



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует статьи по следующей тематике:
элементарные физико-химические процессы • строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия • реакционная способность, кинетика химических реакций, катализ • влияние внешних факторов на физико-химические превращения • физико-химические процессы на поверхности • ударные волны • горение и взрыв • физические методы исследования химических реакций • химическая физика биологических процессов • динамика транспортных процессов • электрические и магнитные свойства материалов • химическая физика полимерных материалов • химия атмосферы и экология • химическая физика наноматериалов



СОДЕРЖАНИЕ

Том 42, номер 12, 2023

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Садыков Р.А., Хурсан С.Л., Суханов А.А., Кучин А.В.

Сравнительный анализ кинетики и механизма гибели феноксильных радикалов 2,6-диизоборнил-4-метилфенола и 2,6-дитретбутил-4-метилфенола 3

Соляников В.М., Петров Л.В.

Скорость поглощения кислорода двойной системой эпоксид стирола – п-толуолсульфоуксусная кислота в зависимости от строения алифатического радикала спиртового растворителя 12

Агроскин В.Я., Бравый Б.Г., Васильев Г.К., Гурьев В.И., Каштанов С.А., Чернышев Ю.А.

Исследование взаимодействия фтористого водорода с кварцем методом измерения поверхностной проводимости 18

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

Области существования прямой трехтельной рекомбинации ионов цезия и брома в присутствии атомов криптона, ксенона и ртути 24

Горение, взрыв и ударные волны

Филимонова Е.А., Добровольская А.С.

Адаптация кинетической схемы к условиям горения этилена при температурах выше 1200 К 39

Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Бетев А.С., Медведев С.П., Михалкин В.Н., Хомик С.В., Черепанова Т.Т.

Влияние примесей на ламинарное пламя в бедных водородно-воздушных смесях 48

Электрические и магнитные свойства материалов

Лукин Л.В.

Эмпирическая модель фотогенерации носителей тока в органических солнечных элементах 54

Симбирцева Г.В., Бабенко С.Д.

Диэлектрические свойства аэрогелей, содержащих углеродные наноразмерные структуры 64

Химическая физика полимерных материалов

Александрова В.А., Футорянская А.М.

Влияние состава полимерной матрицы на диапазон размеров наночастиц серебра, образующихся в растворе сукцинил-хитозана при действии микроволнового излучения 66

Химическая физика наноматериалов

Поволоцкий А.В., Солдатова Д.А., Лукьянов Д.А., Соловьёва Е.В.

Электростатический механизм формирования гибридных структур на основе наночастиц золота и катионного порфирина 70

Шушин А.И., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А.

Кинетика распада возбужденного синглетного состояния в пленках рубрена с образованием пар Т-экситонов. Механизм и проявление миграции экситонов 75

Строение химических соединений, реакционная способность

**Заболотнов А.С., Гостев С.С., Маклакова И.А., Новокшопова Л.А.,
Крашенинников В.Г., Гудков М.В.**

Влияние сверхнизкого содержания графена на физико-механические характеристики композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

81

Динамика транспортных процессов

Лебедь И.В.

Воздействие коэффициента турбулентности и числа Рейнольдса на формирование турбулентного процесса. 2. Существующие сценарии возникновения и развития турбулентности

86

УДК 547.563+543.429.22+544.43

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ГИБЕЛИ ФЕНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ 2,6-ДИИЗОБОРНИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА И 2,6-ДИТРЕТБУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА

© 2023 г. Р. А. Садыков^{1*}, С. Л. Хурсан¹, А. А. Суханов^{2, 3}, А. В. Кучин⁴

¹Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия

³Казанский государственный медицинский университет, Казань, Россия

⁴Институт химии федерального исследовательского центра “Коми научный центр” Уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар, Россия

*E-mail: ras6sad@gmail.com

Поступила в редакцию 20.07.2022;
после доработки 16.11.2022;
принята в печать 21.11.2022

Методом ЭПР изучена кинетика гибели феноксильных радикалов (In^\bullet) – 2,6-дизоборнил-4-метилфенола (ДБФ) и 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионол) в среде толуола при 295 К. Определены эффективные константы скорости гибели In^\bullet первого порядка: $k_{ef} = 0.30 \text{ с}^{-1}$ и $8.4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ соответственно для ДБФ и ионола. С помощью теории функционала плотности выполнен анализ механизма гибели In^\bullet . Установлено, что димеризация феноксильных радикалов ДБФ протекает с образованием *n*-С,О-димера, тогда как In^\bullet ионола образует преимущественно *n,n*-С,С-димер. Димеры находятся в обратимом равновесии с феноксильными радикалами, а необратимое расхождение In^\bullet осуществляется в реакции их диспропорционирования. На основании DFT-исследования и литературных данных установлено, что величина $k_{ef} = k/2K$ для ДБФ выше за счет значительно большей константы скорости диспропорционирования In^\bullet , хотя и константа равновесия *k* обратимой димеризации феноксильных радикалов ДБФ также выше константы равновесия для In^\bullet ионола.

Ключевые слова: феноксильные радикалы, ЭПР, механизм реакции, теория функционала плотности.

DOI: 10.31857/S0207401X23120099, **EDN:** QYIVGM

ВВЕДЕНИЕ

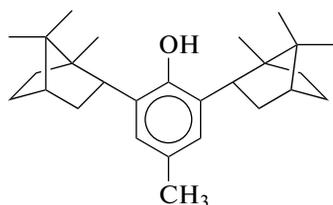
Фенольные антиоксиданты давно известны, широко распространены в природе и играют важную роль в жизни человека, но синтез новых и изучение свойств известных фенолов и сегодня привлекает внимание исследователей [1–3]. Фенолы с изоборнильными и изокамфильными заместителями [4] обладают высокой антиоксидантной активностью (АОА) и широко применяются в технических целях [5, 6]. Например, для 2,6-дизоборнил-4-метилфенола (ДБФ) значение одной из основных характеристик АОА константы скорости k_7 взаимодействия фенолов с пероксильными радикалами [7–9] в 5.6 раза превышает значение для ближайшего структурного аналога широко используемого в практике – 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионола). Первый (ДБФ) при низкой токсичности обладает высо-

кой биологической активностью и перспективен для разработки новых лекарственных средств [10, 11], о чем свидетельствуют результаты полного цикла доклинических испытаний. В связи с перспективностью практического применения ДБФ изучение его физико-химических свойств в сравнении с его ближайшим структурным аналогом – ионолом представляется актуальной научной задачей.

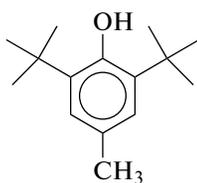
Ранее были зарегистрированы спектры ЭПР, определены магнитнорезонансные параметры феноксильных радикалов (In^\bullet) ДБФ и ряда других терпенофенолов в растворе и установлены структуры соответствующих радикалов [12]. На качественном уровне установлено, что первичный феноксильный радикал ионола значительно стабильнее соответствующего радикала ДБФ [12]:

Таблица 1. Константы сверхтонкого взаимодействия с протонами феноксильных радикалов **Ir** и **IIr**

Феноксильный радикал	$a(\text{H})$, мТл		
	$\text{H}_{\text{пара-}\beta}$	$\text{H}_{\text{мета}}$	$\text{H}_{\text{орто-}\beta}$
Ir	1.094 ± 0.002	0.165 ± 0.002	0.654 ± 0.002
IIr	1.118 ± 0.002 (1.07 [15])	0.166 ± 0.002 (0.13 [15])	—



ДБФ



Ионол

Найдено, что пути окисления ДБФ и ионола различными органическими и неорганическими окислителями сходны, а изоборнильный заместитель, так же как и третбутил, окислению не подвергается и остается в неизменном виде [13].

В настоящей работе определены эффективные константы скорости гибели первичных радикалов ДБФ и ионола. Методом ЭПР проанализирован возможный механизм гибели феноксильных радикалов с использованием теории функционала плотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,6-Диизоборнил-4-метилфенол фармакопейный чистотой 99% (мезо-диастереомер [14]) синтезирован в лаборатории органического синтеза и химии природных соединений Института химии Федерального исследовательского центра “Коми научный центр” УО РАН. 2,6-Дитретбутил-4-метилфенол очищали перекристаллизацией из этанола с последующей сублимацией в вакууме. Растворитель – толуол марки “о. с. ч” сушили над натрием. Диацетил марки “х. ч” перегоняли перед использованием ($T_{\text{кип}} = 88^\circ\text{C}$, что совпадает с литературными данными). Кинетические исследования проводили на ЭПР-спектрометре серии ELEXSYS E580 компании Bruker (Germany) с длиной волны $\lambda = 3$ см. Феноксильные радикалы исследуемых соединений генерировали фотохимически. Для этого раствор фенола (с концентрацией в интервале 0.1–1.0 моль/л) и диацетила (0.1–1.0 моль/л) в толуоле в кварцевой ампуле, помещенной в резонатор спектрометра, облучали УФ-светом с $\lambda = 355$ нм твердотельного импульсного лазера Brilliant В компании Quantel (France) с энергией 10 мДж и частотой повторения импульсов 10 Гц. Растворы предварительно вакуумировали до 1.333 Па методом цикли-

ческого замораживания в жидком азоте – вакуумирования – размораживания. В процессе стационарного фотолиза в спектре ЭПР наблюдали сигнал первичных феноксильных радикалов ДБФ (**Ir**) или ионола (**IIr**). Сигналов других парамагнитных частиц не наблюдали. Для кинетических измерений скорости гибели радикала спектрометр устанавливали на максимуме выбранной линии мультиплетного сигнала феноксильного радикала, фотолиз прекращали и регистрировали уменьшение амплитуды линии с разрешением по времени ≈ 0.1 с. Константы сверхтонкого взаимодействия, наблюдаемые у феноксильных радикалов **Ir** и **IIr**, приведены в табл. 1.

Квантовохимические расчеты проводили на вычислительном кластере ЦКП “Химия” УФИХ УФИЦ РАН. Все вычисления геометрических параметров феноксильных радикалов In^\cdot , их димеров и переходных состояний (ПС) диспропорционирования In^\cdot , а также расчеты частот проводили с использованием программного обеспечения Gaussian 09 версии С.01 [16]. Для предварительной оптимизации и расчета частот применяли функционал плотности B3LYP [17, 18] в сочетании с базисным набором 6-31G(d) [19, 20]. Для радикалов и ПС диспропорционирования In^\cdot расчеты проводили неограниченным методом Кона–Шэма. Контроль возможного “спинового загрязнения” осуществляли по собственным значениям оператора квадрата спина, которые соответствовали теоретическим величинам. Полную энергию исследуемых соединений уточняли далее в приближении M062X/cc-pVTZ [21, 22]. Для описания сольватационных эффектов использовали модель поляризованного континуума IEFPCM [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика гибели феноксильных радикалов ионола и ДБФ

Фотовозбуждение диацетила в присутствии пространственно-затрудненного фенола ДБФ или ионола приводит к появлению и накоплению ЭПР-сигнала соответствующего феноксильного радикала согласно известной схеме реакций [24]:

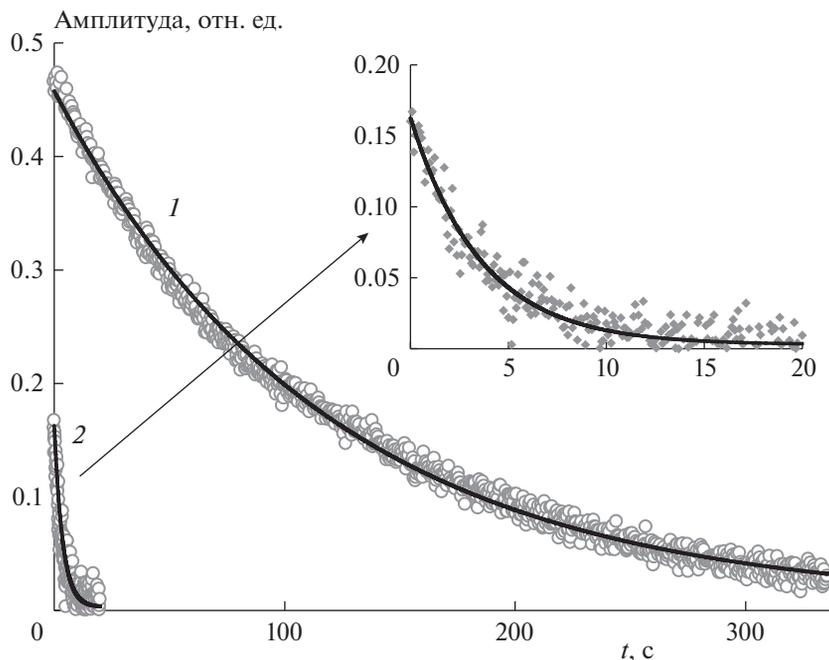
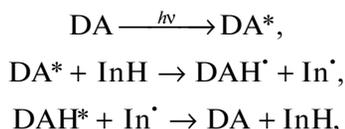


Рис. 1. Типичные кинетические кривые расхождения феноксильных радикалов ионола (1) и ДБФ (2). Растворитель – толуол $T = 295$ К.



$\text{DAH}^* + \text{DAH}^{\cdot} \rightarrow \text{Нерадикальные продукты},$

$\text{In}^{\cdot} + \text{In}^{\cdot} \rightarrow \text{Нерадикальные продукты},$

где DA, DA* и DAH* – диацетил, его электронно-возбужденное состояние и кетильный радикал диацетила; InH и In* – фенол (ДБФ или ионол) и его феноксильный радикал соответственно.

Прекращение фотолиза вызывает уменьшение амплитуды сигнала ЭПР по экспоненциальному закону (рис. 1). Наблюдаемое время полупревращения ($\tau_{1/2}$) феноксильного радикала **Iг** составляет около трех секунд, тогда как **IIг** живет значительно дольше – порядка 1.5 мин. Несмотря на заметные различия в величинах $\tau_{1/2}$, кинетические кривые расхождения как **Iг**, так и **IIг** хорошо описываются экспоненциальным уравнением:

$$A = A_{\infty} + A_0 \exp(-k_{ef}t), \quad (1)$$

где A – амплитуда сигнала ЭПР на выбранной частоте слежения в конце реакции (A_{∞}) и в ее начале ($A_0 + A_{\infty}$).

Методом нелинейного регрессионного анализа с помощью уравнения (1) вычислены величины k_{ef} для температуры опытов $T = 295$ К. Результаты кинетических измерений сведены в табл. 2. Величина k_{ef} не зависит от частоты детектируемо-

го сигнала ЭПР и, в изученной области, от начальной концентрации In^{\cdot} , определенной с помощью стандартного внешнего образца, содержащего $1 \cdot 10^{13}$ спинов на 1 см длины.

Найденная величина k_{ef} для **IIг** разумно согласуется с экспериментальными данными [24] (см. примечание к табл. 2). Эффективная константа скорости гибели In^{\cdot} **Iг** примерно в 36 раз выше, среднее значение $k_{ef} = (0.30 \pm 0.02) \text{ c}^{-1}$ при 295 К. Тем не менее, несмотря на значительно различающуюся реакционную способность **Iг** и **IIг**, формальная кинетика их гибели строго следует кинетике

Таблица 2. Значения эффективных констант скорости гибели феноксильных радикалов **Iг** и **IIг**

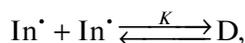
Феноксильный радикал	$C_0 \cdot 10^5, \text{ M}$	$k_{ef}, \text{ c}^{-1}$
Iг	3.8	0.28 ± 0.01
	2.5	0.29 ± 0.02
	2.5	0.33 ± 0.02
IIг	5.4	$(8.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$
	9.5	$(8.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$
	—	$8.8 \cdot 10^{-3*}$

Примечание. Растворитель – толуол, $T = 295$ К, C_0 – концентрация радикалов.

* Рассчитано из температурной зависимости k_{ef} для In^{\cdot} ионола в бензоле [24].

тическому закону первого порядка (рис. 1). Эта ситуация хорошо изучена для феноксильных радикалов пространственно-затрудненных фенолов [15, 26]. Механистическое объяснение наблюдаемой кинетической закономерности может быть дано на основе двух различных механизмов, кинетически неотличимых друг от друга:

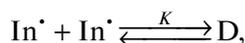
Механизм 1:



$\text{In}^\bullet + \text{In}^\bullet \xrightarrow{k} \text{Нерадикальные продукты диспропорционирования.}$

При выполнении соотношения $2K[\text{In}^\bullet] \gg 1$ эффективная константа скорости гибели In^\bullet равна $k_{ef} = k/2K$.

Механизм 2:



$\text{D} \xrightarrow{k} \text{Нерадикальные продукты разложения димеров.}$

В тех же экспериментальных условиях для данного механизма $k_{ef} = k/2$ [15]. В литературе приводятся значения констант равновесия K для ионола в интервале от $1.4 \cdot 10^5$ до $2.2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ (293–298 К) [15], что уверенно обеспечивает выполнение неравенства $2K[\text{In}^\bullet] \gg 1$ (см. табл. 2) для ионола. Константа равновесия для ДБФ неизвестна, наши DFT-оценки свидетельствуют, что она еще выше, чем для ионола (см. далее по тексту). Таким образом, можно с уверенностью допустить, что неравенство выполняется и в этом случае.

Феноксильные радикалы **I_r** и **II_r** гибнут по одному кинетическому закону, но с разными константами скорости. Возникает ряд вопросов. В чем причина этих закономерностей? Различаются ли механизмы гибели In^\bullet ДБФ и ионола? Если нет, то какие факторы ответственны за большую

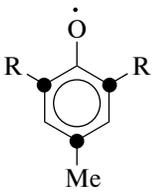
реакционную способность **I_r**? Для поиска ответов на эти вопросы мы провели теоретическое исследование механизма гибели феноксильных радикалов ДБФ и ионола с использованием современных вычислительных методов квантовой химии.

DFT-Исследование стабильности феноксильных радикалов ионола и ДБФ

Для установления наиболее вероятного механизма гибели **I_r** и **II_r** и объяснения наблюдаемых различий в их реакционной способности были проведены DFT-расчеты радикальных структур и распределения в них электронной и спиновой плотности. На основании этих результатов были смоделированы все возможные направления обратимой димеризации феноксильных радикалов. Наиболее информативным для нашего анализа является распределение спиновой плотности в радикалах **I_r** и **II_r** (табл. 3).

Видно, что результаты расчета разумно согласуются с оценками спиновой плотности по величинам констант сверхтонкого взаимодействия, a^H , измеренных в работах [12, 15]. Спиновая плотность локализована на радикальном центре и 2,4,6-атомах углерода ароматического кольца. При этом суммарная спиновая плотность больше единицы, т.е. в феноксилах имеет место дополнительная спиновая поляризация примерно на 0.5 ед. е. Полученные результаты вполне ожидаемы и согласно им можно предположить, что димерные формы образуются по четырем реакционным центрам с наибольшей спиновой плотностью. С учетом эквивалентности *o*-положений в феноксильных радикалах и того, что димеризация по двум электроотрицательным атомам кислорода маловероятна, теоретически возможно образование пяти различных димеров: трех C,C-димеров *n,n*-, *n,o*- и *o,o*-строения и двух C,O-димеров *n*- и *o*-строения. Для обоих феноксилов были расчи-

Таблица 3. Распределение спиновой плотности в феноксильных радикалах ионола и ДБФ

Атом	Спиновая плотность на атомах, ед. е	
	I_r	II_r
 O [•]	0.336	0.342
2-C	0.300 (0.289 [12])	0.316
4-C	0.418 (0.486 [12])	0.422 (0.476 [15])
6-C	0.332 (0.289 [12])	0.320
Суммарно	1.534	1.510

Примечание. Расчет методом M062X/cc-pVTZ//B3LYP/6-311G(d,p) + IEFPCM(SMD). В скобках приведены значения спиновой плотности, оцененные из величин констант СТВ β-водородных атомов [9, 12] с использованием значения коэффициента пропорциональности, равного 22.5 Гс [25]; R – изоборнил (**I_r**) или третбутил (**II_r**).

таны все возможные структуры. Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Согласно полученным результатам феноксильный радикал **Pr** с наибольшей вероятностью образует *n,n*-С,С-димер (рис. 2). Значение энтальпии димеризации $\Delta H^\circ = -60.6$ кДж/моль (-14.5 ккал/моль) разумно согласуется с экспериментальной величиной энтальпии обратимой димеризации **Pr** (-17.4 ккал/моль), определенной в работе [24] при использовании в качестве растворителя бензола. Близкие термодинамические характеристики образования *n,n*-С,С-димера наблюдаются и для **Ir** (табл. 4), однако заметно более стабильный димер **Ir** образуется при присоединении атома кислорода феноксила к *n*-угле-

родному атому другого радикала – *n*-С,О-димера (рис. 2). Разница в величинах ΔG° наиболее стабильных димеров **Ir** и **Pr** составляет 16.2 кДж/моль, что в пересчете на величины констант равновесия соответствует более стабильному димеру феноксильных радикалов ДБФ с отношением констант обратимой димеризации ~ 700 . На наш взгляд, эта оценка завышена. Во-первых, структура **Ir**, имеющая хиральные изоборнильные фрагменты, рассчитана только в виде R,S-энантиомера. Во-вторых, при моделировании *n*-С,О-димера учитывали только одну, благоприятную для взаимодействия взаимную ориентацию феноксильных радикалов, тогда как статистически только четвертая часть случайных ориентаций **Ir** обеспечи-

Таблица 4. Полные энергии (*E*), термические поправки к энтальпии и свободной энергии Гиббса (TC, Хартри) индивидуальных соединений, а также тепловые эффекты и изменение стандартной энергии Гиббса (ΔH° и ΔG° , кДж/моль) элементарных реакций процесса гибели феноксильных радикалов (**In**[•]) ионола и ДБФ

Структура	<i>E</i>	TC(H)	TC(G)	ΔH°	ΔG°
Ионол					
In [•]	-660.598402	0.361855	0.297647		
<i>n,n</i> -С,С-димер	-1321.224682	0.728517	0.625925	-60.6	7.2
<i>n,o</i> -С,С-димер	-1321.209223	0.728314	0.626985	-20.5	50.6
<i>o,o</i> -С,С-димер	-1321.188070	0.727942	0.628612	34.0	110.4
<i>n</i> -С,О-димер	-1321.213014	0.727937	0.623949	-31.5	32.7
<i>o</i> -С,О-димер	-1321.185115	0.727417	0.625080	40.4	108.9
ПС(In [•] + In [•])	-1321.172446	0.721123	0.614584	57.2	114.6
³ ПС(In [•] + In [•])	-1321.143884	0.719074	0.610983	126.8	180.1
InH	-661.234225	0.375102	0.311481	-81.5	-72.1
In(-H)	-659.996082	0.351053	0.289841		
ДБФ					
In	-1127.471914	0.627653	0.542007		
<i>n,n</i> -С,С-димер	-2254.969929	1.260516	1.117407	-54.9	19.1
<i>n,o</i> -С,С-димер	-2254.956793	1.260327	1.118807	-20.9	57.3
<i>o,o</i> -С,С-димер	-2254.925349	1.260467	1.119860	62.1	142.6
<i>n</i> -С,О-димер	-2254.978258	1.260311	1.115021	-77.3	-9.0
<i>o</i> -С,О-димер	-2254.955943	1.260120	1.115498	-19.2	50.9
ПС-4(In [•] + In [•])	-2254.913099	1.252562	1.103868	73.5	132.8
ПС-2,6(In [•] + In [•])	-2254.916906	1.251943	1.105966	61.9	128.3
³ ПС(In [•] + In [•])	-2254.886361	1.250475	1.099375	138.2	191.2
InH	-1128.109304	0.640679	0.556300	-98.8	-87.6
In-2,6(-H)	-1126.873704	0.616187	0.533521		

Примечание: ³ПС – триплетное переходное состояние.

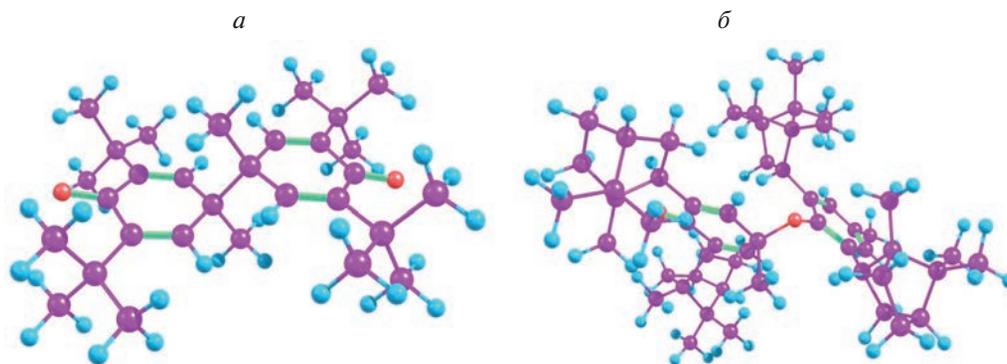
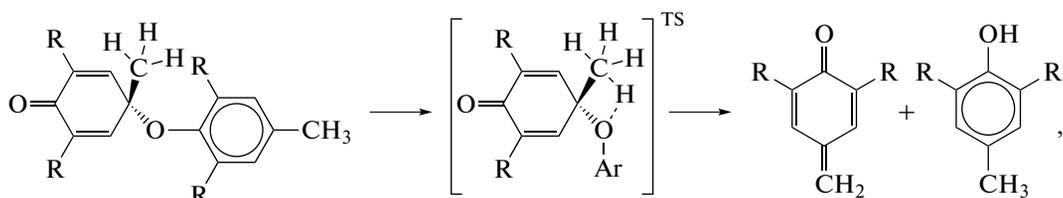


Рис. 2. Строение наиболее стабильных димеров феноксильных радикалов ионола (а) и ДБФ (б).

вает сравнительно невысокие пространственные затруднения для взаимодействия радикалов. Используемые в расчете модельные ограничения приводят к недооценке энтропийного фактора взаимодействия **Ir** и в конечном счете – к занижению ΔG° и завышению константы равновесия K . Вышеперечисленные модельные ограничения отсутствуют для димеризации феноксила **IIr**, обладающего высокой локальной молекулярной симметрией C_{2v} (без учета симметрии *n*-метильной группы).

Таким образом, в обратимой димеризации феноксильных радикалов **Ir** и **IIr** более прочные комплексы образует In' ДБФ. При прочих равных условиях это обстоятельство соответствует тому, что феноксильные радикалы ДБФ должны гибнуть с меньшей эффективной константой

скорости, что противоположно полученным результатам и наблюдаемым временам жизни радикалов **Ir** и **IIr**. В соответствии с кинетическим анализом (см. выше) объяснение этому противоречию должно быть связано с более быстрым диспропорционированием In' **Ir** (механизм 1) либо с быстрой деструкцией димера (механизм 2). Обнаружение преимущественного образования *n*-С,О-димера **Ir**, на первый взгляд, свидетельствует в пользу второго предположения. Мы провели сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) изомеризации этого димера путем переноса H-атома метильной группы на эфирный атом кислорода в целях поиска переходного состояния, ведущего к распаду димера на молекулу фенола и *n*-метиленихинон:



где **R** – изоборнил.

Однако при уменьшении межатомного расстояния $H \cdots O$ до 1.34 Å энергия системы монотонно возрастает до ~190 кДж/моль, кратно превышая величину ожидаемого активационного барьера. Таким образом, DFT-аргументы свидетельствуют против возможности реализации механизма 2. К этому следует добавить, что В.А. Рогинский также считает механизм 1 более вероятным [15], в том числе из-за предполагаемой высокой энергетики четырехчленного переходного состояния в ходе трансформации С,О-димеров, что подтверждается результатами нашего моделирования.

В механизме 1 предполагается диспропорционирование феноксильных радикалов путем отрыва β -H-атомов одним радикалом от другого. В ионоле это атомы H метильной группы в пара-положении. В ДБФ, кроме *n*-метильного заместителя, есть еще две третичные β -С–H-связи в орто-ориентированных изоборнильных фрагментах. Таким образом, были смоделированы три реакции диспропорционирования радикалов **Ir** и **IIr**. Активационные параметры реакций приведены в табл. 4, а строение ПС для реакций с участием **Ir** – на рис. 3. Отметим, что при описании взаимодействия двух частиц со спином 1/2 необходимо учитывать возможность протекания реакции как на

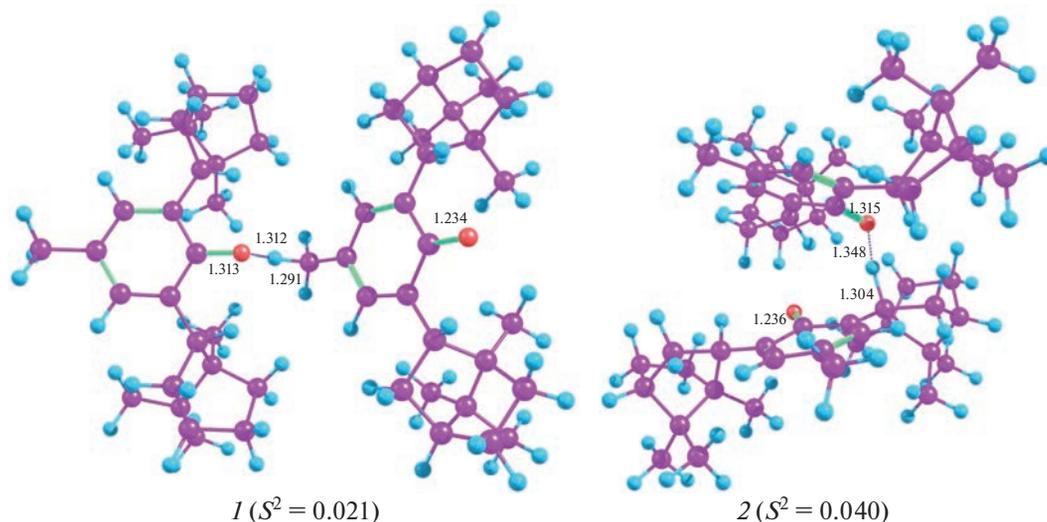


Рис. 3. Структуры переходных состояний диспропорционирования феноксильных радикалов ДБФ. Расчет в приближении UB3LYP/6-311G(*d,p*). Атака на пара- β -C–H-связь метильной группы (1) либо на орто- β -C–H-связи изоборнильной группы (2). Числа – межатомные расстояния в Å.

синглетной, так и на триплетной ППЭ. Наши результаты (табл. 4) свидетельствуют, что триплетный канал реакции энергетически невыгоден. Локализацию ПС реакций диспропорционирования In^* проводили неограниченным методом Кона–Шэма с нарушением исходной симметрии спинового распределения систем α - и β -электронов. Спиновая поляризация сохранялась до завершения оптимизации строения ПС. Рассчитанная величина собственного значения оператора S^2 близка к нулю. С учетом возможной погрешности расчета можно заключить, что все три направления диспропорционирования In^* конкурентны. Это позволяет сделать качественный вывод, что диспропорционирование Ir должно протекать быстрее ввиду большего количества реакционных центров в радикале (рис. 3).

Для диспропорционирования пространственно-затрудненных фенолов предложено корреляционное соотношение, позволяющее достаточно надежно оценить константу скорости в широком интервале значений (восемь порядков):

$$\lg(k[\text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}]) = \lg m + 0.32a_4^{\text{H}} + 0.38a_{2,6}^{\text{H}}, \quad (2)$$

где m – общее число β -H-атомов в радикале, $T = 323 \text{ K}$ [12].

Величины a_4^{H} для ДБФ и ионола близки [9, 12], поэтому при $a_{2,6}^{\text{H}} = 6.5 \text{ Гс}$ [12] отношение констант скорости диспропорционирования Ir и IIr , $k_{\text{Ir}}/k_{\text{IIr}}$, в соответствии с уравнением (1) равно

$$\lg(k_{\text{Ir}}/k_{\text{IIr}}) = \lg(5/3) + 0.38 \cdot a_{2,6}^{\text{H}} = 2.69, \quad (3)$$

т.е. $k_{\text{Ir}}/k_{\text{IIr}} \approx 490$ (323 K).

Таким образом, результаты теоретического моделирования в сочетании с ранее установленными закономерностями химических свойств пространственно-затрудненных фенолов [15] позволяют сделать следующие выводы об относительной реакционной способности феноксильных радикалов ионола и ДБФ. Наблюдаемые методом ЭПР времена жизни радикалов Ir и IIr обусловлены расходом In^* в соответствии с механизмом 1. Тогда отношение наблюдаемых констант скорости первого порядка равно

$$k_{\text{ef, Ir}}/k_{\text{ef, IIr}} = (k_{\text{Ir}}/k_{\text{IIr}})(K_{\text{IIr}}/K_{\text{Ir}}). \quad (4)$$

Строение радикала Ir благоприятно как для более эффективной обратимой димеризации, так и для диспропорционирования. Изоборнильные ортозаместители экранируют феноксил только с одной стороны ароматического цикла. Поэтому при образовании n -C, O-димера в благоприятной ориентации двух феноксильных радикалов изоборнильные фрагменты оказывают меньший стерический эффект, чем трет-бутильные группы IIr при образовании n, n -C, C-димера. Соответственно, большая доля феноксильных радикалов ДБФ связана в димер, $K_{\text{Ir}} > K_{\text{IIr}}$. Однако свободные радикалы Ir , находящиеся в равновесии с димерной формой, обладают большим набором возможностей для необратимой гибели в реакции диспропорционирования. Кроме n -метильной группы – реакционного центра для обоих феноксилов, радикал Ir может диспропорционировать с вовлечением в реакцию третичной β -C–H-связи в изоборнильном заместителе. Дополнительная возможность приводит к соотношению $k_{\text{Ir}} > k_{\text{IIr}}$. По-видимому, последний фактор имеет большее значение, чем

разница в константах равновесия, поэтому наблюдаемая мономолекулярная константа скорости расхождения феноксильных радикалов **Ig** в 36 раз выше, чем k_{ef} радикалов **Ilg** (295 К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В итоге проведенных исследований получены следующие результаты: экспериментально методом ЭПР измерены эффективные константы скорости гибели первичных феноксильных радикалов ДБФ в сравнении с соответствующим радикалом широко известного ионола. Установлено, что кинетика гибели радикалов **Ig** и **Ilg** строго следует кинетическому закону первого порядка и значения равны $k_{ef}(\mathbf{I}g) = 0.30 \text{ с}^{-1}$ и $k_{ef}(\mathbf{I}lg) = 8.4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, т.е. скорость гибели радикала **Ig** в 36 раз выше скорости гибели радикала **Ilg** при 295 К. Для того чтобы выявить причины такой большой разницы в скорости гибели первичных радикалов ДБФ и ионола, был проанализирован возможный механизм гибели феноксильных радикалов с использованием теории функционала плотности.

Часто в качестве меры эффективности АОА упоминают константу скорости k_7 реакции $\text{InH} + \text{ROO}^\bullet$. В этом отношении ДБФ можно рассматривать как потенциально эффективный антиоксидант, поскольку для него $k_7 = 1.15 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ (этилбензол, 333 К) [7], что заметно выше значения k_7 для ионола, равного $2.04 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ в аналогичных условиях [26]. Однако, АОА фенольных соединений зависит от ряда факторов, в частности от химических свойств радикала In^\bullet . Если последний активно вступит в реакцию продолжения цепи или другие побочные реакции без исчезновения свободной валентности, то АОА даже при высоких значениях константы скорости k_7 может существенно снизиться. В этом отношении важную роль играет константа скорости бимолекулярной гибели феноксильных радикалов — k_9 [15, 27], так как высокое значение k_9 сводит к минимуму вероятность побочных реакций с участием феноксильного радикала. Наши кинетические измерения, DFT-анализ реакционной способности феноксильных радикалов, а также литературные данные позволяют сделать вывод, что наблюдаемое нами уменьшение времени жизни радикала **Ig** в 36 раз по сравнению с радикалом **Ilg** связано с более высоким значением константы скорости k_9 реакции диспропорционирования **Ig**. Как отмечает Рогинский: “Кинетический анализ показывает, что высокая АОА таких фенолов, как ионол, ... в значительной степени обусловлена довольно большой величиной k_9 для соответствующих феноксильных радикалов” [15]. Поскольку наши оценки говорят, что для радикала **Ig** значение k_9 еще выше, можно предположить, что отме-

ченная ранее высокая АОА ДБФ [5, 6] связана с эффективной гибелью In^\bullet в реакции диспропорционирования. Протекание этой реакции снижает стехиометрический коэффициент ингибирования f . Действительно, для радикала ДБФ величина $f = 1.8$ [7], т.е. в стационарных условиях реакция $\text{In}^\bullet + \text{In}^\bullet$ создает заметную конкуренцию реакции $\text{In}^\bullet + \text{ROO}^\bullet \rightarrow \text{Нерадикальные продукты}$.

Все DFT-вычисления проводили на оборудовании центра коллективного пользования “Химия” Уфимского института химии УФИЦ РАН.

Работа выполнена в рамках госзадания УфИХ УФИЦ РАН (темы № 122031400282-9 и № 122031400255-3). Работа А.А. Суханова проводилась в рамках выполнения госзадания ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русина И.Ф., Венренцев Т.Л., Васильев Р.Ф. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 12; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020108>
2. Воробьева Е.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 33; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020108>
3. Петров Л.В., Соляников В.М. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 9; <https://doi.org/10.30857/S0207401X21110078>
4. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2004. Т. 58. № 3. С. 21.
5. Гоготов А.Ф., Чукичева И.Ю., Левчук А.А. и др. // Химия растит. сырья. 2011. № 4. С. 287.
6. Кучин А.В., Королева А.А., Федорова И.В., Шумова О.А., Чукичева И.Ю. // Изв. Уфимского науч. центра РАН. 2012. № 4. С. 80.
7. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н., Кучин А.В. и др. // Нефтехимия. 2011. Т. 1. С. 354; <https://doi.org/10.1134/S0965544111050100>
8. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н., Кучин А.В. и др. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 6. С. 1035; <https://doi.org/10.1134/S0036024413040171>
9. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н., Буравлев Е.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // ЖФХ. 2013. Т. 87. С. 584; <https://doi.org/10.1134/S0036024413040171>
10. Плотников М.Б., Чернышева Г.А., Смольякова В.И. и др. // Вестн. РАМН. 2009. № 11. С. 12.
11. Чернышева Г.А., Смольякова В.И., Плотников М.Б. и др. // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2011. Т. 74. № 9. С. 20; <https://doi.org/10.30906/0869-2092-2011-74-9-20-22>
12. Садыков Р.А., Сафина Г.Д., Кожанов К.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Бултеровские сообщ. 2015. Т. 43. № 7. С. 76.
13. Сафина Г.Д., Садыков Р.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Тез. докл. Всерос. молодежной науч. конф. “Химия и технология новых веществ и материалов”. Сыктывкар: Редакционно-издат. отдел Коми научного центра УрО РАН, 2011. С. 55.

