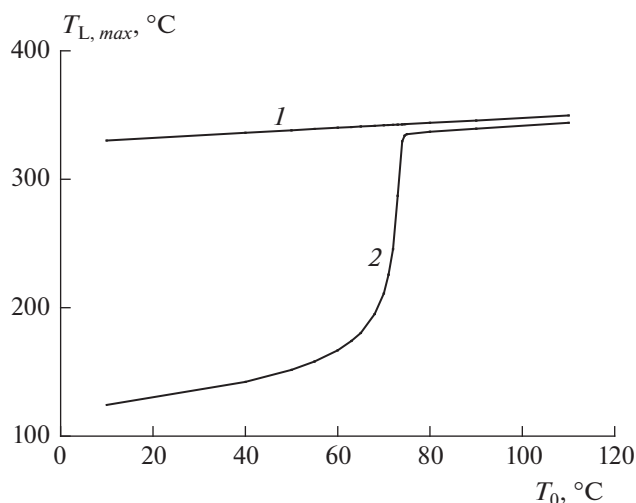


Рис. 8. Максимальный разогрев дисперсионной среды L при изменении внешней температуры T_0 при $[A]_{L, en} = 2$ моль/л, $[B]_{G, en} = 0.2$ моль/л, $[F]_{L, en} = 0.2$ моль/л, $\alpha S/v_S = 0.32 \cdot 10^{-3}$ кал/(см³ · с · К). Кривые: 1 – в процессе установления стационарного режима; 2 – в стационарном режиме.

рой происходит “сжигание” веществ А и В. Кроме того, в дисперсионной среде дополнительно появляется вещество В (кривые 2' и 3').

Для иллюстрации на рис. 7 приведены пространственные распределения концентрации вещества В в дисперсионной фазе для нескольких значений $[A]_{L, en}$. Из этого рисунка видно, что перегиб на кривой возникает при значении $[A]_{L, en} \approx 0.15$ моль/л. Приведенные данные показывают, что получить высокую степень очистки газовой фазы вполне реально.

При анализе теплового поведения противоточного реактора вытеснения с учетом второй стадии последовательной реакции при изменении внешней температуры T_0 обнаружены два стационарных режима (рис. 8, кривая 2): низкотемпературный и высокотемпературный. Расчеты проведены для следующих кинетических характеристик второй стадии: $E_2 = 22000$ кал/моль, $k_{02} = 10^{10}$ л/(моль · с) и $Q = 500$ кал/г. Анализ численных результатов показал, что выход на стационарный режим всегда происходит через высокие температуры (рис. 8, линия 1).

ВЫВОДЫ

1. Предложена и исследована математическая модель экзотермического химического превращения

гетерогенной среды в противоточном реакторе вытеснения.

2. Предложен алгоритм численного решения системы дифференциальных уравнений, описывающих эту модель. Проведены расчеты динамики процессов и ее зависимости от определяющих параметров, характеризующих конкретную гетерогенную среду.

3. Определены закономерности изменения теплового состояния гетерогенной среды по высоте реактора. Обнаружено существование высокотемпературного поля, превышающего температуру устойчивого стационарного поля. Проведен анализ полей концентраций реагентов, взаимодействующих в гетерогенной среде, и процесс их перехода из начального состояния в стационарное в зависимости от условий теплообмена в реакторе.

Работа выполнена по теме государственного задания (регистрационные номера: АААА-А19-119022690098-3, АААА-А19-119071190040-5, АААА-А21-121011990037-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pliuta I., Pliuta M.C.* // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 248. P. 116908.
2. *Гладченко М.А., Гайдамака С.Н., Мурыгина В.П., Лифшиц А.Б.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 58.
3. *Травин С.О., Скурлатов Ю.И., Рошин А.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 3.
4. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Альянс, 2004.
5. *Mederos F.S., Ancheyta J.* // Appl. Catal. A. 2007. V. 332. P. 8.
6. *Быков В.И., Ломакин С.М., Цыбенкова С.Б., Варфоломеев С.Д.* // ДАН. 2017. Т. 475. № 5. С. 534.
7. *Garg R., Luss D.* // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. P. 3719.
8. *Шатунова Е.Н., Шкадинский К.Г., Самойленко Н.Г., Корсунский Б.Л.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 28.
9. *Шагапов В.Ш., Чиглинцева А.С., Кунсбаева Г.А.* // Теорет. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 2. С. 208.
10. *Андрианова З.С., Самойленко Н.Г., Деюн Е.В. и др.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 11. С. 67.
11. *Кустова Л.В., Самойленко Н.Г., Корсунский Б.Л.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 12. С. 26.
12. *Протодьяконов И.О., Люблинская И.Е.* Гидродинамика и массообмен в системах газ–жидкость. Л.: Наука, 1990.
13. *Самойленко Н.Г., Шатунова Е.Н., Шкадинский К.Г., Кустова Л.В., Корсунский Б.Л., Берлин А.А.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 29.

УДК 533.6.07

ПАРАМЕТРЫ ВОЛН ДАВЛЕНИЯ В КОНИЧЕСКОЙ УДАРНОЙ ТРУБЕ С УЧЕТОМ ДИНАМИКИ РАЗРЫВА МЕМБРАНЫ

© 2022 г. С. П. Медведев^{1*}, А. Н. Иванцов¹, Э. К. Андержанов¹, А. М. Тереза¹,
С. В. Хомик¹, Т. Т. Черепанова¹

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

*E-mail: podwal_ac@yahoo.com

Поступила в редакцию 29.06.2022;

после доработки 12.07.2022;

принята в печать 20.07.2022

На основе экспериментов с использованием конической ударной трубы разработана и апробирована методика исследования ударно-волнового и осколочного действия при разрыве емкости под давлением. Выявлена взаимосвязь интенсивности формирующихся ударных волн с типом раскрытия мембраны, моделирующей разрушающуюся оболочку. Показано, что при разрыве без образования осколков формируются ударные волны большей интенсивности, чем в противном случае, когда часть энергии сжатого газа расходуется на разрыв мембраны и ускорение фрагментов.

Ключевые слова: коническая ударная труба, ударная волна, фугасное действие, осколочное действие, разрывная мембрана.

DOI: 10.31857/S0207401X2212007X

ВВЕДЕНИЕ

Газонаполненные сосуды и резервуары под давлением широко используются в различных сферах промышленности и транспорта. В результате нерасчетного режима рабочего процесса или при внешнем механическом воздействии может произойти разрыв оболочки сосуда высокого давления (СВД). В такой аварийной ситуации персонал и окружающие объекты подвергаются воздействию ударных волн (УВ) и высокоскоростных фрагментов оболочки. Исторически разлет СВД рассматривали с точки зрения аналогии со сферическим взрывом конденсированного взрывчатого вещества. Наиболее удобными моделями сферического СВД оказались тонкостенные хрупкие сферы, выполненные, как правило, из стекла. Эксперименты на установке такого типа впервые описаны в работах [1–3]. Основной целью этих работ было исследование поля течения при разрыве сферической оболочки с помощью оптических методов. В [1–3] стеклянные сферы радиусом от 12.7 до 63.5 мм заполнялись воздухом, гелием или гексафторидом серы SF₆ до давления разрыва 2.1–2.8 МПа.

Подробная картина поля давления получена в работах [4, 5], где с помощью ножевых пьезоэлектрических датчиков давления исследовался разлет стеклянных сфер радиусом 25.5 мм, заполняемых воздухом или аргоном при давлении разры-

ва 1.0–5.2 МПа. Ограниченность экспериментов из [1–5] проявляется в невозможности варьировать материал оболочки СВД. Между тем динамика разрыва хрупкой стеклянной оболочки значительно отличается от практически важного случая упругопластического материала, каковым является металл. Отдельные эксперименты с металлическими оболочками описаны в работе [6]. При этом обычно рассматривается задача о разрыве на два одинаковых фрагмента полусферической формы [6, 7].

Результаты экспериментов в работах [1–6] используются для валидации расчетных моделей формирования УВ и высокоскоростных фрагментов [5, 8]. Как правило, в методиках расчета принимаются определенные упрощения, в частности предположение о мгновенном разрыве оболочки. Учет конечного времени формирования осколка необходим для реалистичного количественного описания как его собственной динамики, так и ударно-волнового действия. Актуальным для разработки как средств защиты от взрыва, так и расчетных моделей является создание экспериментальных методик, воспроизводящих аварийную ситуацию в контролируемых лабораторных условиях. В работах [9, 10] продемонстрирована эффективность использования конической ударной трубы (КУТ) для воспроизведения ударной волны, формирующейся при разрыве сферического

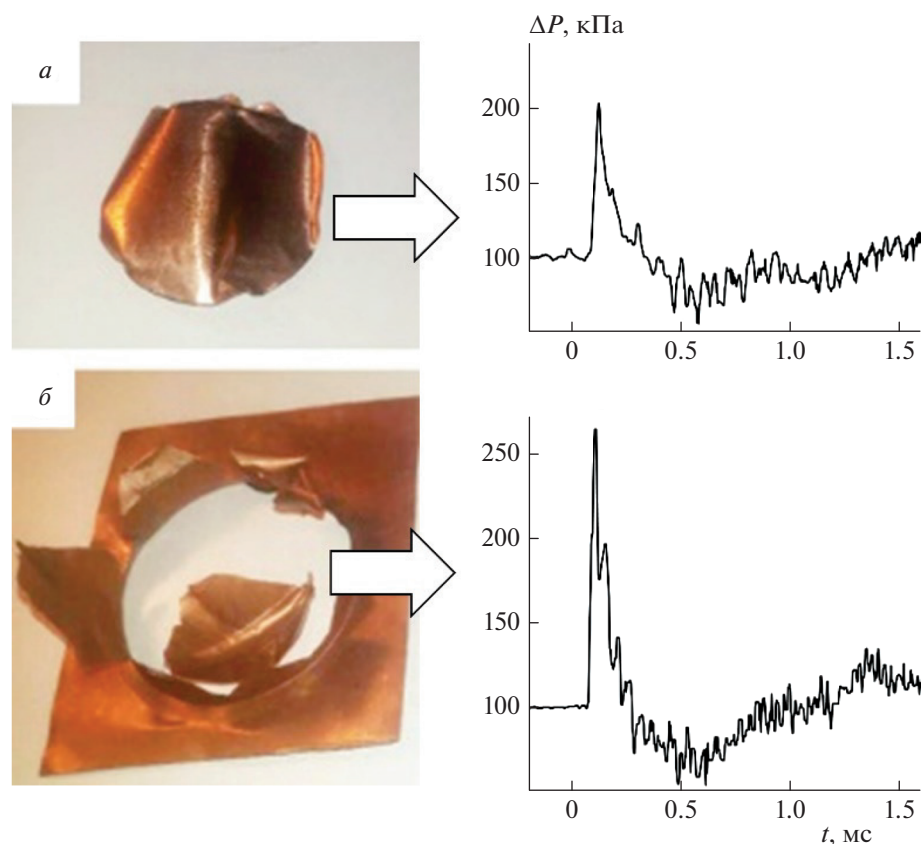


Рис. 1. Типы разрыва мембраны и профили давления УВ: *a* – с образованием фрагмента, Cu-0.3(н); *б* – без фрагмента, Cu-0.15(о).

СВД. В отличие от экспериментов из [1–5] в КУТ используются разрывные мембраны из металлической фольги.

Цель данной работы – определение параметров УВ с учетом динамики разрыва мембраны, которая моделирует элемент оболочки сферического СВД.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проведены в вертикально расположенной конической ударной трубе КУТ-38 с углом раствора 38° . Установка представляет собой укороченный вариант КУТ, описанной в работах [9, 10]. Коническая камера высокого давления (КВД) с образующей длиной $r_0 = 67$ мм отделена от конической камеры низкого давления (КНД) разрывной мембраной из алюминиевой или медной фольги. Вдоль образующей КНД установлены пьезоэлектрические датчики динамического давления ЛХ-610 на относительных расстояниях $r/r_0 = 2.31, 2.91$ и 3.43 . Расстояние по оси КУТ от мембраны до открытого среза КНД равно 140 мм. Камера высокого давления заполняется толкающим газом – азотом или гелием. Раз-

рывные мембраны изготавливались из медной или алюминиевой фольги толщиной $h = 0.1–0.3$ мм. Давление разрыва мембраны p_1 измеряли манометром. Камера низкого давления сообщается с атмосферой – воздухом при давлении $p_0 = 0.1$ МПа.

Испытания разрывных мембран, изготовленных из медной фольги, показали, что предварительная термическая обработка (“отжиг” с помощью газовой горелки) влияет на динамику их разрыва. Неотожженная мембрана разрывается по контуру уплотнения алюминиевой кольцевой прокладкой. В результате формируется одиночный фрагмент, показанный на рис. 1*a*, который движется под действием разности давления между истекающим из КВД газом и окружающей средой. Мембрана из отоженной фольги раскрывается без образования фрагментов и имеет форму распустившегося цветка с несколькими лепестками (рис. 1*б*). Такая же картина наблюдается при использовании алюминиевой фольги. В табл. 1 приведены характеристики используемых мембран, в том числе масса M образующегося фрагмента.

Таблица 1. Характеристики используемых мембран

Обозначение мембран	Материал фольги	h , мм	p_1 , МПа	Число фрагментов	M , г
Cu-0.3(н)	неотожженная медь	0.3	2.3 ± 0.1	1	5.2
Cu-0.15(о)	отожженная медь	0.15	2.3 ± 0.1	0	—
Cu-0.15(н)	неотожженная медь	0.1	1.1 ± 0.07	1	2.4
2Al-0.1	алюминий (2 слоя)	0.2	1.1 ± 0.07	0	—
Cu-0.1(н)	неотожженная медь	0.1	0.67 ± 0.05	1	1.7
Al-0.1	алюминий (1 слой)	0.1	0.67 ± 0.05	0	—

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 1, удается подобрать пары материалов фольги, которые при приблизительно одинаковом давлении разрыва различаются типом разрыва. Это открывает возможность прямого сравнения параметров ударных волн, формирующихся в различных условиях при фиксированном давлении p_1 . Стрелками на рис. 1а, б показаны записи давления, соответствующие двум типам разрыва мембраны при разлете гелия. Из рис. 1а видно, что при наличии летящего фрагмента избыточное давление в фазе сжатия ударной волны p_{S1} в 1.3 меньше, чем в случае рис. 1б. Для интерпретации этого эффекта можно воспользоваться результатами расчетов из работы [11]. Тип раскрытия мембраны существенно влияет на картину течения в КУТ. В первом случае истечение газа из КВД тормозится фрагментом, что особенно сказывается

на начальной стадии, когда его площадь сравнима с поперечным сечением КНД. Обтекание фрагмента дополнительно усложняет картину течения. В результате формируется УВ меньшей интенсивности, чем во втором случае, когда отгибающиеся лепестки мембраны полностью открывают сечение. При этом картина течения и параметры УВ приближаются к рассчитанным в предположении мгновенного раскрытия мембраны.

Для анализа влияния типа раскрытия мембраны, а также свойств толкающего газа полезно представить измеряемые величины избыточного давления p_{S1} и импульса фазы сжатия УВ i_{S1} в безразмерных координатах [5], определенных следующим образом: $P_{S1} = p_{S1}/p_0$ — безразмерное давление; $I_{S1} = i_{S1}/i_0$ — безразмерный импульс фазы сжатия, где $i_0 = p_0^{2/3} E^{1/3} a_0^{-1}$. Здесь a_0 — скорость звука в окружающей среде (воздухе); E — энергия

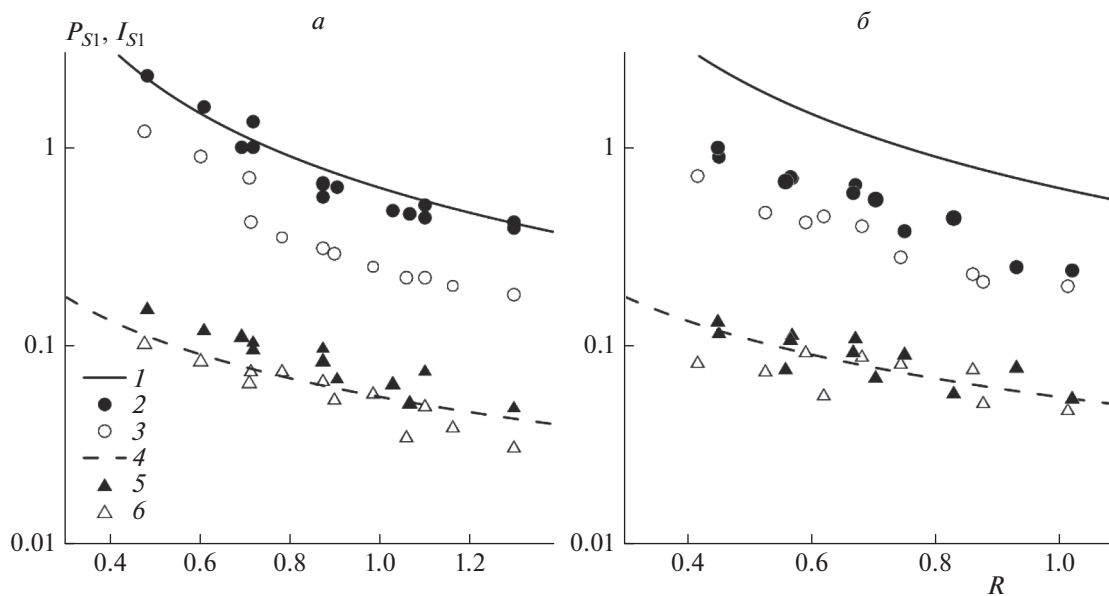


Рис. 2. Сравнение результатов измерения давления и импульса фазы сжатия УВ: а — гелий, б — азот; 1 — давление при взрыве заряда ТНТ, 2 — давление при разрыве без фрагмента, 3 — давление при разрыве с фрагментом, 4 — импульс при взрыве заряда ТНТ, 5 — импульс при разрыве без фрагмента, 6 — импульс при разрыве с фрагментом.

сжатого газа, определяемая по формуле Бейкера [5, 12]:

$$E = \frac{p_1}{\gamma_1 - 1} \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{(1-\gamma_1)/\gamma_1} \right] \cdot \frac{4}{3} \pi r_0^3,$$

где γ_1 — отношение удельных теплоемкостей газа, заполняющего СВД. Безразмерное расстояние $R = r_s/r_{s0}$, где $r_{s0} = (E/p_0)^{1/3}$.

На рис. 2 в безразмерном виде представлены результаты измерений давления и импульса в фазе сжатия УВ для разлета гелия и азота при давлении $p_1 = 0.6$ – 2.3 МПа. Кривые на рис. 2 соответствуют параметрам воздушной ударной волны при взрыве зарядов тринитротолуола (ТНТ). Энергия взрыва задана соотношением $E = GW$, где G — вес заряда, W — удельная теплота сгорания ТНТ [5]. Кривые построены по удобным аппроксимационным соотношениям для взрыва заряда ТНТ, приведенным в работе [13]:

$$P_{S1} = \frac{0.46}{R^{4/3}} + \frac{0.099}{R^2} + \frac{0.065}{R^3}, \quad I_{S1} = \frac{0.055}{R^{0.97}}.$$

Анализ представленных на рис. 2 данных показывает, что:

1) избыточное давление на фронте УВ при разрыве мембраны без образования фрагмента выше, чем с фрагментом, в 1.3–2 раза для гелия и в 1.2–1.6 раза для азота.

2) в случае гелия при разрыве без фрагмента экспериментальные данные по P_{S1} близки к кривой для ТНТ. Иная картина возникает при разлете азота. Измеряемые величины P_{S1} оказываются в 2–2.5 раза ниже данных для ТНТ.

3) измеренные величины импульса фазы сжатия УВ во всех случаях соответствуют данным для ТНТ независимо от вида разрыва и сорта газа, заполняющего КВД.