14. Буравлёв Е.В., Чукичева И.Ю., Дворникова И.А., Чураков А.В., Кучин А.В. // ЖОХ. 2012. Т. 48. № 7. С. 943; <https://doi.org/10.1134/S1070428012070081>
15. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988.
16. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G, Barone V, Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Naka H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M, Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V, Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09. Rev. P. 01. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2009.
17. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648; <https://doi.org/10.1063/1.464913>
18. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. 785; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
19. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 724; <https://doi.org/10.1063/1.1674902>
20. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theor. Chem. Acc. 1973. V. 28. P. 213; <https://doi.org/10.1007/BF00533485>
21. Zhao Y. Truhlar D.G. // Ibid. 2008. V. 120. P. 215; <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
22. Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1007; <https://doi.org/10.1063/1.456153>
23. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2999; <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
24. Weiner S.A., Mahoney L.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 14. P. 5029; <https://doi.org/10.1021/ja00769a040>
25. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
26. Беляков В.А., Шанина Е.Л., Рогинский В.А., Миллер В.Б. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1975. Т. 24. С. 2685; <https://doi.org/10.1007/bf01152850>
27. Худяков И.В., Левин П.П., Кузьмин В.А. // Успехи химии. 1980. Т. XLIX. № 10. С. 1990; <https://doi.org/10.1070/RC1980v049n10ABEH002523>

УДК 542.943;544.433;544.47

СКОРОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ КИСЛОРОДА ДВОЙНОЙ СИСТЕМОЙ ЭПОКСИД СТИРОЛА – п-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКОГО РАДИКАЛА СПИРТОВОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

© 2023 г. В. М. Соляников¹, Л. В. Петров^{1*}¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук,
Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 29.10.2022;

после доработки 13.01.2023;

принята в печать 20.01.2023

Изучено окисление кислородом двойной системы (ДС) эпоксид стирола (ЭС) – п-толуолсульфо-кислота (ТСК) в растворах трех первичных спиртов: 1-октанола (ОКТ), н-бутанола (БУТ), этанола (ЭТ). Соответствующие концентрационные выражения скоростей окисления имеют следующий вид: $V_{\text{ОКТ}} = k[\text{ЭС}]^0[\text{ТСК}]^1$, $V_{\text{БУТ}} = k[\text{ЭС}]^0[\text{ТСК}]^{0.63}$, $V_{\text{ЭТ}} = k[\text{ЭС}]^0[\text{ТСК}]^{0.7}$ при $[\text{ЭС}] \gg [\text{ТСК}]$. Близость величин энергий активации окисления в трех спиртах контрастирует с разницей величин скоростей окисления: скорость окисления в этаноле в три раза больше, чем в н-бутаноле, и в тридцать раз больше, чем в 1-октаноле.

Ключевые слова: окисление, молекулярный кислород, катализ, эпоксид стирола, п-толуолсульфо-кислота, 1-октанол, н-бутанол, этанол.

DOI: 10.31857/S0207401X23120129, EDN: JTCNJB

ВВЕДЕНИЕ

Эпоксиды, в частности эпоксид стирола, – важные синтетические промежуточные продукты органического синтеза. Реакция раскрытия цикла оксиранов спиртами, слабыми нуклеофилами, используется при получении прекурсоров широкого спектра фармацевтических препаратов [1–3]. Ускоряют реакцию посредством применения катализаторов, в том числе кислот [4–6].

Каталитическому превращению эпоксида стирола под действием сильных кислот свойствен дуализм: параллельно с основным гетеролитическим, инертным в отношении кислорода маршрутом превращения, хорошо известным по классическим работам [7, 8], реализуется маршрут с отчетливо выраженным поглощением кислорода. Обнаружен он сравнительно давно [9], но не объяснен в деталях до сих пор. Тщательное изучение сложной реакции окисления двойной системы (ДС) эпоксид стирола (ЭС) – п-толуолсульфо-кислота (ТСК) в растворе 90 об.% трет.бутанола и 10 об.% хлорбензола (БУХ) не позволило доказательно обосновать конкретную схему механизма появления в ДС карбена фенилметилена, реагирующего с кислородом с образованием карбонил-оксида [10].

В предлагаемой работе расширены и одновременно нацеленно сужены рамки условий изучения окисления ДС_(ЭС–ТСК), а именно: изучена кинетика окисления в трех первичных спиртах, послуживших растворителями и одновременно донорами единого для каждого растворителя нуклеофила, атакующего оксирановое кольцо. Выбранные условия, в том числе температурный диапазон эксперимента, позволили в итоге сопоставить скорости окисления в растворах пяти спиртов; измерения в трет.бутанольном и изопропанольном растворах выполнены ранее [9, 11]. Впервые показано, что окисление весьма чувствительно к строению алифатического фрагмента спирта-растворителя; в растворе этанола (ЭТ) скорость окисления оказалась наибольшей. При сравнении полученных данных с результатами прежних работ [9, 11] установлено, что метильные заместители у карбинольного углерода этанола приводят к резкому замедлению поглощения кислорода: в изопропиловом спирте (ИПС) скорость в ~20 раз меньше, чем в этаноле; в трет.бутаноле окисление идет еще на порядок медленнее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этанол марки “Экстра” производства ПАО “Брынцалов” (Россия) с содержанием 95% основ-

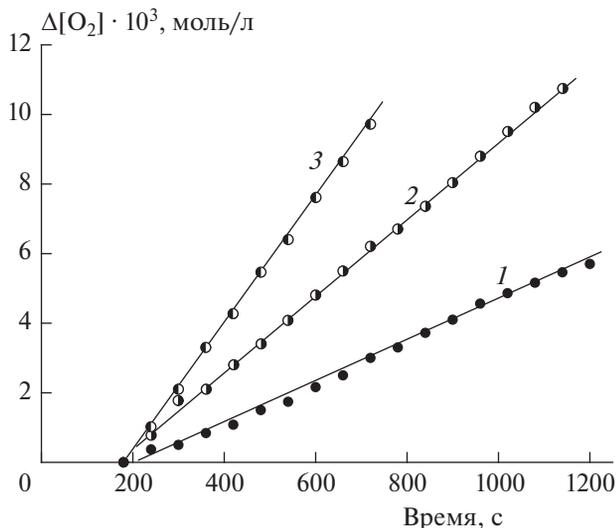


Рис. 1. Примеры кинетических кривых поглощения кислорода двойной системой ЭС–ТСК при $[ЭС] = 0.52$ моль/л в растворе первичных спиртов: 1 – в этаноле при $[ТСК] = 4.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (323 К); 2 – в н-бутаноле при $[ТСК] = 2.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л (333 К); 3 – в 1-октаноле при $[ТСК] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (343 К).

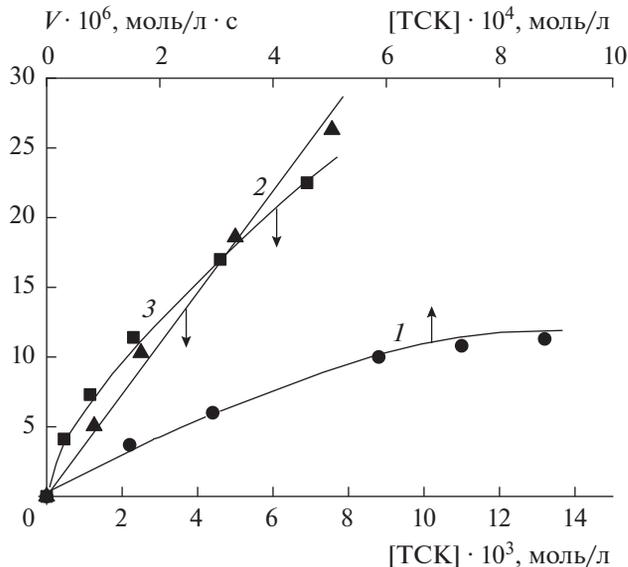


Рис. 2. Зависимости скорости поглощения кислорода двойной системой ЭС–ТСК от концентрации кислоты при постоянном значении $[ЭС] = 0.52$ моль/л в следующих растворах: 1 – этанола, 323 К; 2 – 1-октанола, 343 К; 3 – н-бутанола, 333 К.

ного вещества абсолютировали и затем перегоняли при атмосферном давлении с хлоркальциевой трубкой. Абсолютирование проводили с использованием порошка цеолита (шарики диаметром 4 Å) марки Zeosorb производства компании Wolfen (Germany), предварительно высушенного при температуре 200°C. Расход реактивов – 1 кг цеолита на 1 л этанола. После осушки спирт отфильтровывали от цеолита и ректифицировали при 78°C. Спирт 1-октанол (ОКТ) марки “Ч” производства компании “Реахим” для очистки перегоняли в вакууме в атмосфере аргона. Рабочую фракцию отбирали при 83–85°C. Спирт н-бутанол (БУТ) марки “ЧДА” производства фирмы “Авогадро” (Россия) также подвергали вакуумной ректификации в атмосфере аргона, рабочую фракцию отбирали при 39°C. В работе использовали стандартно очищенные реактивы – эпоксид стирола и п-толуолсульфонокислоту. Эпоксид двукратно перегоняли в вакууме в атмосфере аргона (реактив компании Sigma-Aldrich (USA), 97% основного вещества в исходном реактиве). Кислоту марки “Ч” очищали путем перекристаллизации из этанола.

В работе использовали стандартную методику измерения скоростей поглощения кислорода на манометрической установке постоянного давления [11]. Скорости окисления (V) рассчитывали по тангенсам углов наклона кинетических кривых. Отсчет времени опыта начинали с момента погружения кварцевого реактора в термостатирующую жидкость.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Примеры экспериментальных кинетических кривых представлены на рис. 1; в трех использованных растворителях поглощение кислорода $ДС_{(ЭС-ТСК)}$ идет с постоянной скоростью. Зависимости скорости окисления V от концентрации кислоты при $[ЭС] = \text{const}$ представлены на рис. 2. Скорость окисления $ДС$ прямо пропорциональна концентрации ТСК в растворе 1-октанола, что соответствует первому порядку реакции окисления по ТСК. В растворителях этаноле (кривая 1 рис. 2) и н-бутаноле (кривая 3) наблюдается явное отклонение зависимостей $V = f([ТСК])$ от прямой линии вниз. Расчет по экспериментальным точкам кривых 1 и 3 рис. 2 дал следующие величины n частных порядков по $[ТСК]$: $n_{ЭТ} = 0.70 \pm 0.05$ и $n_{БУТ} = 0.63 \pm 0.05$.

Зависимости скорости окисления V от $[ЭС]$ при $[ТСК] = \text{const}$ приведены на рис. 3. Кривая для этанола по виду совершенно аналогична кривой, полученной для окисления $ДС$ в растворе БУХ [9]: плавный подъем и четко выраженный диапазон концентраций эпоксида, в котором скорость неизменна, – так называемая кривая с насыщением. Диапазону концентраций эпоксида, в котором V постоянна, отвечает нулевой порядок по эпоксиду, так что концентрационное выражение скорости окисления в этанольном растворе имеет вид $V_{ЭТ} = k_{ЭТ}[ЭС]^0[ТСК]^{0.7}$. Кривые 2 и 3 по виду – зависимости со слабо выраженными экстремумами в области средних экспериментальных значений $[ЭС]$.

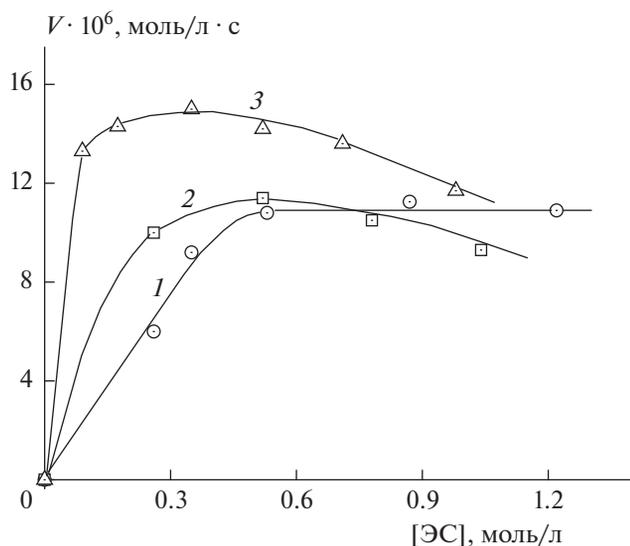


Рис. 3. Зависимости скорости окисления ДС_(ЭС–ТСК) от [ЭС]: 1 – этанол, [ТСК] = $1.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 323 К; 2 – н-бутанол, [ТСК] = $2.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 333 К; 3 – 1-октанол, [ТСК] = $3.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 343 К.

В растворе 1-октанола скорость при изменении [ЭС] в 7 раз в диапазоне 0.1–0.7 моль/л изменяется в пределах $\pm 10\%$. Аналогичная картина наблюдается в случае окисления в н-бутаноле. Поэтому предполагаем нулевой порядок реакции окисления по ЭС в трех спиртовых растворителях. Концентрационные выражения скоростей окисления с учетом зависимостей V от [ТСК] таковы: $V_{\text{ОКТ}} = k_{\text{ОКТ}}[\text{ЭС}]^0[\text{ТСК}]^1$, $V_{\text{БУТ}} = k_{\text{БУТ}}[\text{ЭС}]^0[\text{ТСК}]^{0.63}$, $V_{\text{ЭТ}} = k_{\text{ЭТ}}[\text{ЭС}]^0[\text{ТСК}]^{0.7}$. С учетом особенностей формы кривых рис. 3, выбирая рабочие концентрации эпоксида для опытов при переменной температуре, остановились на точке, соответствующей [ЭС] = 0.52 моль/л, расположенной в середине пологих участков кривых рис. 3.

Зависимости логарифмов скоростей окисления от $10^3/T$ приведены на рис. 4. Расчеты по тангенсам углов наклона кривых рис. 4 дают близкие величины энергии активации: $E_{\text{ОКТ}} = 86.2$, $E_{\text{БУТ}} = 84.28$, $E_{\text{ЭТ}} = 76.6$ кДж/моль. Соответственно, концентрационному выражению $V_{\text{ОКТ}}$ соответствует аррениусовская форма псевдомолекулярной эффективной константы скорости: $k_{\text{ОКТ}} [\text{с}^{-1}] = 5.5 \cdot 10^{10} \exp(-86.2/RT)$. Для н-бутанола и этанола удельные скорости в общем виде выражаются как $k_{\text{БУТ}} = 9.6 \cdot 10^9 \exp(-84.28/RT)$ и $k_{\text{ЭТ}} = 3.25 \cdot 10^9 \exp(-76.6/RT)$ соответственно. С использованием этих данных и данных по окислению ДС_(ЭС–ТСК) в растворах трет.бутанола [9] и изопропанола [11] рассчитали скорости поглощения кислорода в пяти спиртах: в трех первичных, во вторичном (ИПС) и в трет.бутаноле. Условия расчета едины для пяти растворителей: 0.52 моль/л ЭС,

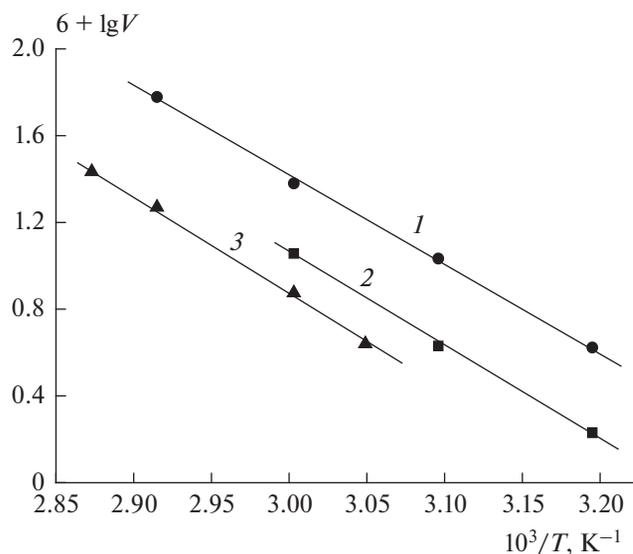
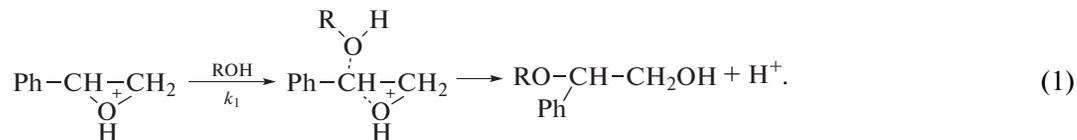


Рис. 4. Зависимости логарифмов скоростей окисления ДС_(ЭС–ТСК) от $10^3/T$ в растворах спиртов при [ЭС] = 0.52 моль/л: 1 – этанола при [ТСК] = $1.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 – н-бутанола при [ТСК] = $2.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 – 1-октанола при [ТСК] = $5.10 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ТСК, 333 К. Результаты расчета представлены на рис. 5 и в табл. 1. Информативность этих данных очевидна. Общий вывод, следующий из данных рис. 5: любое увеличение длины алифатического хвоста спирта снижает скорость окисления. Эффект при простом удлинении за счет увеличения числа метиленовых групп проявляется менее резко, чем при увеличении объема концевой алкильной группы путем введения СН_3 -заместителей к карбинольному углероду этанола (в ряду этанол – изопропанол – трет.бутанол); ср. кривые 1 и 2. Объяснять данные рис. 5 участием в окислении увеличенных алкильных фрагментов в качестве субстратов бессмысленно: и метиленовые, и метильные группы устойчивы в отношении радикального окисления. К тому же увеличение алифатических частей спиртов приводит не к ускорению, а к замедлению окисления (рис. 5).

Исходную позицию для катализированного кислотой алкоголиза эпоксида (гетеролиз) и обнаруженного при этом поглощения кислорода (его, естественно, связывали с протеканием неизвестной ранее радикальной, гомолитической реакции) полагаем одинаковой: это протонизация в подкисленном спиртовом растворе и последующее $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещение; нуклеофил – спирт-растворитель, продукт – замещенный этанол (“аномальный продукт” по классификации работ начала прошлого века):



Такие реакции чувствительны к пространственным (стерическим) затруднениям [7] и, естественно, нуклеофильное замещение должно протекать медленнее в спиртах-растворителях с более объемным (ИПС, трет.бутанол) или более удлиненным радикалом *R* (н-бутанол, 1-октанол). Какое же отношение имеет замедление гетеролитической реакции алкоголиза оксиранового кольца эпоксида к замедлению поглощения кислорода двойной системой ЭС–ТСК? Да самое прямое, если и алкоголиз, и появление реагирующей с кислородом частицы идут через одно переходное состояние, а может быть, и через один

промежуточный комплекс. Первое убедительное указание на возможность такой трактовки получено в работах [9, 12, 13] – скорости расходования ЭС, поглощения O_2 , накопления продуктов окисления бензальдегида и пероксида водорода одинаково выражаются через концентрации исходных реагентов, эпоксида и ТСК: $V_j = k_j[\text{ЭС}]^0[\text{ТСК}]^1$. Тожественность кинетических закономерностей расходования исходных веществ, эпоксида и кислорода, и накопления двух продуктов окисления была естественно истолкована в рамках протекания одной реакции [14]:

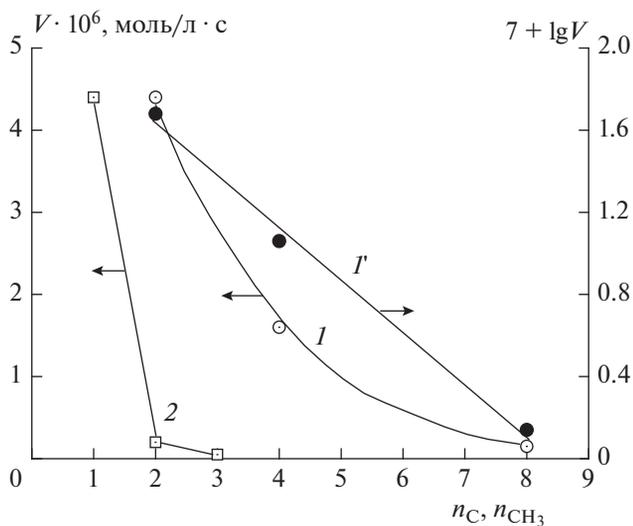
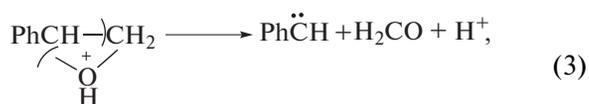


Рис. 5. Зависимости расчетных величин скоростей окисления *V* двойной системы ЭС–ТСК в растворах при $[\text{ТСК}] = 1.0 \cdot 10^{-4}$, $[\text{ЭС}] = 0.52$ моль/л (333 К): 1 – уменьшение *V* с увеличением количества углеродных атомов (n_C) в молекулах первичных спиртов – этанола ($n_C = 2$), н-бутанола ($n_C = 4$), 1-октанола ($n_C = 8$); 7 – логарифмов скоростей окисления ($\lg V$) от n_C ; 2 – от числа метильных групп n_{CH_3} – заместителей при карбинольном атоме углерода для растворителей этанола ($n_{\text{CH}_3} = 1$), изопропанола ($n_{\text{CH}_3} = 2$), трет.бутанола ($n_{\text{CH}_3} = 3$).

В схеме (2), несмотря на ее несовершенство, верно предсказано, что окисление ДС_(ЭС–ТСК) по своей природе – не радикальный, а гетеролитический процесс появления карбена, способного реагировать с кислородом. Главный недостаток схем (1) и (2) заключается в том, что нереально превратить молекулу протонизованного эпоксида в карбен через энергозатратную стадию образования карбокатиона. Альтернативная схема появления карбена:



непосредственно из протонизованного эпоксида тоже имеет недостаток: эндотермичность такой реакции составляет ~300 кДж/моль; это при том, что энергии активации окисления ДС в спиртовой среде составляют около 80 кДж/моль (см. выше).

Очевидное убедительное доказательство жесткости связи или же единства реакций расходования ЭС в двойной системе и ее окисления получено [14] в ходе изучения каталитического ингибирования этих процессов галоид-анионами. В частности, было установлено, что галоид-анионы, не расходуясь в ДС_(ЭС–ТСК), с одинаковой эффективностью тормозят при этом три процесса: брутто-расходование ЭС (процесс минимум на ~96% гетеролитический), поглощение кислорода и накопление бензальдегида (БА) – продукта окисления ЭС. Для трех скоростей, $V_{\text{ЭС}}$, V_{O_2} и $V_{\text{БА}}$,

Таблица 1. Данные расчета скоростей окисления ДС_(ЭС-ТСК) в спиртовых растворах при [ЭС] = 0.52, [ТСК] = 1.0 · 10⁻⁴ моль/л и температуре 333 К

Спирт	$V \cdot 10^8$	$V/V_{\text{БУХ}}$	$7 + \lg V$
БУХ (9 : 1)	2.3	1.0	—
1-Октанол	14.8	6.4	0.17
ИПС	21.6	9.4	—
н-бутанол	155.0	67.4	1.19
Этанол	440.0	191.0	1.6

в координатах $(V_{j0}/V_j - 1) - f(\text{Галоид})$ были получены единые прямолинейные зависимости, где V_{j0} — соответствующая скорость в отсутствие иона галоида (ингибитора), V_j — скорость заторможенной ингибитором реакции. Именно эти единые зависимости для скоростей расходования ЭС и O₂ и накопления бензальдегида указывают на некое изначальное единство процессов алкоголиза и окисления. Кстати, ранее неизвестный и неисследованный до сих пор механизм торможения галоид-ионами кислотно-каталитического пре-

вращения двойных систем (ЭС — кислота), несомненно, интересен сам по себе.

Анионы хлора, заметим, не тормозят окисление недавно обнаруженных в качестве объектов исследования тройных систем на основе эпоксида стирола [15–18]. Хлориды меди являются катализаторами окисления тройных систем, видимо, принципиально отличного от окисления ДС_(ЭС-кислота), которое галоид-ионами эффективно подавляется. Причем галоид-анионы (бром, иод) тормозят не только окисление ДС и расходование эпоксида, но подавляют и распад гидропероксидов, вводимых в ДС в атмосфере аргона [19], т.е. как бы тормозят реакцию карбенов с ROOH. Реакция Cl⁻ непосредственно с фенилметилена маловероятна — оторвать электрон от Cl⁻ двухвалентный углерод не может. Следовательно, торможение осуществляется, вероятно, на стадии комплексообразования, предшествующего акту кислотно-каталитического разрушения, например через электростатическую деформацию (делокализацию) благоприятствующего реакции распределения положительного заряда по активированному протонизацией промежуточному комплексу с последующим его разрушением:

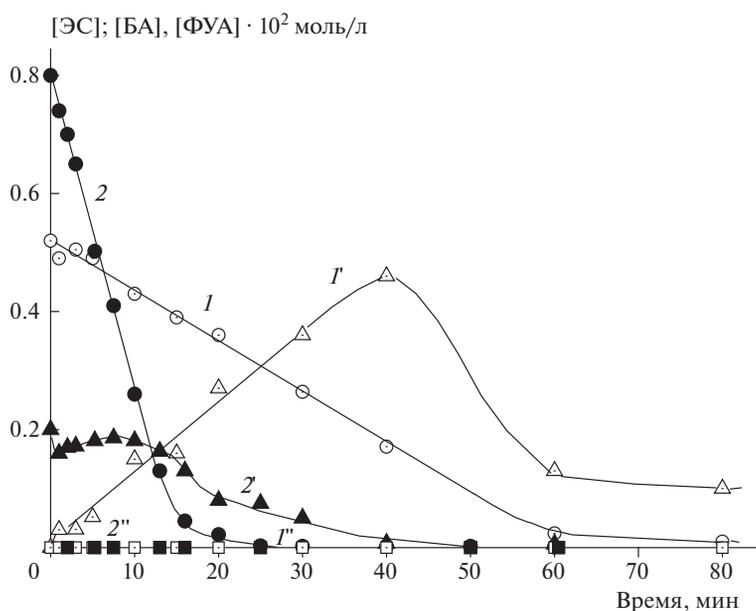
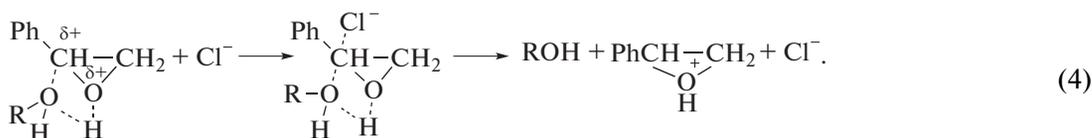


Рис. 6. Кинетические кривые расходования эпоксида стирола (1, 2), превращения бензальдегида (1', 2') и фенилуксусного альдегида (1'', 2'') в ДС_(ЭС-ТСК) в барботажном реакторе в атмосфере O₂: 1, 1', 1'' — растворитель 1-октанол, [ЭС] = 0.52, [ТСК] = 2.9 · 10⁻³ моль/л, 343 К; 2, 2', 2'' — растворитель этанол, [ЭС] = 0.8, [ТСК] = 1.1 · 10⁻³ моль/л, 323 К.

Последний по времени поступления довод в пользу гипотезы связи сопряженности реакций алкоголиза и появления карбена представляют данные этой работы. Главное в них – при изменении формы и величины алифатического фрагмента спирта (он же – растворитель, он же – реагент) изменяется его способность атаковать оксирановое кольцо; при этом симбатно меняется способность двойной системы эпоксид–кислота поглощать кислород. В подтверждение этого вывода приводим данные опытов по сравнению скоростей брутто-расходования ЭС в ДС_(ЭС–ТСК) в растворах этанола и 1-октанола (рис. 6). Отношение удельных скоростей расходования ЭС – $k_{ЭТ}/k_{ОКТ} \approx 16$ ($k = V/[ТСК]$), т.е. эпоксид гораздо быстрее расходуется в этаноле. Этот результат согласуется с наблюдениями и выводами, сделанными выше. Из рис. 6 следуют два интересных наблюдения: 1) в растворах первичных спиртов в ДС_(ЭС–ТСК) не накапливается фенилуксусный альдегид (ФУА); в трет-бутанольных растворах скорость его накопления примерно на порядок превышала скорость накопления бензальдегида; 2) кинетика образования бензальдегида в растворах первичных спиртов явно сложнее, чем в растворах БУХ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В завершение статьи констатируем, что перспективную, по нашему мнению, мысль о жесткой связи процессов гетеролиза ЭС и окисления ДС_(ЭС–ТСК) воплотить в конкретную схему механизма превращения ДС не удалось. Изучения макрокинетики сложного каталитического процесса для этого оказалось недостаточно. Возможно, действенным средством дальнейшего исследования механизма превращения двойной системы, поглощающей кислород, могут быть соответствующие расчетные работы, объясняющие появление карбена в условиях протекания гетеролитической реакции превращения эпоксида под действием кислоты в мягких условиях. Не исключено, что в понимании механизма могло бы помочь экспериментальное решение вопроса о пути появления пероксида водорода в окисляющейся двойной системе.

Работа выполнена по теме госзадания (тема № АААА–А19–119071890015–6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gorzynski Smith J.* // *Synthesis*. 1984. № 8. P. 629; <https://doi.org/10.1055/s-1984-30921>
2. *Vilotijevic I., Jamison T.F.* // *Angev. Chem. Inter. Ed.* 2009. V. 48. № 29. P. 5250; <https://doi.org/10.1002/anie.200900600>
3. *Крылов А.В., Мохаммед А.Х., Егорова В.В., Борисова Е.Я., Борисова Н.Ю., Флид В.Р.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2012. № 6. С. 1119.
4. *Weil T., Kotke M., Kleiner Ch. M., Schreiner P.R.* // *Org. Lett.* 2008. V. 10. № 8. P. 1513; <https://doi.org/10.1021/ol800149y>
5. *Zhou Y.-X., Chen Y.-Z., Hu Y. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 1; <https://doi.org/10.1002/chem201404104>
6. *Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Concepcion P., Fornes V., Garsia H.* // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. № 44. P. 5443; <https://doi.org/10.1039/c2cc31385e>
7. *Parker R.E., Isaacs N.S.* // *Chem. Rev.* 1959. V. 53. № 4. P. 737; <https://doi.org/10.1021/cr50028a006>
8. *Biggs J., Chapman N.B., Finch A.F., Wray V.* // *J. Chem. Soc. (B)*. 1971. V. 1. P. 55; <https://doi.org/10.1039/J29710000055>
9. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *ДАН.* 1996. Т. 350. № 3. С. 357.
10. *Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 10. С. 2452.
11. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 12. С. 22; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22090084>
12. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Нефтехимия.* 1999. Т. 39. № 2. С. 107.
13. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Нефтехимия.* 2003. Т. 43. № 3. С. 199.
14. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Нефтехимия.* 2012. Т. 52. № 5. С. 362.
15. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Хим. физика.* 2016. Т. 35. № 10. С. 21; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16100095>
16. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Хим. физика.* 2018. Т. 37. № 12. С. 28; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120075>
17. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 1. С. 19; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010112>
18. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 7. С. 11; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070086>
19. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Нефтехимия.* 2010. Т. 50. № 2. С. 164.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА С КВАРЦЕМ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ

© 2023 г. В. Я. Агроскин^{1*}, Б. Г. Бравый¹, Г. К. Васильев¹, В. И. Гурьев¹,
С. А. Каштанов¹, Ю. А. Чернышев¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: agroskin@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2022;

после доработки 19.12.2022;

принята в печать 20.01.2023

Экспериментально исследовано изменение поверхностной проводимости кварца при воздействии на него газообразного фтористого водорода. Показано, что поверхностная проводимость кварца в процессе реакции изменяется более чем в 10^8 раз. Рассмотрены возможные гетерогенные химические процессы, определяющие наблюдаемые экспериментальные результаты.

Ключевые слова: фтористый водород, кварц, поверхностная проводимость.

DOI: 10.31857/S0207401X23120026, **EDN:** QZMOML

ВВЕДЕНИЕ

Химическое травление кварца с применением фтористого водорода (HF) исследуется на протяжении нескольких десятилетий, так как этот процесс представляет как научный интерес, так и практическое значение. Особенно это актуально в последнее время в связи с развитием кремниевой электроники и солнечной энергетики.

Обсуждению данного вопроса посвящен ряд обзоров [1–4], в которых рассматриваются как механизмы химических процессов, происходящих при травлении, так и аспекты их практического применения. При этом исследуется травление кварца как с помощью плавиковой кислоты (так называемое жидкостное травление), так и обработка кварца безводным фтористым водородом (сухое травление). Можно считать установленным фактом, что в процессе сухого травления вначале происходит адсорбция HF на поверхности кварца и образуется жидкофазный слой, а далее процесс травления мало отличается от жидкостного травления [5, 6]. Не вдаваясь в детали элементарных актов, можно выделить два основных канала реакции – первый, когда взаимодействие адсорбированного HF с кварцем приводит к образованию SiF₄ и воды, и второй, когда продуктами реакции являются H₂SiF₆ и H₂O. Отметим, что образующаяся в реакции кремнефтори-

стоводородная кислота может существовать только в виде раствора, и на начальных стадиях травления, когда концентрация воды невысокая, она разлагается на SiF₄ и HF. То есть по крайней мере на начальных стадиях второй канал реакции можно не принимать во внимание. В последующем, по мере образования больших количеств воды, H₂SiF₆ может накапливаться в растворе и вступать в реакцию с кварцем с образованием SiF₄ и H₂O [6]. Образующийся в ходе химических процессов четырехфтористый кремний в силу большой летучести выделяется в газовую фазу, а вода остается адсорбированной на поверхности. При экспериментальном исследовании процессов травления кварца фтористым водородом основное внимание в многочисленных работах обращается на определение скорости травления и влияния на нее различных факторов: температуры, состава газовой смеси, давления. Кроме того, изучалось изменение морфологии поверхности при травлении. В качестве методов исследования в основном применялись инфракрасная спектроскопия и электронная микроскопия. В настоящей работе для исследования процесса травления кварца газообразным фтористым водородом впервые (насколько нам известно) предлагается использовать метод измерения поверхностной электропроводности.

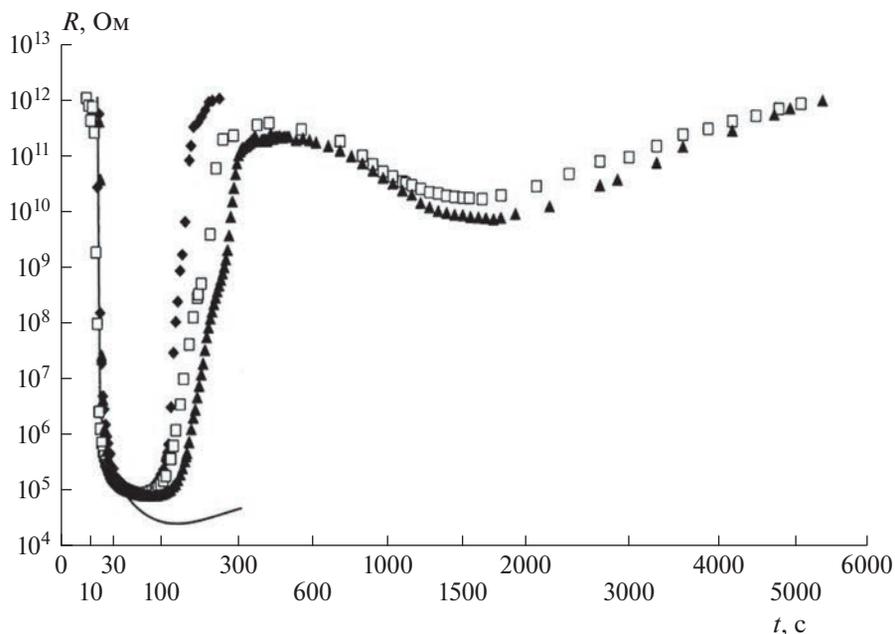


Рис. 1. Зависимость поверхностного сопротивления от времени для трех последовательных экспериментов: \blacklozenge — первый, \square — второй, \blacktriangle — третий. Диаметр кварцевого стержня — 2.4 см, расстояние между электродами — 20 см, начальное давление HF — 60 Торр. Сплошная кривая — результат расчета.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и в работе [7], экспериментальная установка включала реактор, систему приготовления и напуска фтористого водорода. Реактор представлял собой трубу из тefлона внутренним диаметром 8.0 см и длиной 50.0 см, которая по концам была герметично уплотнена фланцами из нержавеющей стали. Полный объем реактора составлял 2.2 л. По оси реактора помещался кварцевый стержень длиной 20.0 см. На концах стержня крепились кольцевые медные электроды. Крепление электродов позволяло перемещать их вдоль кварцевого стержня, что давало возможность изменять расстояние между электродами. В ходе экспериментов измерялось изменение поверхностного сопротивления. Система позволяла регистрировать сопротивление в диапазоне $1\text{--}10^{12}$ Ом. Было установлено, что результаты измерения не зависели от полярности прикладываемого напряжения. Кроме сопротивления контролировалось полное давление газовой смеси в реакторе. Фтористый водород получали из фтора и водорода с последующей очисткой его путем перемораживания с использованием жидкого азота. Эксперименты проводились при температуре 298 К с кварцевыми стержнями трех диаметров: 0.3, 0.7 и 2.4 см. Начальное давление HF в реакторе изменяли в диапазоне 30–60 Торр.

В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены экспериментальные зависимости поверхностного сопротивления и изменения полного давления

в реакторе от времени t для трех последовательных экспериментов с одним и тем же кварцевым стержнем диаметром 2.4 см.

Начальное давление HF в реакторе составляло 60 Торр, а расстояние между электродами — 20.0 см. Первая зависимость была получена для кварцевого стержня, который до этого не подвергался воздействию фтористого водорода. На этой зависимости значения сопротивления после $t \approx 300$ с были больше верхнего предела измерения (10^{12} Ом) и на графике не приводятся. Для наглядности шкала времени представлена в нелинейном виде. В начале реакции происходит резкое падение сопротивления примерно до 10^5 Ом (R_{min}). Затем некоторое время оно почти не меняется для всех трех последовательных экспериментов. Далее происходит повышение сопротивления, которое для первой зависимости достигает верхнего предела диапазона измерения. В последующих экспериментах 2 и 3 после достижения максимума происходит уменьшение сопротивления (примерно в 10 раз) с последующим его медленным возрастанием. Зависимости во всех последующих опытах по характеру близки друг другу.

Из зависимостей, представленных на рис. 2, видно, что независимо от того, подвергалась ли поверхность кварца до этого воздействию фтористого водорода или нет, они практически идентичны: в начале давление возрастает до 47 Торр, а затем уменьшается на 2 Торр и стабилизируется.

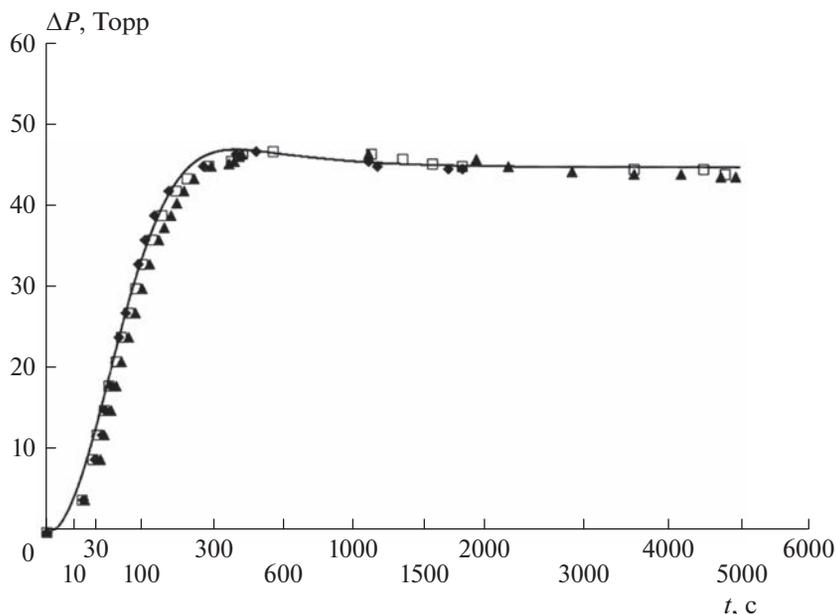


Рис. 2. Зависимость изменения полного давления в реакторе от времени для трех последовательных экспериментов: \blacklozenge – первый, \square – второй, \blacktriangle – третий. Диаметр кварцевого стержня – 2.4 см, расстояние между электродами – 20 см, начальное давление HF – 60 Торр. Сплошная кривая – результат расчета.