Отметим, что различие в амплитуде УВ при разлете гелия и азота обусловлено трехкратной разницей в скорости звука в них. Для гелия она превышает 1000 м/с и тротиловый эквивалент взрыва СВД близок к единице, по крайней мере в исследованном диапазоне расстояний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена и апробирована методика исследования фугасного и осколочного действия при разрыве емкости под давлением с ис-

пользованием конической ударной трубы. Показано, что с помощью предварительной термической обработки можно варьировать динамику разрыва мембраны, моделирующей оболочку СВД. Установлена взаимосвязь интенсивности формирующихся ударных волн с типом разрыва мембраны. Показано, что при разрыве без образования осколков ударно-волновое действие более интенсивно, тогда как в противном случае часть энергии сжатого газа расходуется на ускорение фрагментов. Проведено сравнение результатов измерений с данными, полученными для ТНТ. Выявленные особенности полезны при оценке возможности моделирования фугасного действия при разрыве СВД по величине тротилового эквивалента.

Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение госзадания (регистрационный номер 122040500073-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Glass I.I., Hall J.G.* // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. № 4. P. 424.
2. *Glass I.I., Heuckroth L.E.* // Phys. Fluids. 1959. V. 2. № 5. P. 542.
3. *Boyer D.W.* // Ibid. 1960. V. 9. № 3. P. 401.
4. *Esparza E.D., Baker W.E.* Measurement of blast waves from bursting pressurized frangible spheres. Report NASA CR-2843. San Antonio, TX: Southwest Research Inst., 1977.
5. *Бейкер У., Кокс П., Уэстайн П. и др.* Взрывные явления. Оценка и последствия. Пер. с англ. / Под ред. Зельдовича Я.Б., Гельфанда Б.Е. М.: Мир, 1986. Кн. 1. С. 319.
6. *Cain M.R., Hall R.J.* // ASME PVP. 1994. V. 277. P. 29.
7. *Taylor D.E., Price C.F.* // J. Manuf. Sci. Engineer. 1971. V. 93. № 4. P. 981; <https://doi.org/10.1115/1.3428093>
8. *Baum M.R.* // J. Pressure Vessel Technol. 1984. V. 106. № 4. P. 362; <https://doi.org/10.1115/1.3264365>
9. *Гельфанд Б.Е., Медведев С.П., Поленов А.Н., Хомик С.В.* // Изв. РАН. МЖГ. 1997. № 5. С. 132.
10. *Медведев С.П., Иванцов А.Н., Михайлин А.И. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 3.
11. *Medvedev S.P., Anderzhanov E.K., Ivantsov A.N. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2036. P. 012004; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2036/1/012004>
12. *Strehlow R.A., Ricker R.E.* // Loss Prevention Sympos. AIChE. 1976. V. 10. P. 115.
13. *Silnikov M.V., Chernyshov M.V., Mikhaylin A.I.* // Acta Astronautica. 2015. V. 109. P. 235.

**СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ РАСТЕНИЯ ПЕРЦА
ПРИ БИОКУЛЬТИВИРОВАНИИ НА ПИТАТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ
С НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА В АСЕПТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**© 2022 г. О. А. Богословская^{1*}, И. П. Ольховская¹, Г. С. Нечитайло², Н. Н. Глущенко¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: obogo@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2021;

после доработки 22.03.2022;

принята в печать 20.04.2022

В работе предложен метод модификации питательной среды для выращивания высших растений в асептических условиях, путем замены традиционных добавок солей микроэлементов на наночастицы (НЧ). Представлены данные по влиянию НЧ железа в составе питательной среды Мурасиге–Скуга на морфометрические и физиологические показатели растений перца: изменение структуры листьев, содержание хлорофилла и урожайность. Показано, что посадочный материал, культивированный на средах с НЧ железа вместо сульфата железа в асептических условиях, обладает улучшенными морфометрическими и физиологическими показателями, что является фактором увеличения урожая плодов перца на 6–125% по сравнению с контролем.

Ключевые слова: среда Мурасиге–Скуга, морфометрические показатели, хлорофилл, активность корня, структура листьев, урожайность.

DOI: 10.31857/S0207401X22120032

ВВЕДЕНИЕ

Использование биотехнологий в сельском хозяйстве ориентировано на стабильное развитие сельскохозяйственного производства. Методы культивирования растительных тканей наиболее часто используются в качестве биотехнологических инструментов для базовых и прикладных целей: как для исследований процессов развития растений, так и для их коммерческого получения с конкретными промышленными и агрономическими признаками, а также для селекции растений, удаления вирусов из инфицированных особей с целью выращивания высококачественного здорового растительного материала и улучшения урожая [1].

Центральной проблемой биотехнологии является интенсификация биопроцессов как за счет повышения потенциала биологических агентов и их систем, так и за счет усовершенствования методов применения биокатализаторов [2–6]. В этом отношении использование наноразмерных структур в различных приемах оздоровления и культивирования посадочного материала, а возможно, и клонального размножения растений, представляет собой перспективное направление. Подбор питательных сред, обеспечивающих по-

требности культуры ткани продуцента в химических компонентах, необходимых для оптимального роста и развития растений и/или биосинтеза целевого продукта, является важным фактором создания эффективной биотехнологической системы. Смеси минеральных солей (макро- и микроэлементов) – обязательные компоненты питательных сред, помимо витаминов и сахарозы как источника углерода.

Наши многолетние исследования позволили установить следующие особенности действия НЧ на биосистемы. Наночастицы металлов имеют низкую токсичность, в 7–50 раз меньшую токсичности металлов в ионной форме; обладают пролонгированным и полифункциональным действием; в биотических дозах, т.е. в дозах, в 10–50 раз меньших максимально переносимых доз, стимулируют обменные процессы; легко проникают во все органы и ткани, проявляют синергидный эффект с природными полисахаридами, а их биологическая активность зависит от особенностей строения частиц и их физико-химических характеристик [7–10]. Учитывая эти уникальные свойства НЧ металлов, мы включили их в состав питательной среды вместо солей.

Большая часть новейшей литературы по применению нанотехнологий посвящена удобрениям и пестицидам в виде наночастиц, а также сенсорам при выращивании и защите растений [11]. Удобрения с наночастицами – это экологически чистые удобрения или “интеллектуальные” удобрения, способные уменьшить нормы внесения удобрений и снизить потери питательных веществ из них, в основном фосфора и азота [12]. Наночастицы обеспечивают постепенное и контролируемое высвобождение питательных веществ и эффективное использование их растениями, что помогает предотвратить загрязнение водных объектов и окружающей среды [13]. Удобрения с наночастицами способны как сами обеспечивать растения питательными веществами, так и усиливать действие удобрений даже при применении их в меньших количествах [14]. Внекорневое применение таких удобрений снижает стресс у растений [15].

Удобрения с наночастицами можно разделить на следующие категории в зависимости от потребности растений в питательных веществах: 1) удобрения с макроэлементами, 2) удобрения с микроэлементами. Удобрения с макроэлементами состоят из комбинации элементов, таких как калий (K), магний (Mg), азот (N), кальций (Ca) и фосфор (P). По прогнозам, общее потребление макроэлементных удобрений увеличится до 263 млн т в 2050 г., что свидетельствует о существенной потребности в этих удобрениях в сельскохозяйственном секторе.

Группа ученых [16] проверила эффективность действия наночастиц Mg и Fe на рост черноглазого гороха (*Vigna unguiculata*) путем внекорневой подкормки и отметила увеличение фотосинтетической способности листьев и массы семян, что, в свою очередь, привело к повышению урожайности культуры. Наночастицы Ca вместе с гуминовыми кислотами улучшали рост проростков арахиса на 30% [17]. Наши исследования показали, что предпосевная обработка семян ярового ячменя наночастицами железа, цинка и меди в составе полимерной пленки повышает урожайность на 4.1% по сравнению с необработанными семенами. При этом влажность бункерного зерна была ниже, чем влажность зерна контрольной группы на 2.2%, что способствовало экономии энергии при его сушке [18].

На основании вышеизложенного становится очевидным, что при культивировании растений в асептических условиях замена солей жизненно необходимых металлов железа, цинка, меди в составе питательной среды Мурасиге–Скуга на НЧ этих металлов может оказаться эффективной [19]. В представленной работе наночастицы этих элементов с заданными физико-химическими характеристиками в разных концентрациях инди-

видуально или в комбинации друг с другом в разных соотношениях вводились в состав питательной среды.

Целью наших исследований было изучение морфометрических, физиологических, анатомических показателей растений перца, выращенного на модифицированной наночастицами железа среде Мурасиге–Скуга, и его урожайности при культивировании в грунте.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Наночастицы железа были получены методом высокотемпературной конденсации на установке Миген-3 в ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН [20]. Исследование физико-химических характеристик НЧ железа было проведено сотрудниками Лаборатории нано- и микроструктурного материаловедения. Определены: средний диаметр наночастиц Fe (27.0 ± 0.51 нм), содержание кристаллической металлической фазы (53.6%), содержание фазы оксида железа Fe₃O₄ (46.4%), толщина оксидной пленки (3.5 нм) [21].

Объект исследования – культура растения перца *Capsicum annuum* L. сорта *LJ-king*. Для культивирования растений в работе использовали питательную среду Мурасиге–Скуга [19].

В подготовленные стерильные банки с питательной средой раскладывали по 3 шт. семян перца в каждую банку. Для каждого варианта среды использовали по 10 банок с тремя семенами в каждой. Банки с семенами помещали на стеллажи в стерильной комнате с контролируемым постоянным режимом: температура – 22–25 °С, влажность – 36%, освещенность – 3500–3000 лк в режиме 12 ч свет/12 ч темнота в сутки.

Через 15 сут роста проверяли всхожесть семян. Через 40 сут роста и развития растений оценивали следующие морфометрические показатели: длину корня, длину ростка, массу зеленой части растений; физиологические показатели: активность корня и содержание хлорофилла. Активность корня определяли по восстановлению трифенилтетразолия хлорида (ТТХ). Корни инкубировали с раствором ТТХ при 37 °С в течение 1.5 ч. Добавляли H₂SO₄, этилацетат, корень растирали в ступке пестиком, и суспензию фильтровали. На спектрофотометре измеряли поглощение фильтрата при длине волны 485 нм [22]. Выделение хлорофилла из листьев перца проводили путем экстракции 100%-ным ацетоном. Экстракты центрифугировали и измеряли их спектры поглощения при 662 и 645 нм [23].

Для оценки урожайности растения перца через 60 дней от начала культивирования растений в асептических условиях посадочный материал из стерильных банок высаживали в почву теплицы. В теплице поддерживали следующие условия:

температура почвы составляла 10–25 °С, температура воздуха днем – 13–28 °С, ночью – 15–20 °С в зависимости от фазы роста и развития растений.

Почву в теплице для посадки перцев готовили следующим образом: сначала вспахивали, затем добавляли органическое удобрение и снова вспахивали, добиваясь равномерного перемешивания. Органическое удобрение содержало N, P₂O₅ и K₂O. Доза вносимого органического удобрения составляла 150 кг/м². Для полива растений применяли капельный метод. Капельная оросительная труба проходила в почве. Почву мульчировали пластиком, благодаря чему сохраняли влажность почвы.

Статистическую обработку данных осуществляли в программах Microsoft Excel 2010 и Statistica 20 (“StatSoft, Inc.”, USA). Определяли средние значения изучаемых показателей (M) и стандартные ошибки среднего (\pm SEM). Достоверность различий между вариантами (*p*) оценивали методами параметрической (*t*-критерий Стьюдента) статистики. Различия между вариантами считали статистически значимыми при $p \leq 0.05$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Культивирование растений на питательных средах в асептических условиях отвечает современным требованиям качества посадочного материала [11]. Одним из факторов культивирования растений являются условия их выращивания. Помимо температуры и освещенности, большое значение имеет состав питательных сред, как правило, сбалансированный по содержанию не только витаминов, аминокислот, гидролизатов, хелатов и других веществ, но и по содержанию макро- и микроэлементов. Учитывая уникальные биологические свойства НЧ металлов, мы разработали способ введения в питательную среду наночастиц жизненно необходимых элементов, заменяя сульфаты металлов на НЧ. Высокая реакционная способность наночастиц накладывает определенные требования на способ приготовления питательных сред, поскольку наночастицы, обладающие высокой удельной поверхностью, в водной среде активно агрегируют друг с другом. При этом необходимо сохранять стерильность питательной среды. Подробно процедура создания стерильной питательной среды с наночастицами металлов на основе среды Мурасиге–Скуга описана в нашем патенте [19].

Одним из жизненно важных элементов для роста растений является железо, дефицит которого приводит к развитию хлороза растений, задержке роста и снижению урожайности [24]. В последнее время НЧ железа стали использовать в виде удобрений с целью повышения как урожайности, так и качества продукции растениеводства. Показа-

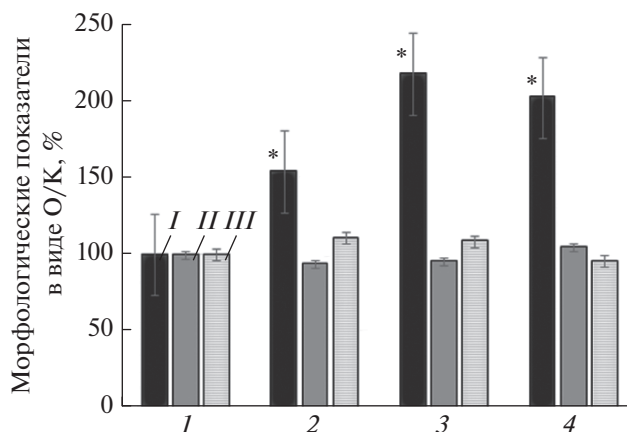


Рис. 1. Изменение длины корня (I), длины ростка (II) и массы зеленой части растения перца (III), культивируемого в асептических условиях на питательной среде Мурасиге–Скуга (I) и на модифицированной среде с наночастицами Fe в концентрациях 0.06 (2), 0.3 (3), 3.0 мг/л (4); данные представлены в виде опыт/контроль (O/K, %); * – $p \leq 0.05$.

но, что эти НЧ повышают абсорбцию питательных веществ, увеличивают фотосинтетическую активность листьев, усиливают обменные процессы [25]. Однако морфометрические, физиологические, анатомические изменения растений, культивируемых на питательных средах с добавлением наночастиц Fe, не изучены. Ранее нами установлено, что наночастицы металлов обладают биотическим действием, т.е. стимулируют обменные процессы в концентрациях, в 10–100 раз меньших значений максимально переносимой дозы. С учетом этого факта в питательные среды наночастицы Fe были введены в концентрациях, в 2–100 раз меньших, чем стандартная концентрация железа сульфата в среде Мурасиге–Скуга. Содержания остальных компонент, входящих в состав питательной среды, оставляли без изменений [19].

При выращивании растения перца на питательной среде, содержащей вместо железа в ионной форме НЧ железа в концентрациях 0.06, 0.3 и 3.0 мг/л, наблюдается изменение морфометрических параметров растений (рис. 1, 2). Так, длина корня растения при концентрациях НЧ железа 0.06, 0.3 и 3.0 мг/л увеличивается на 54%, 118% и 102%, соответственно, по сравнению с растением, выращенным на стандартной среде Мурасиге–Скуга. Стимуляцию роста корней при действии наночастиц Fe наблюдали многие авторы на примере различных растений, в том числе арахиса, сои, шпината и др. [25–30]. Введение в состав питательной среды НЧ железа слабо отражается на длине ростка и зеленой массе растения (рис. 1).

На рис. 3 представлены результаты влияния НЧ железа в составе питательной среды Мурасиге–Скуга на урожайность и качество продукции.



Рис. 2. Фотография проростков растения перца, культивированного в асептических условиях на питательной среде Мурагиге–Скуга (1) и на модифицированной среде с НЧ железа в концентрациях 0.06 (2), 0.3 (3) и 3.0 мг/л (4).

ге–Скуга на физиологические показатели растения перца. Видно, что при выращивании перца на питательной среде, содержащей вместо железа в ионной форме наночастицы железа в концентрации 0.06 и 0.3 мг/л, активность корня перца сорта *LJ-king* увеличивается соответственно на 59% и 58% по сравнению с контролем. Следовательно, полученные нами результаты, а также данные других исследователей демонстрируют, что НЧ железа в оптимальной концентрации являются фактором стимуляции роста и активности

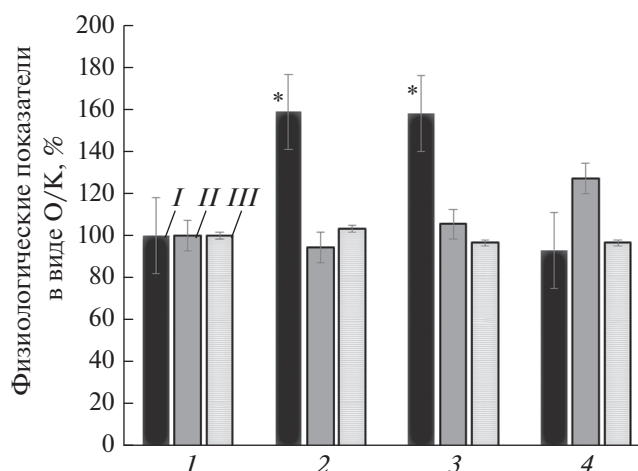


Рис. 3. Изменение активности корня (I), содержания хлорофилла (II) и прорастания семян растения перца (III), культивированного в асептических условиях на питательной среде Мурагиге–Скуга (1) и на модифицированной среде с НЧ железа в концентрациях 0.06 (2), 0.3 (3) и 3.0 мг/л (4); данные представлены в виде опыт/контроль (О/К), %; * – $p \leq 0.05$.

корня при формировании корневой системы растений.

Введение в питательную среду НЧ железа вместо железа в ионной форме оказывает влияние на прорастание семян и содержание хлорофилла. Как видно из рис. 3, введение в питательную среду НЧ железа в концентрации 0.06 мг/л повышает показатель прорастания семян перца на 3.5%, а в концентрациях 0.3 и 3.0 мг/л – способствует увеличению содержания хлорофилла в листьях соответственно на 5% и 27% по сравнению с контролем.

После 60 дней от начала культивирования растений в асептических условиях посадочный материал из стерильных банок высаживали в почву теплицы. Через 80 дней после высаживания растений был собран урожай перцев. Результаты исследования приведены на рис. 4.

Видно, что урожайность растения перца в экспериментальных группах разная. Так, наибольшую урожайность показал посадочный материал, выращенный на питательной среде с НЧ железа в концентрации 0.6 мг/л. По количеству плодов и общей массе значения показателей превышают контроль соответственно в 2.06 и 2.25 раза по сравнению с контролем.

При использовании НЧ железа в растениеводстве были изучены изменения физиологических функций растений. Так, установлено действие наночастиц Fe_2O_3 на рост арахиса. Показано, что НЧ оксида железа стимулируют рост, увеличивают длину корней, высоту и биомассу растений, регулируя содержание фитогормонов и актив-

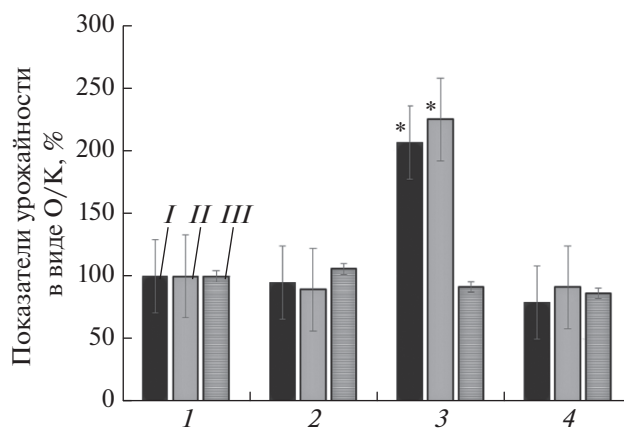


Рис. 4. Изменение показателей растения перца (I – урожайность, II – количество плодов, III – прорастание семян), посадочный материал которого выращен в асептических условиях на питательной среде Мурагиге–Скуга (1) и на модифицированной среде с НЧ железа в концентрациях 0.12 (2), 0.6 (3) и 3.0 мг/л (4); данные представлены в виде опыт/контроль (О/К), %; * – $p \leq 0.05$.

Таблица 1. Показатели анатомического строения листа растения перца сорта *LJ-king* при воздействии железа сульфата и наночастиц железа (3 мкг/мл)**

Показатели	Толщина клеточной стенки, мкм	Число хлоропластов на клетку	Содержание хлорофилла, мг/г
Fe ²⁺	0.17 ± 0.02	8.0 ± 1.1	1.3 ± 0.3
НЧ Fe	0.10 ± 0.04*	12.0 ± 1.3*	1.5 ± 0.4

* Значение $p \leq 0.05$.

** M ± SEM.

ность антиоксидантных ферментов [31]. Влияние наночастиц Fe₃O₄ выражается в снижении общего содержания хлорофилла и каротиноидов и повышении уровня малонового диальдегида и основных показателей перекисного окисления липидов растений лаванды и тимьяна [32]. Однако наблюдаемые физиологические эффекты наших исследований и других авторов далеки от объяснения механизмов воздействия НЧ железа на растения. Мы предположили, что возможный механизм стимулирующего действия НЧ железа на растения может быть связан с изменением структуры и функции биологических компонентов.

В нашем исследовании проведен систематический анализ влияния наночастиц Fe на изменения структуры клеток листьев растения перца сорта *S. annuum* [31]. Установлено, что НЧ железа регулируют рост растений, причем низкие их концентрации играют положительную роль в образовании большего количества хлоропластов и способствуют более плотной упаковке гран в листьях по сравнению с контролем (действием Fe²⁺). Известно, что биогенез хлоропластов и организация гран являются двумя жизненно важными процессами развития хлоропластов, обеспечивающими захват света во время фотосинтеза [33]. Кроме того, было высказано предположение, что укладка гран играет важную роль в защите фотосистемы II, расположенной в сложенной грани, как это было представлено Андерсоном и Аро в 1994 году [34]. Повышенное содержание хлорофилла также свидетельствует об усилении эффективности фотосинтеза в растительных клетках.

Анатомические исследования свидетельствуют, что при действии НЧ железа изменения затрагивают толщину клеточных стенок (табл. 1). Известно, что растительные клеточные стенки проявляют крайнюю прочность на растяжение, а изменения механических свойств клеточных стенок могут не только существенно влиять на распределение устьиц и проницаемость клеточной стенки, но и на размер растительных клеток [30]. Не следует забывать также, что наночастицы Fe в биологических системах активно участвуют в реакции Хабера–Вайса с образованием ОН[•]-радикалов, которые могут вызвать ослабление клеточ-

ной стенки, облегчить растяжение клеток и тем самым способствуют увеличению параметров растений [35]. При действии НЧ железа происходит увеличение сосудистых пучков листьев, что приводит к усилению переноса питательных веществ. Наблюдаемые нами особенности изменения анатомии листа, мезофилла, плотности упаковки гран, величины клеточной стенки являются одним из важных ответов на воздействие наночастиц Fe, которые при действии в биотических концентрациях обеспечивают получение хорошо развитого посадочного материала, способствующего повышению урожайности перца.

Дальнейшие исследования с применением методов геномики, транскриптомики и протеомики позволят раскрыть сложные механизмы стимуляции процессов роста и развития растений при использовании нанотехнологий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растения, выращенные в асептических условиях, отвечают современным требованиям к качеству посадочного материала. Наши исследования показывают, что посадочный материал, выращенный на питательной среде Мурасиге–Скуга, в которую вместо сульфата железа введены наночастицы железа, имеет улучшенные морфометрические и физиологические показатели за счет структурной перестройки. Благодаря совместному использованию био- и нанотехнологии получен посадочный материал с хорошо развитой и активной корневой системой и улучшенными морфометрическими и физиологическими показателями, что позволяет повысить урожайность плодов перца.

Авторы благодарят Министерство образования и науки РФ и сотрудников лаборатории ФИЦ ХФ РАН под руководством А.Н. Жигача за поддержку в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Loyola-Vargas V.M., Ochoa-Alejo N.* // *Methods Mol. Biol.* 2018. V. 1815. P. 3; https://doi.org/10.1007/978-1-4939-8594-4_1
2. Биотехнологии в сельском хозяйстве; <https://ekovse.ru/stati/biotehnologiya-i-selskoe-hozyaystvo/>

3. Александрова В.А., Фоторьянская А.М. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 65; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21120025>
4. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 65; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21110030>
5. Писаренко Л.М., Касаикина О.Т., Иванов В.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 31; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090095>
6. Григоренко Б.Л., Хренова М.Г., Кулакова А.М. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 13; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20060023>
7. Глуценко Н.Н., Богословская О.А., Ольховская И.П. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 4. С. 79.
8. Рахметова А.А., Алексеева Т.П., Богословская О.А. и др. // Рос. нанотехнол. 2010. Т. 5. № 3–4. С. 102.
9. Богословская О.А., Рахметова А.А., Овсянникова М.Н. и др. // Рос. нанотехнол. 2015. Т. 10. № 1–2. С. 93.
10. Рахметова А.А., Богословская О.А., Ольховская И.П. и др. // Рос. нанотехнол. 2015. Т. 10. № 1–2. С. 123.
11. Mittal D., Kaur G., Singh P. et al. // Front. Nanotechnol. 2020. V. 2. P. 579954; <https://doi.org/10.3389/fnano.2020.579954>
12. Dimkra C.O., Prem S., Bindraban P.S. // J. Agric. Food. Chem. 2018. V. 66. Issue 26. P. 6462; <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02150>
13. Dwivedi S., Saquib Q., Al-Khedhairi A.A. et al. // Understanding the Role of Nanomaterials in Agriculture / Eds. Singh, D., Singh, H., Prabha, R. Springer, New Delhi, 2016. P. 271; https://doi.org/10.1007/978-81-322-2644-4_17
14. Rameshaiah G.N., Pallavi J., Shabnam S. // Intern. J. Engineer. Res. Gen. Sci. 2015. V. 3. P. 314.
15. Tarafdar J.C., Xiong Y., Wang W.N. et al. // Appl. Biol. Res. 2012. V. 14. P. 138.
16. Delfani M., Baradarn F.M., Farrokhi N. et al. // Commun. Soil Sci. Plant Anal. 2014. V. 45. P. 530; <https://doi.org/10.1080/00103624.2013.863911>
17. Liu X., Zhang F., Zhang S. et al. // Plant Nutri. Ferti. Sci. 2005. V. 11. P. 385.
18. Yablokov A.G., Bogoslovskaya O.A., Olkhovskaya I.P. et al. // Amer. J. Chem. Soc. 2020. V. 14. № 07. P. 1140; <https://doi.org/10.21475/ajcs.20.14.07.p.2366>
19. Чжао Х., Лю М., Чень Ю. и др. Способ выращивания растений с использованием наночастиц металлов и питательная среда для его осуществления: Патент RU 2 612 319 C1 // Б.И. 2017. № 7. С. 30.
20. Leipunsky I.O., Zhigach A.N., Kuskov M.L. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 778. P. 271; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.088>
21. Zhao H., Liu., Chen Y. et al. // PCT Patent CN 108471713 B. 2020. Registration date 10.20.2020
22. Onanuga A.O., Jiang P., Adl S. // J. Agric. Sci. 2012. V. 4. № 3. P. 93; <https://doi.org/10.5539/jas.v4n3p93>
23. Lichtenthaler H., Buschmann C. // Handbook of Food Analytical Chemistry: Pigments, Colorants, Flavors, Texture and Bioactive Food Components / Eds. Wrolstad R.E., Acree T.E., Decker E.A. et al. Canada: John Wiley & Sons, 2005. P. 171.
24. Briat J.F., Dubos C., Gaymard F. // Trends Plant Sci. 2015. V. 20. P. 33; <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2014.07.005>
25. Li X., Yang Y., Gao B. et al. // PLoS One. 2015. V. 10. № 4. P. e0122884; <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0122884>
26. Alidoust D., Isoda A. // Acta Physiol. Plant. 2013. V. 35. P. 3365; <https://doi.org/10.1007/s11738-013-1369-8>
27. Ghafariyan M.H., Malakouti M.J., Dadpour M.R. et al. // Environ. Sci. Technol. 2013. V. 47. P. 10645; <https://doi.org/10.1021/es402249b>
28. Jeyasubramanian K., Thoppey U.U.G., Hikku G.S. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 15451; <https://doi.org/10.1039/C5RA23425E>
29. Raju D., Mehta U.J., Beedu S.R. // IET Nanobiotechnol. 2016. V. 10. P. 141.
30. Rui M., Ma C., Hao Y. et al. // Front. Plant. Sci. 2016. V. 7. P. 815; <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00815>
31. Gonçalves S., Mansinhos I., Solana R.R. et al. // Molecules. 2021. V.26. № 21. P. 6427; <https://doi.org/10.3390/molecules26216427>
32. Yuan J., Chen Y., Li H. et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. № 1. P. 3228; <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18055-w>
33. Sheykhbaglou R., Sedghi M., Shishevan M.T. et al. // Notulae Scientia Biologicae. 2010. V. 2. № 2. P. 112; <https://doi.org/10.15835/nsb224667>
34. Trujillo-Reyes J., Majumdar S., Botez C.E. et al. // J. Hazard. Mater. 2014. V. 267. P. 255; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.067.20>
35. Kim J.H., Lee Y., Kim E.J. et al. // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. № 6. P. 3477; <https://doi.org/10.1021/es4043462>

УДК 577.1

ТРАНСПОРТ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ В КЛЕТКИ HL-60 С ПОМОЩЬЮ НАНОЧАСТИЦ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2022 г. С. В. Стовбун¹, А. С. Веденкин¹, М. Г. Михалева^{1*}, Д. В. Зленко^{1, 2},
Л. И. Воронина¹, А. А. Бухвостов³, Д. А. Кузнецов^{1, 3}

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

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

³Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова Минздрава России,
Москва, Россия

*E-mail: wawe@bk.ru

Поступила в редакцию 16.02.2022;
после доработки 04.04.2022;
принята в печать 20.04.2022

В настоящее время востребованы биоразлагаемые, нетоксичные, биосовместимые переносчики лекарств. Наночастицы целлюлоза, получаемые путем механического истирания, способны к образованию множественных водородных связей, что позволяет им образовывать комплексы с потенциальными лекарственными средствами. Мы показали, что комплекс олигонуклеотидов с целлюлозой в качестве переносчика проникает в раковые клетки HL-60, в результате чего повышается их цитотоксичность. Данные спектроскопического анализа также показывают, что комплекс целлюлоза – флуоресцентный краситель проникает в цитоплазму клеток HL-60. Наши результаты показывают, что наночастицы целлюлозы могут использоваться в качестве носителей противораковых лекарств, а также как оптическая метка для тканевых и внутриклеточных процессов.

Ключевые слова: полидезоксирибонуклеотиды, ДНК, наночастицы целлюлозы, МТТ-тест, цитотоксичность.

DOI: 10.31857/S0207401X22120093

ВВЕДЕНИЕ

Доставка многих лекарств оказывается более эффективной, если в качестве переносчиков используются наночастицы, например, липосом, дендримеров, магнитных жидкостей [1, 2]. Особенно актуально применение специфических переносчиков при лечении онкологических заболеваний, так как концентрация лекарства в опухоли увеличивается, а его накопление в здоровых тканях снижается, что позволяет значительно уменьшить побочные эффекты. Помимо этого, включение лекарств в состав переносчиков, например наночастиц, обеспечивает пролонгированное действие, а также упрощает проникновение через естественные барьеры, такие как клеточные мембраны [3–7].

Благодаря заключению в капсулу лекарство, например олигонуклеотиды – одноцепочечные ДНК (оцДНК) с противораковой активностью длиной 50–100 пар оснований (п.о.) [8, 9], защищено от разрушающего действия нуклеаз и других ферментов. Такие оцДНК способны ингибировать каталитическую активность ДНК-поли-

мераз, что определяет их потенциал в качестве противоопухолевого препарата. Кроме того, использование переносчика может улучшить проникновение амфифильных олигонуклеотидов через клеточные мембраны и тем самым существенно усилить их фармакологический потенциал [5–8].

К переносчикам лекарств предъявляют множество требований, таких как биосовместимость, нетоксичность, легкость наполнения лекарственным веществом, но вместе с тем и достаточная эффективность удерживания препарата в процессе доставки. Наночастицы (НЧ) целлюлозы удовлетворяют вышеперечисленным требованиям. Более того, существуют многочисленные сообщения об эффективном ее использовании для переноса лекарств [10, 11]. Стоит отметить также, что НЧ целлюлозы способны к образованию множества водородных связей [12, 13]. Сильное связывание с их помощью олигонуклеотидов с частицами НЧ целлюлозы экранирует олигонуклеотиды от разрушающего действия межклеточных нуклеаз.

Стоит отметить, что для достижения большей эффективности немаловажно правильно осуще-

ствить подбор механизма переноса, соответствующего выбранному способу доставки. В данном случае мы рассматриваем вариант пассивного (диффузионного) переноса олигонуклеотидов с помощью наноцеллюлозы. Однако в перспективе существует возможность добиться варианта направленного движения исследуемого комплекса. Такой механизм переноса наночастиц возможен в случае действия неравновесных флуктуаций различного характера – так называемого рэтчет-эффекта [14].

Учитывая это, мы в настоящей работе исследовали возможность доставки олигонуклеотидов (оцДНК) [15] в клетки HL-60 с помощью НЧ целлюлозы, полученных путем механического истирания в виде водного геля [9, 16].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Культуры клеток

Клетки HL-60 (Институт Пастера, Санкт-Петербург) культивировали по стандартной методике [17, 18] в пластиковых флаконах объемом 25 мл при +37 °С и влажность 78–86% в атмосфере CO₂ в среде DMEM/F12 (Gibco) с добавлением бычьей сыворотки и антибиотиков (пенициллин – 100 ед/мл, стрептомицин – 100 мкг/мл).

Наноцеллюлоза

Крафтовая белая целлюлоза лиственных пород получена на Архангельском целлюлозно-бумажном комбинате (Россия). Суспензии целлюлозы готовили в три этапа [16]. На первом этапе проводили гидролиз целлюлозы в течение 2 ч, при 95–97 °С в смешанном водном растворе серной кислоты (10%) и перекиси водорода (3%). Затем суспензию целлюлозы (2.5–2.8%) измельчали на коллоидной мельнице МК 2000 производства компании ИКА (Germany) при комнатной температуре. Затем полученную целлюлозную массу (2.5–2.8%) разбавляли дистиллированной водой в 10 раз и диспергировали с помощью гомогенизатора высокого давления НРН 2000/4-DH5 (ИКА, Germany). Полученные суспензии целлюлозы (~2.5 мг/мл) представляли собой белые вязкие жидкости, которые использовали в экспериментах.

Выделение оцДНК

В течение суток клетки HL-60 культивировали в присутствии ²⁵MgCl₂ с концентрацией 20 мМ, где доля изотопа ²⁵Mg²⁺ составляла 96.47%, или же в присутствии ²⁴MgCl₂ с концентрацией 20 мМ, где доля изотопа ²⁴Mg²⁺ составляла 88.76% (Gamma Labs, Spain) [19]. Затем клетки обрабатывали 0.3%-ным раствором Трипсин-ЭДТА в соотно-

шении 1 : 10 по объему (Worthington, USA) в течение часа и отмывали от изотопно-меченой среды. Для этого культуру осаждали центрифугированием при 10000 об/мин в течение 15 мин при температуре 4 °С и ресуспенсионировали в 20 объемах чистой культуральной среды. Процедуру отмывки повторяли трижды.

Для получения образцов клеточных лизатов отмывые от изотопной метки и осажденные центрифугированием клетки культуры HL-60 ресуспенсионировали в 10 объемах раствора с pH = 7.80, содержащего трис-НСl с концентрацией 15 мМ, MgCl₂ с концентрацией 15 мМ, EDTA с концентрацией 1.5 мМ и Triton X-100 с концентрацией 2.0% и инкубировали при комнатной температуре в течение 10 мин. К полученным образцам добавляли сульфат аммония (70% от насыщенного раствора) и инкубировали в течение 12 ч при 4 °С. Затем образцы центрифугировали при 7000 об/мин при температуре 22 °С и отбирали супернатанты. Последние обрабатывали тремя типами экзонуклеаз: фага лямбда, III *E. coli* и экзонуклеазой S1 [20], а затем проводили каскадную ультрафильтрацию через селективно-проницаемые мембраны типа K75/K25 (TechSep, France) с пределами молекулярной эксклюзии 75–25 кДа [19]. Затем фракцию оцДНК с длиной цепи 40–60 п.о. очищали при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии на колонке полиметил-амидопропил-метакриламидом PRP-X600 AE (Waters, USA), как было описано ранее [19]. Длину цепей оцДНК в полученных образцах контролировали электрофоретическим методом в 4.5%-ном агарозном геле. Выделенную оцДНК осаждали путем добавления 10 объемов ледяного этанола и хранили полученные осадки при 4 °С не более 3 мес.

Обработка клеток HL-60

В культуру клеток вносили раствор оцДНК итоговой концентрации 25 мкг/мл ($2.5 \cdot 10^{-5}$), а также раствор целлюлозы до итоговой концентрации 100 мкг/мл ($1.0 \cdot 10^{-4}$). В контрольные образцы вносили равный объем деминерализованной воды. Образцы инкубировали в течение 6 ч при температуре 37 °С. После окончания инкубации клетки трижды переосаждали центрифугированием при 12000 об/мин в течение 15 мин при температуре 4 °С и отмывали, ресуспенсионировав в чистой культуральной среде.

Затем осадки клеток тщательно ресуспенсионировали при комнатной температуре в 10 объемах раствора с pH = 7.80, содержащем трис-НСl с концентрацией 15 мМ, Triton X-100 с концентрацией 2.0%, EDTA с концентрацией 1.5 мМ и MgCl₂ с концентрацией 20 мМ. Цитозольную фракцию из лизатов клеток выделяли ультрацентрифугирова-

нием при 150000 об/мин в течение 3 ч при температуре 4°C на центрифуге Spinco модели L5-75B (Beckman, USA) с ротором SW 27.1. В супернатантах определяли содержание белка по Бредфорду и содержание ДНК по Бартону и снимали спектры поглощения в интервале длин волн 190–1100 нм на сканирующем спектрофотометре Lambda 1050 UV-VIS (Perkin Elmer, USA). Цитозольную фракцию обрабатывали рибонуклеазой А (Worthington, USA) с концентрацией 5.0 мкг/мл в течение 1 ч при 37°C. Реакцию останавливали путем добавления 10 объемов “ледяного” ацетона и инкубировали полученный раствор при 4°C в течение 12 ч. Затем растворы осветляли центрифугированием при 20000 об/мин в течение 30 мин.

Полученные образцы супернатантов подвергали ультрафильтрации на мембранах Dia-flo с отсечкой по молекулярной массе 1.0 кДа (Amicon SA, France) в аппарате MMC16 CrossFlow (Amicon BV, Netherlands) при давлении 5.5 МПа и комнатной температуре. Фильтраты элюировали буфером с pH = 8.20, содержащим трис-HCl с концентрацией 20 мМ и ЭДТА с концентрацией 1.5 мМ и анализировали.