Аналогичные зависимости были получены для кварцевых стержней с другими диаметрами.

Полученные экспериментальные результаты показали, что значения R_{min} прямо пропорциональны расстоянию между электродами и обратно пропорциональны диаметру кварцевого стержня. При интерполяции расстояния между электродами к нулю, сопротивление тоже стремится к нулю. Кроме того, следует отметить, что время достижения R_{min} практически не зависит от диаметра стержня и начального давления фтористого водорода и составляет (70 ± 20) с. Эти экспериментальные факты позволяют сделать вывод о том, что в наших экспериментах влияние электродных процессов на проводимость незначительно и в дальнейших обсуждениях оно не рассматривается.

На рис. 3 представлены зависимости проводимости $1/R_{min}$ от начального давления HF для разных диаметров стержней. Видно, что они подчиняются линейному закону и имеют пороговый характер по давлению.

На рис. 4 представлены внешний вид и рельеф поверхности кварца после многократного воздействия на него фтористого водорода. Фотографии были получены с использованием оптического микроскопа. Из рис. 4 видно, что травление кварца носит неравномерный характер. Глубина рельефа составляет порядка 10 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ литературных данных [4–6, 8, 9] показал, что для описания полученных экспериментальных результатов может быть рассмотрена следующая система химических процессов:

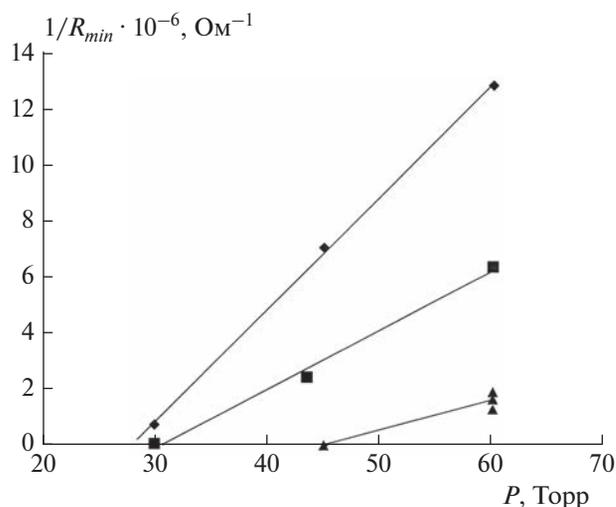
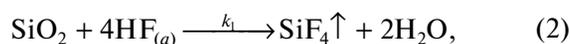


Рис. 3. Зависимости проводимости $1/R_{min}$ от начального давления HF для стержней разных диаметров: \blacklozenge – 2.4 см, \blacksquare – 0.7 см, \blacktriangle – 0.3 см.

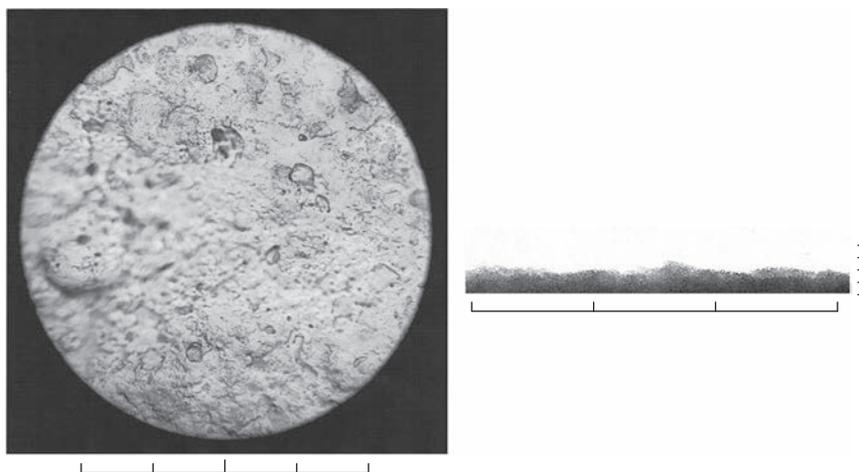
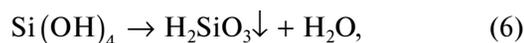
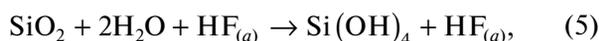
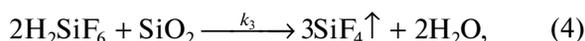


Рис. 4. Внешний вид и рельеф поверхности кварца после многократного воздействия на него фтористого водорода (цена деления горизонтальной масштабной линейки – 100 мкм, вертикальной – 10 мкм).



где $\text{HF}_{(a)}$ обозначает молекулу фтористого водорода, адсорбированную на поверхности кварца. Стрелки рядом с формулами SiF_4 и H_2SiO_3 указывают на то, что четырехфтористый кремний выделяется в газовую фазу, а метакремниевая кислота выпадает в осадок в виде геля. Реакции (2) и (3) показывают непосредственное взаимодействие $\text{HF}_{(a)}$ с кварцем с образованием соответственно SiF_4 и H_2SiF_6 . По мере наработки воды и образования ортокремниевой кислоты по реакции (5) и метакремниевой кислоты по реакции (6), необходимо учитывать процессы (7)–(10). Отметим, что кремниевые кислоты от опыта к опыту могут накапливаться на поверхности кварца. Из работы [6] следует, что кремнефтористоводородная кислота может реагировать с кварцем по реакции (4). Что касается реакции (6), то известно, что она довольно медленная и ее влияние может проявляться на больших временах. Так как, в результате реакций (7)–(10) образуются те же продукты, что и в результате реакций (2) и (3), а основным реагентом является $\text{HF}_{(a)}$, то влияние этих реакций может быть учтено посредством констант скорости k_1 и k_2 . В связи с этим была со-

ставлена следующая система дифференциальных уравнений, в которых учитываются только химические реакции (1)–(4):

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HF}]}{dt} &= -\frac{1}{4}v[\text{HF}]\varepsilon\frac{S}{V}, \\ \frac{d[\text{HF}_{(a)}]}{dt} &= \frac{1}{4}v[\text{HF}]\varepsilon - 4k_1[\text{HF}_{(a)}] - 6k_2[\text{HF}_{(a)}], \\ \frac{d[\text{H}_2\text{SiF}_6]}{dt} &= \frac{1}{6}k_2[\text{HF}_{(a)}] - 2k_3[\text{H}_2\text{SiF}_6], \\ \frac{d[\text{SiF}_4]}{dt} &= \frac{1}{4}k_1[\text{HF}_{(a)}]\frac{S}{V} + \frac{3}{2}k_3[\text{H}_2\text{SiF}_6]\frac{S}{V}, \end{aligned}$$

где v – тепловая скорость молекул HF; ε – вероятность адсорбции HF при столкновении со стенкой; k_1, k_2, k_3 – константы скорости реакций; S – площадь поверхности кварцевого стержня; V – объем реактора (за вычетом объема кварцевого стержня). Концентрации веществ в газовой фазе выражены в числах частиц в кубическом сантиметре, а на поверхности – в числах частиц на квадратном сантиметре.

Данная система уравнений решается аналитически. Решение в связи с его громоздкостью в статье не приводится. На рис. 2 сплошной кривой представлен результат расчета изменения полного давления в реакторе во времени. Полное давление – сумма парциальных давлений HF и SiF_4 . В расчете использовали следующие значения констант: $v = 5.6 \cdot 10^4$ см/с, $\varepsilon = 8.0 \cdot 10^{-6}$, $k_1 = 8.0 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, $k_2 = 2.0 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, $k_3 = 2.0 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, $S = 150$ см 2 , $V = 2100$ см 3 . Константы $\varepsilon, k_1, k_2, k_3$ подбирали для наилучшего согласия расчета с экспериментальными результатами. Аналогичные расчеты были выполнены и для стержней других диаметров, а также для других начальных давлений HF. При этом значения констант различа-

лись не более чем на 30%. Из сопоставления величин констант k_1 и k_2 видно, что основным каналом реакции адсорбированного фтористого водорода с кварцем, как и следовало ожидать, является образование SiF_4 в реакции (2). Что касается реакции (3) то, как было отмечено во Введении, кремнефтористоводородная кислота, образующаяся в ходе этой реакции, может существовать только в растворе и ее участие в процессе травления кварца начинает сказываться только тогда, когда нарабатывается определенное количество воды. Отметим, что полученное значение вероятности ϵ позволяет оценить характерное время адсорбции, которое в наших условиях существенно (на несколько порядков) превышает характерное время диффузии молекул, и поэтому вклад диффузионной составляющей в кинетику процессов можно не учитывать.

Вследствие того, что при взаимодействии HF с кварцем травление происходит неравномерно (рис. 4), то как и в работе [10] при взаимодействии HF со стеклом, а также исходя из того, что проводимость имеет пороговый характер по давлению (рис. 3), можно предположить, что на поверхности существуют участки с разной адсорбционной и реакционной способностью. Поэтому на начальной стадии процесса образуются зоны с разной проводимостью, в том числе и ниже порога чувствительности нашей измерительной аппаратуры. По мере увеличения адсорбированных на поверхности молекул суммарная проводимость растет и может быть измерена нашим оборудованием.

Как было отмечено выше, измеренные значения R_{min} прямо пропорциональны расстоянию между электродами и обратно пропорциональны диаметру кварцевого стержня. Кроме того, время достижения R_{min} одинаково для всех стержней. На основании этого для R_{min} можно записать следующее выражение:

$$R_{min} = \rho \frac{l}{\pi D d}, \quad (I)$$

где ρ — удельное сопротивление, Ом · см; l — расстояние между электродами, см; D — диаметр стержня, см; d — толщина проводящего слоя, см. Из кинетической зависимости (рис. 2) по убыванию давления (в предположении, что плотность проводящего слоя равна 1 г/см^3) можно оценить величину $d = 3 \cdot 10^{-4}$ см. Из этого значения d и формулы (I) была рассчитана удельная проводимость: $\rho^{-1} = 0.1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Полученное значение удельной проводимости соответствует массовой концентрации плавиковой кислоты — 98.5% [11]. Таким образом, на начальном этапе травления поверхностное сопротивление в основном обусловлено сопротивлением адсорбированного фтористого водорода с небольшой примесью воды. На основании этого была рассчитана зависи-

мость изменения сопротивления от времени, представленная на рис. 1 сплошной линией. При этом использовались рассчитанные кинетические зависимости, которые позволяют определить текущие массовые концентрации адсорбированного фтористого водорода и продуктов реакции в воде (которая сама является продуктом реакции) на поверхности кварца. Как показывает расчет, основным веществом, растворенным в воде, которое определяет проводимость раствора на начальном временном интервале, является $\text{HF}_{(a)}$. По рассчитанным массовым концентрациям на основе данных [11] определялось удельное сопротивление раствора. Кроме того, рассчитанные концентрации в предположении, что плотность раствора близка к 1 г/см^3 , позволяют оценить толщину проводящего слоя и далее по формуле (I) — поверхностное сопротивление. При расчете толщины проводящего слоя учитывалось, что зависимость поверхностного сопротивления имеет пороговый характер, т.е. на поверхность кварца должно адсорбироваться определенное количество фтористого водорода, чтобы слой стал проводящим.

Можно предположить, что на начальном этапе основными носителями заряда являются ионы H_2F^+ и HF_2^- , образующиеся в результате реакции $3\text{HF} \leftrightarrow \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$. К моменту времени достижения R_{min} на изменение сопротивления начинают влиять многие факторы: убывание концентрации $\text{HF}_{(a)}$, сокращение каналов проводимости вследствие травления кварца, образование кремниевой кислоты, воды и геля. Гель, как упоминалось выше, образуется в результате перехода ортокремниевой кислоты ($\text{Si}(\text{OH})_4$) в метакремниевую (H_2SiO_3) по реакции (6). Все эти факторы могут приводить к наблюдаемому в эксперименте довольно резкому повышению сопротивления. Что касается второго минимума на зависимости R от t в районе $t = 1500$ с (рис. 1), то его появление при повторных экспериментах с одним и тем же кварцевым стержнем, возможно, связано с тем, что в процессе травления в проводящий слой начинают поступать и накапливаться в нем примеси, содержащиеся в кварце. Такими примесями могут быть соли калия и натрия. Количественное описание такой сложной многофакторной системы — трудная задача, которая в настоящей работе не рассматривается.

ВЫВОДЫ

1. Для исследования процесса травления кварца газообразным фтористым водородом предложен и реализован метод измерения поверхностной электропроводности.

2. Экспериментально показано, что в процессе реакции травления кварца поверхностное сопротивление изменяется более чем на восемь порядков, и это изменение имеет сложный характер.

3. Предложена модель травления, включающая процессы адсорбции и химической кинетики в адсорбционном слое, на основе которой составлена и решена система дифференциальных уравнений. Модель удовлетворительно описывает изменение полного давления в реакторе и начальный участок изменения поверхностного сопротивления.

4. Полное описание изменения поверхностного сопротивления является довольно трудной многопараметрической задачей и требует дальнейшей проработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзаданием (тема № ААА-А19-119070790003-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spierings G.A.C.M.* // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 6261.
2. *Montano-Miranda G.* // Dis. ... doct. phil. Faculty of the department of chemical and environmental engineering in the Graduate College the university of Arizona, 2006.
3. *Hyeongsik P., Cho J.H., Jung J.H. et al.* // Rev. Wet Chem., Curr. Photovolt. Res. 2017. V. 5. № 3. P. 75.
4. *Fischer A., Routzahn A., George S.M. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. 2021. V. 39. № 3.
5. *Cleiments L.D., Busse J.E., Mehta J.* American Society for Testing and Materials. University of Nebraska-Lincoln, 1989.
6. *Helms C.R., Deal B.E.* // J. Vac. Sci. Technol. 1992. V. 10. P. 806.
7. *Агроскин А.Я., Бравый Б.Г., Васильев Г.К. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 1.
8. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000.
9. *Yoon S.Y., Choi S.-E., Lee J.S.* // J. Nanomaterials. 2013. V. 2013. Article ID 510524; <https://doi.org/10.1155/2013/510524>
10. *Park H., Cho J.H., Jung J.H. et al.* // Curr. Photovolt. Res. 2017. V. 5. № 3. P. 75; <https://doi.org/10.21218/CPR.2017.5.3.075>
11. Honeywell Fluorine Products, 101 Columbia Road Morristown, NJ 07962-1053. 2014; www.hfacid.com

ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ПРЯМОЙ ТРЕХТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ ИОНОВ ЦЕЗИЯ И БРОМА В ПРИСУТСТВИИ АТОМОВ КРИПТОНА, КСЕНОНА И РТУТИ

© 2023 г. В. М. Азриель¹, В. М. Акимов¹, Е. В. Ермолова¹, Д. Б. Кабанов¹, Л. И. Колесникова¹, Л. Ю. Русин^{1*}, М. Б. Севрюк¹

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

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

Поступила в редакцию 12.04.2023;

после доработки 12.05.2023;

принята в печать 22.05.2023

В рамках метода квазиклассических траекторий на полуэмпирических адиабатических поверхностях потенциальной энергии рассмотрены области существования прямой трехтельной рекомбинации $Cs^+ + Br^- + R \rightarrow CsBr + R$ ($R = Kr, Xe, Hg$) в случае центральных соударений ионов Cs^+ и Br^- и нулевого параметра запаздывания. Области рекомбинации определяются с помощью значительно более точной процедуры, чем в предшествующих работах. Особое внимание уделено функциям прозрачности рекомбинации и роли ориентационных углов в исходе трехтельного столкновения. Приведенные вычисления демонстрируют большую сложность структуры областей рекомбинации.

Ключевые слова: прямая трехтельная рекомбинация ионов, траекторное моделирование, область рекомбинации, функция прозрачности, прицельный параметр, ориентационные углы, энергии столкновения.

DOI: 10.31857/S0207401X2312004X, EDN: ZHPFSM

1. ВВЕДЕНИЕ

История изучения ион-ионной рекомбинации (и взаимной нейтрализации ионов) в газовой фазе ведет свое начало со статей Томсона и Резерфорда [1, 2], которые наблюдали рекомбинацию ионов в газах, подвергавшихся воздействию рентгеновского излучения. Постоянный интерес к реакциям прямой трехтельной ион-ионной рекомбинации $A^+ + B^- + R \rightarrow AB + R$ (R – так называемое третье тело, уносящее избыточную энергию рекомбинирующей ионной пары $A^+ + B^-$) на протяжении последующего века с четвертью обусловлен тем, что эти реакции, наряду с обратными реакциями столкновительно-индуцированной диссоциации (СИД) нейтральных молекул на ионы, являются важнейшей составной частью очень многих ключевых процессов, протекающих в плазменных или высокотемпературных газовых средах как естественного, так и искусственного происхождения. В частности, конкуренция процессов ион-ионной рекомбинации и взаимной нейтрализации, с одной стороны, и процессов СИД, с другой стороны, в значительной степени ответственна за концентрацию ионов в плазмах; ион-ионная рекомбинация может приводить к

квадратичному обрыву цепных превращений, используется в технологиях синтеза новых материалов или обработки поверхностей твердых тел и играет существенную роль в кинетике активных сред эксимерных лазеров на моногалогенидах инертных газов (см., например, энциклопедию [3], энциклопедические статьи [4, 5], монографии [6–8] и работы, цитированные в этих источниках).

Примерами недавних исследований различных рекомбинационных и нейтрализационных процессов в контексте практически важных физических задач могут служить работы [9, 10] (посвященные вопросам скорости горения и свойствам пламен), [11, 12] (где речь идет о химических реакциях в солнечных ячейках), [13] (где проведен расчет концентраций ионов на разной высоте в земной атмосфере) и [14] (где излагаются результаты экспериментальных исследований гетерогенной рекомбинации атомов H, O и N на кварце). Обратные процессы столкновительной диссоциации недавно рассматривались, например, в статьях [15, 16].

Изучение динамических механизмов прямой трехтельной рекомбинации (как ионов, так и нейтральных частиц) чрезвычайно осложняется тем, что какие-либо методы экспериментального

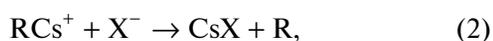
определения динамических характеристик прямой трехтельной рекомбинации в настоящее время отсутствуют. Единственный высокоинформативный метод экспериментального исследования динамики элементарных процессов – метод скрещенных молекулярных пучков – к прямой трехтельной рекомбинации неприменим (хотя он с успехом используется для изучения обратных процессов СИД), так как экспериментально осуществить пересечение трех достаточно интенсивных пучков или двух пучков и плотной газовой мишени чрезвычайно сложно. При этом также неясно, как различать продукты трехтельных столкновений и продукты попарного рассеяния частиц (в частности, продукты рекомбинации, протекающей по схеме связанного комплекса, например: $A^+ + R \rightarrow (RA^+)^*$, $(RA^+)^* + R \rightarrow RA^+ + R$, $RA^+ + B^- \rightarrow AB + R$) и как идентифицировать возбужденные и долгоживущие промежуточные комплексы. Наконец, очень большую трудность представляет учет значительного числа побочных реакций, протекающих в разрядах [6]. Поэтому любая надежная информация о динамике прямой трехтельной рекомбинации может быть получена только в результате компьютерного моделирования, т.е. квантовых, полуклассических или траекторных расчетов (в ряде случаев с использованием импульсного приближения).

Численные процедуры типа Монте-Карло для моделирования прямой трехтельной ион-ионной рекомбинации начали широко применяться в 1980 г. [17, 18] после основополагающей статьи [17], хотя отдельные работы публиковались и существенно раньше [19]. В первых статьях, посвященных такому моделированию (см., например, [17–21]), использовалось импульсное (или близкое к импульсному) описание взаимодействия частиц, не требующее знания реальной поверхности потенциальной энергии (ППЭ), управляющей процессом [22, 23].

Начиная с 2004 г. [24], 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.) в рамках метода квазиклассических траекторий (на полупериодических диабатических ППЭ) проводятся систематические исследования динамических механизмов двух типов рекомбинационных процессов [24–49]: прямой трехтельной рекомбинации [24–47, 49]

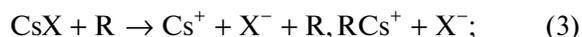


и бимолекулярной рекомбинации [45, 48]



где X^- – анион галогена F^- , Br^- или I^- , а R – атом инертного газа Ar, Kr, Xe или ртути Hg. Поверхно-

сти потенциальной энергии, управляющие реакциями (1), (2), построены на основе динамических характеристик обратных реакций СИД



эти характеристики получены в экспериментах со скрещенными молекулярными пучками (см. аннотированную библиографию [50]). Согласно принципу микроскопической обратимости [51–53], для данных X^- и R все четыре реакции (1)–(3) управляются одной и той же ППЭ. Третий канал СИД, $CsX + R \rightarrow RX^- + Cs^+$, наблюдался в молекулярно-пучковых экспериментах только для системы $CsI + Xe$ [54, 55]. В работах [56–58] были рассмотрены импульсные модели для реакций (1), а в статье [59] – для реакций (2).

Интересно отметить, что уже в 1980-х годах при моделировании прямой трехтельной ион-ионной рекомбинации в рамках импульсных представлений изучались реакции $M^+ + X^- + R \rightarrow MX + R$, где M^+ – катион щелочного металла, X^- – анион галогена, а R – атом инертного газа. Например, в работе [21] рассматривались системы $M^+ + F^- + R$ с $M^+ = Na^+, K^+$ и $R = Ne, Ar$. Реакции (1) и (2) как процессы, обратные реакциям СИД (3), кратко обсуждаются в диссертации [60].

Исследования [25–47, 49] показали, что прямая трехтельная рекомбинация (1) обладает достаточно богатой динамикой и может осуществляться по нескольким механизмам, что проявляется, в частности, в сложной структуре областей существования рекомбинации в пространстве кинематических параметров трехтельного столкновения частиц, т.е. величин, составляющих набор начальных условий траектории. В работах [30, 38, 42] приведены примеры изображений таких областей для систем $Cs^+ + Br^- + R$ с $R = Kr, Xe, Hg$. Целью настоящей статьи является более подробное описание областей существования рекомбинации (полученных с помощью нового, более точного алгоритма) для этих систем. Для краткости мы будем говорить об *областях рекомбинации* вместо более корректных терминов “область существования рекомбинации” или “область реализации рекомбинации”. Объяснение найденных нами закономерностей в структуре областей рекомбинации мы рассчитываем дать в последующих публикациях.

Статья построена следующим образом. После настоящего введения в разд. 2 мы описываем кинематические параметры прямой трехтельной рекомбинации (в случае центрального столкновения ионов, которому посвящена данная работа) и излагаем особенности процедуры интегрирования траекторий в наших расчетах. В разд. 3 рассматриваются функции прозрачности рекомбинации (аргументом этих функций является прицельный параметр третьего тела b_R), а в разд. 4 – двумерные

“срезы” $b_R = \text{const}$ областей рекомбинации. За-
мечания разд. 5 завершают работу.

2. КИНЕМАТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕКОМБИНАЦИИ И МЕТОДОЛОГИЯ РАСЧЕТОВ

При моделировании элементарного процесса, включающего три атомарные частицы (они могут быть нейтральными атомами или атомарными ионами), методом квазиклассических траекторий полный набор начальных условий траектории всегда состоит из восьми кинематических параметров независимо от природы процесса. В настоящей статье мы ограничимся описанием областей рекомбинации (1) в случае центрального (или лобового) соударения ионов Cs^+ и Br^- , когда прицельный параметр b_i соударения ионов равен нулю. Кроме того, мы будем полагать, что так называемый параметр запаздывания T_{del} (безразмерный параметр, характеризующий задержку в прибытии третьего тела R относительно момента времени, когда расстояние между рекомбинирующими ионами достигает минимума [37, 43, 46, 47, 49]) также равен нулю. Равенство $T_{del} = 0$ для центральных соударений ионов означает, что все три частицы Cs^+ , Br^- , R одновременно достигают зоны сильного отталкивательного взаимодействия. Изображения областей рекомбинации в работах [30, 38, 42] также относились лишь к случаю нулевых параметров b_i и T_{del} .

При моделировании прямой рекомбинации атомарных ионов A^+ и B^- в присутствии нейтрального атома R число кинематических параметров в том случае, когда $b_i = 0$ и $T_{del} = 0$, сокращается до пяти. Во всех наших предыдущих работах, в которых рассматривалась прямая трехтельная рекомбинация (1) с центральными соударениями ионов [25–36, 38–40, 42, 44, 45], и в настоящей статье в качестве этих параметров использовались следующие величины:

– 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 $\text{Cs}^+ - \text{X}^-$,

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

– полярный (или зенитный) угол Θ и азимутальный угол Φ вектора начальной относительной скорости ионов ($0 \leq \Theta \leq 180^\circ$, $0 \leq \Phi < 360^\circ$).

Начальное межъядерное расстояние d_i между ионами мы всегда полагаем равным 250 а.е. Начальная конфигурация частиц для прямой трехтельной рекомбинации (1) с центральными со-

ударениями ионов схематически показана в работах [27, 28, 30, 33, 34, 36, 38]. Предполагается, что в начальный момент времени центр масс ионной пары $\text{Cs}^+ - \text{X}^-$ совпадает с началом декартовой системы координат x, y, z и имеет нулевую скорость, третье тело R лежит в координатной плоскости x, y на расстоянии b_R от оси x , а его скорость параллельна оси x . Начальная относительная скорость ионов равна $v_i = (2E_i/\mu_i)^{1/2}$, где μ_i – приведенная масса ионов, а начальная скорость атома R равна $v_R = (2E_R/\mu_R)^{1/2}$; здесь μ_R – приведенная масса этого атома и ионной пары.

Начальные координаты иона цезия равны $-\delta_{\text{Cs}} d_i(e_x, e_y, e_z)$, где $e_x = \cos \Theta$, $e_y = \sin \Theta \cos \Phi$, $e_z = \sin \Theta \sin \Phi$ (т.е. полярный угол Θ отсчитывается от оси x) и $\delta_{\text{Cs}} = m_x/(m_{\text{Cs}} + m_x)$. Начальные координаты иона галогена равны $\delta_x d_i(e_x, e_y, e_z)$, где $\delta_x = m_{\text{Cs}}/(m_{\text{Cs}} + m_x)$. Здесь m_{Cs} и m_x – массы ионов Cs^+ и X^- соответственно. Векторы начальной скорости иона цезия и начальной скорости иона галогена равны $\delta_{\text{Cs}} v_i(e_x, e_y, e_z)$ и $-\delta_x v_i(e_x, e_y, e_z)$ соответственно.

Начальные координаты третьего тела R равны $(v_R \tau(d_i, E_i, \mu_i), b_R, 0)$, где $\tau(d_i, E_i, \mu_i)$ – величина, определяемая следующим образом. Рассмотрим две материальные точки с приведенной массой μ_i , движущиеся вдоль прямой навстречу друг другу под действием кулоновского притяжения с потенциалом $-1/r$ (в атомной системе единиц), где r – расстояние между точками. Предположим, что в начальный момент времени имеет место соотношение $r = d_i$, а кинетическая энергия относительного движения точек равна E_i . Тогда $\tau(d_i, E_i, \mu_i)$ – время, спустя которое точки встретятся. Явная формула для величины $\tau(d_i, E_i, \mu_i)$ в том случае, когда полная энергия $E_i - 1/d_i$ системы точек положительна, приведена в статьях [46, 56]. В работах [25, 28] указан более сложный вариант этой формулы, причем с неправильным знаком: уравнение (13) в статье [25] и уравнение (5.11) в диссертации [28] на самом деле дают значение $-\tau(d_i, E_i, \mu_i)$. Вектор начальной скорости третьего тела R равен $(-v_R, 0, 0)$.

В приведенных выражениях для начальных координат и скоростей частиц Cs^+ , X^- , R заключен точный смысл кинематических параметров E_i , E_R , b_R , Θ , Φ . В подавляющем большинстве наших работ, посвященных прямой трехтельной рекомбинации (1) как с центральными, так и с нецентральными соударениями ионов, энергии столкновения E_i и E_R изменялись от 1 до 10 эВ (значения, типичные для низкотемпературной плазмы [3, 6]), хотя нами рассматривались и

бóльшие [25, 27, 28] (вплоть до 60 эВ [25]), и меньшие [25–28, 32, 37, 42, 45] (вплоть до 0.01 эВ [42]) значения этих энергий.

Для систем $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{R}$ с $\text{R} = \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Hg}$ мы в настоящей статье использовали те же полуэмпирические ППЭ, что и во всех наших предыдущих работах, где исследовалась прямая трехтельная рекомбинация (1) в этих системах методом квазиклассических траекторий [25–45]. Аналитические выражения для этих ППЭ вместе со значениями всех параметров приведены в работах [25, 27, 28, 32, 37, 38, 40, 41, 43].

Гамильтоновы уравнения движения в настоящей статье, как и во всех наших предыдущих работах [25–49], интегрировались методом Адамса–Башфорта шестого порядка, при этом первые пять шагов интегрирования для этого метода после выбора кинематических параметров выполнялись с помощью процедуры Рунге–Кутты четвертого порядка. Величина шага интегрирования полагалась равной 50 а.е. времени, что обеспечивало сохранение полной энергии и полного углового момента системы не хуже единицы в шестом значащем разряде на всем протяжении траектории. Для системы $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Hg}$ для некоторых траекторий мы наблюдали значительно менее точное сохранение полной энергии – с ошибкой, иногда доходящей до 0.1 эВ. Уменьшение шага интегрирования до 10 а.е. времени позволяло для таких траекторий также добиться очень хорошего сохранения полной энергии (в пределах нескольких миллионных электрон-вольта).

Это отличие системы $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Hg}$ от систем $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{R}$ с $\text{R} = \text{Kr}, \text{Xe}$ обусловлено, возможно, тем, что для взаимодействий ионов с атомами криптона и ксенона, с одной стороны, и с атомом ртути, с другой стороны, мы использовали разные формы потенциалов. Потенциалы взаимодействия $\text{Cs}^+ - \text{R}$ и $\text{Br}^- - \text{R}$ с $\text{R} = \text{Kr}, \text{Xe}$ мы описывали формой $Ae^{-r/\rho} - \alpha_{\text{R}}/(2r^4) - C/r^6$, где r – межъядерное расстояние, а α_{R} – поляризуемость атома R [25–30, 32–34, 36–38, 40, 41, 43–46, 49]. Для потенциалов взаимодействия $\text{Cs}^+ - \text{Hg}$ и $\text{Br}^- - \text{Hg}$ мы использовали форму $D_0[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6] - \alpha_{\text{Hg}}/(2r^4)$ [25–28, 30, 38, 40], где $D_0[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6]$ – потенциал взаимодействия Леннарда-Джонса в соответствующей изоэлектронной системе $\text{Xe}-\text{Hg}$ или $\text{Kr}-\text{Hg}$.

Интегрирование рекомбинационной траектории (т.е. траектории, отвечающей рекомбинации) обрывалось, как только оказывались выполненными следующие условия: межъядерное расстояние между ионами не превышает 30 а.е., полная внутренняя энергия E_{int} ионной пары отрицательна, межъядерное расстояние между каждым из ионов и атомом R больше, чем 250 а.е., а полные внутренние энергии этих пар частиц положи-

тельны. В конце каждой рекомбинационной траектории мы вычисляли колебательную энергию E_{vib} образовавшейся молекулы CsBr (эта энергия отсчитывалась от минимума потенциала взаимодействия $\text{Cs}^+ - \text{Br}^-$, равного $-D = -4.39196$ эВ), вращательную энергию E_{rot} и полную внутреннюю энергию $E_{\text{mol}} = E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} = E_{\text{int}} + D$. Если после интегрирования в течение достаточно продолжительного времени t – грубо говоря, спустя $t \geq 10\tau(d_i, E_i, \mu_i)$ – указанные выше критерии рекомбинации все еще не были выполнены, то мы текущую траекторию относили к нерекомбинационному и интегрирование уравнений движения также прекращали.

Необходимо подчеркнуть, что для системы $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Hg}$ уменьшение шага интегрирования с 50 до 10 а.е. времени, приводящее для некоторых траекторий к резкому улучшению точности сохранения полной энергии, не изменяло типа траектории (не превращало рекомбинационные траектории в нерекомбинационные и наоборот) и не сказывалось существенно на величине полной внутренней энергии E_{mol} для рекомбинационных траекторий.

Определение области рекомбинации в пространстве кинематических параметров $E_i, E_{\text{R}}, b_{\text{R}}, \Theta, \Phi$ для данной системы $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{R}$ можно сформулировать как изучение характеристической функции рекомбинации $W_{\text{R}}(E_i, E_{\text{R}}, b_{\text{R}}, \Theta, \Phi)$, ср. со статьей [47]. Значение функции W_{R} равно единице, если траектория с начальными условиями, задаваемыми рассматриваемыми кинематическими параметрами $E_i, E_{\text{R}}, b_{\text{R}}, \Theta$ и Φ , является рекомбинационной, и равно нулю в противном случае. Область рекомбинации – это множество точек $(E_i, E_{\text{R}}, b_{\text{R}}, \Theta, \Phi)$, в которых $W_{\text{R}} = 1$. Исследование зависимости энергии молекулы-продукта от кинематических параметров рекомбинации, т.е. изучение функций $E_{\text{mol}}(E_i, E_{\text{R}}, b_{\text{R}}, \Theta, \Phi)$, $E_{\text{vib}}(E_i, E_{\text{R}}, b_{\text{R}}, \Theta, \Phi)$ и $E_{\text{rot}}(E_i, E_{\text{R}}, b_{\text{R}}, \Theta, \Phi)$, будет проведено в последующих публикациях.

В работах [30, 38, 42] был предложен приближенный алгоритм определения области рекомбинации, в рамках которого для фиксированных значений энергий столкновения E_i, E_{R} и прицельного параметра b_{R} третьего тела двумерная область рекомбинации на сфере с координатами Θ, Φ очерчивается многоугольниками (не обязательно выпуклыми). В расчетах использовались шестиугольники [30] и 36-угольники [38, 42]. Однако этот алгоритм весьма неточен; например, с его помощью невозможно описать область рекомбинации на сфере (Θ, Φ) , состоящую из нескольких компонент связности (такие области встречаются достаточно часто, см. ниже разд. 4).

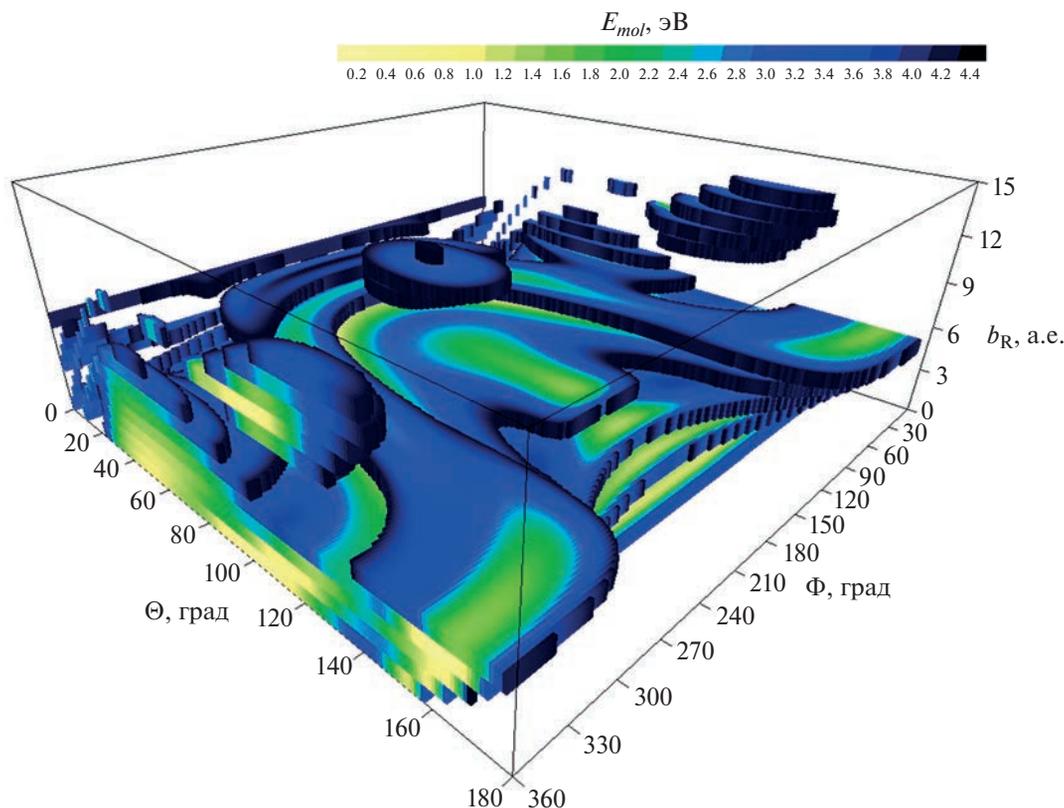


Рис. 1. Область рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Hg}$ при $E_i = 1$ эВ, $E_R = 5$ эВ.

В настоящей статье мы использовали более медленную, но и гораздо более точную процедуру определения области рекомбинации, при которой осуществляется перебор всех значений ориентационных углов Θ , Φ по мелкой сетке.

Для каждого из трех атомов $R = \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Hg}$ мы интегрировали уравнения движения для энергий столкновения E_i и E_R , каждая из которых варьировалась от 1 до 10 эВ с шагом в 1 эВ, для прицельного параметра b_R третьего тела от 0 до 100 а.е. с шагом в 1 а.е., для полярного угла Θ от 0 до 180° с шагом в 1° и для азимутального угла Φ от 0 до 360° с шагом в 1° (таким образом, для каждого из атомов R было проинтегрировано $100 \times 101 \times 181 \times 361 = 659944100$ траекторий). На самом деле не все просчитанные траектории с такими начальными условиями реально различны, так как, во-первых, $\Phi = 0$ и $\Phi = 360^\circ$ – это геометрически одно и то же значение угла Φ ; во-вторых, при $\Theta = 0$ и $\Theta = 180^\circ$ (минимально и максимально возможные значения полярного угла Θ) начальные условия траектории не зависят от азимутального угла Φ ; в-третьих, траектории, отличающиеся только значениями $\Phi = \varphi$ и $\Phi = 360^\circ - \varphi$, симметричны друг другу относительно плоскости xu и обладают поэтому идентичными характеристиками; в-четвертых,

при $b_R = 0$ все траектории, отличающиеся только значением Φ , переходят друг в друга при поворотах вокруг оси x и также обладают идентичными характеристиками.

На рис. 1 и 2 в качестве примеров изображены в координатах (b_R, Θ, Φ) две области рекомбинации, полученные в наших расчетах.