Оценка числа погибших клеток

Для оценки числа погибших клеток лизосомы живых клеток окрашивали витальным флуоресцентным маркером активных лизосом Lyso-GFP BacMam (ThermoFisher, USA) с длиной волны возбуждения 488 нм в соответствии с протоколом производителя. Далее живые клетки промывали бессывороточной средой и сканировали с помощью автоматизированного конфокального микроскопа A1R MP Plus компании Nikon (Japan). Контуры клеток автоматически регистрировались и количественно учитывались с помощью дифференциально-интерференционного контраста с использованием анализатора данных NIS-Elements AR (Nikon, Japan) и анализировались с помощью пакета программ GX004 Combie в составе модуля NIS-Elements AR (Nikon, Japan).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные о цитотоксичности наноцеллюлозы и оцДНК приведены в табл. 1. Раствор оцДНК обладает выраженной цитотоксичностью, так как обработка им культуры клеток HL-60 в течение 6 ч приводит к достоверному увеличению доли мертвых клеток [9]. Обработка культуры HL-60 раствором оцДНК с высокой концентрацией (30 мг/мл) приводит к гибели 60% клеток. Обработка культуры HL-60 растворами целлюлозы (0.01%) не приводила к гибели клеток. Более того, в присутствии наноцеллюлозы (0.01%) количество погибших клеток снижалось достоверно и весьма существенно (в два раза).

Таблица 1. Гибель клеток HL-60 (шт/млн) при обработке растворами оцДНК в различных концентрациях в присутствии 0.01% целлюлозы и без нее

Концентрация оцДНК, мкг/мл	Концентрация целлюлозы, %	
	0.00	0.01
0.0	21082 ± 226	10088 ± 211
0.3	45287 ± 2018	339214 ± 1086
30.0	604004 ± 6390	683411 ± 1807

Обработка культуры клеток HL-60 растворами, содержащими одновременно и НЧ целлюлозы, и оцДНК приводила к усилению цитотоксичности последних. Отметим, что цитотоксичность растворов с низкой (0.3 мг/мл) концентрацией оцДНК в присутствии целлюлозы с концентрацией 0.01% возрастала в 7.5 раз и достигала 30%. В случае растворов с высокой концентрацией оцДНК (30 мг/мл) эффект увеличения цитотоксичности в присутствии НЧ целлюлозы также наблюдался, но был значительно менее выражен ($\approx 15\%$), хотя по абсолютной величине смертность в этом случае составила почти 70%.

Увеличение цитотоксичности оцДНК в присутствии раствора целлюлозы может быть следствием трансмембранного переноса НЧ целлюлозы внутрь клеток, в процессе которого облегчается и перенос внутрь клеток молекул оцДНК, например в связанном с НЧ целлюлозы состоянии [10, 11]. Для того чтобы подтвердить проникновение НЧ целлюлозы в цитоплазму, из клеток HL-60 была выделена фракция цитозоля, в которой были гидролизованы белки и нуклеиновые кислоты. В результате единственным высокомолекулярным агентом, который мог сохраниться в цитозольной фракции клеточного лизата могла быть целлюлоза [21]. Остаточная высокомолекулярная фракция была отфильтрована и проанализирована спектрофотометрически.

Спектр поглощения выделенной из цитозоля высокомолекулярной фракции характеризуется явно выраженным максимумом поглощения в видимой области спектра (450–480 нм), а также второстепенным максимумом в дальнем красном диапазоне (790–800 нм, рис. 1). Спектр поглощения культуральной среды DMEM/F12, использованной для культивирования клеток, в общих чертах совпал со спектром поглощения высокомолекулярной фракции цитозоля.

Поскольку ни низкомолекулярные компоненты клеток HL-60, ни раствор наноцеллюлозы не содержат хромофоров, поглощающих в видимом и ближнем ИК-диапазоне длин волн, обнаруженный спектр поглощения может принадлежать только рН-индикатору (феноловому красному), содержащемуся в культуральной среде DMEM/F12. При

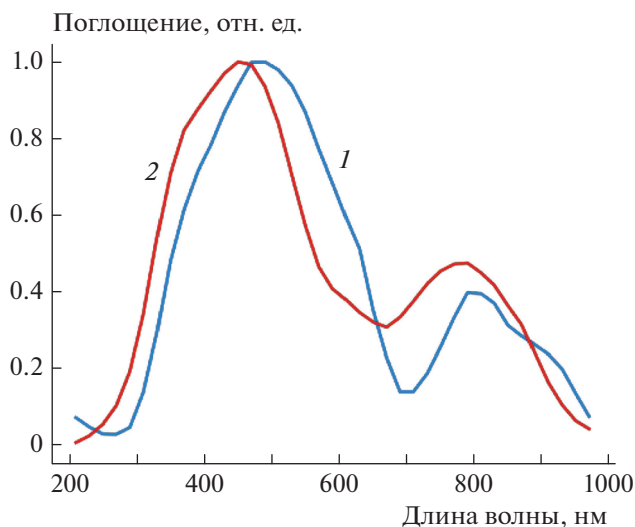


Рис. 1. Спектры поглощения растворов: 1 – раствор целлюлозы в культуральной среде DMEM/F12, 2 – раствор высокомолекулярной фракции цитозоля клеток HL-60, обработанных раствором целлюлозы.

высоких значениях pH максимум в спектре поглощения фенолового красного расположен в области около 560 нм, а при низких – около 430 нм. Таким образом, главный пик в спектре поглощения высокомолекулярной фракции, выделенной из цитозоля клеток HL-60, можно принять за очень сильно уширенный спектр поглощения фенолового красного. Вполне вероятно, что в культуральной среде происходит адсорбция фенолового красного на НЧ целлюлозы, что и влечет за собой катастрофическое уширение спектра поглощения и появление в нем дополнительной полосы в области ближнего ИК-диапазона (800–900 нм). Появление полосы поглощения в ИК-области и общее уширение спектра свидетельствуют о формировании конденсированной фазы на поверхности наночастиц, а не об изменениях в спектре молекулярной адсорбции красителя. При этом десорбции красителя даже после проникновения НЧ целлюлозы в клетку, по-видимому, достаточно эффективно препятствуют множественные водородные связи между молекулами красителя и НЧ целлюлозы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенный спектроскопический анализ позволяет утверждать, что НЧ целлюлозы проникают в цитоплазму клеток HL-60. Учитывая значительное увеличение цитотоксичности растворов оцДНК в присутствии НЧ целлюлозы, можно предположить, что они выполняют функцию переносчиков цитотоксического агента внутрь клетки [10, 11]. Сделанное предположение позволяет объяснить механизм действия

НЧ целлюлозы. Кроме того, прочная адсорбция красителя на НЧ целлюлозы указывает, что раствор целлюлозы, содержащий адсорбированные красители, может быть использован в качестве оптической метки для тканевых и внутриклеточных процессов.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН № 122040500058-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Jong W.H., Borm P.J.A. // Intern. J. Nanomed. 2008. V. 3. № 2. P. 133.
2. Cho K., Wang X.U., Nie S., Chen Z., Shin D.M. // Clin. Cancer Res. 2008. V. 14. № 5. P. 1310.
3. Gopalakrishnan S., Chenthihnanathan A. // J. Pharmac. Sci. Technol. 2011. V. 3. № 2. P. 548.
4. Tiwari G. Tiwari R., Sriwastawa B. et al. // Intern. J. Pharmac. Invest. 2012. V. 2. № 1. P. 2.
5. Jung J.H., Chae J.J., Prausnitz M.R. // Drug Discovery Today. 2019. V. 24. № 8. P. 1654.
6. Климович М.А., Сажина Н.Н., Радченко А.Ш. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 33.
7. Семёнова М.Г., Антупова А.С., Пальмина Н.П. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 38.
8. Stovbun S., Ermakov K., Bukhvostov A., Vedenkin A., Kuznetsov D. // Scientia Pharmac. 2019. V. 87. № 4. P. 25.
9. Stovbun S.V., Vedenkin A.S., Bukhvostov A.A. et al. // ВВ Rep. 2020. V. 24. P. 100835.
10. Salimi S., Sotudeh-Gharebagh R., Zarghami R., Chan S.Y., Yuen K.H. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 19. P. 15800.
11. Xie J., Li J. // J. Bioresour. Bioprod. 2017. V. 2. № 1. P. 1.
12. Wang Y., Wei X., Li J. et al. // Fibers Polym. 2015. V. 16. № 3. P. 572.
13. Анпилова А.Ю., Масталыгина Е.Е., Храмева Н.П., Попов А.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 66.
14. Гуляев Ю.В., Бугаев А.С., Розенбаум В.М., Трахтенберг Л.И. // УФН. 2020. Т. 190. № 4. С. 337.
15. Ermakov K.V., Bukhvostov A.A., Vedenkin A.S. et al. // ACTA MEDICA. 2020. V. 62. № 4. P. 170.
16. Zlenko D.V., Nikolsky S.N., Vedenkin A.S. et al. // Polymers. 2019. V. 11. № 11. P. 873.
17. Olins A.L., Herrmann H., Lichter P., Olins D.E. // Experim. Cell Res. 2000. V. 254. № 1. P. 130.
18. Roy M.K., Thalang V.N., Trakoontivakorn G., Nakahara K. // Biochem. Pharmacol. 2004. V. 67. № 1. P. 41.
19. Buchachenko A.L., Kuznetsov D.A. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. № 1. P. 1.
20. Dewar J.M., Lydall D. DNA Repair Protocols. Totowa, N.J.: Humana Press, 2012. P. 341.
21. Stovbun S.V., Kalinina T.S., Zlenko D.V. et al. // Intern. J. Biolog. Macromol. 2021. V. 182. P. 743.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ ПРОФИЛИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭТИЛБЕНЗОЛА В ГЛИНИСТОЙ ПОЧВЕ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ РЕМЕДИАЦИИ

© 2022 г. И. В. Кумпаненко¹, К. А. Шиянова^{1*}, Е. О. Панин¹, О. В. Шаповалова¹

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

*E-mail: shyanovakseniya@mail.ru

Поступила в редакцию 19.07.2021;

после доработки 17.08.2021;

принята в печать 20.08.2021

Изучен процесс электрокинетической ремедиации (ЭКР) глинистой почвы, содержащей примесь этилбензола – часто наблюдаемого вблизи автозаправок и хранилищ нефтепродуктов органического загрязняющего вещества (ЗВ). Экспериментальное измерение зависимости концентрации ЗВ от времени и пространственной координаты в ходе электрокинетической лекоконтaminaции почвы проводилось на специально разработанной установке с использованием хромато-масс-спектрометрического метода и процедуры, близкой к описанной в методических указаниях МУК 4.1.1061-01. С целью интенсификации процесса ЭКР органического ЗВ применена методика использования в качестве технологической жидкости водного раствора двух поверхностно-активных веществ: анионита АВ-17 и неонла АФ 9-12. Обработка полученных результатов эксперимента проводилась с помощью описанного в ранее эмпирико-математического метода и предложенной в нем функции. Продемонстрировано хорошее качество аппроксимации экспериментальных зависимостей концентрации от обеих координат с помощью этой функции: во всех рассмотренных опытах коэффициенты детерминации $R^2 > 0.9986$. Рассчитаны параметры аппроксимирующих функций. Определены кривые границ достижения концентрацией этилбензола в образцах почвы уровня ПДК-МРС ≤ 0.5 мг/кг (МРС – Maximum Permissible Concentration) в процессе ЭКР. На основании этих данных предложены практические рекомендации по выбору условий и режимов проведения процесса ЭКР, максимально снижающих временные и финансовые затраты и улучшающих его качество.

Ключевые слова: загрязняющее вещество, этилбензол, пространственно-временные профили концентраций, электрокинетическая ремедиация, дренажный раствор, глинистая почва, эмпирико-математический метод.

DOI: 10.31857/S0207401X22120068

1. ВВЕДЕНИЕ

Как мы уже отмечали в наших предыдущих статьях [1–3], причинами возрастающего в последнее время интереса к технологии электрокинетической ремедиации (ЭКР) почвы являются ее техническая простота, малозатратность и высокая эффективность. Технология ЭКР основана на экспериментально наблюдаемом перемещении находящихся в грунтах загрязняющих веществ (ЗВ) в результате приложения постоянного электрического напряжения между парой электродов, имплантированных в грунт по обеим сторонам загрязненного участка.

Теоретические основы ЭКР были детально изучены ранее [4–11]. Существует несколько электрохимических явлений, происходящих при приложении электрического поля к почвен-

ному массиву. Однако основными транспортными механизмами, релевантными с точки зрения рекультивации, являются электромиграция, электроосмос и электрофорез. Очевидно, что в этих условиях значительную роль играют поверхностно-активные свойства дренажного раствора – технологической жидкости, применяемой в процессе ЭКР.

В предлагаемой статье описано исследование ЭКР глинистой почвы, загрязненной органическим соединением – этилбензолом, выбранным в качестве модельного гидрофобного загрязнителя, поскольку он часто встречается на загрязненных участках почв вблизи возможных мест его утечки: бензозаправочных станций, хранилищ нефтепродуктов и т.п.

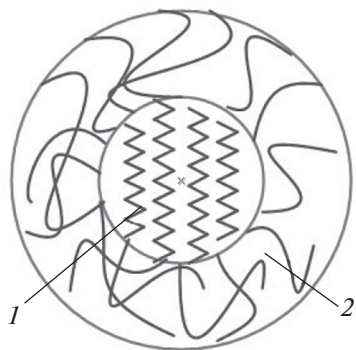


Рис. 1. Схематическое изображение мицеллы: 1 – гидрофобная часть мицеллы, содержащая «н-парафиновые» гидрофобные участки молекул; 2 – гидрофильная часть мицеллы, состоящая из полиоксиэтиленовых частей цепей, образующих гидрофильную «шубу» мицеллы.

2. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ДРЕНАЖНЫХ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССЕ ЭКР

В ранних работах, посвященных ЭКР грунтов, не уделялось особого внимания выбору дренажных растворов. Обычно в качестве таковых, особенно в случае ЭКР почв, загрязненных металлами, выбирались растворы простейших электролитов – солей галогенидов щелочных металлов. Например, в наших работах [1, 3, 12], посвященных очистке почв от ртути, дренажным раствором служил 1%-ный раствор бромида натрия.

Экспериментальные данные показывают, что тип дренажных растворов играет ключевую роль в показателях эффективности удаления тех или иных ЗВ. Так, для увеличения мобильности органических ЗВ в ходе ЭКР в почве обычно используются поверхностно-активные вещества (ПАВ) [13, 14], тогда как для очистки от тяжелых металлов применяются электролиты и комплексные агенты [15].

Наиболее отчетливо эта роль заметна, когда в качестве дренажного раствора выступают смеси ПАВ, причем очень часто эффективность удаления ЗВ является более значительной при использовании смеси ПАВ по сравнению с применением каждого из ее компонентов по отдельности. Следует подчеркнуть, что выбор ПАВ для эксперимента, как правило, проводится методом проб и ошибок.

Наш собственный эксперимент показал, что в процессе ЭКР почвы от таких органических ЗВ, как этилбензол, наиболее эффективным является сочетание анионита АВ-17 – $N^+(CH_3)_3Cl^-$ или анионита АНКС – $CH_2N(C_2H_4SH)C_2H_4N(C_2H_4SH)_2$ и неионогенного ПАВ неанола оксиэтилированного моноалкилфенола АФ 9-*n* – $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$,

где число атомов углерода в алкильном радикале равно 9, а *n* – усредненное число молей окиси этилена, присоединенное к молю алкилфенола, равное, как правило, 4, 6, 8, 9, 10, 12. Ниже мы подробнее остановимся на относительном соотношении этих ПАВ в дренажном растворе.

Здесь возникает вопрос: почему именно эти ПАВ играют такую важную роль в процессе ЭКР? Обратимся к существующим представлениям о структурообразовании в растворах ПАВ.

Благодаря своей асимметричной структуре мономер ПАВ, в данном случае неионогенного ПАВ АФ 9-*n*, агрегируется в огромную молекулу, которая называется мицеллой (рис. 1). Мицелла содержит гидрофобную часть 1 внутри, в ядре, и гидрофильную головную группу 2 снаружи. Следовательно, мицелла будет либо захватывать органические загрязнители в центральной части, либо связывать противоионы на поверхности, чтобы отделить загрязнители от окружающей среды. Смесь анионных и неионных ПАВ обладает уникальными характеристиками: низкой критической концентрацией мицелл и низким адсорбционным средством к почвенной среде.

Поэтому ожидается и в эксперименте наблюдается, что эффективность рекультивации смешанного раствора ПАВ будет лучше, чем у одного из компонентов раствора ПАВ. Более подробно о повышении результативности рекультивации почв, содержащих органические ЗВ с низкой гидропроницаемостью, с помощью дренажных растворов, содержащих смеси ПАВ с различной ионогенностью, т.е. о так называемом эффекте синергизма, написано в работах [16, 17].

Настоящая статья посвящена исследованию ЭКР глинистой почвы, загрязненной этилбензолом, при использовании в качестве технологической жидкости растворов в воде ПАВ – сильноосновного анионита АВ-17 и неионогенного неанола АФ 9-12 с различной концентрацией и фиксированным концентрационным соотношением между ними, равным 1 : 4.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная установка для проведения ЭКР-исследований

Установка схематично показана на рис. 2. Главным элементом установки является реактор 1 в форме параллелепипеда, изготовленный (склеенный) из листового оргстекла. Общая длина реактора равна 30 см. Он состоит из трех больших отделений: анодного отсека 2, рабочего отсека 3 и катодного отсека 4. Рабочий отсек, заполняемый песком, условно разбит сетчатыми перегородками 5 (размер ячеек перегородок не позволяет перемещаться частицам песка вдоль реактора, но не препятствует движению молекул (ионов) среды),

на 10 камер b , обозначающих собой участки почвы, находящиеся на различных расстояниях от анода и образующих так называемый пространственный профиль. В ходе эксперимента из этих камер берутся пробы почвы для анализа содержания в них ЗВ, к анодному (2) и катодному (4) отсекам подводятся анод 7 и катод 8.

Для снабжения установки дренажным раствором имеются входной 9 и выходной 10 штуцеры, через которые в установку поступает и из нее выходит дренажный раствор. Дренажный раствор поступает в анодный отсек 2 по линии 11 через входной штуцер 9 с помощью перистальтического насоса 12 из сосуда с раствором 13, который готовится заранее с соблюдением исходных концентраций ПАВ. Из катодного отсека 4 дренажный раствор вытекает через выходной штуцер 10 по линии 14 в сливной сосуд 15. Анодный и катодный отсеки отгорожены от рабочего отсека пористым материалом 16 и 17, размер пор которого не позволяет перемещаться частицам песка вдоль реактора, но не препятствует движению молекул (ионов) среды.

Всего было проведено четыре опыта по измерению зависимости концентрации C (мг/кг) этилбензола в почве в ходе ее ЭКР от расстояния x (см) точки измерения до анода (расположения камеры b в установке) и времени измерения t (сут).

Концентрации дренажных растворов в этих опытах показаны в табл. 1. В этой таблице приведены также параметры, определенные нами в процессе аппроксимации экспериментальных зависимостей теоретической функцией $C(x,t)$ — пространственно-временным профилем (ПВП) концентраций этилбензола в реакторе. (Подробно о виде этой функции см. ниже, в разд. 4 статьи.)

В ходе предварительных тестов было установлено, что оптимальное отношение концентрации анионита к концентрации неиногенного ПАВ в дренажном растворе равно 1 : 4 (вес.%). Это совпадает с данными, представленными в работах [16, 17] для аналогичных систем. Суммарная концентрация ПАВ в наших экспериментах изменялась от 0.75 до 3.0 вес.%.