3. ФУНКЦИИ ПРОЗРАЧНОСТИ

Для каждого из третьих тел $R = \text{Kr}, \text{Xe}$ и Hg обозначим через l_{rec} количество четверок (R, E_i, E_R, b_R) , для которых мы наблюдали рекомбинационную траекторию хотя бы для одной пары углов Θ и Φ , а через N – общее число рекомбинационных траекторий. Как объясняется в конце предыдущего раздела, не все эти траектории геометрически различны. Для каждого данного атома R пусть N_{360} – число рекомбинационных траекторий с $\Phi = 360^\circ$ (конечно, число рекомбинационных траекторий с $\Phi = 0$ тоже равно N_{360}), n_0 – количество наборов идентичных рекомбинационных траекторий, начальные условия которых отвечали одним и тем же значениям $\Theta = 0$, E_i , E_R , b_R и различались только значениями угла Φ (каждый набор состоял из 361 траектории, причем из

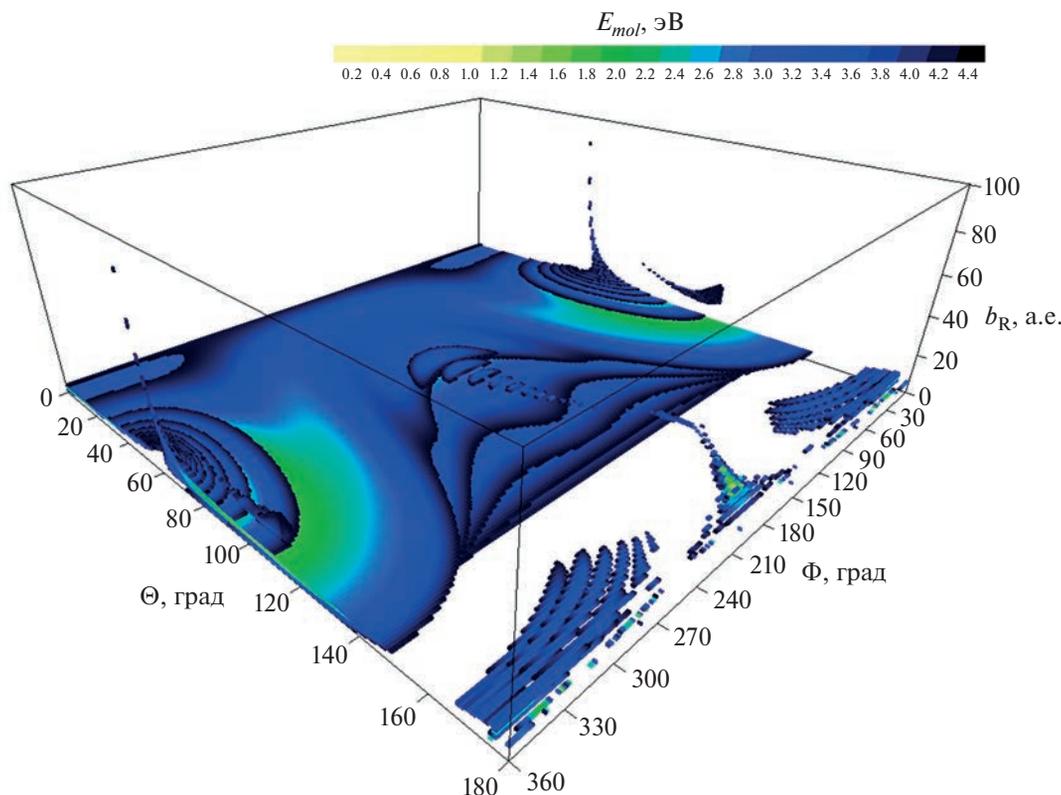


Рис. 2. Область рекомбинации $Cs^+ + Br^- + Xe$ при $E_i = 4$ эВ, $E_R = 1$ эВ. Хорошо видны “лакуны” в множестве тех значений прицельного параметра b_R , для которых существуют рекомбинационные траектории.

этих траекторий одна траектория с $\Phi = 360^\circ$ уже была посчитана при определении числа N_{360} , а n_{180} – количество аналогичных наборов идентичных рекомбинационных траекторий для $\Theta = 180^\circ$. Тогда для каждого атома R число геометрически различных рекомбинационных траекторий равно $N_* = N - N_{360} - 359(n_0 + n_{180})$. Значения величин l_{rec} , N , N_{360} , n_0 , n_{180} , N_* для каждого из трех атомов R собраны в табл. 1.

Общее число траекторий с $\Phi < 360^\circ$, интегрируемых для каждой четверки (R, E_i, E_R, b_R) , равно $181 \times 360 = 65160$. Максимальное число K_{max} ре-

комбинационных траекторий с $\Phi < 360^\circ$, которое мы наблюдали для одной четверки, также указано в табл. 1 для каждого атома R. С другой стороны, для 848 четверок (в рамках всего объема вычислений) траектория оказывалась рекомбинационной только для одной пары углов $(\Theta, \Phi < 360^\circ)$.

Для каждой четверки (R, E_i, E_R, b_R) вероятность рекомбинации (1) с $X^- = Br^-$ при данных значениях E_i , E_R и b_R равна отношению площади двумерной области рекомбинации на единичной сфере с координатами Θ , Φ к площади всей сферы (равной 4π). Эта вероятность по определению есть значение *функции прозрачности* рекомбинации $Cs^+ + Br^- + R$ в точке b_R при данных энергиях столкновения E_i и E_R . Описанная в разд. 2 процедура определения областей рекомбинации дает приближенное значение вероятности рекомбинации, равное

$$p(b_R) = q \sum_{\Phi=0^\circ}^{359^\circ} \sum_{\Theta=1^\circ}^{179^\circ} W_R(E_i, E_R, b_R, \Theta, \Phi) \sin \Theta, \quad (4)$$

где $q = (\pi/180)^2 / (4\pi) = \pi/129600$, а W_R – характеристическая функция рекомбинации. Функция $b_R p(b_R)$ пропорциональна распределению рекомбинационных траекторий по прицельным парамет-

Таблица 1. Результаты подсчета рекомбинационных траекторий

R	l_{rec}	N	N_{360}	n_0	n_{180}	N_*	K_{max}
Kr	1643	8824530	39436	107	7	8744168	47619
Xe	2067	15582451	71147	127	39	15451710	50040
Hg	1948	18149282	84902	157	113	17967450	50760

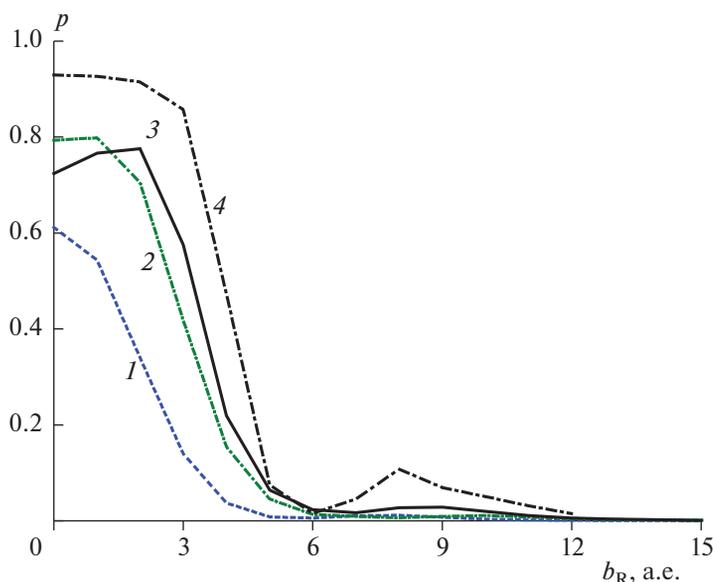


Рис. 3. Кривые 1, 2 и 3 представляют функции прозрачности реакций рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{R}$ с $\text{R} = \text{Kr}, \text{Xe}$ и Hg соответственно, усредненные по ста парам (E_i, E_R) . Кривая 4 – функция прозрачности $p(b_R)$ реакции рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Hg}$ при $E_i = 1$ эВ, $E_R = 5$ эВ. Для этой функции $p(0) = 0.9297$ (что является максимальным значением вероятности рекомбинации по всем четверкам $(\text{R}, E_i, E_R, b_R)$), $b_2 = 8$ а.е. и $\lambda = 0.1156$.

рам при несмещенном розыгрыше b_R в рамках вычислений Монте-Карло [61]. В свою очередь полная вероятность рекомбинации при данных энергиях E_i , E_R и максимальном значении $b_{max} = 100$ а.е. прицельного параметра b_R приближенно равна

$$P = Q \sum_{b_R=1 \text{ а.е.}}^{100 \text{ а.е.}} b_R p(b_R),$$

где $Q = 2\Delta b/b_{max}^2 = 2 \cdot 10^{-4}$ а.е.⁻¹ (здесь $\Delta b = 1$ а.е. – шаг изменения b_R).

Отметим, что при расчете вероятности рекомбинации по формуле (4) априори возможна ситуация, когда $p(b_R) = 0$, хотя рекомбинационные траектории присутствуют – если для каждой из этих траекторий $\Theta = 0$ или $\Theta = 180^\circ$. Однако нам такая ситуация не встретилась. Минимальное значение вероятности рекомбинации $p(b_R)$ по всем четверкам $(\text{R}, E_i, E_R, b_R)$, для которых мы наблюдали рекомбинационные траектории, оказалось равным $2q \sin 1^\circ = 8.46 \cdot 10^{-7}$ (максимальное

значение было равно 0.930, см. рис. 3 и табл. 2). Разумеется, вероятность рекомбинации $p(b_R)$, вычисляемая по формуле (4), и число $K(b_R)$ рекомбинационных траекторий с $\Phi < 360^\circ$, которые мы регистрировали для каждой четверки $(\text{R}, E_i, E_R, b_R)$, тесно связаны между собой.

Гистограмма зависимости вероятности $P = P(E_i, E_R)$ прямой трехтельной рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Xe}$ с центральными соударениями ионов (и нулевым параметром запаздывания) от энергий E_i, E_R приведена в наших работах [27, 28, 32, 38, 44]. Отличительными чертами этой зависимости (функции возбуждения), полученной в статье [27] в рамках вычислений Монте-Карло, и аналогичных зависимостей для реакций $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Kr}$ и $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Hg}$ является уменьшение вероятности рекомбинации с ростом энергий столкновения и приближенное равенство $P(E_1, E_2) \approx P(E_2, E_1)$ (симметрия относительно энергий). Графики соответствующих функций $\text{const} \cdot b_R p(b_R)$ для реакций $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{R}$ с $\text{R} = \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Hg}$ для многих тро-

Таблица 2. Характеристики функций прозрачности

R	$p_{1,A}$	$\langle p_1 \rangle$	$p_{1,Z}$	λ_A	$\langle \lambda \rangle$	λ_Z	$b_{lim,A}$, а.е.	$\langle b_{lim} \rangle$, а.е.	$b_{lim,Z}$, а.е.	$b_{tail,A}$, а.е.	$\langle b_{tail} \rangle$, а.е.	$b_{tail,Z}$, а.е.
Kr	0.093	0.614	0.906	0	0.033	1.104	3	19.58	74	0	16.95	71
Xe	0.692	0.823	0.922	0	0.017	0.098	10	23.76	86	6	20.34	81
Hg	0.597	0.822	0.930	0.012	0.040	0.143	10	20.54	59	2	16.16	54

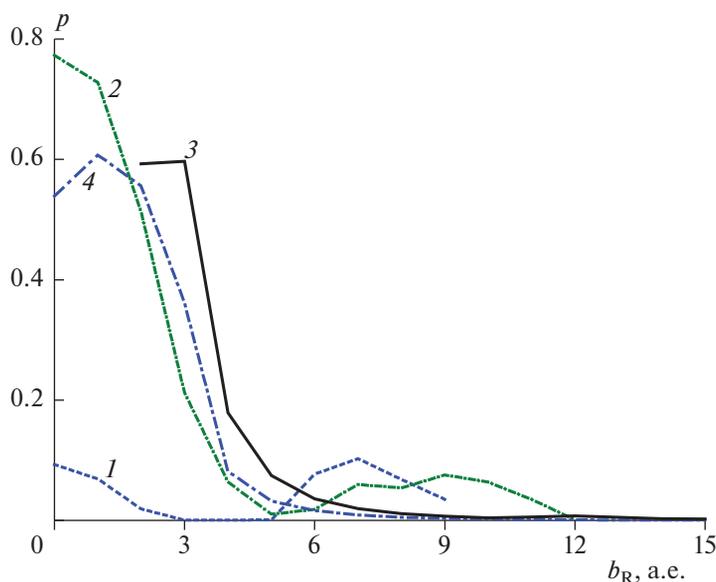


Рис. 4. Примеры функций прозрачности $p(b_R)$ реакций рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{Vr}^- + \text{R}$. Для функции 1 ($\text{R} = \text{Kr}$, $E_i = 1$ эВ, $E_R = 10$ эВ) $b_2 = 7$ а.е. и $\lambda = 1.1038$ — это максимальное значение λ по всем 300 тройкам (R, E_i, E_R) . Интервал $3 \leq b_R \leq 5$ а.е. для функции 1 — это не “лакуна”, в этом интервале значения $p(b_R)$ положительны, но не превышают $7.61 \cdot 10^{-4}$. Для функции 2 ($\text{R} = \text{Xe}$, $E_i = 1$ эВ, $E_R = 10$ эВ) $b_2 = 9$ а.е. и $\lambda = 0.0976$, что представляет собой максимальное значение λ по всем ста тройкам (Xe, E_i, E_R) . Для функции 3 ($\text{R} = \text{Hg}$, $E_i = 10$ эВ, $E_R = 1$ эВ) $b_2 = 12$ а.е. и $\lambda = 0.0124$, что является минимальным значением λ по всем ста тройкам (Hg, E_i, E_R) . Отличительная особенность функции 3 — равенство $b_0 = 2$ а.е. Функция 4 ($\text{R} = \text{Kr}$, $E_i = 8$ эВ, $E_R = 1$ эВ) второго максимума не имеет.

ек (R, E_i, E_R) приведены в работах [26–28, 32, 38, 45]. Во многих случаях функции $b_R p(b_R)$ и функции прозрачности $p(b_R)$ характеризуются *бимодальностью* (наличием двух максимумов, см. рис. 3 и 4) и длинным “хвостом” (существованием больших значений b_R с малыми, но положительными вероятностями рекомбинации $p(b_R)$). В трехмерных областях рекомбинации в пространстве с координатами b_R , Θ , Φ таким “хвостам” отвечают узкие “трубки”, сильно вытянутые вдоль оси b_R и названные в диссертации [38] *вырожденными зонами*. Двум максимумам функции прозрачности обычно соответствуют два разных механизма стабилизации молекулы CsVr [26–28, 32, 38].

Необходимо отметить, что на всех рисунках в работах [26–28, 32, 37, 38, 41, 43, 45, 46, 49], где, как утверждается, приведены функции прозрачности $p(b_R)$ реакций рекомбинации (1) по прицельному параметру b_R третьего тела (для разных значений T_{del} , причем как с центральными, так и с нецентральными соударениями ионов), на самом деле изображены графики функций, пропорциональных произведению $b_R p(b_R)$. Аналогичным образом, на всех рисунках в работах [37, 46, 49], где, как утверждается, приведены функции прозрачности $p(b_i)$ реакций рекомбинации (1) по прицель-

ному параметру b_i соударения ионов (в случае нецентральных соударений ионов) для разных значений T_{del} , в действительности представлены графики функций, пропорциональных произведению $b_i p(b_i)$. Наконец, на рис. 5 и 10 статьи [45], где, как утверждается, изображены функции прозрачности $p(b)$ реакции $\text{XeCs}^+ + \text{Vr}^- \rightarrow \text{CsVr} + \text{Xe}$, на самом деле приведены графики функций, пропорциональных произведению $bp(b)$. То же относится и к функциям прозрачности различных каналов химического рассеяния в системе $\text{CsCl} + \text{RbI}$, которые рассматриваются в диссертации [28]. При обсуждении всех функций прозрачности в указанных работах также в действительности имеются в виду функции, пропорциональные $b_R p(b_R)$, $b_i p(b_i)$ или $bp(b)$.

Для каждой тройки (R, E_i, E_R) введем следующие обозначения. Пусть b_0 — наименьшее значение, а b_{lim} — наибольшее значение прицельного параметра b_R , при которых мы наблюдали рекомбинационную траекторию хотя бы для одной пары углов Θ и Φ . Пусть также b_1 — значение прицельного параметра b_R , при котором достигается первый максимум функции прозрачности $p(b_R)$, а $p_1 = p(b_1)$ — высота этого максимума. Кроме того,

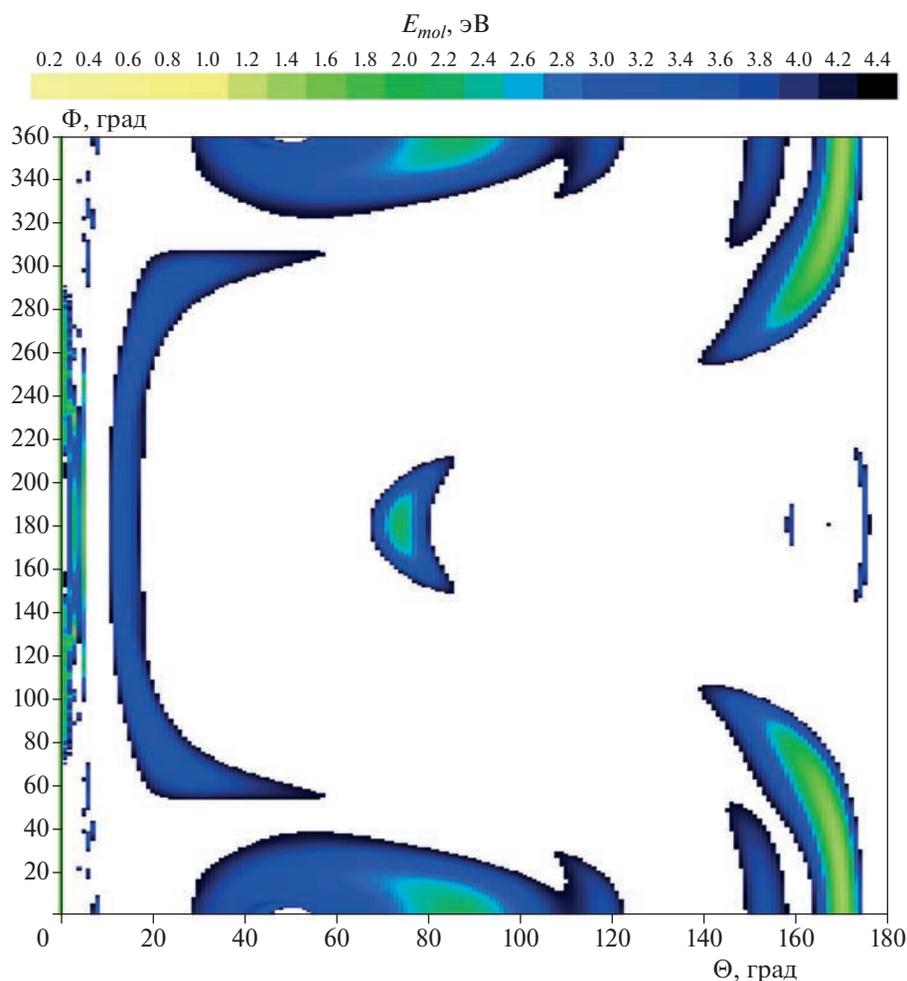


Рис. 5. Двумерная область рекомбинации на сфере (Θ, Φ) для $R = \text{Hg}$, $E_i = E_R = 1$ эВ, $b_R = 6$ а.е.

пусть b_2 — значение прицельного параметра b_R , при котором достигается второй максимум функции прозрачности $p(b_R)$ (если он существует), а $\lambda = p(b_2)/p(b_1)$ — отношение высоты второго максимума к высоте первого. Для тех троек (R, E_i, E_R) , для которых второй максимум функции прозрачности отсутствует, мы условно полагаем $\lambda = 0$. Наконец, через b_{tail} обозначим длину “хвоста” функции прозрачности $p(b_R)$ (точное определение “хвоста” см. ниже). Пусть ζ — какая-либо из четырех величин p_1, λ, b_{lim} и b_{tail} . В табл. 2 для каждого из трех атомов R и для каждой из четырех величин ζ указано минимальное значение ζ_A этой величины, среднее значение $\langle \zeta \rangle$ (по всем парамам (E_i, E_R) энергий столкновения) и максимальное значение ζ_Z в рамках вычислений настоящей статьи.

Для каждого из трех атомов R первый максимум функции прозрачности $p(b_R)$ достигается, как правило, при нулевом значении прицельного

параметра ($b_1 = 0$). Для $R = \text{Kг}$ в случае минимальной энергии $E_R = 1$ эВ иногда имеет место равенство $b_1 = 1$ а.е. Высота p_1 первого максимума (см. табл. 2) в целом уменьшается с ростом обеих энергий столкновения, хотя и немонотонно по E_R в диапазоне низких E_R . Для $R = \text{Хе}$ иногда, для не очень высоких энергий E_R , значение b_1 равно 1 или 2 а.е. Высота p_1 первого максимума принимает наибольшие значения при $E_i \approx E_R$. Для $R = \text{Hg}$ иногда $b_1 = 1, 2$ или 3 а.е. (в основном для не очень высоких энергий E_R). Высота p_1 первого максимума зависит главным образом от разности $E_R - E_i$ и в целом уменьшается при движении от $E_i = 1$ эВ, $E_R = 10$ эВ к $E_i = 10$ эВ, $E_R = 1$ эВ. Подчеркнем, что значение b_1 прицельного параметра b_R , при котором достигается первый максимум функции прозрачности, никогда не превышает 3 а.е.

Второй максимум функции прозрачности $p(b_R)$ мы наблюдали для всех троек (R, E_i, E_R) , кроме восьми троек $(Kг, E_i, E_R)$, см. рис. 4, и двух троек $(Хе, E_i, E_R)$. Для всех этих исключительных троек $E_i \geq 8$ эВ и $E_R \leq 6$ эВ. Значение b_2 прицельного параметра b_R , при котором достигается второй максимум, большей частью лежит в пределах от 7 до 15 а.е. и в целом возрастает при уменьшении энергии третьего тела E_R . Наименьшее значение b_2 , которое мы наблюдали, было равно 4 а.е., а наибольшее – 72 а.е.

Как правило, второй максимум функции прозрачности $p(b_R)$ намного ниже первого (табл. 2). Неравенство $\lambda \geq 1$ (напомним, что λ – отношение высоты второго максимума к высоте первого) имеет место для единственной тройки (R, E_i, E_R) , а именно, для $R = Kг, E_i = 1$ эВ, $E_R = 10$ эВ (рис. 4), когда $\lambda = 1.104$ (а высота p_1 первого максимума составляет 0.093 – наименьшее значение по всем 300 тройкам (R, E_i, E_R) , см. табл. 2). Следующее по величине значение λ для $R = Kг$ равно уже 0.196 и наблюдается при $E_i = 1$ эВ, $E_R = 9$ эВ. Для каждого из трех атомов R значение λ в целом тем больше, чем меньше энергия E_i и больше энергия E_R . Как и для $R = Kг$, максимальное значение λ для $R = Хе$ и $Hг$ достигается при $E_i = 1$ эВ, $E_R = 10$ эВ (рис. 4).

Напомним, что b_0 и b_{lim} – наименьшее и наибольшее значения прицельного параметра b_R с $p(b_R) > 0$. Для $R = Kг$ и $Хе$ при любых энергиях столкновения имеет место равенство $b_0 = 0$, однако для $R = Hг$ это равенство справедливо только для 93 пар (E_i, E_R) из ста. Для пяти пар (E_i, E_R) значение b_0 равно 1 а.е., а еще для двух пар $b_0 = 2$ а.е. (рис. 4). Для всех этих исключительных пар $E_i \geq 6$ эВ. Величина b_{lim} для каждого из трех атомов R изменяется в широких пределах (табл. 2). Большие значения b_{lim} характерны для низких энергий третьего тела E_R . В точке $b_R = b_{lim}$ заканчивается “хвост” функции прозрачности.

Необходимо подчеркнуть, что во многих случаях далеко не для всех значений прицельного параметра b_R из интервала $b_0 \leq b_R \leq b_{lim}$ существуют рекомбинационные траектории. Для каждого атома R примерно для половины пар (E_i, E_R) в этом интервале имеются “лакуны”, отвечающие отсутствию рекомбинационных траекторий (такая ситуация особенно характерна для высоких энергий E_i и низких энергий E_R).

Обозначим через p_{max} максимальное значение функции прозрачности $p(b_R)$. В соответствии со сказанным выше для всех троек (R, E_i, E_R) , кроме

одной, p_{max} – это высота первого максимума функции прозрачности. Для исключительной тройки $(Kг, 1$ эВ, 10 эВ) p_{max} – это высота второго максимума функции прозрачности (рис. 4). Обозначим также через $b_* \leq b_{lim}$ наибольшее значение прицельного параметра b_R , для которого $p(b_R) \geq p_{max}/10$. В качестве длины “хвоста” функции прозрачности (который содержит все “лакуны”) естественно рассматривать разность $b_{tail} = b_{lim} - b_* \geq 0$ (это соответствует допущению, что “хвост” функции прозрачности начинается со значения $b_R = b_* + 1$ а.е.). Равенство $b_{tail} = 0$ означает отсутствие “хвоста” функции прозрачности. Величина b_{tail} для каждого из трех атомов R изменяется в широких пределах (табл. 2). Большие значения b_{tail} характерны для низких энергий третьего тела E_R .

Например, для $R = Хе, E_i = 4$ эВ, $E_R = 1$ эВ (рис. 2) мы имеем $b_0 = 0, b_{lim} = 86$ а.е. (наибольшее значение прицельного параметра b_R , для которого мы наблюдали рекомбинационные траектории, в рамках всего объема вычислений), первый максимум функции прозрачности $p(b_R)$ достигается при $b_R = b_1 = 2$ а.е. и равен $p_1 = 0.820$, второй максимум функции прозрачности достигается при $b_R = b_2 = 16$ а.е. и равен 0.005 ($\lambda = 0.006$), “хвост” функции прозрачности простирается от $b_R = b_* + 1 = 6$ а.е. до $b_{lim} = 86$ а.е., имеет длину $b_{tail} = 81$ а.е. (самый длинный “хвост” в рамках всего объема вычислений) и содержит следующие четыре “лакуны”: 37 а.е., от 44 до 47 а.е., от 53 до 62 а.е. и от 67 до 84 а.е. Уменьшение шага сетки, по которой мы перебирали значения углов Θ и Φ , априори может несколько изменить число, положение и длину таких “лакун”, но вряд ли опровергнет само их существование.

Отсутствие “хвоста” функции прозрачности $p(b_R)$, т.е. неравенство $p(b_{lim}) \geq p_{max}/10$, мы наблюдали для единственной тройки (R, E_i, E_R) – той же самой исключительной тройки $(Kг, 1$ эВ, 10 эВ), для которой $\lambda > 1$ (рис. 4).

4. РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРИЕНТАЦИОННЫХ УГЛОВ

Двумерную область рекомбинации на сфере с координатами Θ, Φ для фиксированных значений энергий столкновения E_i, E_R и прицельного параметра b_R третьего тела удобно описывать, считая угол $90^\circ - \Theta$ “широтой”, а угол Φ – “долготой”. Эта область может быть устроена достаточно сложно, в частности, она может состоять из

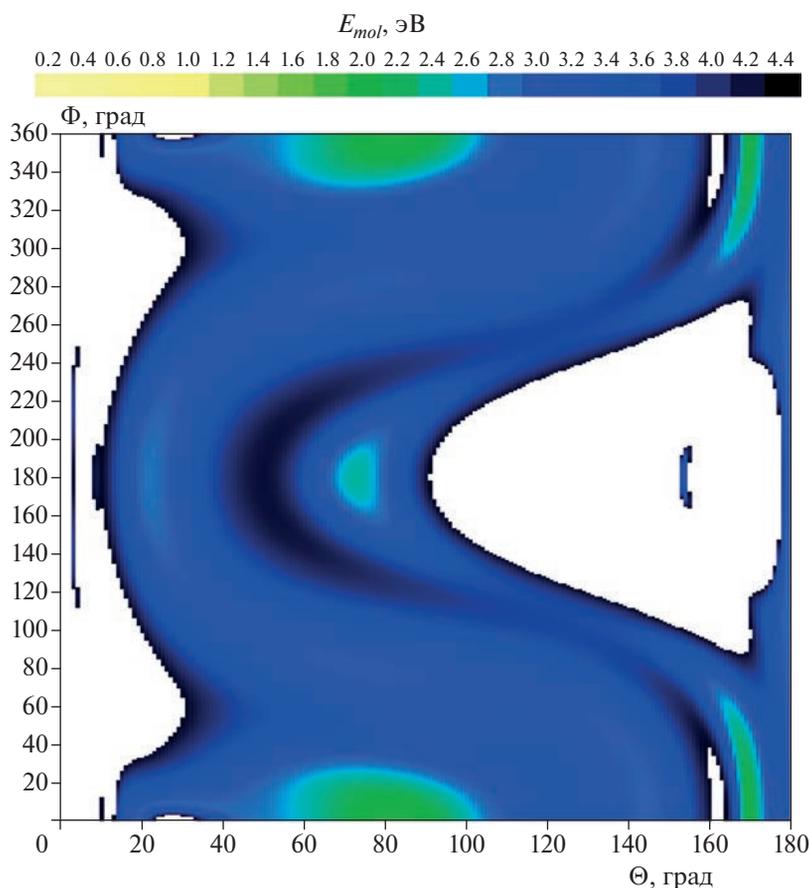


Рис. 6. Двумерная область рекомбинации на сфере (Θ, Φ) для $R = \text{Xe}$, $E_i = E_R = 1$ эВ, $b_R = 5$ а.е. с “вторичным островком” существования рекомбинации.

большого числа (до 10 и более) компонент связности. Например, для $R = \text{Hg}$, $E_i = E_R = 1$ эВ, $b_R = 6$ а.е. (рис. 5) отчетливо видно не менее трех компонент связности в “полярном поясе” $\Theta \leq 8^\circ$ и восемь компонент связности на “территории” $\Theta \geq 11^\circ$ (с учетом тождества “меридианов” $\Phi = 0$ и $\Phi = 360^\circ$), включая изолированную точку ($\Theta = 167^\circ$, $\Phi = 180^\circ$). Более того, сами компоненты связности могут быть неодносвязными (см., например, учебник [62]), т.е. в них могут быть “дыры”, причем внутри этих “дыр” могут присутствовать “вторичные островки” существования рекомбинации. Например, такая структура имеет место для $R = \text{Xe}$, $E_i = E_R = 1$ эВ, $b_R = 5$ а.е. (рис. 6). Конечно, эти выводы сделаны на основе перебора значений углов Θ и Φ по сетке с шагом в 1° , но дальнейшее измельчение сетки вряд ли может существенно изменить наблюдаемые качественные характеристики областей рекомбинации.

Обширная информация о распределении ориентационных углов Θ и Φ для рекомбинационных траекторий в рассматриваемых системах (при $b_i = 0$ и $T_{del} = 0$) в зависимости от значений

E_i , E_R и b_R содержится в наших работах [26–28] вместе с пошаговым анализом некоторых траекторий. Здесь мы отметим, что эволюцию двумерной области рекомбинации на сфере (Θ, Φ) при фиксированных R , E_i , E_R и возрастании b_R от 0 до ≈ 4 а.е. часто можно “в нулевом приближении” описать следующим образом (ср. рис. 1 и 2). При $b_R = 0$ область рекомбинации на сфере представляет собой (“в нулевом приближении”) кольцо между “параллелями” $\Theta = \Theta_1$ и $\Theta = \Theta_2$ ($\Theta_1 < \Theta_2$). При возрастании прицельного параметра b_R этот “пояс” модифицируется (“в нулевом приближении”) таким образом, как если бы кто-то “надавливал” на него вдоль “меридиана” $\Phi = 180^\circ$ со стороны “параллели” $\Theta = \Theta_2$ (рис. 6): граница кольцеобразной области в районе углов Φ , не очень сильно отличающихся от 180° , становится всё более вогнутой со стороны больших Θ и всё более выпуклой со стороны меньших Θ (вогнутость со стороны больших Θ обычно выражена сильнее, чем выпуклость со стороны меньших Θ). При дальнейшем возрастании b_R область реком-

Таблица 3. Характеристики распределений ориентационных углов

R	$M_{0,a}$	$M_{0,b}$	$M_{180,a}$	$M_{180,b}$	$\langle c_1 \rangle$	$\langle c_2 \rangle$	$\langle c_3 \rangle$	$\langle c_4 \rangle$	L_A	L_Z	$L(0, \Phi)$	$L(180^\circ, \Phi)$
Kr	1118	54	127	183	0.32	0.38	0.17	-0.02	0	422	107	7
Xe	1227	45	125	308	0.13	0.26	0.31	0.09	6	736	127	39
Hg	374	191	163	412	0.09	0.13	0.29	0.03	9	967	157	113

бинации на сфере распадается на несколько небольших “островов”, которые пересекаются “меридианами” $\Phi = 0$ или $\Phi = 180^\circ$ – все рекомбинационные столкновения становятся близкими к компланарным (происходящим в координатной плоскости xy).

В табл. 3 для каждого из третьих тел $R = \text{Kr}, \text{Xe}$ и Hg указано количество четверок (R, E_i, E_R, b_R) , для которых рекомбинация при $\Phi = 0$ возможна только при $\Theta < 90^\circ$ (число $M_{0,a}$ в табл. 3) или только при $\Theta \geq 90^\circ$ (число $M_{0,b}$), а также количество четверок, для которых рекомбинация при $\Phi = 180^\circ$ возможна только при $\Theta < 90^\circ$ (число $M_{180,a}$) или только при $\Theta \geq 90^\circ$ (число $M_{180,b}$).

Форму двумерной области рекомбинации на сфере (Θ, Φ) при малых b_R можно дополнительно охарактеризовать с помощью коэффициента корреляции c между Θ и $\Phi_\Delta = |\Phi - 180^\circ|$. Рассмотрим какую-либо четверку (R, E_i, E_R, b_R) , для которой мы наблюдали $K(b_R) \geq 1$ рекомбинационных траекторий с $\Phi < 360^\circ$. Если все эти траектории отвечают одному и тому же значению Θ или одному и тому же значению Φ_Δ , то положим $c = 0$. Если же для данной четверки (R, E_i, E_R, b_R) мы встречали рекомбинационные траектории с разными значениями Θ и с разными значениями Φ_Δ , то коэффициент корреляции c между Θ и Φ_Δ для всех $K(b_R)$ рекомбинационных траекторий с $\Phi < 360^\circ$ можно вычислить обычным образом [63–65], считая набор точек (Θ, Φ_Δ) для этих траекторий корреляционным полем.

При $b_R = 0$, когда область рекомбинации на сфере (Θ, Φ) состоит из набора “параллелей” $\Theta = \text{const}$, коэффициент корреляции c всегда равен нулю. С другой стороны, изогнутая кольцеобразная область рекомбинации для малых $b_R > 0$, описанная в настоящем разделе ранее, соответствует положительному коэффициенту корреляции c , что подтверждается расчетами. Для данного атома R и данного значения b_R усредним c по парам энергий (E_i, E_R) , для которых $K(b_R) \geq 1$. Тогда для $b_R = 1, 2, 3$ и 4 а.е. получим усредненные коэффициенты корреляции $\langle c_1 \rangle, \langle c_2 \rangle, \langle c_3 \rangle$ и $\langle c_4 \rangle$ со-

ответственно, указанные в табл. 3. Усредненные коэффициенты корреляции $\langle c_1 \rangle, \langle c_2 \rangle$ и $\langle c_3 \rangle$ положительны для всех трех атомов R .

В качестве количественной меры того, насколько та или иная пара углов (Θ, Φ) “благоприятна” для рекомбинации (1) с $X^- = \text{Vr}^-$ и данным атомом R , можно использовать число $L(\Theta, \Phi) \equiv L(\Theta, 360^\circ - \Phi)$ четверок (R, E_i, E_R, b_R) , для которых траектория с данными углами Θ и Φ является рекомбинационной. В табл. 3 для каждого атома R указаны пределы изменения $L_A \leq L(\Theta, \Phi) \leq L_Z$ функции $L(\Theta, \Phi)$, а также значения $L(0, \Phi)$ и $L(180^\circ, \Phi)$, не зависящие от угла Φ .

Для $R = \text{Kr}$ график функции $L(\Theta, \Phi)$ напоминает “приплюснутый” перевернутый желоб с осью, параллельной оси Φ (рис. 7). Для фиксированных углов Φ , не слишком близких к $\Phi = 0$ или $\Phi = 360^\circ$, функция $L(\Theta, \Phi)$ убывает при увеличении Θ от 0 до $\approx 2^\circ - 7^\circ$, затем возрастает вплоть до значения $\Theta = \Theta_{\text{max}}(\Phi)$, заключенного в интервале от $\approx 40^\circ$ до $\approx 70^\circ$, после чего медленно убывает. Функция $L(\Theta, 0)$ имеет два максимума: первый достигается при $\Theta = 54^\circ$ и равен 422, второй достигается при $\Theta = 108^\circ$ и равен 384. Конечно, для фиксированных углов Φ , близких к $\Phi = 0$ или $\Phi = 360^\circ$, функция $L(\Theta, \Phi)$ также бимодальна по углу Θ .

Для $R = \text{Xe}$ график функции $L(\Theta, \Phi)$ по своей форме очень похож на график этой функции для $R = \text{Kr}$, но значение $\Theta_{\text{max}}(\Phi)$ заключено в интервале от $\approx 35^\circ$ до $\approx 85^\circ$. Функция $L(\Theta, 0)$ также имеет два максимума: первый достигается при $\Theta = 50^\circ$ и равен 736, второй достигается при $\Theta = 111^\circ$ и 112° и равен 589.

Для $R = \text{Hg}$ график функции $L(\Theta, \Phi)$ имеет несколько более сложную структуру, чем для $R = \text{Kr}$ или Xe , и является в целом более “приплюснутым” (рис. 8). Функция $L(\Theta, 0)$ для $R = \text{Hg}$ имеет три максимума: первый достигается при $\Theta = 72^\circ$ и равен 748, второй – при $\Theta = 115^\circ$ и равен 967, третий достигается при $\Theta = 164^\circ$ и равен 222.

Для каждого из трех атомов R наиболее “благоприятные” для рекомбинации пары углов

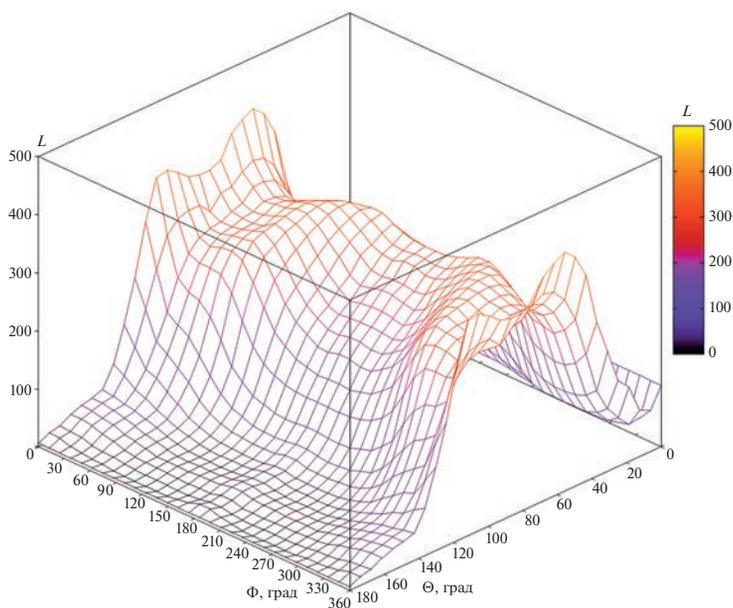


Рис. 7. График функции $L(\Theta, \Phi)$ для $R = \text{Kr}$.

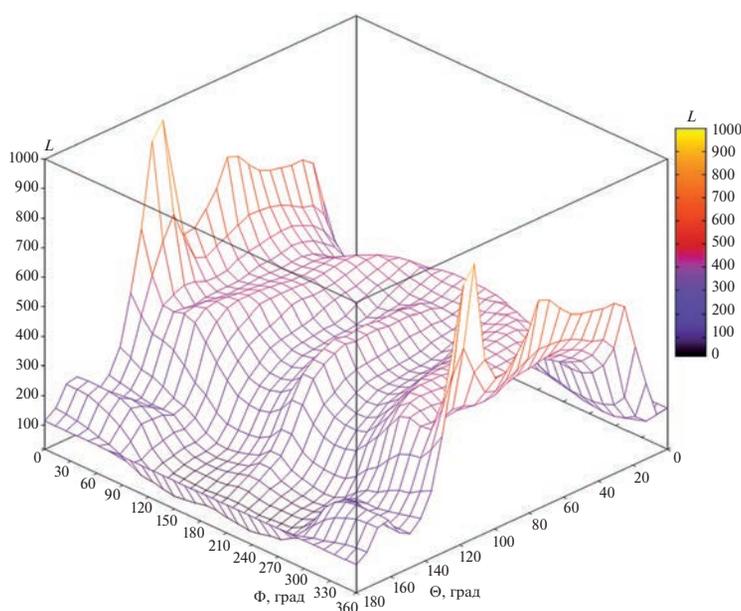


Рис. 8. График функции $L(\Theta, \Phi)$ для $R = \text{Hg}$.