Порядок работы на установке в ходе всех опытов однотипен. Вначале рабочий отсек 3 (рис. 1) заполняется образцом испытуемого грунта. В настоящей работе в качестве такового использовалась глинистая почва, взятая на садовом участке в Дмитровском районе Московской области. Исходные образцы почвы пропитывались этилбензолом с усредненной общей концентрацией в 100 мг/кг. Далее сосуд 13 и реактор 1, состоящий из анодного отсека 2, рабочего отсека 3 и катодного отсека 4, заполняются дренажным раствором необходимой концентрации. Затем включаются постоянное напряжение между электродами 7 и 8 (в большинстве экспериментов оно

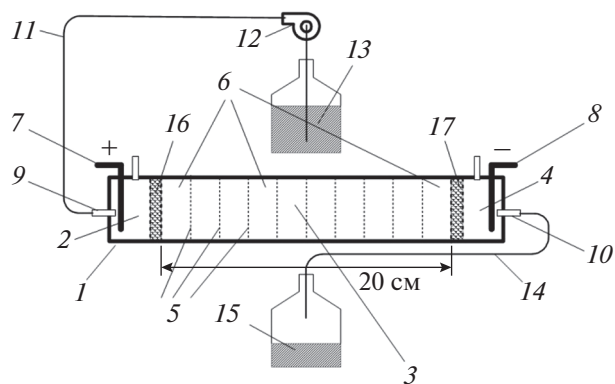


Рис. 2. Схема электрокинетической установки (подробнее см. в тексте).

составляет 20 В) и перистальтический насос 12, прокачивающий дренажную жидкость через глинистую почву в рабочем отсеке. Обычная продолжительность эксперимента — около 30 ч. С интервалом в 1 ч из каждой камеры b берутся пробы почвы, содержание этилбензола в которых анализируется хромато-масс-спектрометрически с помощью методики, схожей с описанной в методических указаниях МУК 4.1.1061-01 [18].

Всего в ходе одного опыта общей продолжительностью 30 ч с разбивкой в 1 ч ($t = 0, 1, 2, \dots, 30$ ч) проводится измерение $31 \times 10 = 310$ величин концентраций $C(x,t)$ этилбензола в пробах почвы, взятых в 10 камерах. Наборы из этих величин, описывающие ПВП концентраций этилбензола в данном ЭКР-процессе в численном виде, из-за их громоздкости мы здесь не приводим. Полученные результаты измерений в каждом из опытов представлены в виде трехмерных графиков зависимостей $C(x,t)$ — ПВП процесса ЭКР. На этих графиках (рис. 3–6) экспериментальные значения концентраций ЗВ с координатами $(x_i; t_i; C_i)$ показаны в виде точек (шариков). Количество точек, особенно в областях немонотонного изменения концентрации 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 теоретических поверхностей $C(x,t)$, не представляется возможным. Поэтому после нанесения экспериментальных точек $(x_i; t_i; C_i)$ в 3D-пространстве следующим шагом для нас стало теоретическое построение ПВП концентраций ЗВ в процессе ЭКР грунта, загрязненного этилбензолом.

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

Параметры	Ед.изм.	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4
Концентрация анионита АВ-17 в воде	%	0.15	0.2	0.5	0.6
Концентрация неонла АФ 9-12 в воде	%	0.6	0.8	2.0	2.4
C_0	мг/кг	100	100	100	100
k_t	сут ⁻¹	0.04	0.04	0.04	0.04
t_0	сут	0.03	0.03	0.03	0.03
k_{xt}	см ⁻¹ сут ⁻¹	0.03	0.03	0.03	0.03
x_0	см	1.5	1.5	1.5	1.5
L	см	20	20	20	20
C_{g1}	мг/кг	80	60	40	40
k_{gx1}	см ⁻¹	0.5	0.5	0.5	0.5
x_{g1}	см	11	11	11	11
t_{g1}	сут	4	4	4	4
k_{gt1}	сут ⁻¹	0.15	0.15	0.15	0.15
α_1	рад	1.7	1.7	1.7	1.7
C_{g2}	мг/кг	60	40	20	10
k_{gx2}	см ⁻¹	0.1	0.1	0.1	0.1
x_{g2}	см	6	4	2	1
t_{g2}	сут	15	15	15	15
k_{gt2}	сут ⁻¹	0.05	0.05	0.05	0.05
α_2	рад	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8
C_{g3}	мг/кг	40	20	10	5
k_{gx3}	см ⁻¹	0.1	0.1	0.1	0.1
x_{g3}	см	8	6	2	1
t_{g3}	сут	25	25	25	25
k_{gt3}	сут ⁻¹	0.05	0.05	0.05	0.05
α_3	рад	1.2	1.2	1.2	1.2
МРС	мг/кг	0.5	0.5	0.5	0.5
R^2	—	0.99862	0.99875	0.99898	0.99869

4. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Математическая обработка экспериментальных ПВП загрязняющих веществ в процессе ЭКР проводилась согласно формуле, приведенной ранее [3]:

$$\begin{aligned}
 C(x,t) = & \\
 & \boxed{= C_0 \exp\{-k_t(t-t_0) - k_{xt}(t-t_0)(L-x+x_0)\} +} \quad (1a) \\
 & \boxed{+ C_{g1} \exp\{-k_{gx1}[(L-x-x_{g1})\cos(\alpha_1) - (t-t_{g1})\sin(\alpha_1)]^2 - k_{gt1}[(L-x -} \quad (1b) \\
 & \boxed{- x_{g1})\sin(\alpha_1) + (t-t_{g1})\cos(\alpha_1)]^2\} +} \\
 & \boxed{+ C_{g2} \exp\{-k_{gx2}[(L-x-x_{g2})\cos(\alpha_2) - (t-t_{g2})\sin(\alpha_2)]^2 - k_{gt2}[(L-x -} \quad (1b) \\
 & \boxed{- x_{g2})\sin(\alpha_2) + (t-t_{g2})\cos(\alpha_2)]^2\} +} \\
 & \boxed{+ C_{g3} \exp\{-k_{gx3}[(L-x-x_{g3})\cos(\alpha_3) - (t-t_{g3})\sin(\alpha_3)]^2 - k_{gt3}[(L-x -} \quad (1r) \\
 & \boxed{- x_{g3})\sin(\alpha_3) + (t-t_{g3})\cos(\alpha_3)]^2\}.}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

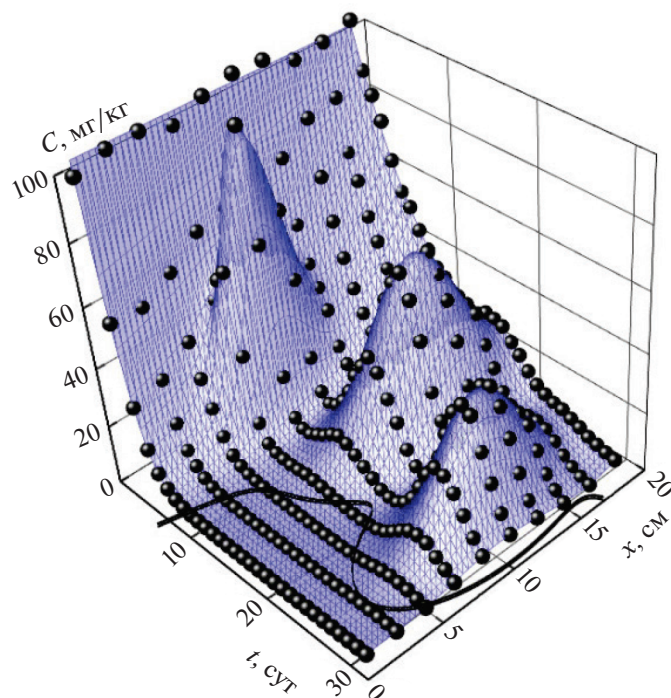


Рис. 3. Пространственно-временные профили концентраций этилбензола в почве в процессе ее ЭКР. Опыт 1 (см. табл. 1 и текст).

Функция (1) состоит из двух частей: слагаемого (1а) и остальных слагаемых — части (1б)—(1г). Часть (1а) — базовая функция, описывающая ПВП с асимптотическим поведением одновременно по пространственной, x , и временной, t , координатам. Значения параметров в части (1а) следующие: C_0 (мг/кг) — исходная концентрация ЗВ в почве, не зависящая от x ; k_t (сут $^{-1}$) — эффективная константа скорости удаления ЗВ из грунта в базовом процессе; t_0 (сут) — коэффициент, характеризующий расположение поверхности, описываемой базовой функцией (1а), вдоль оси t ; k_{xt} (см $^{-1}$ · сут $^{-1}$) — коэффициент, описывающий “крутизну” изменения концентрации ЗВ в зависимости от пространственной координаты x в текущий момент времени t ; x_0 (см) — коэффициент, характеризующий расположение базовой функции (1а) вдоль оси x ; L (см) — расстояние между анодом и катодом.

Слагаемые (1б), (1в) и (1г) представляют собой добавочные двумерные гауссовы пики, описывающие неасимптотическое поведение ПВП рассматриваемого ЭКР-процесса. Значения этих параметров для одного из пиков (для примера — первого) следующие: C_{g1} (мг/кг) — концентрация ЗВ в максимуме двумерной гауссовой функции; k_{gx1} (см $^{-1}$) и k_{gt1} (сут $^{-1}$) — константы, характеризующие “крутизну” гауссова пика в направлении координат x и t , соответственно; x_{g1} (см) и t_{g1} (сут) — па-

раметры, описывающие положение точки проекции максимума гауссового пика на координатную плоскость (x ; t); α_1 (рад) — угол между “осью” проекции на плоскость (x ; t) гауссового пика в направлении координаты t и осью системы координат t . Аналогично описываются параметры для гауссовых пиков 2, 3, ... и т.д. Все перечисленные параметры функции (1), а также коэффициенты детерминации R^2 были определены в ходе обработки результатов четырех опытов методом аппроксимации с помощью итерационного алгоритма Левенберга—Марквардта (Levenberg—Marquardt) в рамках программы OriginPro 2015 и приведены в табл. 1.

На рис. 3–6 серой сеткой изображены теоретические поверхности, рассчитанные по формуле (1) с помощью наборов параметров соответствующих опытов (табл. 1). Обратим внимание на следующие важные факты, наблюдаемые при рассмотрении результатов аппроксимации ЭКР-экспериментов теоретической формулой (1).

1. Качество аппроксимации во всех четырех опытах оказалось достаточно высоким, несмотря на наблюдаемый разброс экспериментальных точек, особенно на участках с высокими значениями концентраций. Во всех рассмотренных случаях коэффициенты детерминации $R^2 > 0.9986$.

2. В ряду различных величин концентраций дренажных растворов параметры базовой функ-

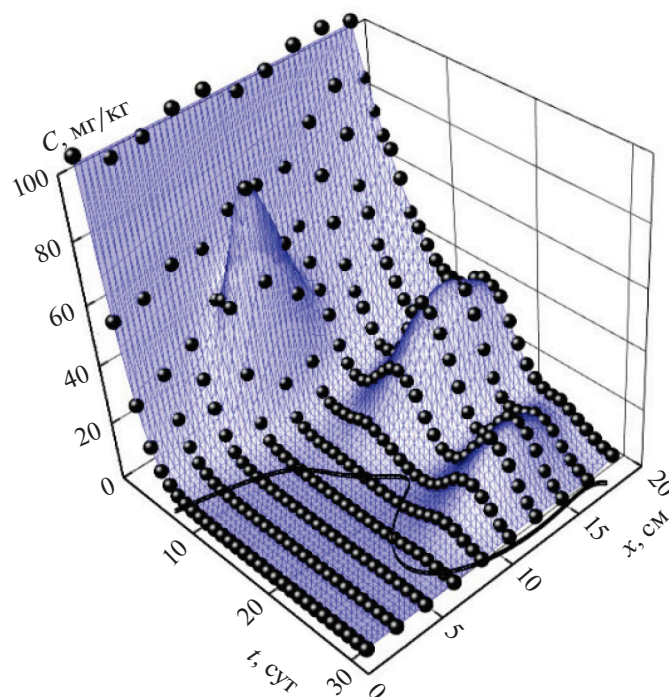


Рис. 4. Пространственно-временные профили концентраций этилбензола в почве в процессе ее ЭКР. Опыт 2 (см. табл. 1 и текст).

ции (1а) с асимптотическим поведением не меняются.

3. Высота гауссовых пиков с ростом концентрации дренажного раствора монотонно падает.

4. Положение максимумов гауссовых пиков как по временной, так и по координатной осям и их поворот относительно координатных осей при изменении концентрации дренажного раствора, за некоторыми исключениями, не меняется.

5. К исключениям относятся два гауссовых пика, положение которых по временной оси также не изменяется и составляет 15 и 25 сут, но с ростом концентрации дренажного раствора смещаются в сторону катода.

В нижней части рис. 3–6 кривыми линиями очерчены границы достижения концентрацией этилбензола в образцах почвы уровня ПДК-МРС (Maximum Permissible Concentration).

Выбор величины ПДК для этилбензола в почве неоднозначен и затруднителен. Если руководствоваться отечественными нормативными актами, то в качестве ПДК следует использовать величину 0.1 мг/кг сухой почвы (ГН 2.1.7.2041-06). Но в цитируемых отечественных гигиенических нормативах не дифференцируется, в какой местности и на какой глубине от поверхности взяты пробы почвы для анализа. Например, на территории ЕС (Польша) максимально допустимая концентрация этилбензола в образцах, полученных на территориях заповедников (группа А), землях с/х

назначения (группа В), а также промышленно-транспортных территориях и на землях добычи полезных ископаемых (группа С), причем взятых на разных глубинах от 0 до 15 м, может различаться: от 0.05 до 250 мг/кг [19, 20]. В настоящей работе в качестве ПДК мы выбрали МРС = 0.5 мг/кг.

Эти кривые мы изобразили отдельно на рис. 7 на двумерной плоскости в координатах (x, t) . Каждая из этих кривых рассчитывается по формуле неявной функции:

$$C(x, t) - \text{МРС} = 0, \quad (2)$$

где функция $C(x, t)$ задана формулой (1), а величина МРС приведена в табл. 1.

Построение кривых на рис. 3–7 осуществлялось с помощью программы OriginPro 2015. Из рис. 7 видно, что рост концентрации дренажного раствора не способствует очистке почвы от этилбензола в интервале времени 0–8 сут, монотонно увеличивает скорость очистки в интервале 8–32 сут и практически не влияет на время достижения степени очистки $\text{МРС} \leq 0.5$ мг/кг, когда это время превышает 32 сут, асимптотически достигая величины МРС на пространственной оси на расстоянии 17.5 см от анода.

Отсюда следуют практические выводы:

1. При ограниченном времени ЭКР оптимальным является процесс длительностью 20–22 сут. В этом случае увеличение концентрации в водном дренажном растворе анионита АВ-17 до

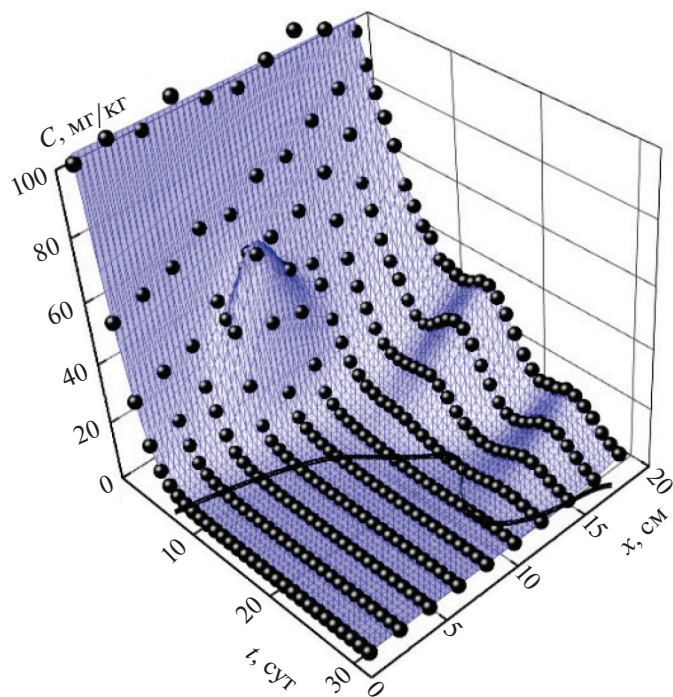


Рис. 5. Пространственно-временные профили концентраций этилбензола в почве в процессе ее ЭКР. Опыт 3 (см. табл. 1 и текст).

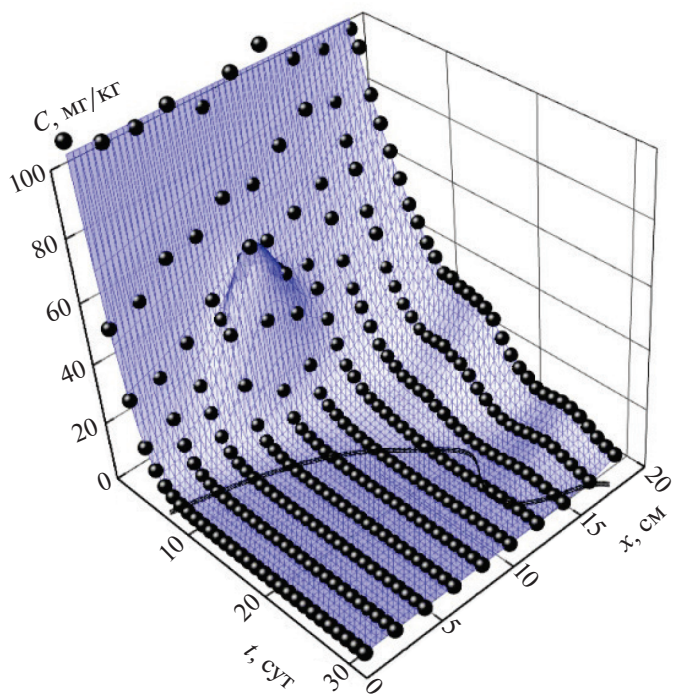


Рис. 6. Пространственно-временные профили концентраций этилбензола в почве в процессе ее ЭКР. Опыт 4 (см. табл. 1 и текст).

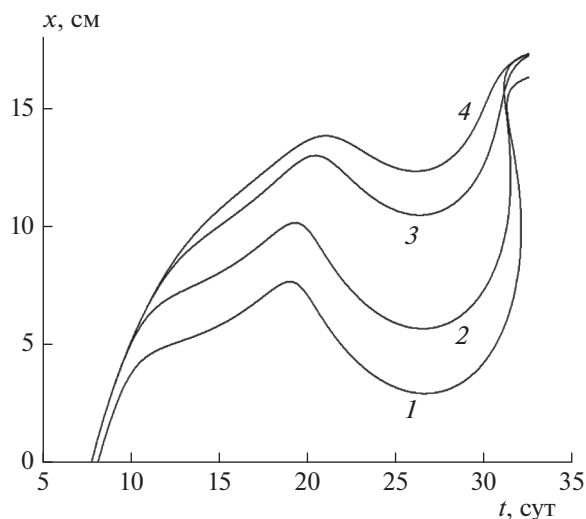


Рис. 7. Кривые границ достижения концентрацией этилбензола в образцах почвы уровня ПДК-МРС ≤ 0.5 мг/кг в процессе ЭКР. Области с МРС < 0.5 мг/кг расположены ниже каждой из изображенных линий. Номера линий соответствуют номерам опытов (см. табл. 1).

0.6 вес.% и неолола АФ 9-12 до 2.4 вес.% (опыт 4 в табл. 1) дает возможность достичь степени очистки уровня МРС ≤ 0.5 мг/кг на расстоянии 14 см от анода.

2. Во временном интервале 22–32 сут ЭКР-процесс проводить нерационально из-за появления гауссова пика выхода этилбензола с максимумом на 25-е сут, в результате чего уровень очистки МРС ≤ 0.5 мг/кг в реакторе достигается лишь на расстоянии от 0 до 2.5–12.5 см от анода в ряду концентраций дренажного раствора в опытах 1–4 (табл. 1).

3. Если время не ограничено, то следует проводить процесс ЭКР в течение 32 и более суток. При этом возможно использовать минимальные концентрации в дренажном растворе: анионита АВ-17 – до 0.15 вес.% и неолола АФ 9-12 – до 0.6 вес.% (опыт 1)), что значительно удешевляет процесс очистки почвы.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс ЭКР глинистой почвы, загрязненной органическим соединением – этилбензолом. Для экспериментального измерения зависимости концентрации ЗВ от времени и пространственной координаты в ходе электрокинетической леонотаминации почвы разработана специальная установка. Измерение концентрации этилбензола проводилось хромато-масс-спектрометрически с помощью методики, близкой к описанной в методических указаниях МУК 4.1.1061-01.

Для интенсификации процесса ЭКР органического ЗВ применена методика использования в качестве технологической жидкости водного раствора двух ПАВ: анионита АВ-17 и неолола АФ 9-12. С целью математического описания процесса применен разработанный нами ранее [3] метод эмпирико-математического анализа, в котором зависимость концентрации ЗВ от времени и координаты расположения точки измерения относительно электродов, внедренных в почву на очищаемом участке, на которые подано постоянное электрическое напряжение, описывается предложенной формулой: суммой базовой экспоненциальной асимптотической по временной и пространственной координатам функции и некоторого числа добавочных двумерных гауссовых функций, которые описывают отклонение от асимптотического поведения рассматриваемой зависимости.

Продемонстрировано хорошее качество аппроксимации экспериментальных зависимостей концентрации от обеих координат с помощью предложенной функции: во всех рассмотренных случаях коэффициенты детерминации $R^2 > 0.9986$. Определены параметры аппроксимирующих функций.

Определены кривые границ достижения концентрацией этилбензола в образцах почвы уровня ПДК-МРС ≤ 0.5 мг/кг в процессе ЭКР. На основании этих данных предложены практические рекомендации по выбору условий и режимов проведения процесса ЭКР, максимально снижающих временные и финансовые затраты и улучшающих его качество.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН по теме 1.1. (Физика и химия новых наноструктурированных систем и композитных материалов с заданными свойствами), регистрационный номер 122040500058-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 5; <https://doi.org/10.1134/S199079311704008X>
2. Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Ковалева Н.Ю. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 47.
3. Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Шаповалова О.В. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 55.
4. Acar Y.B., Alshawabkeh A.N. // Environ. Sci. Technol. 1993. V. 27. № 13. P. 2638; <https://doi.org/10.1021/es00049a002>
5. Acar Y.B., Galeb R.J., Alshawabkeh A.N. et al. // J. Hazard. Mater. 1995. V. 40. P. 117; [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)00066-P](https://doi.org/10.1016/0304-3894(94)00066-P)
6. Yeung A.T. // Separ. Purif. Technol. 2011. V. 79. P. 124; <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.022>
7. Wise D.L., Trantolo D.J., Cichon E.J. et al. Remediation Engineering of Contaminated Soils (Environmental Science & Pollution). 1st. ed. N.Y., USA: CRC, 2000.

8. *Liu W.* // J. Differential Equations. 2009. V. 246. P. 428;
<https://doi.org/10.1016/j.jde.2008.09.010>
9. *Alshawabkeh A.N., Acar Y.B.* // J. Geotech. Engrg. 1996. V. 122. P. 186;
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9410\(1996\)122:3\(186\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1996)122:3(186))
10. *Acar Y.B., Alshawabkeh A.N., Parker R.A.* // U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH 45268. 1997. Report № EPA/600/R-97/054.
11. *Tsai P., Huang C.-H., Lee E.* // Langmuir. 2011. V. 27. P. 13481;
<https://doi.org/10.1021/la203240b>
12. *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.
13. *West C.C.* // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. № 12. P. 2324;
<https://doi.org/10.1021/es00036a002>
14. *Mercer J.W., Cohen R.M.* // J. Contam. Hydrol. 1990. V. 6. P. 107;
[https://doi.org/10.1016/0169-7722\(90\)90043-G](https://doi.org/10.1016/0169-7722(90)90043-G)
15. *Lestana D., Luob C., Lib X.* // Environ. Pollut. 2008. V. 153. P. 3;
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.11.015>
16. *Rosen M.J.* // J. Amer. Oil Chem. Soc. 1989. V. 66. P. 1840;
<https://doi.org/10.1007/BF02660759>
17. *Yuan C., Weng C.-H.* // Chemosphere. 2004. V. 57. P. 225;
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.02>
18. Определение органических веществ в почве и отходах производства и потребления: Сб. метод. указ. МУК 4.1.1061-01. М.: Федеральный центр гос-санэпиднадзора Минздрава России, 2001.
19. *Perez A.P., Eugenio N.R.* // JRC Technical Rep. ЕС. 2018. P. 1;
<https://doi.org/10.2760/093804>
20. *Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Ковалева Н.Ю. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1.

УДК 543.27

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ In_2O_3 , СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ© 2022 г. М. И. Иким^{1*}, Е. Ю. Спиридонова¹, В. Ф. Громов¹,
Г. Н. Герасимов¹, Л. И. Трахтенберг^{1, 2}¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: ikimmary1104@gmail.com

Поступила в редакцию 01.06.2022;

после доработки 15.06.2022;

принята в печать 20.06.2022

Синтезированы оксиды индия, цинка, церия и композиты на их основе гидротермальным методом. Методами XRD, ВЕТ и ВЖН исследованы фазовый состав, размеры частиц и пор, а также удельная поверхность. Показано, что структурные характеристики композитов, синтезированных в гидротермальных условиях, изменяются в зависимости от содержания оксидов цинка или церия в композите.

Ключевые слова: металлоксид, композит, гидротермальный метод, наночастица.

DOI: 10.31857/S0207401X22120044

Среди полупроводниковых металлоксидных композитов на основе наночастиц оксида индия, обладающие высокой эффективностью при детектировании различных газов. Добавки к In_2O_3 таких каталитически активных оксидов, как CeO_2 , SnO_2 , ZnO и других оказывают заметное влияние на структуру композитов, а также на проводящие и сенсорные свойства [1–4]. Установлено также, что свойства металлоксидных композитов зависят от способа их формирования. Ранее было показано, что синтез таких композитов методом импрегнирования приводит к увеличению сенсорной активности при детектировании водорода в результате уменьшения размера частиц оксида цинка [5]. С целью выяснения возможностей максимального изменения структуры образцов, а следовательно, и сенсорной активности в данной работе синтезированы гидротермальным методом композиты $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$. Такая обработка способствует изменению фазового состава и размера частиц за счет варьирования температуры, давления и продолжительности синтеза.

Опишем процедуру синтеза гидротермальным методом на примере синтеза композита $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$. Синтез образцов $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ проводился аналогичным образом. Для синтеза оксидов и композитов на их основе к водному раствору соответствующих солей нитратов индия и цинка добавляли

Na(OH) . Образовавшийся в результате реакции осадок In(OH)_3 или Zn(OH)_2 отделяли центрифугированием и тщательно промывали дистиллированной водой. Водную суспензию помещали в автоклав и выдерживали при 180°C в течение 1 ч. Образовавшийся осадок несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при 80°C . Для последующего преобразования в In_2O_3 , ZnO и композиты на их основе полученные гидроксиды прогревали на воздухе при 500°C в течение 3 ч.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки синтезированных образцов определяли методом рентгеновской дифракции, с использованием рентгеновского дифрактометра Smartlab SE производства компании Rigaku (Japan). Размер наночастиц в композитах рассчитывали, используя полуширину дифракционных пиков оксида индия и цинка, по уравнению Дебая–Шеррера: $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, где λ – длина волны, равная 0.154 нм; β – полуширина линии; θ – дифракционный угол.

В композитах $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ регистрируются пики при $2\theta = 21.5^\circ$, 30.6° , 35.5° , 51.0° и 60.6° , которые относятся соответственно к плоскостям (211), (222), (400), (440) и (622) кубического In_2O_3 . В то же время в композитах, содержащих до 20% ZnO , дифракционные пики ZnO отсутствуют. Это может быть связано либо с внедрением ионов Zn в кристаллическую решетку оксида индия, либо с образованием рентгеноаморфной оксидной

фазы. Такое поведение демонстрируют и композиты $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$. При содержании оксида цинка более 20% в XRD-спектрах появляются пики, соответствующие рефлексам ZnO со структурой вюрцита. При этом пик, соответствующий плоскости (222) оксида индия в композите, сдвигается в область больших углов по сравнению с аналогичным рефлексом от чистого In_2O_3 , синтезированного также гидротермальным методом.

Поскольку радиус иона Zn^{2+} (0.74 \AA) меньше, чем радиус иона In^{3+} (0.81 \AA), такое смещение пика от рефлекса (222) указывает на то, что ион Zn^{2+} частично встраивается в структуру In_2O_3 . Кроме того, растворение в решетке основных кубических кристаллов In_2O_3 ионов Zn приводит также к формированию метастабильной ромбоэдрической фазы In_2O_3 .

Увеличение содержания оксида цинка в гидротермальном композите сопровождается уменьшением размера наночастиц оксида индия до 9 нм. При этом размер частиц оксида цинка в композите увеличивается по сравнению с образцом, полученным в отсутствие оксида индия, что может быть связано с образованием структур ядро-оболочка. Отсутствие каких-либо посторонних пиков свидетельствует о высокой чистоте и кристалличности синтезированных образцов.

Измерены изотермы адсорбции и десорбции молекул азота N_2 при температуре 77 К на поверхности композитов 5% ZnO – 95% In_2O_3 , полученных гидротермальным методом и для сравнения – методом импрегнирования. Измерения проводили на установке NOVA Series 1200e компании Quantachrome (USA). Перед проведением анализа образцы в течение 3 ч подвергали дегазации в вакууме при температуре 300 °С. Полученные изотермы десорбции повторяют ход изотермы адсорбции. Изотермы импрегнированного композита имеют вид, характерный для макропористых образцов. В

случае гидротермального композита изотермы адсорбции и десорбции образуют гистерезис, что характерно для образцов с наличием мезопор.

Удельную поверхность образцов определяли по методу ВЕТ, а размер пор – по методу ВЖН. Оказалось, что удельная поверхность гидротермального образца в 5 раз выше, чем импрегнированного образца с тем же содержанием оксида цинка. Более высокая удельная площадь поверхности и меньший средний размер пор гидротермального образца, который составляет 19 нм, по сравнению с импрегнированным композитом будет способствовать процессам адсорбции–десорбции газа на поверхности таких композитов.

Ранее было показано, что пористые металлоксиды с более высокой удельной поверхностью обладают повышенной газочувствительностью [6]. Поэтому различие в удельных поверхностях входящих в состав чувствительного слоя наночастиц может существенно отразиться на их эксплуатационных характеристиках.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00037; <https://rscf.ru/project/22-19-00037/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 65.
2. Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J. et al. // Sens. Actuators B. 2017. V. 240. P. 613.
3. Бельшева Т.В., Спиридонова Е.Ю., Иким М.И. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 39.
4. Курмангалеев К.С., Кожушнер М.А., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 89.
5. Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 76.
6. Bochenkov V.E., Sergeev G.B. // Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications / Eds. Umar A., Hahn Y.-B. V. 3. USA: American Scientific Publication, 2010. P. 31.

МЕХАНИЗМ МНОГОСТАДИЙНОГО ЗАХВАТА N_2O_5 НА ПОКРЫТИИ ИЗ МЕТАНОВОЙ САЖИ

© 2022 г. В. В. Зеленов^{1*}, Е. В. Апарина¹

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

*E-mail: v.zelenov48@gmail.com

Поступила в редакцию 28.01.2022;
после доработки 16.02.2022;
принята в печать 21.02.2022

Исследован захват N_2O_5 на сажевом покрытии при $T = 255$ и 298 К в диапазоне концентраций $[N_2O_5] = 1.3 \cdot 10^{12} - 3.3 \cdot 10^{13}$ см⁻³ с использованием проточного реактора с подвижной вставкой и масс-спектрометрической регистрацией. Получена серия зависимостей коэффициента захвата от времени экспозиции покрытия к газу-реагенту в указанном диапазоне концентраций. В рамках ленгмюровского представления адсорбции предложен механизм многостадийного захвата, который объясняет сложную временную зависимость коэффициента захвата и форму его зависимости от концентрации. На базе предложенного механизма из аналитического описания экспериментальных данных получен ряд элементарных параметров, позволяющих моделировать величину коэффициента захвата при произвольных концентрациях N_2O_5 и температуре.

Ключевые слова: химия тропосферы, N_2O_5 , метановая сажа, механизм захвата, коэффициент захвата, коэффициент Ленгмюра, теплота адсорбции, константа скорости реакции, энергия активации.

DOI: 10.31857/S0207401X22120111

ВВЕДЕНИЕ

Окислы азота NO_x играют немаловажную роль в физико-химических процессах земной атмосферы. Один из тропосферных окислителей, а именно N_2O_5 , образуется по реакциям $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$ и $NO_3 + NO_2 \leftrightarrow N_2O_5$. Вторая реакция является обратимой, при этом константа равновесия смещается в сторону образования N_2O_5 при понижении температуры. Натурные измерения относительных концентраций N_2O_5 вблизи поверхности дают следующие их значения: 50–100 ppt (1 ppt = 10^{-12}) над Арктикой в зимний период и до 3.8 ppb (1 ppb = 10^{-9}) над загрязненными регионами континентов [1]. Основными путями стока N_2O_5 являются: прямой (гидролиз на капельках облаков) и не прямой, связанный с убылью NO_2 или NO_3 , а также захват N_2O_5 на твердом атмосферном аэрозоле различного состава [1].

Средняя масса аэрозоля в тропосфере составляет 4.6 мкг · м⁻³. При этом на долю органической фракции приходится около 27%, большей частью которой является углерод [2]. Глобальная эмиссия углерода составляет ~ 9 Тг в год [3], а средняя концентрация субмикронных частиц углерода в воздухе оценивается в 0.6 мкг · м⁻³ [4, 5]. В основном углеродный аэрозоль образуется в результате функ-

ционирования различных технических устройств, в которых используется горение топлив, а также от сельскохозяйственной деятельности и лесных пожаров.

Данные лабораторных измерений реакционного захвата N_2O_5 на ряде неорганических субстратов, имитирующих тропосферный аэрозоль, показали, что эффективность таких процессов зависит от природы аэрозольных частиц, влажности (RH) и температуры. При захвате N_2O_5 на компонентах морской соли и других модельных субстратах значения коэффициентов захвата γ находятся в пределах 0.02–0.0002; для черного углерода $\gamma \approx 0.005$ [6]. Коэффициент захвата зависит от концентрации газофазного реагента и растет с увеличением относительной влажности [1, 7].

В литературе имеется всего несколько работ по исследованию захвата N_2O_5 на покрытии из сажи ряда углеводородов, а также на частичках элементарного углерода с использованием различных методик [8–12].

В работе [8] исследовался захват N_2O_5 на покрытии из частиц древесного угля. В отсутствие воды наблюдалась физсорбция с последующей окислительно-восстановительной реакцией и образованием NO в качестве продукта. С увеличе-

нием влажности возрастает роль гидролиза с образованием азотной кислоты на поверхности.

В работе [9] исследовали захват N_2O_5 на покрытии из сажи горения метана и пропана. Установлена временная зависимость коэффициента захвата с его начальным значением $\gamma_0 = 0.016$ (в расчете на геометрическую поверхность) и стационарной величиной $\gamma_{ss} = 6 \cdot 10^{-3}$ спустя 10 мин. С использованием смоговой камеры в условиях, близких к естественным, исследован захват N_2O_5 в присутствии NO_2 на покрытии из электроискровой сажи при относительной влажности $RH = 50\%$. Из анализа временного профиля продуктов сделана оценка коэффициента захвата N_2O_5 : $\gamma = 4 \cdot 10^{-5}$, с образованием азотной кислоты, не зависящая от времени взаимодействия.

В работе [11] исследовали захват N_2O_5 на покрытии из сажи горения гексана. Установлена временная зависимость коэффициента захвата с его начальным значением $\gamma_0 = 0.1$ и стационарной величиной $\gamma_{ss} = 3 \cdot 10^{-2}$ при $[N_2O_5] = 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ в расчете на геометрическую поверхность. Установлено, что коэффициент стационарного захвата γ_{ss} обратно пропорционален концентрации N_2O_5 при $[N_2O_5] < 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и не зависит от $[N_2O_5]$ выше этой пороговой концентрации.

В работе [12] исследован времязависимый захват N_2O_5 на покрытии из метановой сажи в диапазоне концентраций газа-реагента $1 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Сделана оценка соотношения реакционной и адсорбционной составляющих в общем процессе захвата. В качестве единственного газофазного продукта захвата зарегистрирован NO . При этом образование NO количественно соответствует $\sim 60\%$ израсходованного N_2O_5 . По форме зависимости коэффициента начального захвата от концентрации N_2O_5 сделан вывод о механизме захвата через последовательность элементарных стадий, включающих обратимую адсорбцию, образование поверхностного комплекса и его последующий мономолекулярный распад.

Цель данной работы состояла в поиске аналитического представления коэффициента захвата N_2O_5 на покрытии из свежей метановой сажи во всем временном диапазоне процесса захвата, начиная от его начального и до стационарного значения. Это позволит количественно предсказывать эволюцию процесса захвата N_2O_5 аэрозольными сажевыми частицами в реальных условиях тропосферы при произвольных температурах и концентрациях N_2O_5 и использовать эти данные в современных математических моделях захвата газов-реагентов на поверхности жидкостей и твердых тел [13–17].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Химический реактор. Захват N_2O_5 исследовали в проточном реакторе с подвижной вставкой и нанесенным на нее пленочным сажевым покрытием [18]. Реактор сопряжен с масс-спектрометром высокого разрешения с электронной ионизацией. Диапазон энергии ионизирующих электронов можно варьировать от 50 до нескольких эВ при разбросе в 0.1 эВ. Ионизация при пониженной энергии электронов позволяет идентифицировать продукты реакции на масс-спектральных линиях, которые при рутинном масс-спектральном анализе при 70 эВ являются суперпозицией масс-спектральных пиков как исходного газа-реагента, так и продуктов.

Основной поток гелия (чистоты 99.99%) протекает через термостатированную ампулу, заполненную кусочками тефлоновых капилляров и замороженной на них N_2O_5 , а затем – через цилиндрический стеклянный реактор внутренним диаметром $d_R = 1.3 \text{ см}$ с линейной скоростью $u = 80 - 260 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ при суммарном давлении в реакторе $p = 1.3 - 3.0 \text{ Торр}$ и регулируемый вентиль откачки. Все внутренние поверхности реактора и вентилей покрыты тефлоновой пленкой марки Teflon FER. Тонкий центральный стержень из нержавеющей стали внешним диаметром $d_r = 0.2 \text{ см}$ и максимальной длиной $L = 50 \text{ см}$ с сажевым покрытием можно перемещать вдоль оси трубки реактора из компенсирующего объема в зону контакта с газом-реагентом с помощью внешнего магнита. Через этот компенсирующий объем подается дополнительный поток гелия, во избежание неконтролируемого диффузного потока N_2O_5 из зоны реакции в этот объем. Все потоки измеряются расходомерами с точностью $0.1 \text{ см}^3 \text{ Торр} \cdot \text{с}^{-1}$. Отбор пробы в масс-спектрометр проводится в виде молекулярного пучка через отверстие диаметром 0.35 мм в вершине напускного конуса, расположенного соосно с внешней трубкой реактора. Для проведения экспериментов при пониженной температуре реактора были изготовлены две металлические кюветы, заполняемые охлаждающей смесью $NaCl/H_2O$ и охватывающие область трубки реактора и компенсирующего объема.

Реагент N_2O_5 приготавливали заранее в статических условиях по реакции $O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$, $NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$, затем перемораживали в ампулу криостата при медленной прокачке потоком гелия и хранили при температуре ампулы (178 К). Подача газа-реагента в реактор производится при пропускании постоянного потока He через ампулу криостата. Концентрацию N_2O_5 в реакторе изменяли за счет изменения либо температуры криостата, либо потока He через него. Основным побочным реагентом была двуокись азота, вклад потока которой в поток N_2O_5 составлял около 5%.