(Θ, Φ) сосредоточены около “меридиана” $\Phi = 0$. Точка (Θ, Φ) , в которой достигается глобальный максимум функции $L(\Theta, \Phi)$, лежит на этом “меридиане”.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей статьи подтверждают вывод работ [30, 38, 42] о том, что структура областей рекомбинации $\text{Cs}^+ + \text{Br}^- + R \rightarrow \text{CsBr} + R$

($R = \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Hg}$) является весьма сложной, даже если ограничиться (как мы сделали в этой статье) центральными столкновениями ионов с нулевым параметром запаздывания. Эта сложность проявляется даже после “усреднения” по ориентационным углам Θ и Φ , т.е. на уровне функций прозрачности $p(b_R)$, которые для многих троек (R, E_i, E_R) бимодальны (рис. 3 и 4) и характеризуются “лакунами” – интервалами на оси прицель-

ного параметра b_R с нулевой вероятностью рекомбинации (см. разд. 3). Два максимума функции прозрачности отвечают двум разным механизмам рекомбинации [26–28, 32, 38]. Кроме того, при $R = \text{Hg}$ для семи пар (E_i, E_R) из ста имеет место равенство $p(0) = 0$, а ненулевые значения вероятности рекомбинации начинаются с $b_R = 1$ или 2 а.е. (рис. 4).

Двумерная область рекомбинации на сфере с координатами Θ, Φ для данной четверки (R, E_i, E_R, b_R) часто также устроена очень сложно (рис. 5 и 6). Зависимость двумерной области рекомбинации на сфере (Θ, Φ) от энергий E_i, E_R и прицельного параметра b_R не поддается какому-либо простому описанию, хотя некоторые общие тенденции могут быть выявлены (см. разд. 4).

В последующих публикациях мы планируем подробно изучить распределение полной внутренней энергии E_{mol} молекул CsVg внутри областей рекомбинации, а также отдельно распределения колебательной энергии E_{vib} и вращательной энергии E_{rot} . Некоторая информация о диапазонах энергии E_{mol} представлена на рис. 1, 2, 5 и 6.

Какие-либо принципиальные различия в структуре областей рекомбинации для трех нейтральных атомов Kг, Хе и Hг, отнимающих избыточную энергию от рекомбинирующей ионной пары $\text{Cs}^+ + \text{Vg}^-$, мы не обнаружили (хотя по ряду признаков области рекомбинации для $R = \text{Hg}$ несколько отличаются от областей для $R = \text{Kг}$ и Хе). Тем не менее было бы интересно распространить исследования областей прямой трехтельной рекомбинации (по-видимому, также для $b_i = 0$ и $T_{del} = 0$) на систему $\text{Cs}^+ + \text{Vg}^- + \text{Ar}$, рассмотренную в работах [41–44, 56–58], а также на системы $\text{Cs}^+ + \text{X}^- + \text{R}$ с $\text{X}^- = \text{F}^-, \text{I}^-$ и $\text{R} = \text{Ar}, \text{Kг}, \text{Хе}$, которым посвящены статьи [46, 47, 49].

Возможно, многие особенности структуры областей прямой трехтельной рекомбинации (1) можно было бы объяснить после тщательного изучения *детальной динамики* этой реакции, т.е. динамики в пределах индивидуальных траекторий [26, 29, 33, 34, 38, 47] (см. также работы [25, 28, 32, 37, 40]).

Авторы выражают благодарность А.А. Ермолову за помощь в проведении расчетов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomson J.J., Rutherford E. // Philos. Mag. J. Sci. Ser. 5. 1896. V. 42. № 258. P. 392; <https://doi.org/10.1080/14786449608620932>
2. Rutherford E. // Ibid. 1897. V. 44. № 270. P. 422; <https://doi.org/10.1080/14786449708621085>
3. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. Фортова В.Е. Вводный том I (разд. I–III). М.: Наука, 2000.
4. Елецкий А.В. // Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 391.
5. Flannery M.R. // Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics / Ed. Drake G.W.F. N.Y.: Springer, 2006. P. 799; https://doi.org/10.1007/978-0-387-26308-3_54
6. Князев Б.А. Низкотемпературная плазма и газовый разряд. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2003.
7. Ефремов А.М., Светцов В.И., Рыбкин В.В. Вакуумно-плазменные процессы и технологии. Иваново: Изд-во Ивановского госуд. химико-технолог. ун-та, 2006.
8. Голант В.Е., Жилинский А.П., Сахаров И.Е. Основы физики плазмы. СПб.: Изд-во “Лань”, 2011.
9. Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Шварцберг В.М. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 22; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050071>
10. Popov N.A., Starikovskaia S.M. // Progr. Energy Combust. Sci. 2022. V. 91. P. 100928; <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100928>
11. Kavery E., Vinodha G., Prabhu S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. Suppl. 1. P. S92; <https://doi.org/10.1134/S1990793121090098>
12. Singh A., Kaiser W., Gagliardi A. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2021. V. 221. P. 110912; <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110912>
13. Чэнсюнь Ю., Чжицзянь Л., Бычков В.Л. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 28; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22100041>
14. Козлов С.Н., Жестков Б.Е. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 15; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22110061>
15. Дьяков Ю.А., Адамсон С.О., Ванг П.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 22; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21100034>
16. Bayat P., Gatineau D., Lesage D., Martinez A., Cole R.B. // J. Mass Spectrometry. 2022. V. 57. № 9. P. e4879; <https://doi.org/10.1002/jms.4879>
17. Bardsley J.N., Wadehra J.M. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 72. № 3. P. 477; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80335-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80335-6)
18. Morgan W.L., Whitten B.L., Bardsley J.N. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. № 25. P. 2021; <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.2021>
19. Feibelman P.J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 7. P. 2462; <https://doi.org/10.1063/1.1696317>
20. Bates D.R. // J. Phys. B. 1981. V. 14. № 16. P. 2853; <https://doi.org/10.1088/0022-3700/14/16/015>
21. Bates D.R., Mendaš I. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 88. № 6. P. 528; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)85002-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)85002-1)
22. Маергойз А.И., Никитин Е.Е., Русин Л.Ю. // Химия плазмы. Вып. 12 / Под ред. Смирнова Б.М. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 3.

23. *Русин Л.Ю., Севрюк М.Б.* Отчет в ЦИТиС. Рег. номер 215100170008. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2015.
24. *Azriel V.M., Rusin L.Yu.* // Proc. 14th Sympos. Atomic, Cluster and Surface Physics (SASP 2004). Aosta (Italy), 2004. № PC-4.
25. *Азриель В.М., Русин Л.Ю.* // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2006. Т. 4; <http://chemphys.edu.ru/issues/2006-4/articles/101/>
26. *Азриель В.М., Кабанов Д.Б., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю.* // Изв. АН. Энергетика. 2007. № 5. С. 50.
27. *Азриель В.М., Русин Л.Ю.* // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 7. С. 5.
28. *Азриель В.М.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН, 2008.
29. *Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю.* // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2009. Т. 8; <http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/200/>
30. *Колесникова Е.В., Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю.* // Там же. 2010. Т. 10; <http://chemphys.edu.ru/issues/2010-10/articles/321/>
31. *Колесникова Е.В., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю.* // Там же. 2010. Т. 10; <http://chemphys.edu.ru/issues/2010-10/articles/337/>
32. *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>
33. *Kabanov D.B., Rusin L.Yu.* // Chem. Phys. 2012. V. 392. № 1. P. 149; <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.11.009>
34. *Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 7. С. 16.
35. *Колесникова Е.В., Русин Л.Ю.* // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2012. Т. 13. № 1; <http://chemphys.edu.ru/issues/2012-13-1/articles/303/>
36. *Колесникова Е.В., Русин Л.Ю.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 9. С. 3.
37. *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>
38. *Ермолова Е.В.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2013.
39. *Ермолова Е.В., Русин Л.Ю.* // На стыке наук. Физико-химическая серия. II Междунар. науч. Интернет-конф. Т. 1. Казань: Индив. предпр. Синяев Д.Н., 2014. С. 125.
40. *Ермолова Е.В., Русин Л.Ю.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 5. С. 3; <https://doi.org/10.7868/S0207401X14050045>
41. *Азриель В.М., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю.* // На стыке наук. Физико-химическая серия. III Междунар. науч. Интернет-конф. Т. 1. Казань: Индив. предпр. Синяев Д.Н., 2015. С. 5.
42. *Ермолова Е.В., Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б.* // Там же. С. 96.
43. *Азриель В.М., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 3; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16080045>
44. *Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др.* // Прикл. физика и математика. 2018. № 2. С. 30.
45. *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>
46. *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>
47. *Akimov V.M., Azriel V.M., Ermolova E.V. et al.* // Ibid. 2022. V. 24. № 5. P. 3129; <https://doi.org/10.1039/d1cp04362e>
48. *Akimov V.M., Azriel V.M., Ermolova E.V. et al.* // Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche Naturali. 2022. V. 33. № 3. P. 569; <https://doi.org/10.1007/s12210-022-01089-2>
49. *Азриель В.М., Акимов В.М., Ермолова Е.В. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 26; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22120020>
50. *Русин Л.Ю., Севрюк М.Б., Акимов В.М., Кабанов Д.Б.* Отчет в ЦИТиС. Рег. номер АААА-Б16-216100670036-8. М.: ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 2016.
51. *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2000.
52. *Lente G.* // J. Math. Chem. 2010. V. 47. № 3. P. 1106; <https://doi.org/10.1007/s10910-009-9634-1>
53. *Crooks G.E.* // J. Stat. Mech. Theory Exp. 2011. № 7. P. 07008; <https://doi.org/10.1088/1742-5468/2011/07/P07008>
54. *Parks E.K., Inoue M., Wexler S.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 3. P. 1357; <https://doi.org/10.1063/1.443129>
55. *Parks E.K., Pobo L.G., Wexler S.* // Ibid. 1984. V. 80. № 10. P. 5003; <https://doi.org/10.1063/1.446523>
56. *Ермолова Е.В., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 11. С. 12; <https://doi.org/10.7868/S0207401X1411003X>
57. *Ермолова Е.В., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б.* // На стыке наук. Физико-химическая серия. III Междунар. науч. Интернет-конф. Т. 1. Казань: Индив. предпр. Синяев Д.Н., 2015. С. 111.
58. *Русин Л.Ю., Севрюк М.Б.* // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2016. Т. 17. № 3; <http://chemphys.edu.ru/issues/2016-17-3/articles/667/>
59. *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>
60. *Русин Л.Ю.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИНЭПХФ АН СССР, 1991.
61. *Strauss C.E.M., Jimenez R., Houston P.L.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 21. P. 8110; <https://doi.org/10.1021/j100174a020>
62. *Виро О.Я., Иванов О.А., Нецветаев Н.Ю., Харламов В.М.* Элементарная топология. М.: МЦНМО, 2023.
63. *Ван дер Варден Б.Л.* Математическая статистика. М.: Рипол Классик, 2013.
64. *Вентцель Е.С.* Теория вероятностей. М.: Кнорус, 2018.
65. *Крамер Г.* Математические методы статистики. Москва—Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2019.

УДК 541.126

АДАПТАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ К УСЛОВИЯМ ГОРЕНИЯ ЭТИЛЕНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ 1200 К

© 2023 г. Е. А. Филимонова^{1*}, А. С. Добровольская¹¹Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: helpfil@mail.ru

Поступила в редакцию 27.09.2022;
после доработки 12.01.2023;
принята в печать 20.01.2023

В работе представлены оригинальные методы анализа кинетической схемы, констант скоростей реакций для проведения расчетов времени задержки воспламенения и ламинарной скорости волны горения в смесях $C_2H_4-O_2-Ar$ и $C_2H_4-воздух$ с целью дальнейшего использования схемы в задачах по стимулированию горения в сверхзвуковом потоке с помощью разряда. После внесения изменений в систему реакций получено хорошее согласие результатов расчета и экспериментальных данных.

Ключевые слова: химическая кинетика, время задержки воспламенения, этилен, горение.

DOI: 10.31857/S0207401X23120051, EDN: TWVUYR

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развиваются фундаментальные основы концепции плазменно-стимулированного горения газообразных углеводородных топлив в сверхзвуковом потоке, в том числе применительно к научно-технической проблеме создания прямоточного воздушно-реактивного двигателя (ПВРД) [1, 2], тогда как обычно проблемы воспламенения в ПВРД предполагается решать за счет использования детонационного горения топлива и его разновидности — непрерывно-детонационного горения [3]. Применение разряда дает возможность для управления потоком, включая подавление и стабилизацию возникающих неустойчивостей при горении, и смешения потока воздуха и поперечно-инжектируемого в него топлива. Электрический разряд является источником химически активных частиц и энерговыделения. В настоящей работе в качестве топлива рассматривался этилен, который может быть использован как самостоятельно, так и как вспомогательное топливо для воспламенения жидких углеводородов, и поэтому часто применяется как модельное топливо в подобных задачах [4–6].

Одна из задач состоит в поиске способа, который позволит снизить время задержки воспламенения τ_{ind} для случая плазменно-стимулированного горения этилена в воздухе. Проведенные ранее эксперименты в ОИВТ РАН показывают, что даже при использовании постоянно действующего электрического разряда с локальной максимальной температурой более 4000 К воспламенение, при некоторых условиях, не происходит. Важно пони-

мать, что задача воспламенения предварительно не перемешанных потоков этилена и воздуха сводится не только к воспламенению, но и к стабильному горению. Поэтому необходимо создать условия для протекания этих процессов. Для этого требуется обеспечить соответствующую температуру (ниже 4000 К), которая должна привести к конверсии топлива в перемешанном слое за время создания такого слоя, после чего возможно воспламенение смеси. Возможная деформация фронта пламени за счет перемешивания может привести к локальному тушению. Важно, чтобы было достаточно времени для повторного воспламенения топлива, иначе оно покинет зону реакции. Это приведет к неполному сгоранию и ухудшению мощностных характеристик. Предполагается, что будут определены зоны оптимального смешения для получения устойчивого горения. Для этого с помощью численного моделирования на основании решения уравнений Навье–Стокса, детального кинетического механизма горения этилена и активации воздуха разрядом будет выполнено параметрическое исследование с целью поиска электрических (может быть, и геометрических) параметров разряда для указанных выше целей.

Ранее уже проводилось численное моделирование горения пропана и водорода в дозвуковом и сверхзвуковом потоках активированного разрядом воздуха в предварительно не перемешанных смесях. Например, в работе [7] рассматривалась осесимметричная двумерная задача. Среди важных выводов работы [7] отметим следующие: 1) образовавшийся в горячей воздушной плазме

атом О играет роль высокоэнтальпийного компонента, который приводит к росту температуры в зоне смешения и горения благодаря рекомбинации и другим химическим реакциям; 2) атом О слабо влияет на время зажигания в предварительно не перемешанных смесях топлива и окислителя. В этом состоит принципиальное отличие от предварительно перемешанных смесей, где наличие первичных химически активных частиц заметно сокращает время задержки воспламенения.

Для проведения численного двумерного исследования плазменно-стимулированного горения этилена в сверхзвуковом потоке воздуха с целью поиска условий стабильного горения, а также для установления плазохимического кинетического механизма, определяющего τ_{ind} , необходимо было на основании тестирования и анализа внести изменения в уже имеющуюся кинетическую схему горения легких углеводородов в воздухе [8]. Этой проблеме посвящена данная работа.

2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА И РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. Подход к анализу кинетической схемы

Конверсия этилена с концентрацией до 0.1 об.% в воздухе при температурах до 500 К, стимулированная наносекундным разрядом, ранее уже моделировалась одним из авторов [9, 10]. В этих работах проведен кинетический анализ с указанием важных реакций с участием этилена, атома О и радикала ОН и представлено сравнение с экспериментами по концентрациям различных компонентов. В задаче, которая решается в условиях плазменно-стимулированного горения, температура превышает 1000 К, давление ниже атмосферного и концентрация этилена изменяется в широком диапазоне значений. Поэтому некоторые реакции, важные для низкотемпературного диапазона, можно исключить либо изменить их константу скорости на ту, которая применима для высоких температур. Метод анализа кинетической схемы, в котором определяются ключевые реакции в эволюции различных компонентов в разных условиях, уже не раз описывался в статьях авторов (см., например, [9–12]). В данной статье основные положения метода приведены в п. 2.3.

Подход к проверке схемы химических реакций на способность описывать время задержки воспламенения представляет собой итерационный процесс и заключается в следующем. Проводится кинетический расчет с использованием схемы горения легких углеводородов [8] в воздухе, состоящей из 710 реакций для 103 компонентов, которая ранее была использована для других задач авторов [8, 13], и в процессе счета определяется время задержки воспламенения τ_{ind} для различных условий в зависимости от температуры, давления и состава смеси. Полученные результаты сравниваются

с экспериментальными данными, и в случае несоответствия эксперименту выполняется кинетический анализ, на основании которого определяют ключевые реакции в эволюции различных компонентов. Далее проверяются и при необходимости заменяются константы отдельных реакций (на основании базы данных NIST [14] и других источников; см., например, [15]), после чего процесс нахождения τ_{ind} повторяется. В случае достижения хорошего соответствия по времени задержки воспламенения выполняется еще одна проверка схемы, а именно рассчитывается скорость ламинарного пламени в зависимости от коэффициента избытка топлива ϕ , который определяется следующим образом:

$$\phi = \frac{([\text{топливо}]/[\text{воздух}])}{([\text{топливо}]/[\text{воздух}]_{\text{стех}})}$$

В ходе такого итерационного процесса удается получить схему, удовлетворительно описывающую экспериментальные данные по времени индукции и скорости ламинарного пламени при горении этилена в воздухе и аргоне с кислородом в диапазонах температур выше 1200 К и давлений 1–12 бар.

2.2. Определение времени задержки воспламенения

Для модификации и тестирования уже имеющейся кинетической схемы горения углеводородов в воздухе [8] в случае, когда C_2H_4 является топливом, были проведены расчеты, где сравнивалось время задержки воспламенения с результатами экспериментов [16–18], проведенных в ударных трубах. Кинетическая схема [8] ранее уже была протестирована по различным параметрам, когда в качестве топлива использовали метан, пропан, ацетальдегид [8, 13]. В предыдущих работах авторов по горению этилен был только промежуточным компонентом, доля которого не превышала величины 10^{-3} . Когда же C_2H_4 является основным компонентом топлива с концентрацией в несколько процентов, то его влияние на кинетику воспламенения становится определяющим, поэтому требуются проверка констант скоростей реакций с его участием и внесение изменений в схему при необходимости.

На рис. 1 представлено сравнение экспериментальных и расчетных данных для τ_{ind} в зависимости от обратной температуры смеси для модифицированной кинетической схемы; там же приведено сравнение с результатами моделирования для этих же условий по модели USC_Mech_II [19]. Время задержки воспламенения в экспериментах определяли за фронтом отраженной ударной волны. Расчеты выполнены в нульмерном приближении с использованием программного комплекса, разработанного в [20], для условий

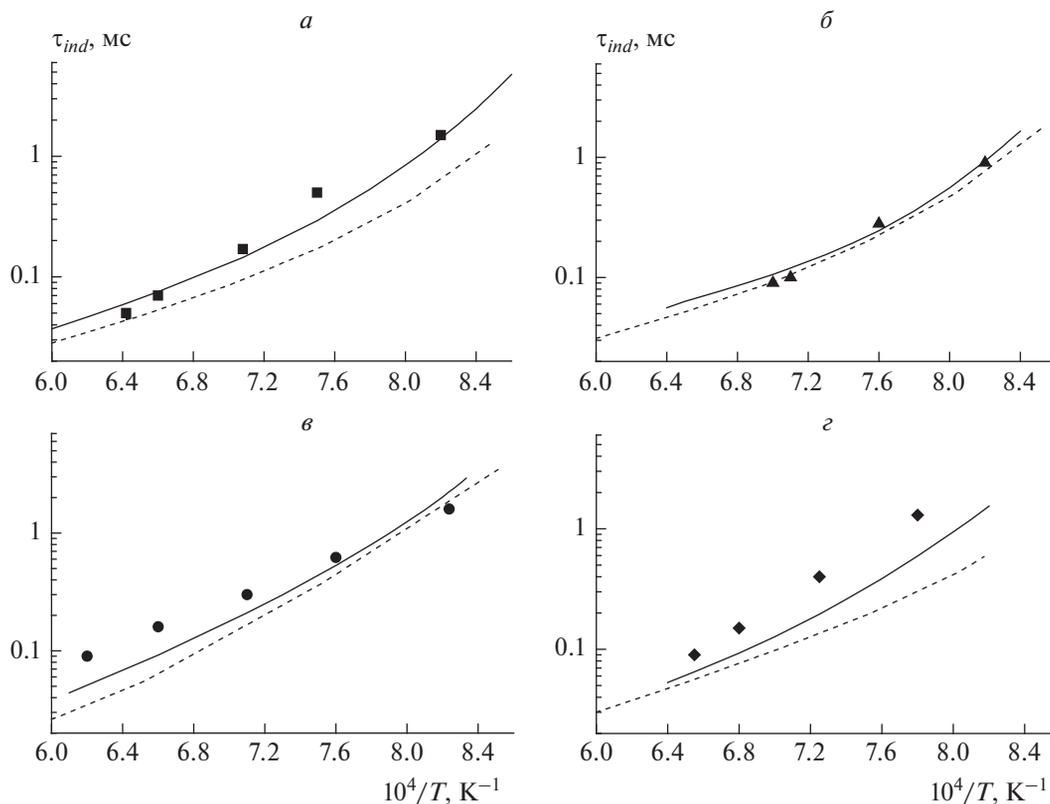


Рис. 1. Сравнение расчетного времени задержки воспламенения с результатами экспериментов [16] (символы) в диапазоне температур 1200–1620 К. Сплошная линия – расчет по модифицированной схеме, штриховая – по схеме [19]. Начальное давление за фронтом отраженной ударной волны $P = 3$ бар (*a*, *б*, *в*) и 12 бар (*г*). Составы: *a* – $1\% \text{C}_2\text{H}_4 + 3\% \text{O}_2 + 96\% \text{Ar}$, $\phi = 1$; *б* – $0.5\% \text{C}_2\text{H}_4 + 3\% \text{O}_2 + 96.5\% \text{Ar}$, $\phi = 0.5$; *в* – $2\% \text{C}_2\text{H}_4 + 3\% \text{O}_2 + 95\% \text{Ar}$, $\phi = 2$; *г* – $0.25\% \text{C}_2\text{H}_4 + 0.75\% \text{O}_2 + 99\% \text{Ar}$, $\phi = 1$.

постоянного объема. Следует сказать, что в эксперименте момент воспламенения не всегда можно было точно определить, так как метод определения τ_{ind} основан на фиксировании максимальной интенсивности светового излучения после прохождения ударной волны. В расчетах время индукции находилось по максимуму градиента давления, совпадающему с максимумом мольной доли радикала CH . Предполагается, что возбужденный радикал CH^* , который излучает, имеет такое же временное распределение. Результаты представлены для разных давлений, коэффициентов избытка топлива и концентрации топлива.

Из рис. 1 видно, что согласие с экспериментом во всем диапазоне значений исследуемых в [16] температур, коэффициента избытка топлива и концентраций – хорошее, тогда как использование схемы из [19] демонстрирует похожую тенденцию, но с несколько более выраженным отклонением от экспериментальных данных. Следует отметить, что экспериментальные данные [16] часто используются для проверки кинетического кода [18].

На рис. 2 приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных [17] для разных значений коэффициентов избытка топлива, а также разных концентраций этилена. Индукционный период определяли как время, прошедшее между приходом отраженной ударной волны и началом быстрого увеличения инфракрасного излучения CO_2 , определяемое по пересечению касательной к кривой в точке ее перегиба с базовой линией до прихода ударной волны. В расчетах τ_{ind} определялось по пересечению касательной к кривой временной зависимости $[\text{CO}_2]$ в точке ее перегиба с временной осью. Видно, что хорошее согласие между расчетами и экспериментом наблюдается при больших концентрациях C_2H_4 . При очень малых значениях $[\text{C}_2\text{H}_4] = 0.1\%$, как показывают расчеты, температура смеси поднимается на 40–50 градусов (рис. 2*a*). При этом происходит только конверсия топлива. Возможно, эти особенности поведения смеси дали большее различие расчета и эксперимента.

На рис. 3 приведено сравнение времени задержки воспламенения с результатами работы [18], в которой величина τ_{ind} определялась по на-

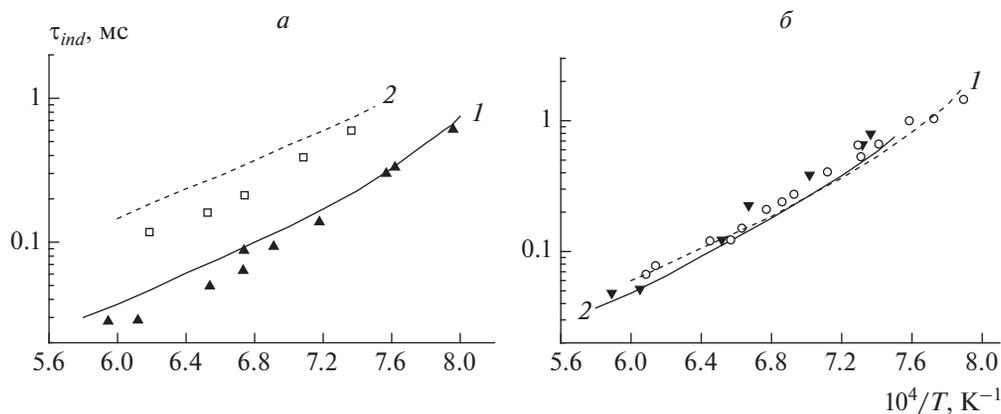


Рис. 2. Сравнение расчетного времени задержки воспламенения с результатами экспериментов [17] (символы) в диапазоне температур 1200–2100 К для модифицированной схемы; *a*: 1 – 0.5% C_2H_4 + 3% O_2 + 96.5% Ar , $\phi = 0.5$, $P = 1.7$ –2.4 бар; 2 – 0.1% C_2H_4 + 0.6% O_2 + 99.3% Ar , $\phi = 0.5$, $P = 1.7$ –2.2 бар; *б*: 1 – 0.5% C_2H_4 + 1.5% O_2 + 98% Ar , $\phi = 1$, $P = 1.5$ –2.3 бар; 2 – 1% C_2H_4 + 1.5% O_2 + 97.5% Ar , $\phi = 2$, $P = 1.7$ –2.4 бар. Указано начальное давление за фронтом отраженной ударной волны.

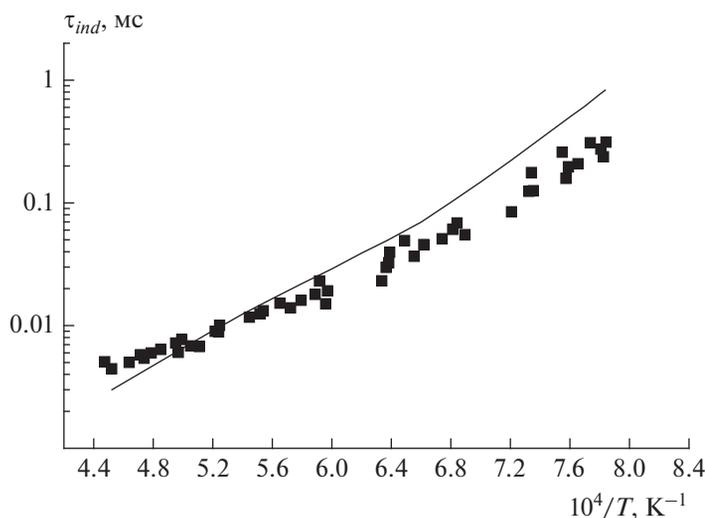


Рис. 3. Сравнение расчетного времени задержки воспламенения с результатами экспериментов [18] (символы) в диапазоне температур 1200–2210 К для модифицированной схемы. Состав: 1% C_2H_4 + 3% O_2 + 96% Ar ; $\phi = 1$, $P = 1.3$ –3 бар – начальное давление за фронтом отраженной ударной волны.

чалу излучения CH^* . Поскольку более точного определения не дано, то в расчетах этот момент соответствовал величине концентрации CH , составляющей 2% от максимального значения. Хорошее согласие наблюдается при высоких и средних начальных температурах. Более резкий рост времени индукции для $T < 1280$ К, возможно, связан с тем, что при этих температурах большую роль начинает играть развитие неустойчивости пограничного слоя, приводящее к многоочаговому воспламенению [21–23]. В этих, более горячих точках размером 1–2 мм температура выше, чем в окружающей смеси. В работе [18] отмечается, что

в смесях с меньшим разбавлением аргоном или азотом не наблюдалось квазистационарного режима за фронтом отраженной ударной волны, и более того, возникали интенсивная турбулентность из-за большого энерговыделения, быстрые волны горения и переход в детонацию. Поэтому низкие значения времени индукции при температурах ниже 1200 К могут объясняться не самовоспламенением, а воспламенением в результате прихода волны горения. Для учета газодинамических процессов в этих условиях требуются, по крайней мере, одномерные расчеты, а лучше – двумерные.

2.3. Кинетический анализ схемы

Кинетический анализ схемы реакций был проведен с использованием собственных программных средств. Для выявления основных реакций, которые влияют на воспламенение смеси этилен–кислород–аргон на разных временных интервалах во всех температурных диапазонах, был выполнен кинетический анализ, который позволил внести изменения в константы скоростей некоторых реакций. Для анализа использовалась методика, изложенная в работах [9–12], которая основана на получении информации об основных реакциях, определяющих изменение концентрации того или иного компонента в процессе счета, в виде диаграмм. В ходе кинетического анализа были построены диаграммы ведущих реакций для различных компонентов, важных с точки зрения кинетики разложения этилена, в частности для C_2H_4 , C_2H_3 , C_2H_2 . Для всех ведущих реакций были проверены значения констант скоростей и продукты этих реакций с использованием различных источников, в том числе базы данных NIST [14]. Таким образом, была модифицирована схема реакций, которая состояла из 710 реакций и включала 103 компонента.

На рис. 4–6 представлены диаграммы для анализа ведущих реакций в кинетике разложения выбранного компонента, в данном случае – C_2H_4 и C_2H_3 . Диаграмма строится в процессе счета. Она имеет разделительную линию, на которой показан знак временной производной для концентрации. Выше и ниже этой линии дан перечень ведущих реакций с их номерами в полном списке реакций, приводящих соответственно к наработке и убыли рассматриваемого компонента. Стрелка в записи реакции указывает направление процесса. Реакции расположены в порядке убывания их интегрального вклада относительно разделительной линии, интегральный вклад реакции на данном временном интервале указан в колонке справа (в $см^{-3}$). В конце разделительной линии справа указан суммарный интегральный вклад всех реакций в $см^{-3}$. Цифры в центральной части диаграммы соответствуют рейтингу реакции для каждого момента времени (от 1 до 9 и меньше (что отмечено *)). Черточка означает, что рейтинг тот же, что и в предыдущий момент времени, отсутствие любого знака соответствует нулевому рейтингу (вклад реакции мал). В нижней части дается временная шкала, а в верхней – концентрация компонента в соответствующий момент времени.

На рис. 4 приведена диаграмма ведущих реакций, которые определяют кинетику горения C_2H_4 в смеси $1\%C_2H_4 + 3\%O_2 + 96\%Ar$ при $P = 3$ бар и $T = 1220$ К с использованием модифицированной схемы. Разложение этилена начинается в реакциях 285, 186, 474, которые имеют рейтинг 1, 2 и 3 со-

ответственно. Со временем рейтинг этих реакций падает, и важную роль начинают играть другие реакции. Такие диаграммы дают информацию не только о том, какие реакции важны в кинетике разложения любого компонента с точки зрения их интегрального вклада убыли или наработки, но также и о том, в каком интервале времени те или иные реакции происходят.

Из диаграммы на рис. 6 видно, что винил, образованный в реакциях 186, 484, 86 и 359, далее разлагается (реакция 81) или вступает в реакцию с O_2 с образованием разных продуктов (реакции 420 и 90), что видно из рейтинга реакций. Также важным промежуточным продуктом для развития цепи реакций является ацетилен C_2H_2 (реакция 285, рис. 4).

Чтобы показать различие результатов для модифицированной и немодифицированной схем, на рис. 7 приведено время задержки воспламенения в зависимости от обратной температуры и на рис. 5 – диаграмма ведущих реакций для смеси $1\%C_2H_4 + 3\%O_2 + 96\%Ar$ при $P = 3$ бар и $T = 1220$ К. Из рис. 7 видно, что времена индукции для разных схем различаются значительно. Из диаграммы на рис. 5 видно, что концентрация C_2H_4 за 5 мс не изменяется при расчете с немодифицированной схемой по сравнению с модифицированной (рис. 4 – верхняя строка), когда $[C_2H_4]$ падает на 60%. Также можно видеть, что скорость убыли C_2H_4 в модифицированной схеме (величина $-1.6 \cdot 10^{17}$ справа на разделительной линии “Знак dn/dt ”) в 2.5 раза больше по сравнению с величиной убыли ($-6.4 \cdot 10^{16}$) в исходной схеме. Если сравнить рейтинги реакций на диаграммах рис. 4 и 5, то видно, что они различаются, а некоторые реакции отсутствуют, например реакция 451, приведенная на рис. 5, отсутствует на рис. 4. Реакции $OH + C_2H_4 \Rightarrow CH_3 + CH_2O$ с такими продуктами в базе данных NIST [14] нет, однако они приведены в работе [24] в качестве возможных. Если эту реакцию убрать, время индукции сократится на 12%. Также из рис. 4 видно, что в списке рейтинга появились другие реакции, которые играют важную роль в кинетике разложения этилена: например, реакции 283, 253, 186 и 474. Таким образом, были проанализированы все реакции, которые влияют на кинетику горения этилена с кислородом. Именно с использованием этой схемы были проведены расчеты времени индукции, представленные на рисунках 1–3, и ламинарной скорости волны горения – на рис. 8.

2.4. Расчет ламинарной скорости пламени

Другим критерием корректной работы кинетической схемы является величина ламинарной скорости волны горения, зависящая от коэффициента избытка топлива ϕ . Ламинарная скорость

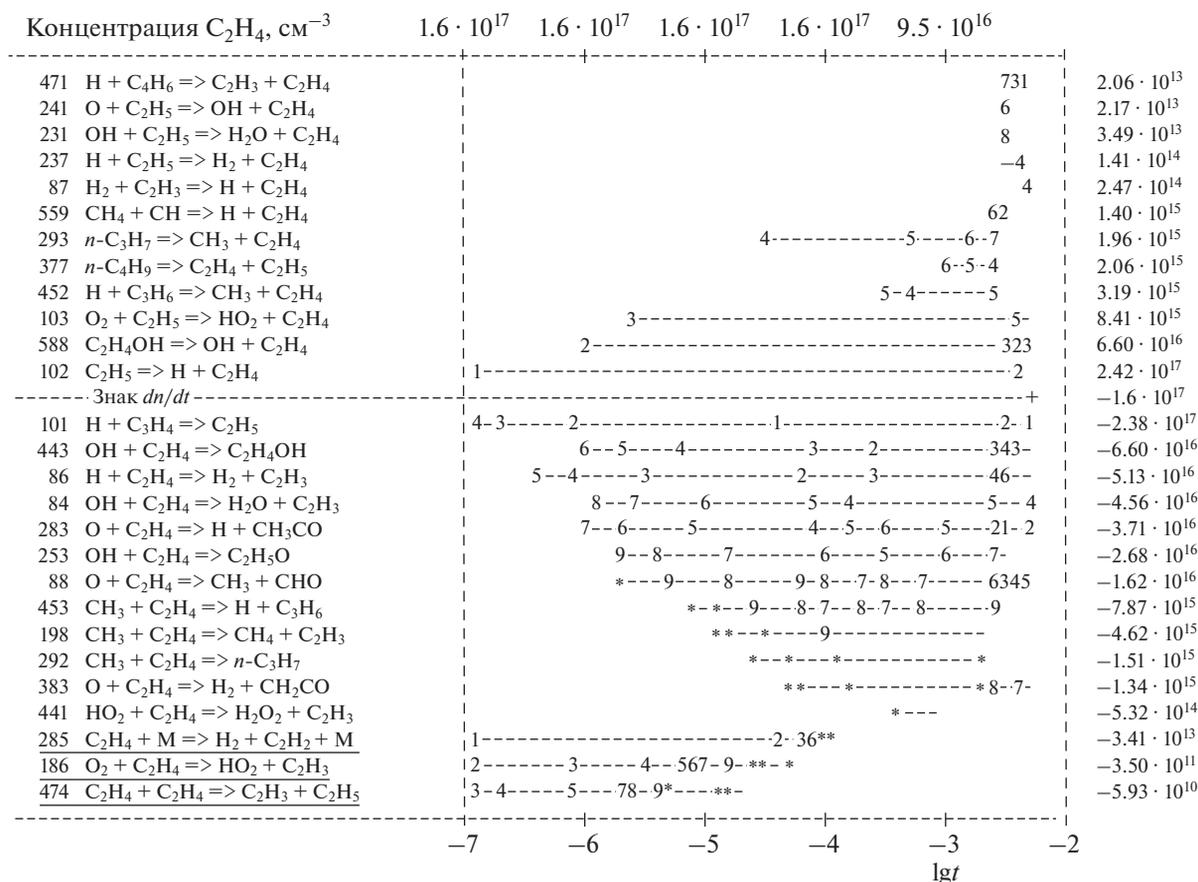


Рис. 4. Диаграмма ведущих реакций, определяющих кинетику окисления C_2H_4 при $T = 1220$ К и $P = 3$ бар для смеси 1% $C_2H_4 + 3\% O_2 + 96\% Ar$. Подчеркиванием отмечены реакции, с которых начинается процесс разложения этилена. Расчет сделан с использованием модифицированной схемы.

является уникальной характеристикой, т.е. присущей только данному составу смеси для конкретных значений давления и температуры. Стоит сказать, что скорости в разных экспериментах могут различаться в зависимости от метода организации эксперимента [25]. Скорость пламени определяют в трубах, в сферических бомбах, в мыльном пузыре, в бунзеновской горелке. На рис. 8 представлена зависимость скорости ламинарного пламени от ϕ для смеси этилен–воздух при $P_0 = 1$ бар и $T_0 = 300$ К. Экспериментально ламинарная скорость пламени определялась в противоточных струях перемешанных смесей топлива и окислителя в плоскости стагнации потоков. Расчет выполнен в одномерной постановке путем решения системы уравнений Навье–Стокса [20] с учетом детальной химической кинетики горения этилено–воздушной смеси с использованием описанной выше модифицированной кинетической схемы. Максимальное отличие расчетных значений от экспериментальных не превышает 10%. Также на рис. 8 представлены экспериментальные данные по

скорости горения из других статей [26–28] и расчет по схеме из [19].

Ламинарную скорость пламени можно рассчитывать разными методами [25]. Для расчета обычно берутся значения скорости газа и продуктов сгорания в положении фронта температуры (пламени) — u_f и V_b соответственно. Тогда можно рассчитать скорость изменения положения фронта температуры в лабораторной системе координат по формуле $V_f = V_b - u_f$. Для случаев постоянного давления положение фронта задается как положение средней температуры между температурой газа перед фронтом и максимальной температурой в сгоревшей области, T_b . По отношению к газу перед фронтом ламинарная скорость горения, V_L , получается для квазистационарного распространения фронта с использованием плотности газа за фронтом температуры (ρ_f) и перед ним (ρ_u): $V_L = \rho_f V_f / \rho_u$ [29]. Параметры газа перед фронтом берутся на большом расстоянии от него.

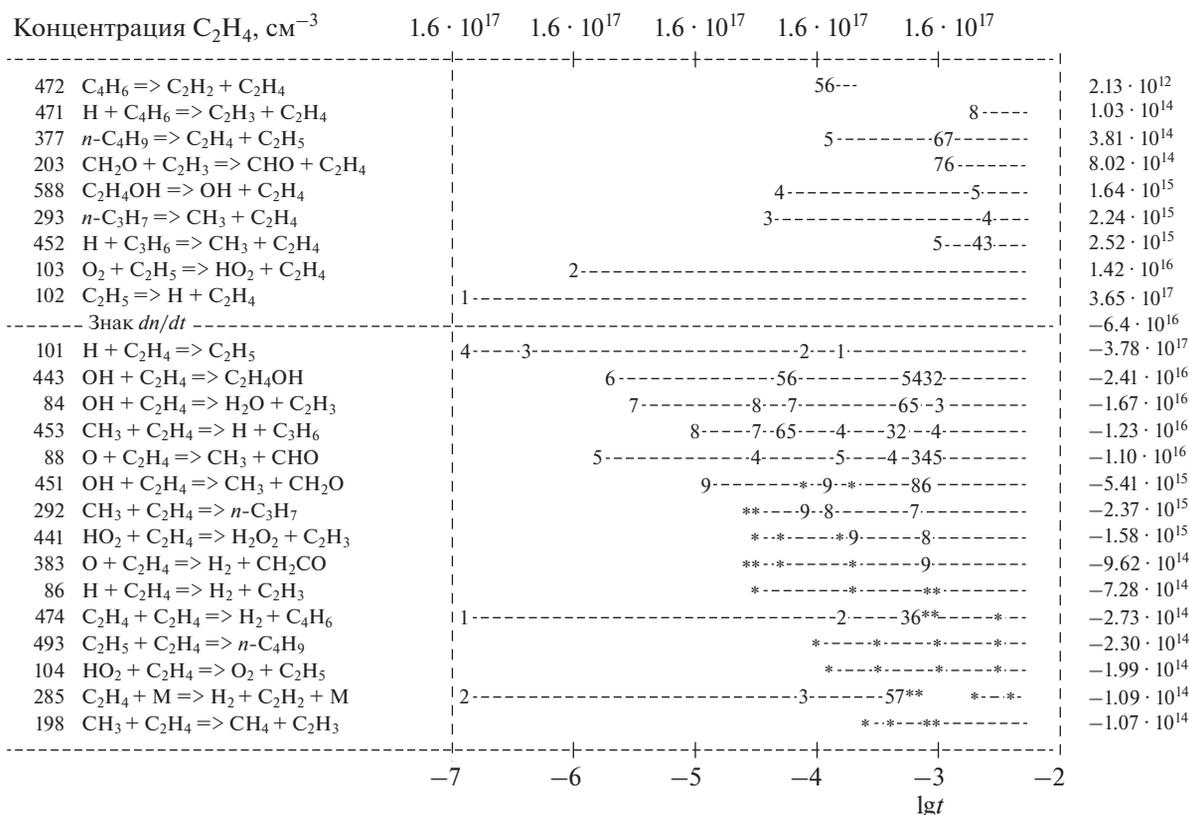


Рис. 5. Диаграмма ведущих реакций, определяющих кинетику окисления C₂H₄ при T = 1220 К и P = 3 бар для смеси 1% C₂H₄ + 3% O₂ + 96% Ar. Расчет сделан с использованием немодифицированной схемы.

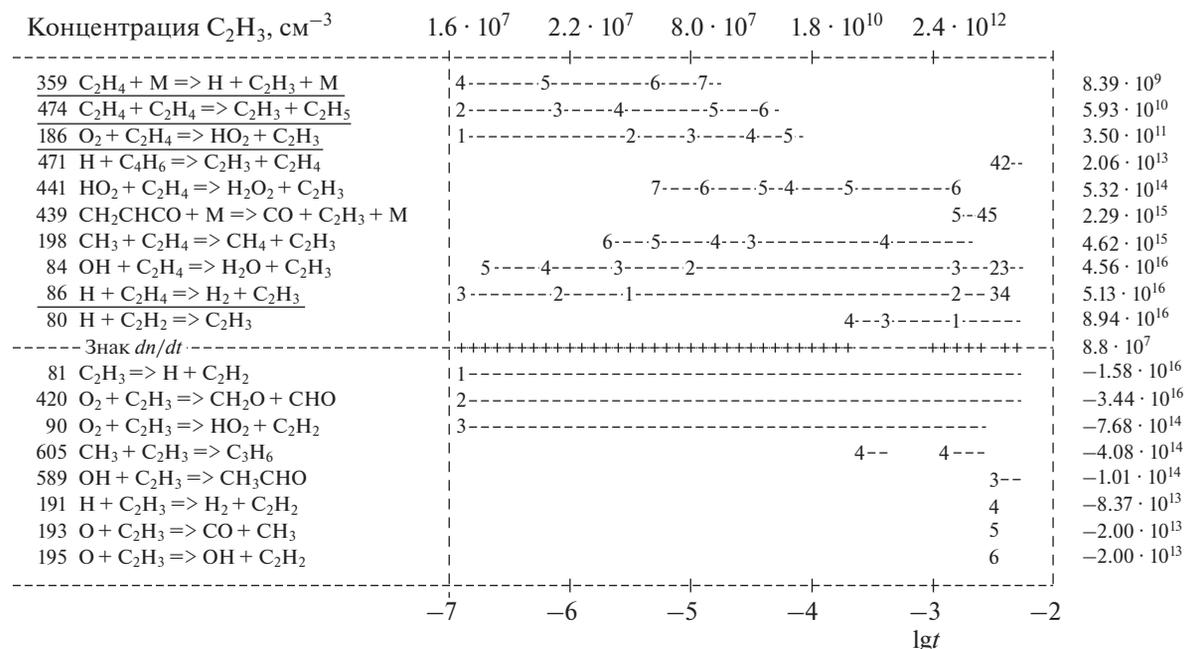


Рис. 6. Диаграмма ведущих реакций, определяющих кинетику окисления C₂H₃ при тех условиях, что в случае рис. 4. Подчеркиванием отмечены реакции, в которых начинается образование радикала C₂H₃. Расчет сделан с модифицированной схемой.

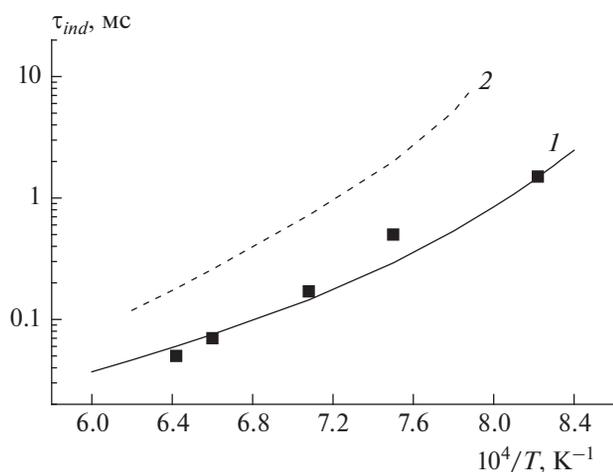


Рис. 7. Сравнение времени задержки воспламенения для модифицированной (1) и не модифицированной (2) схем. Символы – эксперимент [16]. Начальное давление за фронтом отраженной ударной волны $P = 3$ бар. Состав: $1\%C_2H_4 + 3\%O_2 + 96\%Ar$; $\phi = 1$.

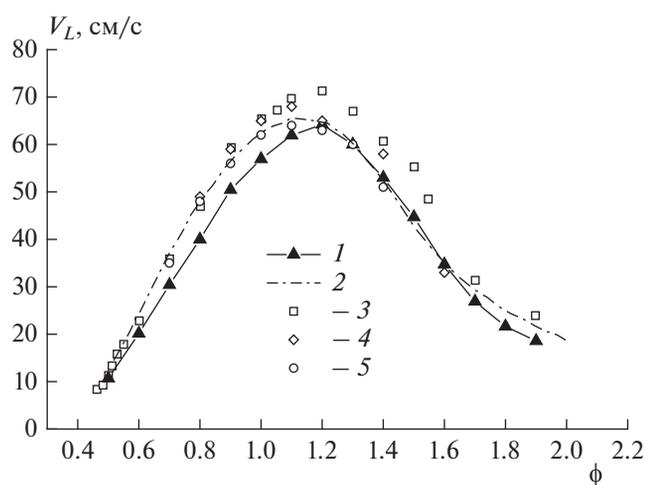


Рис. 8. Зависимость ламинарной скорости волны горения, V_L , от коэффициента избытка топлива при $P_0 = 1$ бар и $T_0 = 300$ К: 1 – расчет по модифицированной схеме, 2 – расчет из [19]; символы – экспериментальные данные: 3 – [26], 4 – [27], 5 – [28].

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Имевшаяся схема горения легких углеводородов, использованная авторами для решения различных задач [8, 13] и состоящая из 710 реакций для 103 компонентов, была адаптирована для дальнейшего применения в задачах плазменно-стимулированного горения этилена в потоке воздуха. Схема была модифицирована по методике, разработанной ранее [11]. Представленные в работе результаты расчетов с использованием модифицированной кинетической схемы показывают хорошее согласие с экспериментальными дан-

ными по времени задержки воспламенения в смеси $C_2H_4-O_2-Ar$ и ламинарной скорости волны горения в смеси этилен–воздух в диапазонах температур 1200–2210 К и давлений 1–12 бар. На основе модифицированной кинетической схемы можно сформировать укороченный список реакций горения этилено-воздушной смеси и входящих в них компонентов. Есть разные методы для редуцирования кинетической схемы. Например, в работе [30] в качестве параметра для сопоставления получаемых схем было выбрано время задержки воспламенения, а в качестве критерия сравнения – допустимое относительное отклонение от заданного времени индукции. В нашем случае отбор компонентов и реакций проводится программными средствами по критериям, описанным в работе [31]: во-первых, учитываются только те компоненты, концентрация за время счета была больше некоторой минимальной величины n_{min} , задаваемой до расчета; во-вторых, учитываются те реакции, интегральный вклад которых за время счета был больше некоторой, заранее заданной величины ϵ .

Полученные результаты дают возможность решить задачу инициирования волны горения осесимметричным разрядом в двумерной постановке с использованием полной схемы, включающей плазмохимию воздуха и схему горения этилена.

Работа выполнена при поддержке грантом Российского научного фонда № 21-79-10408.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leonov S.B. // Energies. 2018. № 11(7). 1733; <https://doi.org/10.3390/en11071733>
2. Firsov A.A., Savelkin K.V., Yarantsev D.A., Leonov S.B. // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A. 2015. V. 373. № 2048; <https://doi.org/10.1098/rsta.2014.0337>
3. Фролов С.М., Иванов В.С. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 68; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040075>
4. Deak N., Bellemans A., Bisetti F. // Proc. Combust. Inst. 2021. V. 38. P. 6551; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.126>
5. Kosarev I.N., Kindysheva S.V., Momot R.M. et al. // Combust. and Flame. 2016. V. 165. P. 259; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.12.011>
6. Tsolas N., Yetter R.A. // Ibid. 2017. V. 176. P. 534; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.10.022>
7. Bityurin V.A., Bocharov A.N., Filimonova E.A., Klimov A.I. // Proc. 15 Intern. Conf. on Gas Discharges and their Applications / Ed. Bordage et al. Toulouse: GD Local Organizing Committee, 2004. P. 973.
8. Filimonova E.A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. 015201; <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/1/015201>
9. Филимонова Е.А., Амиров Р.Х. // Физика плазмы. 2001. Т. 27. № 8. С. 750.

10. *Filimonova E.A., Kim Y., Hong S.H., Song Y.H.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 2795.
11. *Железняк М.Б., Филимонова Е.А.* // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. №. 4. С. 557.
12. *Филимонова Е.А., Амиров Р.Х., Ким Х.Т., Парк И.Х.* // Хим. физика. 2000. Т. 19. №. 9. С. 75.
13. *Filimonova E., Vocharov A. Bityurin V.* // Fuel. 2018. V. 228. P. 309.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.124>
14. *Manion J.A., Huie R.E., Levin R.D. et al.* NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17. Ver. 7.0 (Web Version). Release 1.6.8. Data version 2015.09. Gaithersburg, Maryland: National institute of standards and technology, 2018; <https://kinetics.nist.gov/kinetics/>
15. *Басевич В.Я., Веденев В.И., Фролов С.М., Романович Л.Б.* // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 11. С. 87.
16. *Baker J.A., Skinner G.B.* // Combust. and Flame. 1972. V. 19. P. 347.
17. *Hidaka Y., Nishimori T., Sato K. et al.* // Ibid. 1999. V. 117. P. 755.
18. *Brown C.J., Thomas, G.O.* // Ibid. 1999. V. 117. P. 861.
19. *Wang H., Davis S.G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C.K.* USC Mech Ver. II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H₂/CO/C₁-C₄ Compounds, 2007; https://ignis.usc.edu:80/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC_Mech%20II.htm
20. *Битюрин В.А., Бочаров А.Н.* // Изв. РАН. МЖГ. 2006. № 5. С. 188.
21. *Kiverin A.D., Minaev K.O., Yakovenko I.S.* // Combust. and Flame. 2020. V. 221. P. 420;
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.08.013>
22. *Михалкин В.Н., Сумской С.И., Тереза А.М. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 3;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2208009X>
23. *Киверин А.В., Минаев К.О., Яковенко О.С.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 16;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20080051>
24. *Westbrook C.K., Dryer F.L., Schug K.E.* // Proc. 19th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1982. V. 19. № 1. P. 153.
25. *Konnov A.A., Mohammad A., Kishore V.R. et al.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2018. V. 68. P. 197;
<https://doi.org/10.1016/j.peecs.2018.05.003>
26. *Egolfopoulos F.N., Zhu D.L., Law C.K.* // Proc. 23th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1991. V. 23. № 1. P. 471;
[https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80293-6](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80293-6)
27. *Hassan M.I., Aung K.T., Kwon K.C., Faeth G.M.* // J. Propul. Power. 1994. V. 14. P. 479.
28. *Jomaas G., Zheng X.L., Zhu D.L., Law C.K.* // Proc. Combust. Inst. 2006. V. 30. P. 193.
29. *Martz J.B., Lavoie G.A., Im H.G. et al.* // Combust. and Flame. 2012. V. 159. P. 2077;
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.01.011>
30. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Бетев А.С., Медведев С.П.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 29;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20120158>
31. *Филимонова Е.А.* Кинетика процессов горения, конверсии оксидов азота и углеводородов, стимулированных наносекундными разрядами. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ОИВТ РАН, 2021;
https://jiht.ru/science/dissert-council/diss_texts/Filimonova.pdf

УДК 533.6.07

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ЛАМИНАРНОЕ ПЛАМЯ В БЕДНЫХ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЯХ© 2023 г. А. М. Тереза^{1*}, Г. Л. Агафонов¹, Э. К. Андержанов¹, А. С. Бетев¹, С. П. Медведев¹, В. Н. Михалкин^{1,2}, С. В. Хомик¹, Т. Т. Черепанова¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова, Российской академии наук, Москва, Россия²Академия государственной противопожарной службы МЧС России, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 26.05.2023;

после доработки 15.06.2023;

принята в печать 20.06.2023

Проведено численное моделирование влияния примесей Н, О, ОН, НО₂ и Н₂О₂ на структуру и скорость распространения ламинарных пламен в бедных (12% и 15% водорода) смесях водорода с воздухом при давлении 1 и 6 атм. Установлено, что при нормальных начальных условиях примеси в концентрации до 0.1% включительно не оказывают заметного влияния на нормальную скорость горения. При повышении начальной температуры до 400 К влияние примесей становится еще менее заметным. Из рассмотренных примесей только добавка ОН снижает скорость ламинарного пламени. Слабое влияние примесей объясняется перераспределением атомов О и Н через быстрые реакции в промежуточные продукты горения без заметного изменения скорости выделения тепла. Увеличение начального давления до 6 атм не меняет характер влияния примесей.

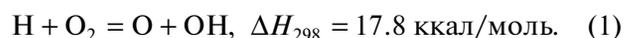
Ключевые слова: бедная водородно-воздушная смесь, ламинарное пламя, численное моделирование, химическая кинетика, примеси, детальный кинетический механизм.

DOI: 10.31857/S0207401X23120130, EDN: QKYMVI

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию влияния примесей на кинетику реакций в пламенах смесей водорода с кислородом или воздухом обусловлен как развитием технологий водородной энергетики, так и проблемами пожаро- и взрывобезопасности в отраслях промышленности, где применяется или образуется водород [1–3]. Хотя ингибирование и промотирование горения водородно-воздушных смесей — предмет многолетних исследований, многие вопросы, касающиеся механизма влияния различных добавок, остаются открытыми [2, 4]. Существует два основных пути попадания примесей в реагирующую среду. Первый — это преднамеренное добавление ингибиторов и промоторов в водородно-воздушные смеси с целью управления процессами горения и детонации [5]. Второй — присутствие неконтролируемых примесей, образующихся как при хранении и транспортировке водорода, так и в устройствах, в которых происходит горение водородно-воздушных смесей [2, 6–9]. Добавление неконтролируемой примеси может приводить к возникновению очагов, влиять на скорость распространения пламени и, таким образом, стать причиной аварийной ситуации [2, 8].

При распространении пламени в водородно-воздушных смесях наличие примесей может как ингибировать, так и промотировать процесс горения [5, 8, 10–13]. На кинетику горения могут влиять также начальные температура и давление [14, 15]. Действие ингибиторов на концентрационные пределы распространения пламени водородно-воздушных смесей активно исследовалось в работах [5, 16, 17]. В [5] были подробно рассмотрены кинетические аспекты влияния как активных, так и инертных добавок. Отмечено, что реакционная способность любых присадок определяется скоростью убыли атомарного водорода в зоне горения, что снижает скорость реакции разветвления



Механизм влияния активных ингибиторов в пламенах рассматривался в обзоре [4]. Исходя из ключевой роли разветвленных цепных реакций, было предложено считать предпочтительной концепцию влияния активных ингибиторов на концентрации атомов и радикалов, в первую очередь О, Н, ОН.

Особую сложность представляет прогнозирование влияния на процесс горения неконтроли-

руемых примесей, которые образуются за счет дополнительных факторов. Их наличие может быть вызвано различными причинами – от внешнего воздействия на компоненты смеси до гетерогенных реакций как на поверхностях емкостей, в которых хранится или транспортируется водород, так и в реакторе, где происходит горение водородно-воздушной смеси. Роль гетерогенных реакций водорода, кислорода и воды на поверхности в образовании примесей обсуждалась в [18–23]. В работах [24, 25] были представлены данные об образовании атомов О в газовой фазе вблизи твердой стенки реактора. На образование H_2O_2 у твердой поверхности указано в работах [19, 20, 26–31]. Перекись водорода, образующаяся в реакциях на поверхности, может служить источником радикалов ОН и HO_2 [28, 29]. Механизм образования О, Н, ОН, HO_2 и H_2O_2 в гетерогенных реакциях подробно описан в обзоре [18].

Конвекция и диффузия могут приводить к возникновению в газовой фазе локальных объемов с повышенным содержанием образовавшихся у стенки примесей. В частности, в условиях турбулентного течения заметную роль могут играть так называемые *выбросы* – быстрые перемещения относительно небольших объемов газа от стенки во внешнюю область турбулентного пограничного слоя [32, 33]. Не исключено и присутствие “остаточных” примесей, от которых трудно избавиться [6, 34, 35].

К образованию плохо контролируемых примесей может приводить радиолиз воды, который является существенным фактором в случае аварийной ситуации на АЭС [36, 37]. Образующаяся под действием ионизирующего излучения возбужденная молекула воды (H_2O^*) распадается, вследствие чего получают атомы Н и О, радикалы ОН и HO_2 , а также молекулы H_2 и H_2O_2 [38, 39]. В результате этого процесса на АЭС в образующейся смеси водорода с воздухом могут присутствовать примеси в виде Н, О, ОН, HO_2 и H_2O_2 . В случае воспламенения такой смеси возможно отклонение скорости распространения пламени от таковой в “чистой” смеси. При этом, если концентрация водорода в смеси с воздухом может быть измерена или оценена с известной точностью, то концентрацию примесей в газовой фазе трудно определить из-за их высокой реакционной способности и неоднородности распределения по объему.

В представленной работе посредством численного моделирования изучено влияние примесей Н, О, ОН, HO_2 и H_2O_2 на скорость распространения ламинарного пламени в бедных смесях водорода с воздухом в условиях, которые могут возникнуть при аварийной ситуации на АЭС. Влияние паров воды в качестве примеси также рассматривалось.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

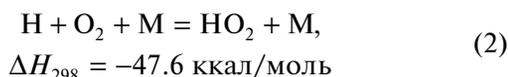
Процедура численного моделирования включала в себя расчеты скорости распространения ламинарного пламени, S_L , и анализ изменений профилей температуры и концентрации при варьировании параметров кинетического механизма. Все расчеты проведены с помощью модуля PREMIX программного обеспечения CHEMKIN-Pro, входящего в пакет программ ANSYS (Academic version) [40]. Использовалась модель свободного распространения пламени с количеством точек сетки не менее 1500, согласно рекомендациям из работы [41]. Расчеты S_L проводили с мультикомпонентными коэффициентами переноса и учетом термодифузии. Транспортные коэффициенты взяты так же из [41]. Использовался детальный кинетический механизм (ДКМ) из работы [7], дающий для бедных смесей значения S_L , хорошо согласующиеся с результатами, полученными с использованием современных кинетических моделей, представленных в литературе [42]. Термодинамические данные для расчетов были взяты из работы [43]. Начальное давление P_0 принималось равным 1 и 6 атм. Выбор большего давления соответствует условию перехода от “медленного” (дозвукового) режима горения к “быстрому” (со скоростью звука) [44]. Концентрация водорода в его смеси с воздухом принималась равной 12% и 15% для $P_0 = 1$ атм и 15% для $P_0 = 6$ атм. Проведение расчетов S_L при меньших концентрациях водорода с помощью модуля CHEMKIN-Pro некорректно, так как используемая в нем модель плоского пламени не позволяет учесть искривленные фронты пламени, характерные для ультрабедных смесей [45–47]. Надежные количественные данные о концентрациях Н, О, ОН, HO_2 и H_2O_2 в смесях водорода с воздухом в литературе отсутствуют. Имеются лишь грубые оценки их значений [6, 27–29, 34]. Поэтому расчеты проведены для максимально широкого диапазона возможных начальных концентраций исследуемых примесей – от 10 ppm до 1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Поскольку примеси обычно содержатся в исходной смеси водорода с воздухом, то первоначальная оценка проводилась для нормальных условий. В табл. 1 представлены результаты расчетов, которые проводили для каждой примеси отдельно при условии, что концентрации остальных примесей были нулевыми. Видно, что вплоть до концентрации в 0.1% их влияние ничтожно, и только начиная с концентрации в 1% оно становится заметным. Обращает на себя внимание тот факт, что присутствие любой примеси, кроме ОН,

увеличивает значение S_L . Самая высокая чувствительность обнаружена к примеси атома О.

Согласно результатам работы [48], образование и убыль промежуточных продуктов происходят симбатно в каждой из двух групп. К одной группе относятся H_2O_2 и HO_2 . К другой – О, Н и ОН. Также в [48] показано, что в сечении A (рис. 1) происходит инверсивная смена влияния этих групп реакций на тепловыделение. Сечение A соответствует температуре ~ 775 К, при которой наблюдается максимальный градиент температуры. Следует отметить, что для условий рис. 1 точка, где совпадают скорости конкурирующих реакций разветвления (1) и реакции обрыва цепи



(так называемый *кроссовер* [49, 50]), находится при температуре ~ 990 К (сечение C).

Таким образом, влияние примесей сказывается уже при температурах ниже T_A , т.е. в зоне, где реакция (2) преобладает по сравнению с реакцией (1). В этой зоне влияние примесей представляет наибольший интерес, поскольку технически ингибирование и промотирование пламен в основном осуществляется путем их добавления в исходную горючую смесь при нормальных условиях. Поэтому следует ожидать, что к моменту достижения T_C эффект от примесей уже полностью проявится.

Первоначально был проведен сравнительный анализ чувствительности к реакциям, определяющим концентрации H_2O_2 и ОН как представителей двух групп промежуточных продуктов, при $T_0 = 330$ К. Эта температура соответствует концентрации паров воды, равной приблизительно 5% от ее значения в зоне конечных продуктов, и уменьшению на треть концентрации водорода [48]. Результаты анализа чувствительности представлены на рис. 2. Видно, что одни и те же реакции определяют профили концентраций H_2O_2 и ОН. Однако вклады большинства этих реакций в изменение концентраций H_2O_2 и ОН противоположны. Реакции (5), (7), (8), (10) влияют на концентрацию H_2O_2 намного слабее (см. рис. 2), чем реакции (1)–(4). Влияние последних на концентрацию H_2O_2 соответствует их доминирующему вкладу в тепловыделение [48]. С другой стороны, в зоне начала повышения температуры реакции (1)–(4) противоположным образом влияют на концентрацию ОН по сравнению с H_2O_2 .

Среди важнейших десяти реакций, определяющих концентрацию HO_2 , следует обратить внимание на реакции (1)–(6) – см. рис. 3а. Эти же реакции контролируют образование H_2O_2 , но для гидропероксильного радикала реакция (5) имеет доминирующее значение. При повышении тем-

Таблица 1. Влияние примесей на ламинарную скорость распространения пламени в смеси 12% H_2 + воздух при нормальных условиях

Концентрация примеси, ppm	S_L , см/с				
	Н	О	ОН	HO_2	H_2O_2
0	7.62				
10	7.63	7.63	7.61	7.63	7.63
100	7.66	7.64	7.58	7.64	7.61
1000	7.82	7.91	7.55	7.76	7.73
10000	9.13	9.68	7.2	8.45	8.93

пературы доминирование реакции (5) в формировании концентрации HO_2 еще более усиливается по сравнению с вкладом других реакций (рис. 3б). При этом влияние реакции (2) на образование HO_2 меняется на противоположное, а чувствительность к влиянию реакций (1), (3), (4) и (6) становится незначительной. Вследствие избытка O_2 в бедных водородно-воздушных смесях преобладает влияние реакций с участием кислорода и невелико влияние реакции



чувствительность к которой характерна для более богатых водородно-воздушных смесей [49–51].

Согласно результатам, полученным в [48], ни одна реакция с участием H_2O_2 не оказывает заметного влияния на тепловыделение в пламени. В то же время реакция (8), которая практически не влияет на образование H_2O_2 , HO_2 и ОН, в значительной степени определяет динамику тепловыделения [48]. Реакция (11), наоборот, незначительно влияет на рост температуры, но вместе с реакцией

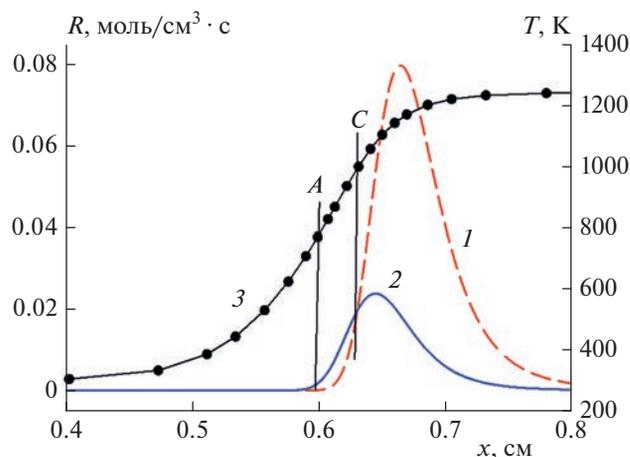


Рис. 1. Профили скоростей конкурирующих реакций (1) и (2) – кривые 1 и 2 соответственно, и температуры – кривая 3 в пламени смеси 12% H_2 + воздух при $T_0 = 298$ К, $P_0 = 1$ атм.

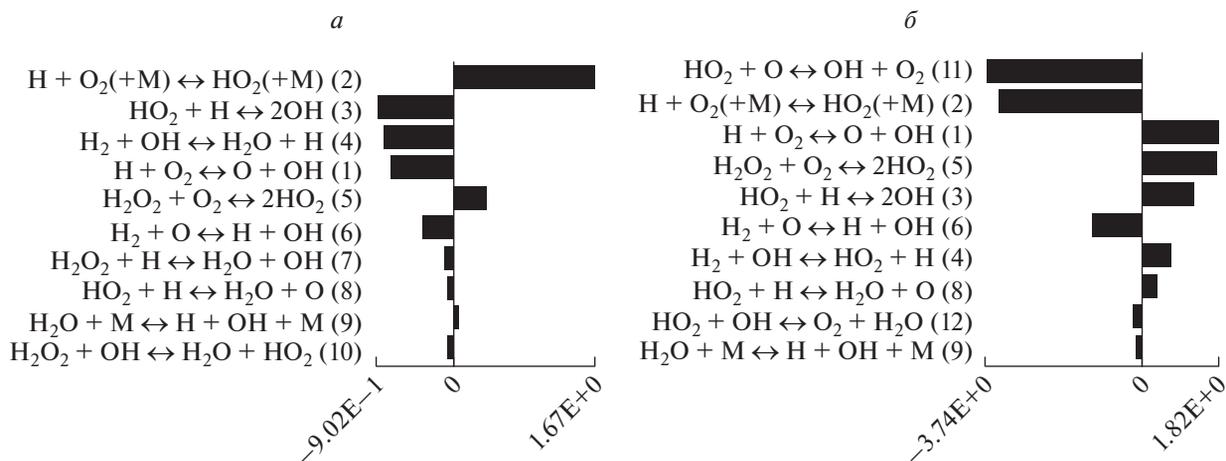


Рис. 2. Анализ чувствительности ведущих реакций к образованию H_2O_2 (а) и OH (б) при $T_0 = 330$ К. Смесь 12% H_2 + воздух при $P_0 = 1$ атм.

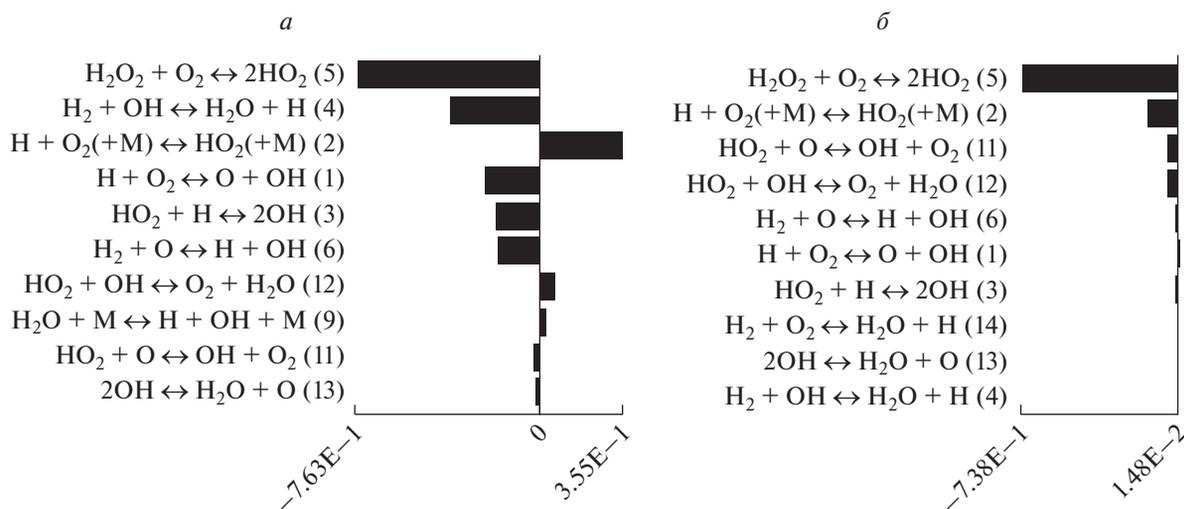


Рис. 3. Анализ чувствительности ведущих реакций к образованию NO_2 в смеси 12% H_2 + воздух при $P_0 = 1$ атм для сечений с $T = 330$ (а) и $T = 373$ К (б).

(2) играет доминирующую роль в снижении концентрации OH (рис. 2б). Любая из рассматриваемых примесей при ее концентрации до 0.1% через реакции (1)–(14) с участием наиболее активных атомов O и H быстро трансформируется в промежуточные продукты. При этом скорость тепловыделения и кинетика разветвленного цепного процесса почти не изменяются. Таким образом, структура и скорость распространения пламени в бедных водородно-воздушных смесях устойчивы к примесям при их концентрациях ниже 0.1%.

В условиях аварийных ситуаций в технологических установках могут возникать зоны повышенной температуры смеси водорода с воздухом. Так, при радиолитическом разогреве воды происходит разогрев в контуре охлаждения АЭС, в результате чего тем-

пература водородно-воздушной смеси может заметно возрасти. Аналогичное поведение характерно для температуры окружающей среды при разогреве рекомбинаторов, поглощающих водород [52]. Чтобы учесть этот эффект, были проведены расчеты для пламени при начальной температуре среды 400 К (табл. 2). Эта температура соответствует зоне пламени, в которой начинается ощутимый рост концентраций H_2O_2 и HO_2 [48]. Из табл. 2 видно, что при нормальных условиях любая из исследованных примесей при ее концентрации до 0.1% не оказывает заметного влияния на пламя – относительное изменение значения S_L при $T_0 = 400$ К меньше, чем в случае $T_0 = 298$ К. Влияние каждой примеси при $T_0 = 400$ К аналогично их действию в случае $T_0 = 298$ К.

Таблица 2. Влияние примесей на ламинарную скорость распространения пламени в смеси 12% H_2 + воздух при $P_0 = 1$ атм и $T_0 = 400$ К

Концентрация примеси, ppm	S_L , см/с				
	H	O	OH	HO ₂	H ₂ O ₂
0	23.43				
10	23.44	23.44	23.44	23.45	23.44
100	23.49	23.5	23.4	23.52	23.48
1000	23.85	24.24	23.06	23.79	23.81
10000	25.81	31.88	20.45	25.87	27.07

Таблица 3. Влияние примесей на ламинарную скорость распространения пламени в смеси 15% H_2 + воздух при нормальных атмосферных условиях

Концентрация примеси, ppm	S_L , см/с				
	H	O	OH	HO ₂	H ₂ O ₂
0	28.5				
10	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6
100	28.6	28.7	28.6	28.6	28.6
1000	29.1	29.6	28.6	29.0	29.0
10000	32.4	36.7	29.4	31.4	32.7

Таблица 4. Влияние примесей на ламинарную скорость распространения пламени в смеси 15% H_2 + воздух при $P_0 = 6$ атм и $T_0 = 298$ К

Концентрация примеси, ppm	S_L , см/с				
	H	O	OH	HO ₂	H ₂ O ₂
0	8.49				
10	8.49	8.49	8.50	8.51	8.49
100	8.51	8.51	8.47	8.52	8.53
1000	8.76	8.70	8.39	8.67	8.78
10000	11.0	9.92	8.22	10.1	11.4

Распространение пламени в замкнутых объемах сопровождается повышением давления. С учетом этого были проведены дополнительные расчеты при $P_0 = 6$ атм. Поскольку с повышением давления значение S_L падает, расчеты проводились для 15%-ной концентрации H_2 в воздухе (табл. 3 и 4). Из сравнения табл. 1–4 видно, что с ростом давления тенденции влияния примесей не меняются. Это означает, что реакции мономолекулярного распада, зависящие от давления, не дают существенного вклада в кинетику распространения пламени при концентрациях примесей до 0.1%. Как и при $P_0 = 1$ атм, перемещение атомов O и H из примесей в промежуточные продукты

горения происходит в зоне малого тепловыделения (при температурах ниже T_A).

Было изучено также влияние паров воды в количестве до 1% от общего состава смеси. Поскольку влияния H_2O не обнаружено, в табл. 1–4 колонка для воды не представлена.

ВЫВОДЫ

В рамках численного моделирования ламинарного пламени бедных смесей водорода с воздухом получены следующие результаты.

1. Добавка примесей в виде H, O, OH, HO₂ и H₂O₂ в исходную смесь при их концентрациях до 0.1% не приводит к заметному изменению скорости ламинарного пламени.

2. С повышением начальной температуры смеси влияние примесей еще больше ослабевает. Из изученных примесей только OH незначительно понижает скорость ламинарного пламени, а все остальные ускоряют распространение пламени.

3. Незначительное влияние примесей на скорость ламинарного пламени объясняется быстрым перемещением атомов O и H в промежуточные продукты горения в начальной зоне пламени, где тепловыделение мало. При этом скорость тепловыделения почти не изменяется.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение госзадания (тема № 122040500073-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogers R.C., Schexnayder C.J., Jr. // VA. Paper 1856. NASA: Hampton, 1981.
2. Заманский В.М., Борисов А.А. // Итоги науки и техники. Сер. кинетика и катализ. Т. 19. М.: ВИНТИ, 1989.
3. Аветисян А.А., Азатян В.В., Калачев В.И. и др. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 12.
4. Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Шварцберг В.М. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 22.
5. Азатян В.В., Сайкова Г.Р., Балаян Г.В., Пугачев Д.В. // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 3. С. 385.
6. Urzay J., Kseib N., Davidson D.F., Iaccarino G., Hanson R.K. // Combust. and Flame. 2014. V. 161. № 1. P. 1.
7. Власов П.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 35.
8. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Абрамов С.К. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 4. С. 622
9. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 70.
10. Shebeko Yu.N., Azatyan V.V., Bolodian I.A. et al. // Combust. and Flame. 2000. V. 121. P. 542.
11. Большова Т.А., Коробейничев О.П. // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 5. С. 3.