В качестве источника сажи использовали лабораторную горелку, присоединенную к газовой магистрали. Металлический стержень располагали на расстоянии 15–17 см от основания пламени при постоянном вращении стержня вручную. Наибольшая масса навески сажи не превышала предельную величину плотности сажевого покрытия: $\rho_{max} \approx 350$ мкг см⁻², выше которой необходимо учитывать пористость покрытия [11]. Удельную поверхность сажи определяли экспериментально по методу ВЕТ (Brunnauer–Emmett–Teller) [19]. При диффузионном горении метана и в наших условиях нанесения удельная поверхность сажи составляет $S_{spec} = (40 \pm 10)$ м² · г⁻¹ [20]. Определение S_{spec} проводилось в тех же условиях, что и при нанесении сажи на металлический стержень.

Стандартизация нанесения сажевого покрытия чрезвычайно важна, поскольку величина удельной поверхности зависит не только от исходного топлива, но и от степени его обогащения и температуры пламени. Так, для одних и тех же топлив в литературе приводятся различные величины удельной поверхности: (15 ± 1) м² · г⁻¹ для сажи пламени гексана, декана и бензола независимо от вида топлива [21]; (260 ± 40) , (175 ± 25) и (120 ± 20) м² · г⁻¹ для саж обогащенного пламени гексана, толуола и керосина, соответственно [22]; от 20 до 80 м² · г⁻¹ для сажи пиролиза метана, бензола и толуола в зависимости от температуры пламени и концентрации в потоке газа-носителя [23].

Процедура измерения и обработка данных. Измерение интенсивностей ионных токов проводили в режиме механической модуляции молекулярного пучка и синхронного счета ионов с минимальным временем накопления 5 с. Калибровку масс-спектрометра по NO₂ проводили при напуске его измеряемого потока в гелии и измеряемом полном давлении в реакторе. Измерение интенсивности ионного тока NO₂ на линии с $m/z = 46$ проводили при значениях энергии ионизирующих электронов $E_e = 10.6$ эВ. Измерение при этом значений E_e полностью исключает вклад диссоциативной ионизации из N₂O₅, поскольку эта энергия меньше суммы энергии ионизации NO₂ (9.78 эВ) и энергии разрыва связи NO₂–NO₃ в N₂O₅ (0.96 эВ).

Абсолютную концентрацию N₂O₅ в реакторе определяли на основании уравнения

$$[N_2O_5] = \frac{w_{He}}{(w_{He} + w_{He ad})} \frac{p_{N_2O_5}(T)}{p_a} p n_L, \quad (1)$$

где w_{He} – массовый поток гелия через ампулу с замороженной N₂O₅; $(w_{He} + w_{He ad})$ – сумма массовых потоков гелия через ампулу криостата и компенсирующий объем; p_a – давление в ампуле криостата; p – давление в реакторе; n_L – число

Лошмидта; $p_{N_2O_5}(T)$ – парциальное давление N₂O₅ при температуре криостата [24]. Массовый поток гелия через ампулу криостата был достаточно малым, чтобы время его прохождения через ампулу многократно превышало характерное время диффузионного перемешивания паров N₂O₅ в объеме ампулы.

При наших скоростях потока и давлении в реакторе кинетика гетерогенного расхода газофазного реагента М на центральном стержне описывается уравнением первого порядка:

$$-\frac{d}{dt}[M(t_c, t)] = k_w(t)[M(t_c, t)], \quad (2)$$

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

$$1/k_w = 1/k_w^k + 1/k_w^d, \quad k_w^k = (\gamma c_M/4)(S_{ef}/V_R), \\ k_w^d = 4K(\rho)D_M/d_R^2.$$

Здесь $\rho = d_r/d_R$; $K(\rho = 0.15) = 1.7$ [25] – безразмерная константа; c_M – среднеарифметическая скорость молекул М при данной температуре; D_M – коэффициент диффузии молекул М в гелии; S_{ef} – эффективная площадь покрытия в зоне реакции при выдвигании стержня на длину ΔL ; V_R – объем реактора, соответствующий этой же длине.

При $(d_r/d_R) \ll 1$ для сажевого покрытия, поверхность которого определяется эффективной площадью, выраженной через массу навески и удельную поверхность, величина k_w^k определяется уравнением

$$k_w^k \approx (\gamma c_M S_{spec} \rho_m / d_R)(d_r / d_R), \quad (3)$$

где $S_{spec} = 40$ м² · г⁻¹ – удельная поверхность сажи [20], ρ_m – масса сажи на единицу площади стержня. Во всех экспериментах выполнялось условие $k_w^d \gg k_w^k$, и можно считать, что $k_w \approx k_w^d$. Характерное время контакта $t_c \leq 0.13$ с существенно меньше минимального времени (5 с) интегрирования интенсивности сигнала масс-спектрального пика. На этом основании возможно интегрирование уравнения (2) по t_c , и с учетом (3) зависимость коэффициента захвата γ от времени экспозиции t при захвате на сажевом покрытии с учетом ВЕТ-поверхности есть

$$\gamma(t) = \frac{\ln(I_0/I(t))}{t_c} \frac{d_R^2}{c_M S_{spec} \rho_m d_r}, \quad (4)$$

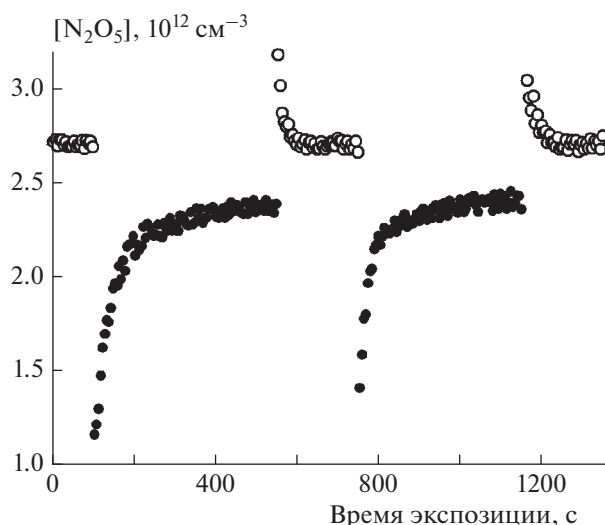


Рис. 1. Зависимость концентрации N_2O_5 от времени, демонстрирующая захват N_2O_5 на свежей метановой саже. Условия захвата: $[N_2O_5] = 2.7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $T = 298 \text{ К}$, давление $p = 2.8 \text{ Торр}$, $\Delta L = 10 \text{ см}$, средняя скорость потока гелия $u = 74 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, масса навески сажи на единичную поверхность стержня $\rho_m = 116 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$; полые символы – измеряемая концентрация N_2O_5 при периодическом удалении стержня с покрытием из зоны контакта; сплошные символы – концентрация N_2O_5 при введенном стержне в поток N_2O_5 .

где $I_0(t)$ и $I(t)$ – интенсивности ионных токов газа-реагента без введения стержня с покрытием и с введенным стержнем соответственно; $c_M = 2.42(T/298)^{1/2} \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ – средняя молекулярная скорость N_2O_5 ; $t_c = \Delta L/u$ – время контакта N_2O_5 со стержнем, введенным в реактор на длину ΔL ; $d_R = 1.3 \text{ см}$ – внутренний диаметр трубки реактора; $d_r = 0.2 \text{ см}$ – внешний диаметр стержня с покрытием.

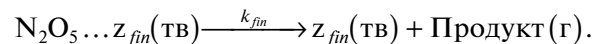
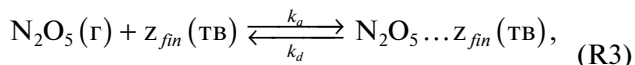
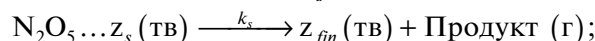
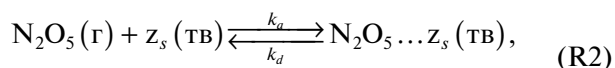
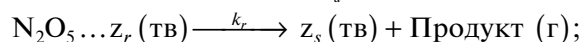
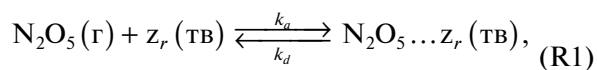
Времязависимый захват N_2O_5 на покрытии из метановой сажи. Исследование захвата N_2O_5 на сажевом покрытии проводилось в диапазоне концентраций $[N_2O_5] = 1.3 \cdot 10^{12} - 3.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при двух температурах: 298 и 255 К, и каждый раз на свежем покрытии. Пример отдельного измерения приведен на рис. 1 при чередовании введений одного и того же сегмента стержня с покрытием в поток газа-реагента при его заданной концентрации. После первого выведения стержня из потока наблюдается десорбция молекул N_2O_5 . При повторном введении этого же участка стержня снова наблюдается расход молекул N_2O_5 , связанный с их повторной адсорбцией. Из-за такой особенности захвата мы были вынуждены каждый раз заменять покрытие на новое при изменении условий проведения эксперимента – концентрации N_2O_5 или температуры реактора.

Расчет временной зависимости коэффициента захвата проводили по формуле (4) для каждой точки экспериментальной зависимости наиболее интенсивной масс-спектральной линии $I_{46}(50 \text{ эВ})$ реагента N_2O_5 . Как отмечено выше, в потоке N_2O_5 присутствовал побочный продукт, NO_2 , из-за частичного разложения исходного реагента за время его перемещения из ампулы криостата в реактор. Вклад этого побочного продукта не превышал 5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как установлено в работе [12], начальный захват N_2O_5 на сажевом покрытии происходит по механизму мономолекулярного распада поверхностного комплекса. Согласно этому механизму коэффициент захвата $\gamma(t) = \gamma_0 \exp(-at)$ должен экспоненциально зависеть от времени экспозиции поверхности к газу-реагенту с постоянной времени $1/a = k\theta$, равной произведению константы скорости k мономолекулярного распада на долю θ поверхности, занятой адсорбированными молекулами [26]. Как следует из формы временной зависимости коэффициента захвата, приведенной на рис. 2, в течение длительного времени экспозиции зависимость оказывается более сложной. Естественно предположить, что захват происходит через несколько последовательных стадий.

На базе ленгмюровского представления адсорбции ниже приведен простейший механизм реакции, который объясняет временную зависимость коэффициента захвата в течение всего времени экспозиции



Модель предполагает, что захват происходит через три последовательные стадии, идентичные по механизму, но различные по адсорбционно-реакционным характеристикам центров адсорбции. В результате первой, быстрой стадии (R1) из исходного адсорбционного центра z_r с поверхностной плотностью $[z_r]$ в результате мономолекулярного распада комплекса $N_2O_5 \dots z_r$ с константой скорости k_r образуется менее реакционно-способный центр адсорбции z_s . В результате второй, медленной стадии (R2) из центров адсорбции z_s с константой скорости k_s образуются центры z_{fin} , на ко-

торых в третьей, заключительной стадии (R3) происходит распад молекул N₂O₅ без изменения реакционных характеристик этих центров. Состав газофазных продуктов реакций мы не обсуждаем в данной работе.

По этому механизму расход N₂O₅ в газовой фазе –

$$-V_R \frac{d}{dt} [N_2O_5] = [J_{rapid}(t) + J_{slow}(t) + J_{fin}(t)] S_{ef} \quad (5)$$

выражается через расход адсорбированных молекул на поверхности –

$$\begin{aligned} J_{rapid}(t) &= k_r \theta [z_r(t)], \quad J_{slow}(t) = k_s \theta [z_s(t)], \\ J_{fin}(t) &= k_{fin} \theta [z_{fin}(t)]. \end{aligned} \quad (6)$$

Из сравнения формального уравнения расхода N₂O₅, выраженного через коэффициент захвата –

$$-V_R \frac{d}{dt} [N_2O_5] = \frac{\gamma(t) c_{N_2O_5}}{4} [N_2O_5] S_{ef},$$

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

$$\gamma(t) = \frac{4}{c_{N_2O_5} [N_2O_5]} \sum_{i=1}^3 J_i.$$

Эти реакционные потоки определяются поверхностной плотностью центров адсорбции, зависящей от времени экспозиции:

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dt} [z_r] &= k_r \theta [z_r], \quad -\frac{d}{dt} [z_s] = k_s \theta [z_s] - k_r \theta [z_r], \\ \frac{d}{dt} [z_{fin}] &= k_{fin} \theta [z_s], \end{aligned} \quad (7)$$

с начальным условием [z_r(t = 0)] = [z₀] и связью [z_r(t)] + [z_s(t)] + [z_{fin}(t)] = [z₀]. Здесь [z₀] – максимальная поверхностная плотность активных центров для данного типа поверхности. Из решения (7) с учетом (6) следует явный вид реакционных потоков –

$$\begin{aligned} J_{rapid}(t) &= k_r \theta [z_0] \exp(-k_r \theta t), \\ J_{slow}(t) &= k_s \theta [z_0] \exp(-k_s \theta t) [1 - \exp(-k_r \theta t)], \\ J_{fin}(t) &= k_{fin} \theta [z_0] [1 - \exp(-k_s \theta t)], \end{aligned}$$

и явный вид временной зависимости коэффициента захвата –

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \gamma_r \exp(-a_r t) + \gamma_s \exp(-a_s t) \times \\ &\times [1 - \exp(-a_r t)] + \gamma_{fin} (1 - \exp(-a_s t)). \end{aligned} \quad (8)$$

Параметры, определяющие эту зависимость, представляют собой комбинацию элементарных констант, описывающих процесс захвата [26]:

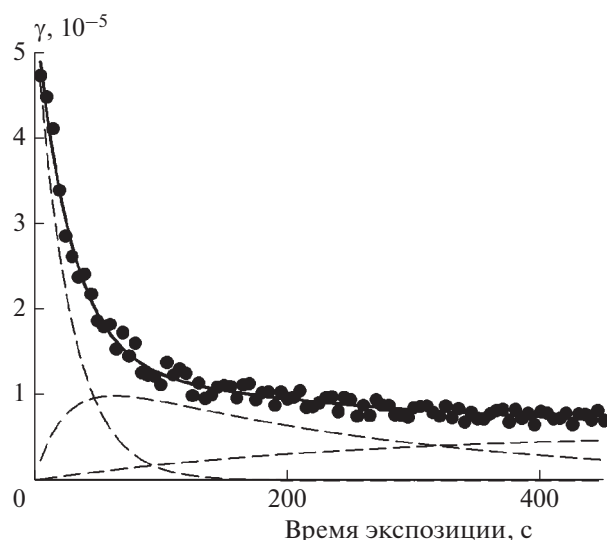


Рис. 2. Временная зависимость коэффициента захвата N₂O₅, полученная из данных рис. 1: символы – расчет по формуле (4), сплошная кривая – аппроксимация по формуле (8) с параметрами из табл. 1; штриховые кривые – вклады первичного, вторичного и стационарного захватов.

$$\begin{aligned} \gamma_r &= \gamma_r^{max} / (1 + K_L [N_2O_5]), \\ \gamma_s &= \gamma_s^{max} / (1 + K_L [N_2O_5]), \\ \gamma_{fin} &= \gamma_{fin}^{max} / (1 + K_L [N_2O_5]); \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \gamma_r^{max} &= \alpha_s k_r / k_d, \quad \gamma_s^{max} = \alpha_s k_s / k_d, \\ \gamma_{fin}^{max} &= \alpha_s k_{fin} / k_d, \end{aligned} \quad (10)$$

$$a_r = k_r \theta, \quad a_s = k_s \theta, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \theta &= K_L [N_2O_5] / (1 + K_L [N_2O_5]), \\ K_L &= \alpha_s c_{N_2O_5} / (4k_d [z_0]), \end{aligned} \quad (12)$$

где k_r, k_s, k_{fin} – константы скорости мономолекулярного распада комплексов N₂O₅...z_r, N₂O₅...z_s и N₂O₅...z_{fin}, соответственно; 0 < α_s < 1 – коэффициент поверхностной аккомодации [13–15, 27]; k_d = v_d exp(–Q_{ad}/RT) – константа скорости десорбции; K_L – коэффициент Ленгмюра, определяющий долю поверхности, занятую адсорбированными молекулами. Отметим, что при выводе формулы (8) неявно предпологалось, что теплота адсорбции Q_{ad} одинакова для центров z_r, z_s и z_{fin}.

Сводные результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей γ(t) по формуле (8) при двух температурах реактора и при вариации концентрации N₂O₅ приведены в табл. 1. На рис. 2 приведен пример такой аппроксимации γ(t) для одной из концентраций N₂O₅ с соответствующими параметрами из табл. 1. Зависимости этих параметров аппроксимации от концентрации N₂O₅ при двух температурах представлены на рис. 3–7.

Таблица 1. Параметры аппроксимации по формуле (8) коэффициента времязависимого захвата N_2O_5 на свежем сажевом покрытии

$[N_2O_5], 10^{12} \text{ см}^{-3}$	$\gamma_{fin}, 10^{-5}$	$\gamma_r, 10^{-5}$	$a_r, 10^{-1} \text{ с}^{-1}$	$\gamma_s, 10^{-5}$	$a_s, 10^{-2} \text{ с}^{-1}$
$T = 298 \text{ K}$					
1.3	0.68 ± 0.05	5.2 ± 0.8	0.18 ± 0.10	1.31 ± 0.27	0.20 ± 0.10
1.3	0.75 ± 0.10	5.7 ± 0.9	0.18 ± 0.15	1.49 ± 0.20	0.10 ± 0.10
2.7	0.57 ± 0.09	5.6 ± 0.9	0.37 ± 0.15	1.40 ± 0.30	0.39 ± 0.27
5.1	0.33 ± 0.07	5.4 ± 0.8	0.46 ± 0.20	1.11 ± 0.25	0.46 ± 0.13
8.6	0.24 ± 0.06	5.3 ± 0.7	0.43 ± 0.20	1.35 ± 0.20	0.64 ± 0.36
10.4	0.30 ± 0.09	5.1 ± 0.8	0.52 ± 0.21	1.20 ± 0.15	0.92 ± 0.30
15.2	0.15 ± 0.03	4.8 ± 0.7	1.00 ± 0.20	1.25 ± 0.38	1.40 ± 0.40
21.5	0.14 ± 0.03	4.8 ± 0.7	0.96 ± 0.19	1.50 ± 0.43	1.30 ± 0.20
30.0	0.09 ± 0.02	4.8 ± 0.5	1.20 ± 0.20	0.99 ± 0.12	1.60 ± 0.40
33.4	0.09 ± 0.02	4.5 ± 0.7	1.55 ± 0.31	1.13 ± 0.39	1.90 ± 0.40
$T = 255 \text{ K}$					
1.3	1.05 ± 0.37	38 ± 8.0	0.53 ± 0.11	10.8 ± 3.36	1.00 ± 0.20
3.1	1.06 ± 0.37	27 ± 6.0	0.70 ± 0.14	12.2 ± 4.73	1.80 ± 0.30
6.3	0.51 ± 0.09	21 ± 4.0	1.08 ± 0.22	6.30 ± 1.20	2.00 ± 0.30
10.0	0.41 ± 0.08	17 ± 3.0	1.37 ± 0.27	6.24 ± 3.73	1.85 ± 0.40
14.0	0.23 ± 0.03	12 ± 3.0	1.37 ± 0.27	3.90 ± 1.90	2.64 ± 0.50
17.2	0.22 ± 0.04	12 ± 3.0	1.36 ± 0.27	3.31 ± 0.67	2.53 ± 0.40
23.6	0.16 ± 0.03	9.0 ± 3.0	1.42 ± 0.28	3.13 ± 0.54	2.20 ± 0.20
26.7	0.15 ± 0.03	6.6 ± 1.6	1.65 ± 0.33	2.16 ± 0.60	2.26 ± 0.60

Таблица 2. Механизм многостадийного захвата N_2O_5 на свежем сажевом покрытии. Параметры аппроксимации по формулам (9) и (11) коэффициентов времязависимого захвата

$T, \text{ K}$	Первая, быстрая стадия			Вторая, медленная стадия			Стационарный захват		
	$\gamma_r^{max}, 10^{-4}$	$K_{L,r}, 10^{-15} \text{ см}^3$	$k_r, \text{ с}^{-1}$	$\gamma_s^{max}, 10^{-4}$	$K_{L,s}, 10^{-15} \text{ см}^3$	$k_s, 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	$\gamma_{fin}^{max}, 10^{-5}$	$K_{L,fin}, 10^{-13} \text{ см}^3$	$k_{fin}, \text{ с}^{-1}$
255	5.3 ± 1.8	235 ± 84	0.18 ± 0.04	1.8 ± 0.7	255 ± 100	3 ± 0.2	2.4 ± 1.1	5.7 ± 2.8	—
298	0.55 ± 0.1	6.6 ± 1.5	0.84 ± 0.05	0.14 ± 0.01	7.0 ± 3.8	10.5 ± 0.6	1.0 ± 0.3	3.1 ± 1.0	—

Зависимости компонентов γ_r , γ_s и γ_{fin} коэффициента захвата из формулы (8) от концентрации N_2O_5 показаны на рис. 3–5. Они соответствуют заявленному механизму мономолекулярного распада поверхностного комплекса – коэффициент захвата уменьшается при увеличении концентрации и стремится к предельному значению при $[N_2O_5] \rightarrow 0$. Из аппроксимации этих зависимостей по формуле (9) для каждой из них мы находим два параметра: максимальное значение γ_{max} коэффициента захвата и соответствующий коэффициент Ленгмюра K_L , который определяет изотерму адсорбции для данного типа поверхностных центров. Сводные данные по этим параметрам аппроксимации приведены в табл. 2.