12. *Linteris G.T., Babushok V.* // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 2535.
13. *Шебеко Ю.Н., Шебеко А.Ю.* // Пожарная безопасность. 2014. № 2. С. 106.
14. *Glukhov I.S., Shebeko Yu.N., Shebeko A.Yu., Zuban A.V.* // J. Loss Prev. Process. Ind. 2020. V. 66. P. 104195.
15. *Азатян В.В.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 291.
16. *Azatyany V.V., Shebeko Yu.N., Shebeko A.Yu. et al.* // J. Loss Prev. Process. Ind. 2007. V. 20. № 4–6. P. 494.
17. *Shebeko A.Yu., Shebeko Yu.N., Golov N.V., Zuban A.V., Yurkin A.A.* // J. Loss Prev. Process. Ind. 2017. V. 46. P. 195.
18. *Sinev M.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2007. V. 1. № 4. P. 412.
19. *Dryer F.L., Chaos M.* // Combust. and Flame. 2008. V. 152. P. 293.
20. *Chaos M., Dryer F.L.* // Comb. Sci. Tech. 2008. V. 180. № 6. P. 1053.
21. *Schonborn A., Sayad P., Konnov A.A., Klingmann J.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 23. P. 12166.
22. *Азатян В.В., Абрамов С.К., Борисов А.А., Прокопенко В.М., Чапышева Н.В.* // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 3. С. 409
23. *Азатян В.В., Ведешкин Г.К., Филатов Ю.М.* // Вестн. РАН. 2019. Т. 89. № 3. С. 279.
24. *Налбандян А.Б., Воеводский В.В.* Механизм окисления и горения водорода. М.: Изд-во АН СССР, 1949.
25. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
26. *Забайкин В.А., Перков Е.В., Трет'яков Р.К.* // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 3. С. 70.
27. *Козлов С.Н., Александров Е.Н., Кузнецов Н.М., Маркевич Е.А.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 11. С. 75.
28. *Александров Е.Н., Маркевич Е.А., Козлов С.Н., Частухин Д.С., Кузнецов Н.М.* // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 1. С. 3.
29. *Маркевич Е.А., Козлов С.Н., Александров Е.Н., Кузнецов Н.М.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 6. С. 47.
30. *Rubtsov N.M.* Key Factors of Combustion. From Kinetics to Gas Dynamics. Cham, Switzerland: Springer, 2017.
31. *Tingas E.A., Kyritsis D.C., Goussis D.A.* // J. Energy Eng. 2019. V. 145(1). P. 04018074.
32. *Santwell V.J.* // Annu. Rev. Fluid Mech. 1981. V. 13. P. 457.
33. *Репик Е.У., Соседко Ю.П.* Турбулентный пограничный слой. М.: Физматлит, 2007.
34. *Hu E., Pan L., Gao Z. et al.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 13261.
35. *Mulvihill C.R., Petersen E.L.* // Proc. Combust. Inst. 2019. V. 37. Issue 1. P. 259; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.05.024>
36. *Abagyan A.A., Adamov E.O., Burlakov E.V.* // Proc. IAEA Conf. (Intern.). IAEA-J4-TC972. Vienna, Austria: Springer, 1996. P. 46.
37. *Saji G.* // Nucl. Eng. Des. 2016. V. 307 P. 64; <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2016.01.039>
38. *Von Sonntag C., Schuchmann H.-P.* // Methods Enzymol. 1994. V. 233. P. 3; [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(94\)33004-2](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(94)33004-2)
39. *Macdonald D.D., Engelhardt G.R., Petrov A.A.* // Corros. Mater. Degrad. 2022. V. 3. P. 470; <https://doi.org/10.3390/cmd3030028>
40. CHEMKIN-Pro 15112. CK-TUT-10112-1112-UG-1. Reaction Design: San Diego, 2011.
41. *Keromnes A., Metcalfe W.K., Heufer K.A. et al.* // Combust. and Flame. 2013. V. 160. P. 995.
42. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 66.
43. *Goos E., Burcat A., Ruscic B.* New NASA thermodynamic polynomials database with active thermochemical tables updates. Argonne Natl. Labor., Tech.-Israel Inst. Technol., Chicago, IL, Tel-Aviv. Rep. ANL 05/20, TAE 960. 2016; <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>
44. *Grune J., Sempert K., Haberstroh H., Kuznetsov M., Jordan T.* // J. Loss Prev. Process. Ind. 2013. V. 26. P. 317.
45. *Yakovenko I.S., Ivanov M.F., Kiverin A.D., Melnikova K.S.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 1894; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.138>
46. *Volodin V.V., Golub V.V., Kiverin A.D. et al.* // Combust. Sci. Tech. 2021. V. 193. Issue. 2. P. 225; <https://doi.org/10.1080/00102202.2020.1748606>
47. *Яковенко И.С., Медведков И.С., Киверин А.Д.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 1.
48. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 8. С. 68.
49. *Qiao L., Kim C.H., Faeth G.M.* // Combust. and Flame. 2005. V. 143. P. 79.
50. *Sanchez A.L., Williams F.A.* // Progr. Energy Combust. Sci. 2014. V. 41. P. 1.
51. *Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Рыбницкая И.В. и др.* // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 2. С. 170.
52. *Козлов С.Н., Тереза А.М., Медведев С.П.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 34.

ЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

© 2023 г. Л. В. Лукин*

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

*E-mail: leonid.v.lukin@gmail.com

Поступила в редакцию 14.08.2022;
после доработки 08.09.2022;
принята в печать 20.09.2022

Рассматривается модель фотогенерации носителей заряда в структурированных на наноуровне смесях донорного (Д) и акцепторного (А) материалов. Поглощение кванта света в одном из этих материалов создает молекулярный экситон, который может достигнуть границы раздела между Д- и А-фазами и образовать на этой границе межфазный экситон с переносом заряда (называемый также СТ-экситон), который диссоциирует на электрон-дырочную пару. Рассчитаны вероятности диссоциации СТ-экситонов на свободные носители тока как функции электрического поля и длины термализации электрон-дырочной пары.

Ключевые слова: фотоионизация, органическая фотовольтаика, экситон, комплекс с переносом заряда.

DOI: 10.31857/S0207401X23120075, **EDN:** ZGRECX

ВВЕДЕНИЕ

Современные органические фотовольтаические (ОФ) элементы состоят из структурированной на наноуровне смеси донорного (Д) и акцепторного (А) материалов. Фотоны, поглощенные в этих материалах, создают молекулярные экситоны, которые диффундируют к границе между Д- и А-фазами и образуют на этой границе межфазные (interfacial) экситоны, называемые также межфазными комплексами Д⁺/А⁻ с переносом заряда (СТ-экситоны) [1, 2]. С точки зрения классической электростатики, межфазный СТ-экситон представляет собой пару заряженных частиц, состоящую из электрона, локализованного на молекуле акцептора, и дырки, локализованной на соседней молекуле донора. В квантовой механике СТ-экситон рассматривается как возбужденное состояние комплекса с переносом заряда, образованного молекулами донора и акцептора [3–5]. Межфазный СТ-экситон — электрически нейтральная частица, однако он может диссоциировать на геминальную пару подвижных заряженных частиц, на электрон и дырку, так что электрон движется в акцепторном материале, тогда как дырка — в донорном материале. Движение электрона и дырки определяется сильным кулоновским притяжением между ними и внешним (или встроенным) электрическим полем. В эффективных ОФ-системах, в которых в качестве электронного акцептора используется фуллерен

(C₆₀) или его производные, а в качестве донора электрона — сопряженный полимер, электрон и дырка эффективно преодолевают кулоновский барьер и “убегают” от Д–А-границы на достаточно большие расстояния, образуя свободные носители тока. Однако детальный механизм разделения зарядов до конца не ясен. Понимание механизма фотогенерации носителей тока позволило бы облегчить выбор параметров ОФ-элементов для повышения эффективности их работы.

В настоящей работе развивается модель, описывающая генерацию свободных носителей тока как результат диссоциации фотогенерированных межфазных СТ-экситонов в приложенном электрическом поле. Модель основана на предположении о многообразии различных возбужденных состояний с переносом заряда, называемых часто “горячими” СТ-экситонами, которые соответствуют различным возбужденным состояниям донорно-акцепторного комплекса [1, 2, 5]. Энергии таких СТ-экситонов лежат в диапазоне ~1 эВ над энергией низколежащего СТ-состояния, которое проявляется в спектрах фотолюминесценции и оптического поглощения [5, 6]. Многие исследователи предполагают, что эффективность диссоциации СТ-экситонов растет с увеличением их энергии ввиду увеличения степени их пространственной делокализации [7–9]. Экспериментальные данные, полученные для многих Д–А-систем [7, 8, 10–12], согласуются с предположением, что

при увеличении энергии возбуждения фотогенерация носителей тока происходит через образование горячих СТ-состояний.

Помимо метода Монте-Карло, следует выделить два подхода к моделированию первичных стадий фотоионизации в Д–А-системах. Для анализа фотопроводимости двухслойных ОФ-ячеек, обладающих плоской границей раздела между слоями Д- и А-материалов, часто предполагают, что одна из частиц электрон-дырочной пары (например, электрон в акцепторном материале) неподвижна, а квантовый выход фотоионизации обусловлен преодолением кулоновского барьера другой частицей – подвижной дыркой, совершающей броуновское движение в донорном материале [13–16]. Такое упрощающее предположение вызвано сложностью задачи даже в диффузионном приближении [17]. Действительно, даже для бислойных плоских фотовольтаических ячеек в настоящее время еще не получено аналитического выражения для вероятности разделения электрон-дырочной пары в случае, когда подвижны обе заряженные частицы – электрон и дырка [17].

В другом подходе, который используется и в настоящей работе, структурированная на наноразмере Д–А-смесь рассматривается как эффективная однородная среда, в которой могут перемещаться и электрон, и дырка, а вероятность разделения геминальной электрон-дырочной пары, образованной при диссоциации СТ-экситона, рассчитывается в рамках диффузионной модели ионизации молекул в однородной среде. Модель эффективной однородной среды ранее использовалась в работах [5, 18–20]. Эта модель не учитывает существование границы между Д- и А-материалами. Однако в рамках этой модели удается изучить роль межфазных СТ-экситонов в процессе разделения зарядов. Кроме того, модель однородной среды позволяет сформулировать еще нерешенные задачи о формировании пространственного распределения термализованных электронов и дырок в А- и Д-материалах.

В настоящей работе вероятность разделения на свободные заряды для электрон-дырочных пар, образованных в результате диссоциации СТ-экситонов, будет рассчитана в модели эффективной однородной среды. Электроны и дырки рассматриваются ниже как классические точечные заряды, совершающие броуновское движение в однородном диэлектрике с диэлектрической проницаемостью ϵ .

ФОТОГЕНЕРАЦИЯ И ДИССОЦИАЦИЯ МЕЖФАЗНЫХ СТ-ЭКСИТОНОВ

На рис. 1 показаны схема процессов с участием межфазных СТ-состояний и соответствующие уровни энергии [1, 2]. Здесь E_g – уровень энергии

первого электронно-возбужденного состояния молекулы матрицы (синглетного экситона после колебательно-вращательной релаксации), образованного в результате поглощения фотона донором или акцептором. Достигнув границы Д–А, экситон может образовывать различные состояния с переносом заряда, т.е. межфазные СТ-экситоны: низколежащее состояние ST_0 , называемое ниже “холодным” межфазным экситоном, и различные горячие межфазные экситоны с переносом заряда, $ST(i)$, с энергией E . Образование межфазных СТ-экситонов происходит в результате переноса электрона от донора к акцептору, согласно теории Маркуса, с константой скорости переноса k_M . Горячие экситоны $ST(i)$ могут либо релаксировать в результате внутренней конверсии к низколежащему состоянию ST_0 с константой скорости k_{rel} , либо автоионизоваться с константой скорости k_{ion} . Автоионизация межфазных экситонов $ST(i)$ приводит к тому, что в акцепторный материал инжектируется электрон, а в донорном материале остается дырка. В результате образуется геминальная пара подвижных заряженных частиц, $(e^-, h^+)_{unr}$, которые вначале не находятся в равновесии со средой ввиду избыточной начальной энергии. В процессе их термализации образуется пара подвижных термализованных заряженных частиц, $(e^-, h^+)_{th}$, которые могут геминально рекомбинировать с образованием холодного экситона ST_0 или убежать друг от друга на достаточно большие расстояния, образуя пару свободных зарядов. Эта, последняя стадия разделения термализованных электрон-дырочных пар может описываться в рамках модели Онзагера [21]. Кроме того, мы предполагаем, что низколежащий холодный экситон ST_0 может перейти в основное состояние в результате излучательного и безызлучательного переходов с суммарной константой скорости $1/t_{ct}$ или диссоциировать на подвижные термализованные частицы e^- и h^+ ; здесь t_{ct} – время жизни холодного ST_0 -состояния. Последний процесс обратимый: $ST_0 \leftrightarrow (e^-, h^+)_{th}$, т.е. за время жизни холодного экситона термализованная электрон-дырочная пара $(e^-, h^+)_{th}$ может совершить несколько попыток разделиться на свободные носители тока.

Рассмотрим сначала предельный случай: $k_{ion} \gg k_{rel}$, для которого пространственное распределение термализованных электронов и дырок определяется скоростью термализации их предшественника – неравновесных электрон-дырочных пар $(e^-, h^+)_{unr}$. Следует подчеркнуть, что механизмы термализации неравновесного электрона в акцепторном материале и неравновесной

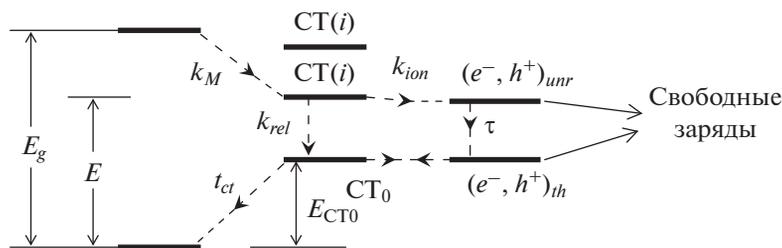


Рис. 1. Схема процессов с участием межфазных СТ-состояний, приводящих к образованию свободных носителей тока; E_g – энергия экситона, E – энергия межфазного горячего СТ(i)-экситона, E_{CT_0} – энергия холодного межфазного экситона СТ $_0$.

дырки в донорном материале различны. Более того, не существует универсальной модели, описывающей термализацию низкоэнергетичных электронов во всех электрон-акцепторных материалах. Наиболее полно механизмы термализации фотоэлектронов изучены в органических молекулярных кристаллах, таких как антрацен и пентацен. Исследования процессов фотоионизации в органических молекулярных кристаллах показали, что для описания фотогенерации электронов в пороговой области справедлива так называемая баллистическая модель [22, 23]. Основной характеристикой этой модели является корневая зависимость средней длины термализации r_{th} электрона, инжектированного в молекулярный кристалл в результате автоионизации экситона, от избыточной кинетической энергии E_{kin} , которая, в свою очередь, пропорциональна энергии фотона:

$E_{kin} = h\nu - E_{th}$ и $r_{th} = g(h\nu - E_{th})^{1/2}$, где E_{th} – пороговая энергия, а коэффициент g равен $\approx 8.5 \text{ нм} \cdot \text{эВ}^{-1/2}$ для кристаллов антрацена и $\approx 11.6 \text{ нм} \cdot \text{эВ}^{-1/2}$ для кристаллов пентацена [23]. Как отмечено в работе [23], основная идея баллистической модели состоит в том, что длина термализации r_{th} пропорциональна начальной скорости заряженной частицы, которая, в свою очередь, пропорциональна квадратному корню из начальной энергии частицы. Теория термализации электронов с низкой энергией ($< 1 \text{ эВ}$) была предложена Сано и Мозумдером [24] для описания ионизации в жидких углеводородах. Авторы статьи [24] трактовали горячий электрон как броуновскую частицу, теряющую энергию на возбуждение фононов и преодоление кулоновского потенциала. Однако в настоящее время очень мало известно о механизмах термализации электрона низкой энергии в других материалах, в частности в фуллерене и его производных.

Что касается неравновесной дырки h^+ в сопряженных полимерах, то ее термализация происходит в ходе некогерентных прыжков из одного локализованного состояния в другое. Можно ожидать, что равновесные ядерные координаты дырки (дли-

ны связей и углы между ними в молекуле полимера), образованной в результате автоионизации экситона СТ(i), отличаются от равновесных координат экситона СТ(i) до автоионизации. Избыточная колебательно-вращательная энергия внутренних степеней свободы облегчает дальнейшие прыжки дырки на соседнюю полимерную цепь. Вначале неравновесная дырка занимает верхние уровни энергии в распределении плотности состояний, и ее термализация (т.е. движение вниз по шкале энергии) сопровождается прыжками из одного места локализации в другое. Время термализации дырки, τ , в сопряженных полимерах лежит, вероятно, в диапазоне от 10 пс до 1 нс, о чем свидетельствуют исследования кинетики спада подвижности дырок: от начальной величины около $0.1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ на временах ~ 1 пс сразу после генерации до значений $10^{-3} - 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ на временах порядка 1 нс [25–27]. Заметим, что для классической термализованной заряженной частицы с не зависящей от времени подвижностью $\mu = 0.1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ квадрат диффузионной длины за время τ равен

$$D\tau = \mu\tau k_B T / e \approx 2.5 \cdot (10^{-14} \div 10^{-12}) \text{ см}^2 \quad (1)$$

при $\tau = 10^{-11} - 10^{-9} \text{ с}$ и температуре $T = 296 \text{ К}$; здесь $D = \mu k_B T / e$ – коэффициент диффузии, k_B – постоянная Больцмана, e – элементарный заряд ($e > 0$). Однако для неравновесной дырки в органической матрице возможно нарушение соотношения Эйнштейна [28], и в этом случае $D = \mu (k_B T / e) \eta$, где коэффициент η может быть значительно больше единицы. Поэтому квадрат диффузионной длины для неравновесной дырки за время τ больше, чем правая часть (1). Кроме того, за время термализации дырки неравновесный электрон совершает несколько прыжков (рассеяний) в электрон-акцепторном материале, увеличивая среднее расстояние между электроном и дыркой в неравновесной электрон-дырочной паре $(e^-, h^+)_{unr}$. Для оценки расстояния между термализованными электроном и дыркой мы сделаем следующие упрощающие предположения.

1) будем рассматривать релаксацию неравновесной электрон-дырочной пары $(e^-, h^+)_{unr}$ к равновесным термализованным заряженным частицам как реакцию первого порядка

$$(e^-, h^+)_{unr} \rightarrow (e^-, h^+)_{th}$$

с характеристическим временем τ .

2) пренебрежем кулоновским взаимодействием между партнерами в неравновесной электрон-дырочной паре $(e^-, h^+)_{unr}$, считая, что кулоновское и внешнее электрическое поля действует лишь на термализованные электрон и дырку, т.е. на поздних стадиях разделения зарядов.

При сделанных предположениях функция распределения неравновесной электрон-дырочной пары $f(r, t)$ описывается уравнением Смолуховского:

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} = \frac{D_0}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rf) - \frac{f}{\tau}, \quad (2)$$

где r – расстояние между электроном и дыркой, t – время, D_0 – не зависящая от времени сумма коэффициентов диффузии электрона и дырки; функция распределения $f(r, t)$ нормирована так, что величина $4\pi r^2 f(r, t) dr$ равна вероятности для расстояния r лежать в интервале $(r, r + dr)$ в момент времени t . Функция $f(r, t)$ удовлетворяет граничному условию

$$4\pi R_{cls}^2 D_0 \left(\frac{\partial f}{\partial r} \right) = 0 \quad (3)$$

при $r = R_{cls}$ и начальному условию

$$f(r, t) = \frac{1}{4\pi r_0^2} \delta(r - r_0) \quad (4)$$

при $t = 0$. Здесь $R_{cls} = 0.5-1$ нм – расстояние наибольшего сближения между электроном и дыркой, r_0 – начальное расстояние между электроном и дыркой, $\delta(r)$ – дельта функция. Как отмечено в работе [5], расстояние r_0 близко к расстоянию между центрами волновых функций в межфазном экситоне СТ(i). Теоретические исследования показывают, что r_0 может быть больше для “горячих” экситонов СТ(i), чем для “холодного” экситона СТ₀, и r_0 лежит в диапазоне 1–2 нм [2, 5, 7, 29]. Однако результаты расчетов выхода свободных носителей тока, как показано ниже, практически не зависят от r_0 и R_{cls} .

Начальная функция распределения $w_0(r)$ термализованных электрон-дырочных пар по расстояниям r между e^- и h^+ сразу после их термализации находится следующим образом:

$$w_0(r) = \int_0^\infty f_0(r, t) \exp(-t/\tau) dt / \tau, \quad (5)$$

где $f_0(r, t)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = \frac{D_0}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rf_0) \quad (6)$$

с граничным условием (3) и начальным условием (4). Умножив уравнение (6) на $\exp(-t/\tau)$ и проинтегрировав по dt , получим

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} - \alpha^2 \Psi = -\frac{\alpha^2}{4\pi r_0} \delta(r - r_0), \quad (7)$$

где введено обозначение $\Psi = r w_0(r)$, и $\alpha^2 = (D_0 \tau)^{-1} = 1/L_{th}^2$. Здесь $L_{th} = (D_0 \tau)^{1/2}$ – длина термализации. Решение (7) имеет вид

$$\Psi(r) = \begin{cases} C_1 \exp(\alpha r) + C_2 \exp(-\alpha r) & \text{при } R_{cls} < r < r_0, \\ C_3 \exp(-\alpha r) & \text{при } r > r_0, \end{cases} \quad (8)$$

где коэффициенты C_1 , C_2 и C_3 равны

$$C_1 = \frac{\alpha}{8\pi r_0} \exp(-\alpha r_0), \quad C_2 = \frac{\alpha r - 1}{\alpha r + 1} \exp(2\alpha R_{cls}) C_1, \quad (9)$$

$$C_3 = C_1 \exp(2\alpha r_0) + C_2. \quad (10)$$

В слабом электрическом поле вклад термализованных электрон-дырочных пар с расстоянием r между e^- и h^+ в выход свободных носителей тока пропорционален величине

$$Y(r) = r^2 w_0(r) \exp(-r_c/r), \quad (11)$$

где $r_c = e^2/(\epsilon k_B T)$ – радиус Онзагера, ϵ – диэлектрическая проницаемость, а функция распределения $w_0 = \Psi(r)/r$ определяется уравнением (8). На рис. 2 показаны зависимости Y от r , построенные для различных длин L_{th} (все кривые приведены к единице в максимуме). Как видно, даже для сравнительно малой длины термализации $L_{th} = 0.7$ нм основной вклад в интеграл $\int Y(r) dr$ дают электрон-дырочные пары с $r > 2.5$ нм, тогда как вклад от электрон-дырочных пар с $r < 2.5$ нм незначительный. Таким образом, пространственное распределение термализованных электрон-дырочных пар $w_0(r)$ определяется практически одним параметром – длиной термализации L_{th} .

Экспоненциальный спад функции $w_0(r)$ при $r > r_0$ есть следствие упрощающих предположений модели. Учет кулоновского притяжения между e^- и h^+ в неравновесной электрон-дырочной паре изменит вид $w_0(r)$ и приведет к увеличению доли термализованных электрон-дырочных пар с малыми расстояниями r вблизи R_{cls} . Однако вклад от

таких пар с малыми r в выход свободных зарядов, как отмечено выше, будет незначительным.

РАЗДЕЛЕНИЕ ТЕРМАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОН-ДЫРОЧНЫХ ПАР НА СВОБОДНЫЕ НОСИТЕЛИ ТОКА

Теория диссоциации геминальных ионных пар, совершающих диффузионно-дрейфовое движение в суммарном кулоновском и внешнем электрическом полях, хорошо развита для случая ионизации в однородном диэлектрике [30–33]. Особенность процессов, показанных на рис. 1, состоит в том, что рекомбинация термализованных электронов и дырок приводит к образованию холодного экситона CT_0 , который может опять диссоциировать на электрон и дырку или погибнуть с характерным временем t_{cr} . Поэтому вероятность разделения электрон-дырочной пары (e^-, h^+)_{th} на свободные заряды зависит от свойств межфазного экситона CT_0 , в частности от его времени жизни t_{cr} .

Время жизни t_{cr} зависит от состава Д–А-смеси и лежит в диапазоне 0.01–1 нс [5]. В частности, для Д–А-смесей, где в качестве электронного акцептора использовался фуллерен, величина $t_{cr} \approx 1$ нс была получена на основании изучения кинетики спада фотолюминесценции [34, 35]. В спектре фотолюминесценции исследованных Д–А-систем наблюдалась полоса в ближнем ИК-диапазоне, которая была приписана слабой люминесценции межфазного холодного экситона CT_0 , а кинетика спада люминесценции на длине волны 820 нм имела медленно спадающую компоненту с характеристическим временем спада $t_{cr} \approx 3$ нс [34].

Строгий теоретический анализ проблемы диссоциации ионных пар сделан Нуланди и Хонгом [33]. Однако их решение, как отмечено [36], слишком сложно для практического использования, поскольку оно представлено бесконечными рядами, члены которых содержат коэффициенты, которые, в свою очередь, должны быть определены путем решения дополнительных сложных систем уравнений. Поэтому, Сэки и Войчик [36] развили альтернативный подход к задаче о разделении электрон-дырочных пар во внешнем электрическом поле.

Расчет вероятности разделения электрон-дырочных пар, образованных в результате диссоциации экситона CT_0

При теоретическом описании геминальной рекомбинации термализованных электрон-дырочных пар в диффузионной модели на функцию распределения $w(r, \theta, t)$ обычно накладывается следующее граничное условие при $r = R$ [36]:

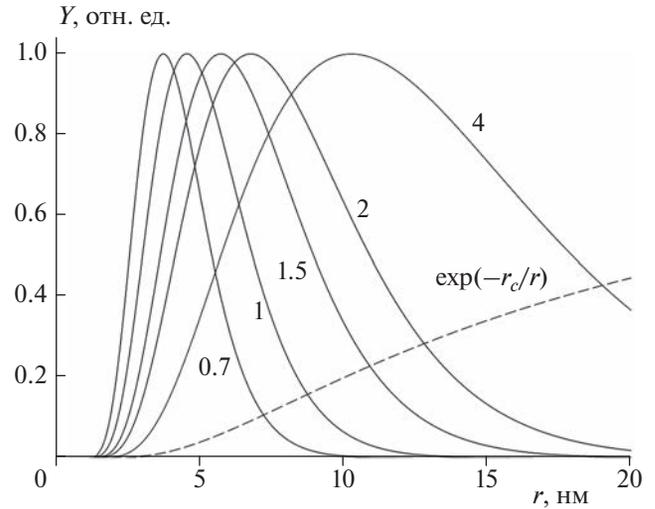


Рис. 2. Зависимости параметра Y (сплошные линии) и онзагеровского коэффициента $\exp(-r_c/r)$ (штриховая линия) от расстояния r . Числа рядом с кривыми – длины термализации L_{th} (в нм). Используются следующие значения параметров: $r_0 = 1.5$ нм, $R_{cls} = 0.5$ нм, $\varepsilon = 3.5$, $T = 296$ К, $r_c = 16.13$ нм.

$$-4\pi R^2 J(R, \theta, t) = k_i w(R, \theta, t), \quad (12)$$

где R – расстояние между положительным и отрицательным зарядами в экситоне CT_0 ; который образуется, когда расстояние r между заряженными термализованными частицами в электрон-дырочной паре (e^-, h^+)_{th} становится равным радиусу реакции R ; θ – угол между вектором электрического диполя $e^- \rightarrow h^+$ электрон-дырочной пары и вектором внешнего электрического поля; t – время; w – плотность вероятности, определенная при том условии, что $w(r, \theta, t)d^3r$ есть вероятность координатам (r, θ) находиться в элементе объема $d^3r = 2\pi \sin\theta d\theta r^2 dr$ в момент времени t . В соотношении (12) k_i – “внутренняя” (intrinsic) константа скорости рекомбинации, измеряемая в $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, а J – радиальная компонента плотности тока вероятности, равная

$$J(r, \theta, t) = -D \exp(-V/k_B T) \frac{\partial}{\partial r} [\exp(V/k_B T) w], \quad (13)$$

где $D = \mu k_B T / e$ – сумма коэффициентов диффузии термализованных электрона и дырки, μ – сумма их подвижностей, а $V(r, \theta)$ – потенциальная энергия электрон-дырочной пары (e^-, h^+)_{th}:

$$V = -e^2 / (\varepsilon r) - e F r \cos\theta; \quad (14)$$

здесь F – напряженность приложенного электрического поля. Константу k_i записывают в виде

$$k_i = 4\pi R^2 v_{rec} = 4\pi R^3 / t_{cr}, \quad (15)$$

где $v_{rec} = R/t_{ct}$ – так называемая скорость рекомбинации, измеряемая в см/с.

Сэки и Войчик [36] провели строгий теоретический анализ диссоциации холодного экситона CT_0 , используя предположение, что пространственное распределение $w(r, \theta, t)$ вблизи радиуса реакции близко к равновесному. Авторы работы [36] получили аналитическое выражение для вероятности диссоциации экситона CT_0 на свободные заряды во внешнем электрическом поле:

$$q_{CT}(R, F) = \left\{ 1 + \frac{1}{Z} \frac{shb}{b} \left[\exp(r_c/R) \frac{\sqrt{c}}{I_1(2\sqrt{c})} - 1 \right] \right\}^{-1}. \quad (16)$$

Здесь $c = eFr_c/k_B T$, F – напряженность внешнего электрического поля, $b = eFR/k_B T$, $I_1(x)$ – модифицированная функция Бесселя первого порядка, а параметр Z равен

$$Z = \frac{4\pi Dr_c}{k_i} = \frac{Dt_{ct}r_c}{R^3}. \quad (17)$$

Уравнение (16) было получено [36] в предположении, что $c < 1$. Следует отметить, что поскольку при $x \rightarrow 0$ функция Бесселя $I_1(x) \approx x/2$, то в пределе $F \rightarrow 0$ уравнение (16) принимает вид

$$q_{CT} = \frac{Z \exp(-r_c/R)}{1 + (Z - 1) \exp(-r_c/R)}, \quad (18)$$

что совпадает с хорошо известной формулой для вероятности диссоциации ионной пары в отсутствие электрического поля в том случае, когда начальное расстояние между партнерами пары равно радиусу реакции R [31, 37].

Уравнение (16) справедливо для таких значений F и r_c/R , при которых параметр ξ , определенный как

$$\xi = \frac{\exp(r_c/R) \sqrt{c}}{I_1(2\sqrt{c})},$$

значительно больше единицы (величина ξ уменьшается с ростом параметра c). Для достаточно больших электрических полей величина ξ становится порядка или меньше единицы, а величина c – значительно больше единицы. В этом случае хорошим приближением для q_{CT} будет формула [36]

$$q_{CT}(R, F) = \left[1 + \frac{1}{Z} \frac{shb}{b} \exp(r_c/R) \frac{\sqrt{c}}{I_1(2\sqrt{c})} \right]^{-1}. \quad (19)$$

В настоящей работе для расчета зависимости q_{CT} от F в малых и в не слишком больших электрических полях, для которых $\xi > \xi_0 = 20-50$, было использовано уравнение (16). Для более высоких полей, для которых $\xi < \xi_0$, вероятность q_{CT} нахо-

дили по уравнению (19). Результаты расчетов слабо зависели от ξ_0 при $\xi_0 > 20$.

Наибольшие значения Z следует ожидать для Д–А-смесей, в которых в качестве электронного акцептора используется фуллерен или его производные, для которых подвижность термализованного электрона в акцепторном материале, μ_e , значительно превосходит подвижность термализованных дырок, μ_h , в донорном полимере. В частности, для тонких пленок C_{60} была получена величина $\mu_e = 0.3-0.5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [38]. Меньшие значения $\mu_e = 0.05 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [39] и $\mu_e = 0.002 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [40] были опубликованы для акцептора $PC_{61}BM$. Верхнюю границу параметра Z можно оценить, используя $t_{ct} = 1 \text{ нс}$ и сумму подвижностей $\mu = \mu_e + \mu_h \approx \mu_e = 0.1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при комнатной температуре. Это дает сумму коэффициентов диффузии $D = (\mu_e + \mu_h) k_B T / e \approx 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и величину $Z = 4 \cdot 10^3$ при $R = 1 \text{ нм}$.

На рис. 3 представлены полевые зависимости q_{CT} , полученные на основании соотношений (16) и (19) для различных величин Z и значений $R = 1$ и 1.3 нм . Как видно из рис. 3, вероятность диссоциации холодного экситона CT_0 сильно зависит от расстояния R между зарядами, образующими экситон. Это означает, что для полимерной матрицы необходимо учитывать распределение по R . Следуя работе [41], мы учли распределение по расстоянию R и нашли усредненную вероятность диссоциации холодного CT_0 -экситона по соотношению

$$Q_{CT}(a, F) = \int_{R_{min}}^{\infty} s(R, a) q_{CT}(R, F) dR, \quad (20)$$

где было использовано гауссово распределение по расстояниям R [41]: $s(R, a) = A_s R^2 \exp(-R^2/a^2)$ при $R > R_{min}$ и $s(R, a) = 0$ при $R < R_{min}$; здесь A_s – нормировочный коэффициент, a – параметр распределения по R). Величина Q_{CT} слабо зависит от R_{min} ввиду резкого падения величины $q_{CT}(R, F)$ с уменьшением R . Следует отметить, что помимо параметров F и a , вероятность диссоциации холодного экситона Q_{CT} зависит только от произведения Dt_{ct} .

Зависит выхода свободных зарядов от длины термализации электрон-дырочных пар

Рассмотрим сначала случай, когда координаты (r, θ) термализованных электрон-дырочных пар распределены изотропно на сфере радиуса r ($r > R$). Вероятность диссоциации таких пар на сво-

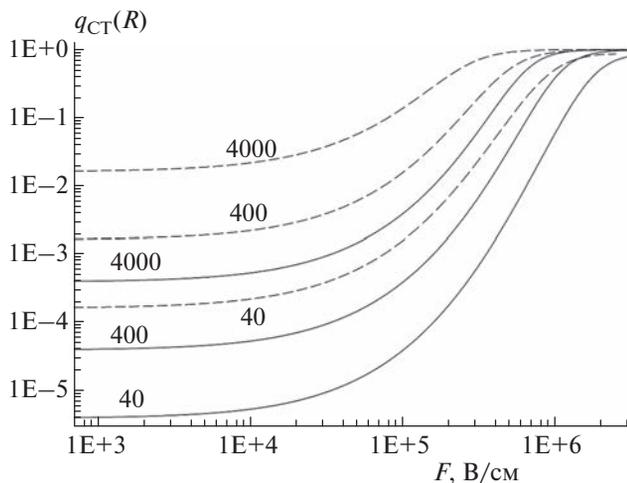


Рис. 3. Вероятность диссоциации холодного экситона CT_0 как функция напряженности электрического поля, построенная для двух значений $R = 1$ нм (сплошные линии) и $R = 1.3$ нм (штриховые линии). Вероятность q_{CT} находили по формулам (16) и (19). Числа рядом с кривыми указывают значения Z . Расчеты сделаны для следующих параметров: $T = 296$ К, $\epsilon = 3.5$, $r_c = 16.13$ нм.

бодные заряды q_{fi} в электрическом поле F можно определить следующим образом [36]:

$$q_{fi} = P_{av} + (1 - P_{av}) Q_{CT}(a, F), \quad (21)$$

где $P_{av}(r, F)$ – усредненная по всем углам θ вероятность диссоциации электрон-дырочных пар с расстоянием r между e^- и h^+ , полученная Онзагером [21] для бесконечно малого радиуса реакции. В *Приложении* предложен простой способ, позволяющий численно находить $P_{av}(r, F)$. В уравнении (21) предполагается, что геминальная рекомбинация термализованных e^- и h^+ приводит к образованию холодного экситона CT_0 , а вероятность его диссоциации Q_{CT} на свободные носители тока определяется формулой (20).

Пусть теперь пространственное распределение термализованных пар $(e^-, h^+)_{th}$, образованных в результате диссоциации горячего экситона $CT(i)$, есть $w_0(r)$. Полная вероятность диссоциации этих пар на свободные носители тока равна

$$Q_{fi} = Q_{ons} + (1 - Q_{ons}) Q_{CT}(a, F), \quad (22)$$

где Q_{ons} – средняя вероятность диссоциации в модели Онзагера [21]:

$$Q_{ons} = 4\pi \int_0^\infty r^2 w_0(r) P_{av}(r, F) dr. \quad (23)$$

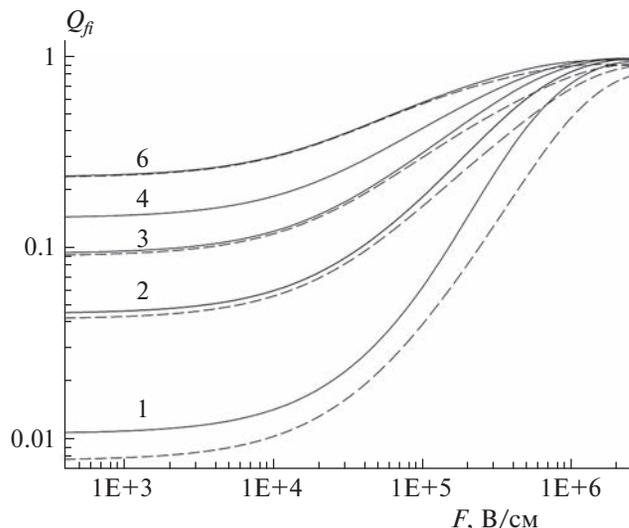


Рис. 4. Вероятность разделения на свободные заряды электрон-дырочных пар, образованных в результате диссоциации горячих CT -экситонов, как функция электрического поля. Числа рядом с кривыми – длина термализации L_{th} (в нм). Расчеты сделаны по формуле (22) для двух значений μ_{ct} холодного экситона CT_0 : 10^{-12} $cm^2 \cdot V^{-1}$ (штриховые линии) и 10^{-11} $cm^2 \cdot V^{-1}$ (сплошные линии). Использованы следующие параметры: $a = 1$ нм, $T = 296$ К, $\epsilon = 3.5$, $r_c = 16.13$ нм, $R_{cls} = 0.5$ нм, $r_0 = 1.5$ нм.

На рис. 4 показаны зависимости Q_{fi} от F , рассчитанные для различных L_{th} и двух значений μ_{ct} . Как видно, свойства холодного экситона CT_0 играют заметную роль лишь для малых значений $L_{th} < 2$ нм. Для $L_{th} > 2$ нм вероятность Q_{fi} слабо зависит от μ_{ct} .

До сих пор мы рассматривали случай, когда $k_{ion} \gg k_{rel}$. Если константа скорости релаксации горячего экситона k_{rel} сравнима с константой скорости k_{ion} , то полная вероятность диссоциации экситона $CT(i)$ равна

$$Q_{fi}^{tot} = Q_{fi} \frac{k_{ion}}{k_{ion} + k_{rel}} + Q_{CT} \frac{k_{rel}}{k_{ion} + k_{rel}}, \quad (24)$$

где Q_{CT} и Q_{fi} определены соотношениями (20) и (22) соответственно. В этом случае вклад диссоциации холодного экситона в величину Q_{fi}^{tot} может быть значительным даже при больших значениях L_{th} .

ОБСУЖДЕНИЕ

Мы рассмотрели модель фотогенерации носителей тока, в которой пространственное распределение термализованных электрон-дырочных

пар $(e^-, h^+)_{th}$ и длина термализации L_{th} находятся эмпирически в предположении, что термализация неравновесных электронов и дырок есть простая реакция первого порядка $(e^-, h^+)_{unr} \rightarrow (e^-, h^+)_{th}$, а диссоциация термализованных пар $(e^-, h^+)_{th}$ происходит в однородной среде в результате теплового броуновского движения электронов и дырок в суммарном кулоновском и внешнем электрическом полях. Заметим, что использованное нами распределение $w_0(r)$ следует рассматривать как пробную функцию, позволяющую оценить вероятность разделения СТ(i)-экситонов в соотношениях (22) и (23). Учет кулоновского поля в уравнениях (2) и (6) приведет, как было отмечено выше, к изменению $w_0(r)$, особенно для малых радиусов r вблизи радиуса R_{cls} . Кроме того, можно ожидать, что пространственное распределение термализованных пар $(e^-, h^+)_{th}$ будет поляризовано во внешнем электрическом поле ввиду дрейфового смещения e^- и h^+ в электрическом поле в течение процесса их термализации. Эти вопросы будут рассмотрены в следующей работе.