Зависимости от концентрации N_2O_5 параметров a_r и a_s коэффициента захвата, характеризующих их временную зависимость, приведены на рис. 6 и 7. Из аппроксимации этих зависимостей по формуле (11) определены константы скорости соответствующих мономолекулярных распадов. Значения этих параметров также приведены в табл. 2. Отметим, что эти искомые константы были единственными подгоночными параметрами, поскольку коэффициенты K_L , входящие в множители θ из формулы (12), взяты из результатов аппроксимации γ_r и γ_s .

В предположении аррениусовской зависимости констант скорости десорбции, $k_d = v_d \exp(-Q_{ad}/RT)$, и мономолекулярного распада, $k_r = A_r \exp(-E_a/RT)$, из отношения $K_L(255 \text{ K})/K_L(298 \text{ K})$ для всех трех

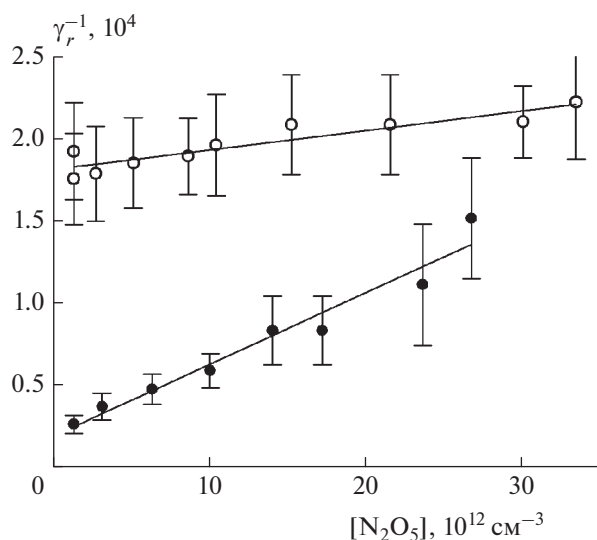


Рис. 3. Зависимость параметра γ_r времязависимого захвата N₂O₅ на свежей метановой саже от [N₂O₅]: символы – данные из табл. 1 при 298 (полые) и 255 К (сплошные); сплошные линии – аппроксимация по формуле (9) с параметрами γ_r^{max} и $K_{L,r}$ из табл. 2.

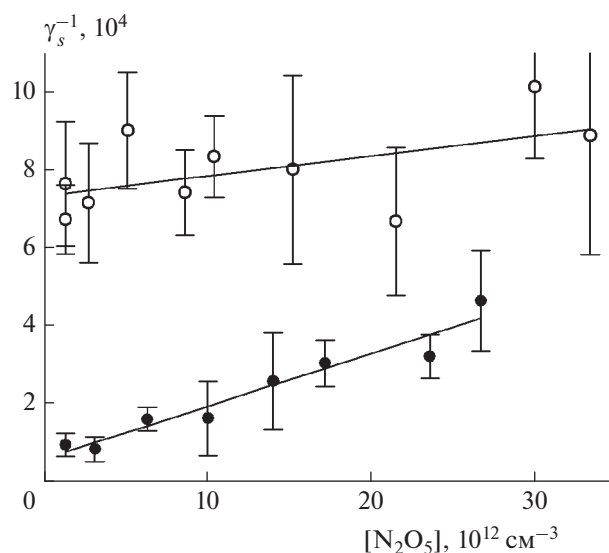


Рис. 4. Зависимость параметра γ_s времязависимого захвата N₂O₅ на свежей метановой саже от [N₂O₅]: символы – данные из табл. 1 при 298 (полые) и 255 К (сплошные); сплошные линии – аппроксимация по формуле (9) с параметрами γ_s^{max} и $K_{L,s}$ из табл. 2.

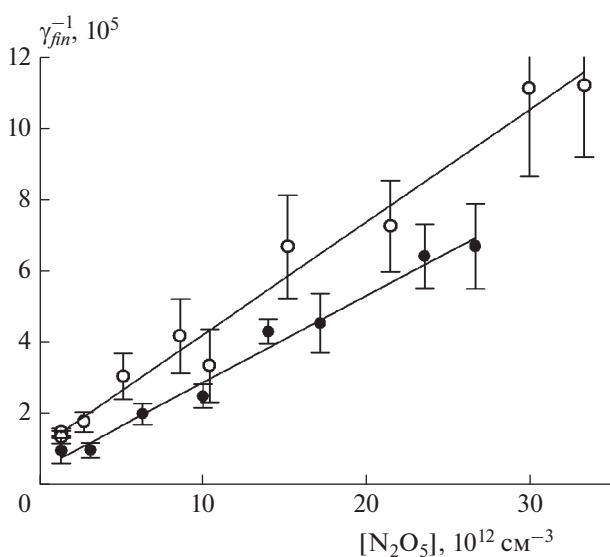


Рис. 5. Зависимость параметра γ_{fin} стационарного захвата N₂O₅ на свежей метановой саже от [N₂O₅]: символы – данные из табл. 1 при 298 (полые) и 255 К (сплошные); сплошные линии – аппроксимация по формуле (9) с параметрами γ_{fin}^{max} и $K_{L,fin}$ из табл. (2).

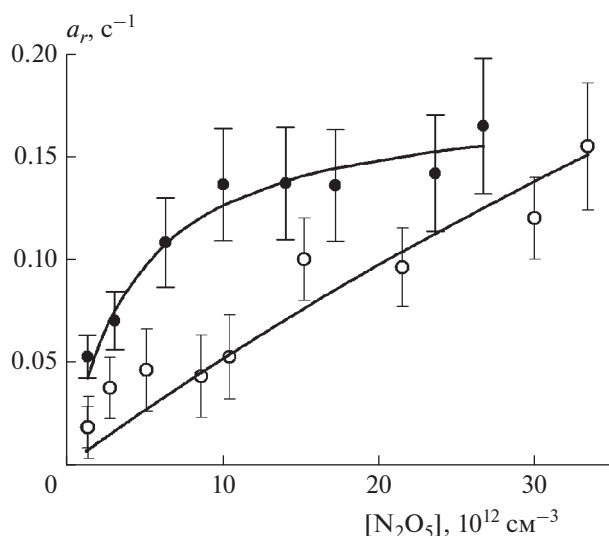


Рис. 6. Зависимость параметра a_r времязависимого захвата N₂O₅ на свежей метановой саже от [N₂O₅]: символы – данные из табл. 1 при 298 (полые) и 255 К (сплошные); сплошные кривые – аппроксимация по формуле (11) с параметрами k_r и $K_{L,r}$ из табл. 2.

стадий захвата с учетом зависимости (12) K_L от k_d находим теплоту адсорбции на центрах z_r , z_s и z_{fin} . Из отношения $\gamma_{max}(255\text{ К})/\gamma_{max}(298\text{ К})$ с учетом зависимости (10) γ_{max} от k_d и k_r находим разность $Q_{ad} - E_a$. Результаты оценки приведены в табл. 3.

В последнем столбце табл. 3 приведены энергии активации этих же реакций. Они получены независимо из отношений $k_r(298\text{ К})/k_r(255\text{ К})$ и $k_s(298\text{ К})/k_s(255\text{ К})$ и величин этих констант их табл. 2. Как следует из сравнения E_a , полученных независимо

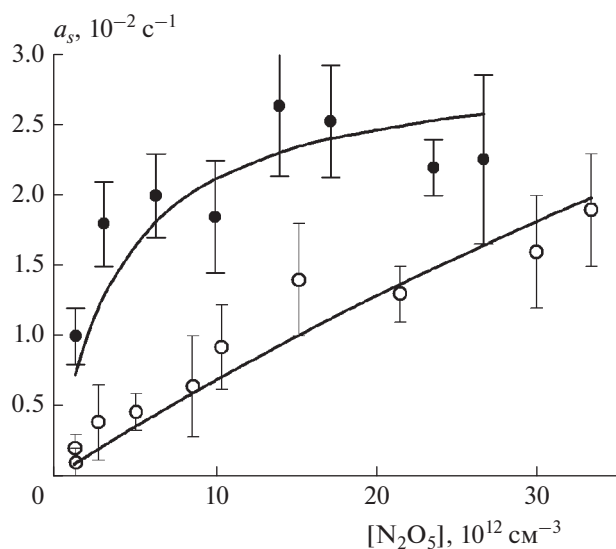


Рис. 7. Зависимость параметра a_s времязависимого захвата N_2O_5 на свежей метановой саже от $[N_2O_5]$: символы – данные из табл. 1 при 298 (полые) и 255 К (сплошные); сплошные кривые – аппроксимация по формуле (11) с параметрами k_s и $K_{L,s}$ из табл. 2.

двумя разными способами, они совпадают в пределах ошибки вычисления.

Теплоты адсорбции молекул N_2O_5 на исходных, z_r , и модифицированных, z_s , центрах идентичны. Энергии активации констант скорости мономолекулярного распада поверхностных комплексов на этих центрах также совпадают в пределах ошибки вычисления. Таким образом, наблюдаемое различие скоростей захвата на первой и второй стадиях обусловлено разницей предэкспонентов этих констант скорости в 40 раз. Количественные данные табл. 3 по стационарной стадии захвата носят оценочный характер, поскольку адсорбционные характеристики сильно отличаются от аналогичных характеристик для предыдущих стадий и противоречат условию вывода формулы (8) для временной зависимости коэффициента захвата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в механизм захвата N_2O_5 медленной стадии позволяет количественно описать этот

Таблица 3. Механизм многостадийного захвата. Теплоты адсорбции N_2O_5 на сажевом покрытии и энергии активации констант скорости

Стадия захвата	Q_{ad} кДж · моль ⁻¹	$Q_{ad} - E_a$ кДж · моль ⁻¹	E_a кДж · моль ⁻¹
Быстрая	54 ± 6	33.3 ± 5.7	22.6 ± 3.6
Медленная	54 ± 10	38 ± 6	18.4 ± 1.6
Стационарная	10 ± 8	12.7 ± 8	–

процесс в течение всего времени экспозиции. В результате модельного описания захвата N_2O_5 на свежем сажевом покрытии получена совокупность элементарных параметров, позволяющих моделировать этот захват в условиях тропосферы при произвольных концентрациях N_2O_5 и температуре. В качестве иллюстрации сравним процесс захвата при $T = 298$ К и двух предельных концентрациях N_2O_5 : 50 ppt и 3.8 ppb, на сажевых частицах аэрозоля коагуляционной моды с характерным размером последних 0.1–1 мкм. Время жизни этих частиц аэрозоля определяется скоростью их осаждения и в нижней тропосфере составляет порядка 8 сут [28]. При минимальной концентрации 50 ppt усредненное значение кинетического предела коэффициента захвата по времени жизни аэрозоля, вычисленное по формуле (8) и данным табл. 2, составляет $2.2 \cdot 10^{-5}$. Этот же параметр при концентрации 3.8 ppb оказывается в 2 раза меньше и на протяжении всего времени жизни аэрозоля будет определяться практически стационарным захватом с коэффициентом захвата γ_{fin} . Начальная величина коэффициента захвата для обеих предельных концентраций остается неизменной и равной $5.5 \cdot 10^{-5}$ в расчете на истинную ВЕТ-поверхность. В реальных условиях многокомпонентного состава малых газовых составляющих тропосферы это означает, что и реакционные характеристики поверхностных центров по отношению к захвату других газов-реагентов будут также времязависимыми.

Эта работа выполнена в рамках госзадания FFZE-2022-0008 (регистрационный номер 1021051302551-2-1.3.1;1.4.7;1.6.19).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chang W.L., Bhawe P.V., Brown S.S. et al. // *Aerosol Sci. Technol.* 2011. V. 45. P. 665; <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.551672>
2. Wagner N.L., Riedel T.P., Young C.J. et al. // *J. Geophys. Res.* 2013. V. 118D. P. 9331; <https://doi.org/10.1002/jgrd.50653>
3. Wang R., Tao S., Shen H. et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2014. V. 48. P. 6780; <https://doi.org/10.1021/es5021422>
4. Berner A., Sidla S., Galambos Z. et al. // *J. Geophys. Res. Atmospheres.* 1996. V. 101. P. 19559; <https://doi.org/10.1029/95JD03425>
5. Pohl K., Cantwell M., Herckes P., Lohmann R. // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. V. 14. P. 7431; <https://doi.org/10.5194/acp-14-7431-2014>
6. Sander S.P., Abbatt J., Barker R. et al. JPL Publication 10-6. "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies" No 17, 2011; <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>
7. Riedel T.P., Bertram T.H., Ryder O.S. et al. // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. P. 2959; <https://doi.org/10.5194/acp-12-2959-2012>

8. *Brower L., Rossi M.J., Golden D.M.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 4599; <https://doi.org/10.1021/j10041a025>
9. *Longfellow C.A., Ravishankara A.R., Hanson D.R.* // J. Geophys. Res. Atmospheres. 2000. V. 105. P. 24345; <https://doi.org/10.1029/2000JD900297>
10. *Saathoff H., Naumann K.-H., Riemer N. et al.* // Geophys. Res. Lett. 2001. V. 28. P. 1957; <https://doi.org/10.1029/2000GL012619>
11. *Karagulian F., Rossi M.J.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 1914; <https://doi.org/10.1021/jp0670891>
12. *Зеленов В.В., Апарина Е.В., Каштанов С.А., Шардакова Э.В.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 4. С. 78; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16040129>
13. *Ammann M., Pöschl U., Rudich Y.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 351; <https://doi.org/10.1039/b208708a>
14. *Ammann M., Pöschl U.* // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. P. 6025; www.atmos-chem-phys.net/7/6025/2007/
15. *Pöschl U., Rudich Y., Ammann M.* // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. P. 5989; www.atmos-chem-phys.net/7/5989/2007/
16. *Berkemeier T., Ammann M., Krieger U.K. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2017. V. 17. P. 8021; <https://doi.org/10.5194/acp-17-8021-2017>
17. *Травин С.О., Скурлатов Ю.И., Роцин А.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20020144>
18. *Зеленов В.В., Апарина Е.В.* // Хим. физ. 2021. Т. 40. № 5. С. 55; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050149>
19. *Травин С.О., Громов О.Б., Утробин Д.В., Роцин А.В.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 5; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19110116>
20. *Зеленов В.В., Апарина Е.В., Каштанов С.А., Шардакова Э.В.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 87; <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030140>
21. *Aubin D.G., Abbatt J.P.D.* // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. P. 6263; <https://doi.org/10.1021/jp068884h>
22. *Lelievre S., Bedjanian Yu., Laverdet G., Le Bras G.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 10807; <https://doi.org/10.1021/jp0469970>
23. *Tesner P.A., Shurupov S.V.* // Combust. Sci. Technol. 1995. V. 105. P. 147; <https://doi.org/10.1080/00102209508907744>
24. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983.
25. *Gershenson Yu.M., Grigorieva V.M., Ivanov A.V., Remorov R.G.* // Faraday Discuss. 1995. V. 100. P. 83.
26. *Laidler K.J.* // Chemical kinetics. 2nd ed. N.Y.: McGraw-Hill, 1965.
27. *Berkemeier T., Huisman A.J., Ammann M. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2013. V. 13. P. 6663; <https://doi.org/10.5194/acp-13-6663-2013>
28. *Bond T.C., Streets D.G., Yarber K.F. et al.* // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D14203; <https://doi.org/10.1029/2003JD003697>

ПАМЯТИ БОРИСА РУВИМОВИЧА ШУБА (31.05.1938–31.10.2022)

DOI: 10.31857/S0207401X23330014



Ушел из жизни один из старейших сотрудников Института химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН Борис Рувимович Шуб. Вся его жизнь была неразрывно связана с нашим Институтом. В 1962 году Б.Р. Шуб окончил Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова и поступил на работу в отделение Института химической физики АН СССР в Черноголовке на должность младшего научного сотрудника. С 1964 г. он перешел в лабораторию С.З. Рогинского Московского отделения ИХФ АН СССР. В 1969 году Б.Р. Шуб защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук “Кинетика и механизм синтеза аммиака и окисления водорода закисью азота на металлах, очищенных в ультравысоком вакууме”. Как записано в личном деле, Б.Р. Шуб – специалист в области адсорбции и катализа. В 1973 году он стал старшим научным сотрудником и возглавил организованную в отделе гетерогенного катализа группу “Кинетика элементарных процессов

взаимодействия активных частиц с поверхностью твердых тел”. В 1982 году группа была преобразована в лабораторию неравновесных процессов в катализе, а годом позже Б.Р. Шуб защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук “Гетерогенная релаксация внутренней энергии молекул и неравновесные процессы на поверхностях твердых тел”. В сложные для страны и науки 90-е Б.Р. Шуб совмещал обязанности заместителя директора по научной работе (1994–1996) и заведующего лабораторией, а с 1999 года и до 2018 года руководил отделом кинетики и катализа. С 2018 года Б.Р. Шуб работал в должности главного научного сотрудника лаборатории химической физики наноструктур.

Борис Рувимович Шуб отдавал много сил подготовке научной смены. С 1990 года он стал председателем диссертационного совета, руководил аспирантами и активно консультировал докторантов. За свою активную деятельность в 2012 г. Б.Р. Шуб был удостоен Премии Правительства Российской Федерации в области образования за научно-практическую разработку “Индивидуализированная многоуровневая система подготовки специалистов высшей квалификации в области естественных наук”.

Одно из любимых детищ Бориса Рувимовича – Всероссийский симпозиум “Современная химическая физика”, который с 1989 года ежегодно проводится во второй половине сентября в Туапсе. Традиционно в работе симпозиума принимают участие ведущие ученые России, стран СНГ и государств дальнего зарубежья. В течение нескольких десятилетий Б.Р. Шуб был председателем Симпозиума и руководил его работой.

Борис Рувимович Шуб всегда отличался своим оптимизмом, жизнелюбием и прекрасным чувством юмора. Любую сложную ситуацию он встречал улыбкой и парой искрометных шуток. Его отношение к жизни поддерживало коллектив в любых неурядицах. В нашей памяти Борис Рувимович навсегда останется чутким и отзывчивым руководителем, готовым прийти на помощь своим сотрудникам и диссертантам.

М.В. Гришин, Г.В. Голубков, М.Г. Голубков