Неясным остается вопрос, как длина термализации связана с энергией межфазного экситона СТ(i). Если допустить, что корневая зависимость $g\sqrt{E - E_{CT_0}}$ справедлива и для электрона, инжектированного в любой акцепторный материал в результате автоионизации межфазного экситона СТ(i), и взять для грубой оценки значение $g = 10 \text{ нм} \cdot \text{эВ}^{-1/2}$, то получим длину термализации электрона $L_{th} \approx 2.2 \text{ нм}$ для $E - E_{CT_0} = 0.05 \text{ эВ}$ и $\approx 7 \text{ нм}$ для $E - E_{CT_0} = 0.5 \text{ эВ}$; здесь, E – энергия межфазного СТ(i)-экситона (рис. 1). Что касается длины термализации дырки, то для описания эволюции ее пространственного распределения необходимо учитывать как энергетический беспорядок в полимерной матрице, так и эффективную температуру дырки.

Основываясь на результатах расчетов на рис. 4, можно было бы ожидать, что основной вклад в квантовый выход свободных зарядов дают межфазные горячие экситоны СТ(i) с большой энергией $E > E_{CT_0}$ ввиду ожидаемого увеличения L_{th} с ростом E . Однако вклад межфазных экситонов СТ(i) с низкой энергией E в выход свободных носителей тока, так же как и роль холодного экситона СТ₀, становится более значительным, если учесть, что скорость генерации межфазных экситонов СТ(i) с энергией E из начального молекулярного экситона равна

$$k_M = A_M \exp\left[-(E - E_g + \lambda)^2 / 4\lambda k_B T\right], \quad (25)$$

где A_M – константа, слабо зависящая от энергии; E_g – энергия экситона (рис. 1), а через λ обозначена энергия реорганизации. Анализ экспериментальных данных и проведенные расчеты показывают, что для системы фуллерен – сопряженный полимер величина λ лежит в интервале 0.4–0.65 эВ [42–45]. Для типичных значений $E_g = 2 \text{ эВ}$ и $E_{CT_0} = 1.5 \text{ эВ}$ константа скорости переноса электрона k_M максимальна для значений энергии E , близких к энергии холодного экситона E_{CT_0} и резко падает с ростом E . Это делает значительную роль межфазных экситонов с низкой энергией в механизме фотогенерации свободных зарядов.

Следует отметить, что модель эффективной однородной среды, использованная в настоящей работе, может быть применена также и для изучения свойств современных структурированных на наноуровне композиционных материалов, представляющих интерес для различных областей науки и техники [46–49].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссоциация межфазных СТ-экситонов (экситонов с переносом заряда) приводит к образованию геминальных электрон-дырочных пар, связанных кулоновским притяжением. Вероятность разделения этих пар на свободные заряды в приложенном электрическом поле зависит как от длины термализации электронов и дырок, так и от свойств холодного межфазного экситона СТ₀, который образуется в результате геминальной рекомбинации электронов и дырок.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500074-1).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Ниже получена рекуррентная формула, удобная для численного расчета вероятности P_{av} . Онзагер [21] получил аналитическое выражение для вероятности P того, что пара заряженных частиц с координатами (r, θ) диссоциирует на свободные заряды во внешнем поле F :

$$P = \exp(-u) \int_d^\infty J_0 \left[2(-us)^{1/2} \right] \exp(-s) ds, \quad (\text{П.1})$$

где $d = r_c/r$, r – начальное расстояние между зарядами, J_0 – функция Бесселя нулевого порядка, $u = eFr(1 + \cos\theta)/2k_B T$. Используя известные соотношения [50]:

$$J_0 [2i\sqrt{su}]^{1/2} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(su)^k}{(k!)^2}, \quad (\text{П.2})$$

$$\int_s^{\infty} x^k \exp(-x) dx = k! \exp(-s) \sum_{m=0}^k \frac{s^m}{m!}, \quad (\text{П.3})$$

вероятность P можно представить в виде $P(r, \theta) = \exp(-r_c/r) z_0$, где

$$z_0(r, \theta) = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} S_k, \quad (\text{П.4})$$

$$S_k = \exp(-u) \frac{u^k}{k!} \sum_{m=1}^k \left(\frac{r_c}{r}\right)^m = \frac{u}{k} S_{k-1} + \frac{\exp(-u) u^k}{(k!)^2} \left(\frac{r_c}{r}\right)^k, \quad (\text{П.5})$$

а первый член в сумме (П.4) равен $S_1 = (r_c u/r) \exp(-u)$. Рекуррентная формула (П.5) позволяет последовательно вычислять члены S_k : $k = 2, 3, \dots$ Усредняя $z_0(r, \theta)$ по углу θ , получим $P_{av}(r) = \exp(-r_c/r) z_{av}$, где

$$z_{av}(r) = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \sin(\theta) z_0(r, \theta) d\theta. \quad (\text{П.6})$$

Соотношения (П.4)–(П.6) были использованы для вычислений $z_{av}(r)$ и $P_{av}(r)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brédas J.-L., Norton J.E., Cornil J., Coropceany V. // Acc. Chem. Res. 2009. V. 42. № 11. P. 1691.
2. Clarke T.M., Durrant J.R. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 11. P. 6736.
3. Александрова Е.Л. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 10. С. 1153.
4. Sosorev A.Yu., Paraschuk D.Yu. // Isr. J. Chem. 2014. V. 54. № 5–6. P. 650.
5. Sosorev A.Yu., Godovsky D.Yu., Paraschuk D.Yu. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 5. P. 3658.
6. Vandewal K. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2016. V. 67. P. 113.
7. Bakulin A.A., Rao A., Pavelyev V.G. et al. // Science. 2012. V. 335. № 6074. P. 1340.
8. Ohkita H., Cook S., Astuti Y. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 10. P. 3030.
9. Gélinas S., Rao A., Kumar A. et al. // Science. 2014. V. 343. № 6170. P. 512.
10. Dimitrov S.D., Bakulin A. A., Nielsen C. B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 44. P. 18189.
11. Dimitrov S.D., Durrant J.R. // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 1. P. 616.
12. Shoaee S., Subramanayan S., Xin H. et al. // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. № 26. P. 3286.
13. Wiemer M., Nenashev A.V., Jansson F., Baranovskii S.D. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. № 1. 013302; <https://doi.org/10.1063/1.3607481>
14. Baranovskii S.D., Wiemer M., Nenashev A.V., Jansson F., Gebhard F. // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V. 3. № 9. P. 1214; <https://doi.org/10.1021/jz300123k>
15. Tscheuschner S., Bäessler H., Huber K., Köhler A. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 32. P. 10359; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05138>
16. Lukin L.V. // Chem. Phys. 2021. V. 551. 111327; <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111327>
17. Wojcik M., Tachiya M. // Chem. Phys. Lett. 2012. V. 537. P. 58.
18. Servaites J.D., Savoie B.M., Brink J.B., Marks T.J., Ratner M.A. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 8. P. 8343.
19. Hilczek M., Tachiya M. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 14. P. 6808.
20. Trukhanov V.A., Bruevich V.V., Paraschuk D.Y. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. № 20. 205318.
21. Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. № 8. P. 554.
22. Silinsh E.A., Kolesnikov V.A., Muzikante I.J., Balode D.R. // Phys. Stat. Sol. B. 1982. V. 113. № 1. P. 379.
23. Silinsh E.A., Čápek V. Organic molecular crystals. Interaction, localization and transport phenomena. N.Y.: AIP Press, 1994.
24. Sano H., Mozumder A. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 2. P. 689.
25. Vithanage D.A., Devižis A., Abramavičius V. et al. // Nat. Commun. 2013. V. 4. Article number 2334.
26. Melianas A., Pranculis V., Xia Y. et al. // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 9. 1602143.
27. Melianas A., Kemerink M. // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 22. 1806004.
28. Baranovski S.D., Faber T., Hensel F., Thomas P. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 227–230. Part 1. P. 158.
29. Caruso D., Troisi A. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2012. V. 109. № 34. P. 13498.
30. Rice S.A. Diffusion-limited reactions. Amsterdam: Elsevier, 1985.
31. Hong K.M., Noolandi J. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 11. P. 5163.
32. Hong K.M., Noolandi J. // Ibid. 1978. V. 69. № 11. P. 5026.
33. Noolandi J., Hong K.M. // Ibid. 1979. V. 70. № 7. P. 3230.
34. Loi M.A., Toffani S., Muccini M. et al. // Advan. Funct. Mater. 2007. V.17. № 13. P. 2111.
35. Piliego C., Loi M.A. // J. Mater. Chem. 2012. V.22. № 10. P. 4141.
36. Seki K., Wojcik M. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 6. P. 3632.

37. *Mauzerall D., Ballard S.G.* // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1982. V. 33. P. 377.
38. *Kobayashi S., Takenobu T., Mori S., Fujiwara A., Iwasa Y.* // *Sci. Technol. Adv. Materials.* 2003. V. 4. № 4. P. 371.
39. *Devižis A., Hertel D., Meerholz K., Gulbinas V., Moser J.-E.* // *Organic Electronics.* 2014. V. 15. № 12. P. 3729.
40. *Mihailetchi V.D., van Duren J.K.J., Blom P.W.M. et al.* // *Advan. Funct. Mater.* 2003. V. 13. № 1. P. 43.
41. *Goliber T.E., Peristein J.H.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 80. № 9. P. 4162.
42. *Wang Y., Suna A.* // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. № 29. P. 5627.
43. *Leng C., Qin H., Si Y., Zhao Y.* // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 4. P. 1843.
44. *Karsten B.P., Bouwer R.K.M., Hummelen J.C., Williams R.M., Janssen R.A.J.* // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010. V. 9. № 7. P. 1055.
45. *Kawashima Y., Ohkubo K., Fukuzumi S.* // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. № 31. P. 6737.
46. *Шаулов А.Ю., Владимиров Л.В., Грачев А.В. и др.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 1. С. 75; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2001015X>
47. *Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 12. С. 60; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20120146>
48. *Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 4. С. 32; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22040094>
49. *Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 11. С. 65; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21110030>
50. *Terlecki J., Fiutak J.* // *Intern. J. Radiat. Phys. Chem.* 1972. V. 4. № 4. P. 469.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ

© 2023 г. Г. В. Симбирцева^{1*}, С. Д. Бабенко¹

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

*E-mail: sgyural@mail.ru

Поступила в редакцию 03.04.2023;
после доработки 17.04.2023;
принята в печать 20.04.2023

Изучались диэлектрические свойства аэрогелей на основе композитных систем с политетрафторэтиленом, оксидом графита или восстановленным оксидом графита с целью изучения их диэлектрических свойств. Приведены высокочастотные характеристики (9.8 ГГц) комплексных диэлектрических проницаемостей исследованных полимерных композитных систем. Проведен анализ полученных результатов.

Ключевые слова: аэрогель, композитные системы, оксид графита, восстановленный оксид графита, комплексная диэлектрическая проницаемость.

DOI: 10.31857/S0207401X23120117, EDN: QODYEP

Уменьшение и устранение загрязнения окружающей среды электромагнитным излучением и новые стандарты беспроводной электросвязи требуют создания разнообразных доступных облегченных экранирующих электромагнитное излучение и радиопоглощающих композиционных материалов. Для решения этой задачи рассматриваются разные типы композитных систем с различными наполнителями. Преимущества структурированных на наноуровне углеродных наполнителей в полимерных композиционных радиопоглощающих материалах перед традиционными графитовыми и металлосодержащими порошками связаны с их развитой поверхностью, приводящей к значительному снижению веса этих материалов [1]. В качестве перспективных радиопоглощающих материалов рассматриваются аэрогели с углеродными наноразмерными наполнителями. Их 3D-структура позволяет получать поглотитель с малым весом. В литературе приводятся данные по электрофизическим исследованиям аэрогелей, содержащих восстановленный оксид графита (ВОГ) [2–6].

В настоящей работе использовали образцы аэрогелей на основе политетрафторэлена (ПТЭФ), полученные по методу, описанному в [7], содержащие ОГ и ВОГ в качестве наполнителей с плотностью 35 и 29 мг/см³ соответственно. Высокочастотные измерения комплексной диэлектрической проницаемости (КДП) аэрогелей на частоте

9.8 ГГц проводили по методике, описанной в работах [8, 9].

Аэрогель, содержащий оксид графита (ОГ/ПТФЭ), является прекурсором для аэрогеля с восстановленным оксидом графита (ВОГ/ПТФЭ). Достоинством такого подхода является восстановление оксида графита непосредственно в аэрогеле, его содержащем. Спектроскопическая и рентгеновская характеристика, результаты сканирующей электронной микроскопии и сорбционной способности исследованных аэрогелей приведены в работе [7].

Результаты высокочастотных измерений образцов представлены в табл. 1. В работе [7] было приведено содержание полимера в аэрогеле ВОГ/ПТФЭ, составляющее 68 мас.%. Для сравнения в табл. 1 приведены также результаты наших измерений КДП композитов на основе эпоксидной смолы с наполнителями графитом и термовосстановленным оксидом графита (ТВОГ) [1].

Комбинированное восстановление аэрогеля ОГ/ПТФЭ парами гидразина с последующей двухстадийной термообработкой при 120 и 370 °С привело к увеличению значений КДП аэрогелей (рост ϵ' в 2.76, ϵ'' – в 8.74, $\text{tg}\delta$ – в 3.22). Это можно связать с превращением ОГ в ВОГ и, соответственно, с изменением проводящих свойств наполнителя. Электрическая проводимость самого наноразмерного наполнителя играет решающую роль в получении электропроводящих полимерных композитов. В частности, термовосстановле-

Таблица 1. Диэлектрические характеристики исследованных композитных систем на частоте 9.8 ГГц

Полимер	Наполнитель	Содержание наполнителя, масс. %	ϵ'	ϵ''	$\text{tg}\delta$	Ссылка
ПТФЭ	ОГ	30	1.06	0.19	0.18	эта работа
ПТФЭ	ВОГ	32	2.93	1.66	0.58	эта работа
Эпоксидная смола	графит	1.5	3.30	0.16	0.05	[1]
Эпоксидная смола	ТВОГ	1.5	4.70	1.54	0.33	[1]
Эпоксидная смола	ТВОГ-900	1.5	7.90	1.80	0.23	[1]

Примечание: ТВОГ-900 получен из ТВОГ путем отжига при 900°C; ϵ' и ϵ'' – действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости, характеризующие диэлектрические поляризации и потери в композите, с соответствующим тангенсом угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$.

ние ОГ приводит к увеличению низкочастотной проводимости ОГ с $1.26 \cdot 10^{-3}$ до $11.18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ для ТВОГ. Ранее нами было обнаружено влияние температуры термоотжига на электрофизические свойства углеродных наноразмерных материалов [9].

Сравнение значений КДП для образцов с разными полимерными матрицами показывает, что значения $\epsilon'' = 1.66$ и $\text{tg}\delta = 0.58$ для аэрогеля ВОГ/ПТФЭ превышает аналогичные значения для графита почти в 10.38 и 11.60 раз, а $\text{tg}\delta$ для аэрогеля ВОГ/ПТФЭ превышает аналогичное значение для композитов ТВОГ/эпоксидная смола и ТВОГ-900/эпоксидная смола почти в 2 раза. Таким образом, получен легкий материал со значениями КДП, превышающими аналогичные значения для эпоксидного композита [1]. Различия в диэлектрических свойствах полимерных композитных систем с восстановленным ОГ, по видимому, связано с пористой структурой аэрогеля. Она может вызвать многократное рассеяние электромагнитной волны [2–6], что приводит к ослаблению ЭМ энергии. Углеродные наноразмерные структуры ВОГ образуют в аэрогеле пересекающуюся проводящую трехмерную конфигурацию, которая может значительно увеличить электрические потери. В литературе рассматривается возможное дополнительное влияние поляризационных потерь в аэрогелях на измеряемые параметры [2–6, 10].

Изучены диэлектрические свойства композитных систем (аэрогелей) на основе политетрафторэтилена с оксидом графита и восстановленным оксидом графита в качестве наполнителей с плотностями 35 и 29 мг/см³ соответственно. С помощью высокочастотного метода продемонстрировано изменение значений комплексной диэлектрической проницаемости в зависимости от состава полимерной матрицы и способа формирования композитной системы. К основному результату работы следует отнести полученное значение $\text{tg}\delta = 0.58$ для аэрогеля ВОГ/ПТФЭ, которое превышает аналогичные значения для ком-

позита графит/эпоксидная смола почти в 12 раз, а для композитов ТВОГ/эпоксидная смола и ТВОГ-900/эпоксидная смола – почти в 2 раза. Можно полагать, что сочетание пористого каркаса аэрогеля с проводящим восстановленным оксидом графита будет способствовать созданию новых легких эффективных радиопоглощающих композиционных материалов с улучшенными электрофизическими свойствами.

Авторы выражают благодарность В.Н. Васильчу за предоставление образцов аэрогелей.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № 122040500074-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 60; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20120146>
2. Zhao B., Li Y., Ji H. et al. // Carbon. 2021. V. 176. P. 411; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.136>
3. Li Q., Li Sh., Liu Q. et al. // Ibid. 2021. V. 183. P. 100; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.07.015>
4. Liu H., Xu Y., Zhao X. et al. // Ibid. 2022. V. 191. P. 183; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.01.051>
5. Zhang Q., Du Z., Hou M. et al. // Ibid. 2022. V. 188. P. 442; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.11.047>
6. Lai D., Chen X., Wang G. et al. // Ibid. 2022. V. 188. P. 513; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.12.047>
7. Baskakov S.A., Baskakova Yu.V., Kabachkov E.N. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 32517; <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10455>
8. Симбирцева Г.В., Бабенко С.Д., Кирюхин Д.П., Арбузов А.А. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 15; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23010119>
9. Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 32; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22040094>
10. Tang R., Xu P., Dong J. et al. // Carbon. 2022. V. 188. P. 492; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.12.026>

УДК 577:541.124

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ДИАПАЗОН РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РАСТВОРЕ СУКЦИНИЛ-ХИТОЗАНА ПРИ ДЕЙСТВИИ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. В. А. Александрова^{1*}, А. М. Футорянская¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: alexandrova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 29.03.2023;

после доработки 12.04.2023;

принята в печать 20.04.2023

Разработан новый композит на основе сукцинил-хитозана и наночастиц серебра с включением дополнительного компонента – полиэтиленоксида. Для формирования наночастиц серебра методом восстановления из ионов металла использовали микроволновое излучение и в качестве восстановителя – D-глюкозу. О наличии наночастиц серебра в полученных коллоидных растворах судили по появлению полосы поглощения в спектрах электронного плазмонного резонанса ($\lambda_{max} = 420$ нм). Показано, что введение дополнительного компонента в состав полимерной матрицы приводит к существенному сужению диапазона размеров образующихся наночастиц серебра.

Ключевые слова: микроволновый синтез, наночастицы серебра, сукцинил-хитозан, полиэтиленоксид.

DOI: 10.31857/S0207401X23120038, **EDN:** UWWHSK

1. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие нанотехнологии привлекло в последнее время внимание многих исследователей из разных областей, таких как химия, физика, биология, медицина и др. Значительно возрос интерес исследователей к созданию новых полимерных материалов и систем биомедицинского назначения, таких как ранозаживляющие покрытия, системы направленной доставки лекарств, мягкие лекарственные формы и др. [1–4]. В составе многих материалов биомедицинского назначения присутствуют антибактериальные средства, в частности антибиотики. Однако следует отметить, что в последнее время происходит резкое усиление резистентности различных микроорганизмов к большинству применяемых антибиотиков. В этой связи большой интерес исследователей вызывают композиты на основе нетоксичных полимеров природного происхождения, содержащие наночастицы металлов, в частности серебра [5, 6]. На основе таких биodeградируемых композитов могут быть созданы пленки для использования в качестве раневых покрытий. С учетом этого в качестве матрицы для синтеза наночастиц (НЧ) серебра в данной работе было выбрано нетоксичное водорастворимое производное хитозана – сукцинил-хитозан (СХТЗ).

Для улучшения пленкообразующих свойств в качестве дополнительного компонента в систему был введен нетоксичный синтетический полимер – полиэтиленоксид (ПЭО). Наличие такого дополнительного компонента в составе полимерной матрицы может препятствовать ассоциации формирующихся НЧ серебра.

Цель настоящей статьи – разработка подхода к синтезу НЧ серебра из ионов в комбинированной матрице (СХТЗ–ПЭО), позволяющей уменьшать диапазон размеров НЧ, при действии микроволнового излучения с использованием в качестве восстановителя D-глюкозы. В задачу исследования также входило изучение морфологии образующихся НЧ серебра и определение диапазона их размеров.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В качестве полимерной матрицы стабилизатора в работе использовали СХТЗ с молекулярной массой 200 кДа производства ООО “Биопрогресс” (Россия). Степень деацетилирования хитозана, из которого был получен СХТЗ, составляла 85%. В качестве растворителя использовали воду (бидистиллят, удельное сопротивление – $18 \text{ МОм} \cdot \text{см}^{-1}$). Другие реагенты: азотно-кислородное серебро (AgNO_3), аммиак (NH_4OH) и D-

глюкоза – все марки “х.ч.”. Молекулярная масса ПЭО производства ЗХК “Экотек” (Россия) составляла 700000.

Методы. Микроволновое восстановление ионов серебра проводили с использованием микроволновой печи “Midea” (модель MI 9252 RGI-B, China) мощностью 700 Вт.

УФ-спектроскопия. Электронные спектры полученных растворов регистрировали на УФ-спектрофотометре “Specord M-40” (“CarlZeiss”, Germany) в кварцевой кювете с длиной оптического пути 0.1 см при 25 °С, раствор сравнения – бидистиллированная вода.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Размеры синтезированных наночастиц серебра изучали при помощи ПЭМ модели JEM-2100 производства компании JEOL (Japan).

Синтез наночастиц серебра из ионов в матрице сукцинил-хитозана. При комнатной температуре и перемешивании магнитной мешалкой к 2.5 мл 1%-ного раствора СХТЗ добавляли 2.5 мл раствора ПЭО (20% от массы СХТЗ). Полученный раствор доводили гидроксидом аммония NH_4OH до pH 8–8.5. Затем в реакционную смесь добавляли водный раствор AgNO_3 и восстановитель D-глюкозу с таким расчетом, чтобы их мольное соотношение составляло 1 : 50. После тщательного перемешивания реакционную смесь подвергали действию микроволнового излучения в течение 20 с. При проведении эксперимента наблюдали изменение окраски рабочего раствора от бледно-желтого до коричневого.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При создании полимерных материалов биомедицинского назначения, таких как раневые покрытия, важной проблемой является защита поврежденного участка кожи от риска инфицирования патогенной микрофлорой. С учетом этого проблема создания пленочных материалов на основе природных полимеров, таких как хитозан и его производные в сочетании с различными антибактериальными препаратами, является актуальной.

В качестве исходного полимера для создания защитных материалов было выбрано нетоксичное и биосовместимое водорастворимое производное хитозана – сукцинил-хитозан. Важно отметить, что сукцинил-хитозан безопасен при внутривенном введении, а также проявляет антиагрегативную и антиоксидантную активность [7]. Этот полимер представляет собой полиэлектролит, в структуре которого присутствуют как катионо- (первичные аминогруппы $-\text{NH}_2$), так и анионогенные группы (карбоксильные группы $-\text{COOH}$). При этом мольное соотношение этих групп составляло 0.25 и 0.75 соответственно. Наличие карбоксильных групп в структуре полиме-

ра способствует равномерному распределению ионов серебра в макромолекуле в растворе полимера, а образующиеся комплексы отвечают в дальнейшем за формирование кластеров и наночастиц металлов [8].

В данной работе в качестве восстановителя использовали D-глюкозу. Такой выбор обусловлен ее высокой восстанавливающей способностью, что подтверждено в ряде исследований [9, 10].

Синтез НЧ серебра из ионов в матрице СХТЗ при действии микроволнового излучения осуществляли в оптимальных условиях, выявленных авторами в предыдущих исследованиях [11]. Известно, что условия синтеза наночастиц металлов в значительной степени влияют на размер, форму и свойства формирующихся наночастиц [8, 10]. С учетом этого была определена оптимальная продолжительность действия микроволнового излучения на макромолекулярную систему – 20 с. Такое кратковременное воздействие излучения позволяет избежать интенсивного испарения воды из рабочего раствора и в то же время обеспечивает быстрое и равномерное нагревание системы по всему объему, что приводит к однородности в условиях нуклеации и роста зародышей. Облученный раствор оставляли на 2 сут в темноте при комнатной температуре для завершения процесса формирования НЧ серебра (УФ-контроль).

В соответствии с разработанным подходом был осуществлен синтез НЧ серебра при восстановлении из ионов в матрице СХТЗ, а также в комплексной системе СХТЗ–ПЭО при действии микроволнового излучения. Образование НЧ серебра в макромолекулярной системе подтверждало с использованием данных УФ-спектроскопии по появлению полосы поглощения, характерной для этих частиц в диапазоне 410–420 нм (рис. 1). Отметим, что величина оптической плотности коллоидного раствора НЧ серебра (рис. 1, кривая 1), полученного при использовании в качестве матрицы полимерной системы СХТЗ–ПЭО, несколько ниже аналогичной величины для раствора этих частиц, полученного при проведении синтеза в растворе СХТЗ (рис. 1, кривая 2).

Такое явление может быть связано с ролью карбоксильных групп в боковой цепи макромолекулы СХТЗ. Известно, что полимеры, содержащие в структуре карбоксильные группы, способны образовывать водородные связи с атомом кислорода в структуре другого полимера, например полиэтиленгликоля, присутствующего в системе [12]. Возможно, образование межмолекулярных водородных связей между компонентами системы СХТЗ–ПЭО препятствует в некоторой степени равномерному распределению ионов серебра по макромолекулам СХТЗ. В то же время такие процессы межмолекулярного взаимодействия с образованием водородных связей могут снижать

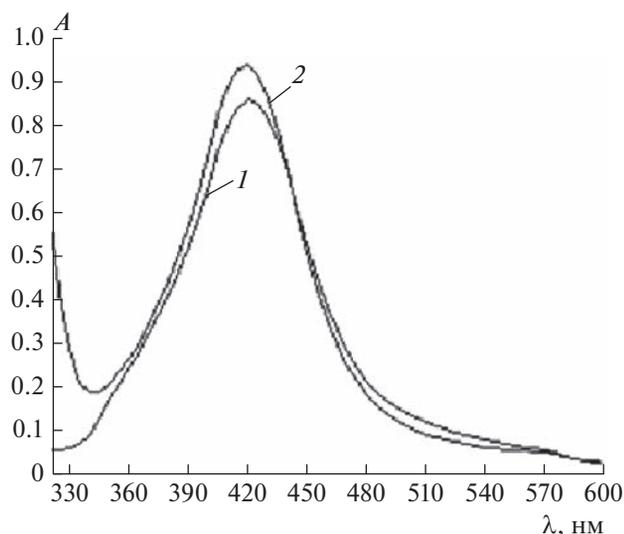


Рис. 1. Электронный спектр поглощения коллоидного раствора НЧ серебра в комбинированной матрице СХТЗ–ПЭО (кривая 1) и в матрице СХТЗ (кривая 2). Концентрация ПЭО – 20% от массы СХТЗ, время микроволнового излучения – 20 с, разбавление 1 : 5.

вероятность контакта образующихся НЧ серебра, предотвращая их агрегирование.

Оценку формы и размеров НЧ серебра, синтезированных в системе СХТЗ–ПЭО, проводили с использованием метода ПЭМ. На основе представленных на рис. 2а микрофотографии НЧ серебра и соответствующей ей гистограммы (рис. 2б), построенной с применением компьютерного приложения “DEAM” [13], можно заключить, что в

результате действия микроволнового излучения в полимерной системе СХТЗ–ПЭО образуются наночастицы сферической формы. При этом диапазон их размеров составлял 5–24 нм. Отметим, что ранее диапазон размеров наночастиц Ag, полученных в матрице СХТЗ без использования дополнительного компонента, составлял 10–42 нм [7]. На вставке к рис. 2а представлена дифракционная картина пленки, на основании которой определены межплоскостные расстояния – 2.36, 2.04, 1.23, 1.17 Å, характерные для кристаллической решетки металлического серебра.

Известно, что пленки из ПЭО обладают высокой прочностью и эластичностью. С учетом этого целесообразно вводить в макромолекулярную систему дополнительный компонент – ПЭО, способствующего улучшению прочностных характеристик пленки.

Отметим также, что ранее авторами в исследованиях *in vitro* было показано, что коллоидные растворы наночастиц Ag, полученные в полимерной матрице СХТЗ, при действии микроволнового излучения, проявляли выраженную антибактериальную активность [7]. Важно подчеркнуть, что способ действия наночастиц металлов заключается в прямом контакте с клеточной стенкой бактерий. С учетом этого сужение диапазона размеров НЧ серебра в полученном коллоидном растворе может способствовать усилению антибактериальной активности создаваемого композитного материала.

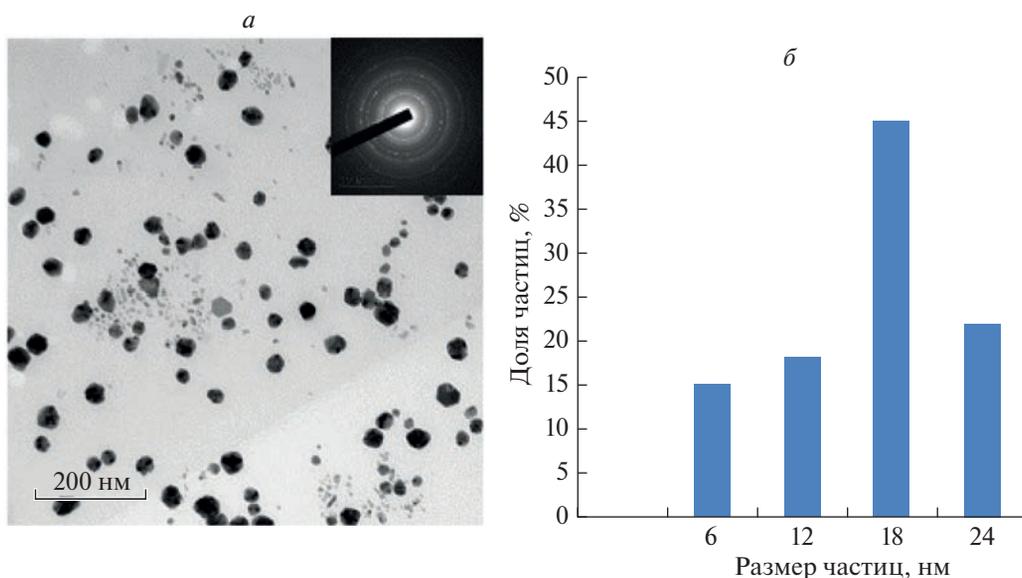


Рис. 2. Электронная микрофотография наночастиц серебра в полимерной системе СХТЗ–ПЭО (а) и соответствующая ей гистограмма (б); на вставке – дифракционная картина пленки.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано, что введение дополнительного компонента — ПЭО в состав полимерной матрицы СХТЗ позволило существенно сузить диапазон размеров НЧ серебра, образующихся при восстановлении из ионов серебра при действии микроволнового излучения. Такой подход позволяет корректировать диапазон размеров образующихся наночастиц Ag и улучшать прочностные характеристики получаемых пленок.

Таким образом, пленки, созданные на основе нетоксичных полимеров и содержащие НЧ серебра в качестве антибактериальных компонентов, могут найти применение при создании материалов биомедицинского назначения. В связи с ростом резистентности различных микроорганизмов к антибиотикам актуальность этой проблемы становится очевидной.

Работа выполнена в рамках госзадания ИНХС РАН (тема № 121040600129-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Philippova O.T., Korchagina E.V.* // Polym. Sci. A. 2012. V. 54. № 7. P. 552.
2. *Lan C., Niu G.C., Chang S.J., Yao C.H., Kuo S.M.* // Biomed. Eng. Appl. Basis Commun. 2011. V. 23. № 1. P. 51.
3. *Grigorieva M.V.* // Biotechnology. 2011. V. 4. № 2. P. 9.
4. *Шуришина А.С., Галина А.Р., Кулиш Е.И.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 63; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22040082>
5. *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И.* Металлполимерные гибридные нанокompозиты. М.: Наука, 2015.
6. *Захаров Н.С., Попова А.Н., Захаров Ю.А., Пугачёв В.М., Руссаков Д.М.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 84; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22070172>
7. *Александрова В.А., Футорянская А.М., Sadykova V.S.* // Appl. Biochem. Microbiol. 2020. V. 56. № 5. P. 590; <https://doi.org/10.1134/S0003683820050026>
8. *Kiryukhin M.V., Sergeev V.M., Sergeev V.G., Prusov A.N.* // Polym. Sci. B. 2000. V. 42. № 5–6. P. 158.
9. *Коляда Л.Г., Ершова О.В., Ефимова Ю.Ю., Тарасюк Е.В.* // Альм. совр. науки и образов. 2013. № 10. С. 79.
10. *Вишнякова Е.А., Сайкова С.В., Жарков С.М., Лихацкий М.Н., Михлин Ю.Л.* // Журн. Сибирского федерального ун-та. Химия. 2009. Т. 2. № 1. С. 48.
11. *Александрова В.А., Футорянская А.М.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 65; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21120025>
12. *Базунова М.В., Мустакимов Р.А., Кулиш Е.И.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 72; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090028>
13. *Васильев А.А., Карпачева Г.П., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н.* Компьютерное приложение “ДЕАМ” для определения размерных характеристик материалов и анализ данных: А.с. 2019660702. РФ // БИ. 2019. № 8.

УДК 544.77

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И КАТИОННОГО ПОРФИРИНА

© 2023 г. А. В. Поволоцкий^{1*}, Д. А. Солдатова¹, Д. А. Лукьянов¹, Е. В. Соловьёва¹

¹Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: alexey.povolotskiy@spbu.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022;

после доработки 02.12.2022;

принята в печать 20.01.2023

Исследовано взаимодействие в водном растворе катионного порфирина с наночастицами золота, покрытыми полимерными оболочками с положительным и отрицательным потенциалом поверхности. Установлены критерии формирования гибридных молекулярно-плазмонных наноразмерных структур, основанные на определении механизма тушения флуоресценции по Штерну–Фольмеру и изменении формы спектра флуоресценции порфирина. Установлено влияние знака электрокинетического потенциала наночастиц золота на процесс формирования гибридных молекулярно-плазмонных наноразмерных структур за счет электростатического взаимодействия.

Ключевые слова: порфирин, наночастицы золота, тушение флуоресценции, координаты Штерна–Фольмера, гибридные наноразмерные структуры.

DOI: 10.31857/S0207401X23120087, EDN: QTFPLN

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие наблюдается активный рост научных исследований в области синтеза, исследования и практического применения гибридных структурированных на наноуровне материалов на основе наночастиц благородных металлов (плазмонных наночастиц) и органических молекул, в том числе порфиринов и их производных [1–3], а также композитных материалов на основе порфиринов и полимерных пленок [4]. В основном этот рост связан с потребностями в новых материалах для различных областей науки, техники и медицины, таких как фотокатализ [5], оптические сенсоры [6], фотодинамическая и фототермическая терапия [7], фотовольтаика [8] и т.д. Основным методом, доказывающим формирование гибридных наноструктур, на сегодняшний день является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Полученные этим методом изображения призваны по возможности продемонстрировать морфологию гибридной структуры, в том числе ядро, оболочку и промежуточные слои, выполняющие роль пространственного разделителя между ядром и оболочкой с заданной толщиной. Несмотря на несомненное преимущество метода ПЭМ, заключающееся в наглядности получаемых изображений, следует

отметить следующие его существенные недостатки: для получения изображений наночастицы извлекаются из раствора и высушиваются, что может приводить к образованию различных артефактов; количество наблюдаемых наноразмерных структур (далее – наноструктур) невелико, что существенно ограничивает статистическую выборку и снижает достоверность выводов, сделанных на ее основе. Таким образом, одной из актуальных задач при синтезе гибридных наноструктур в растворе является определение достоверных критериев их формирования.

Данная работа направлена на определение критериев электростатического механизма формирования гибридных молекулярно-плазмонных наноструктур на примере катионного порфирина 4,4',4'',4'''-(5,10,15,20-порфиринтетраил)тетраakis(1-метилпиридиний)4-метилфенилсульфоната (ТМРyP⁴⁺) и наночастиц золота (НЧЗ), имеющих положительный и отрицательный заряд поверхности за счет покрытия полимерной оболочкой. Противоположный знак электрокинетического потенциала поверхности наночастиц в водных растворах позволяет исследовать особенности электростатического механизма формирования гибридных наноструктур на основе металлического ядра и выбранного порфирина.

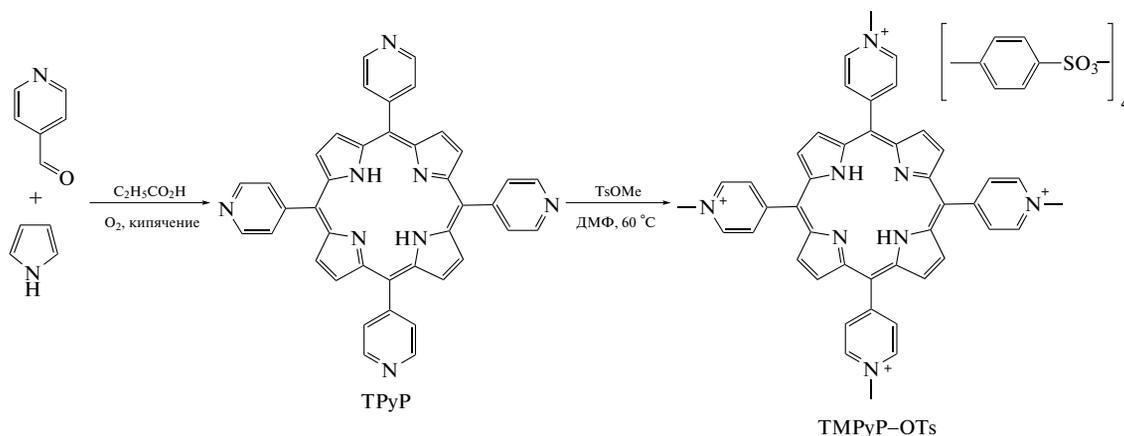


Рис. 1. Схема синтеза и структура порфирина TmPyP-OTs.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый порфирин TmPyP⁴⁺ в форме полуолсульфоната (TmPyP-OTs) был синтезирован в две стадии по литературным методикам (рис. 1). Порфирин TmPyP был получен путем конденсации (пирид-2-ил)бензальдегида с пирролом в кипящей пропионовой кислоте в присутствии кислорода воздуха [9]. Получившийся продукт был кватернизован метилтозилатом в диметилформамиде [10].

Наночастицы золота синтезированы методом лазерной абляции в жидкости. Преимуществом данного метода является высокая химическая чистота поверхности формируемых НЧЗ и растворителя, поскольку никаких побочных продуктов не образуется. В качестве мишени использовалось золото чистотой 99.999%. Вода готовилась с применением системы очистки Simplicity UV (Merck Millipore, Germany). В качестве источника лазерного возбуждения для лазерной абляции использовался неодимовый импульсный лазер Spitlight 2000 (Nd : YAG) компании Innolas Laser (Germany) с длиной волны 1064 нм, частотой следования импульсов 10 Гц, энергией в импульсе 1 Дж и длительностью импульсов 20 нс. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность мишени в фокальное пятно диаметром 1 мм. Для предотвращения образования кратера на поверхности мишень перемещалась относительно лазерного фокального пятна со скоростью 1 мм/с. Для кюветы объемом 10 мл время лазерной абляции составляло 2 мин.

Наночастицы золота, полученные методом лазерной абляции, покрывались полимерной оболочкой по методу “слой за слоем”. Данная методика предполагает использование двух наносимых друг за другом разноименно заряженных полимеров, в качестве которых использовали полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДДА), находящийся в катионной форме, и полистирол-

сульфонат натрия (ПСС), находящийся в анионной форме, производства компании Sigma-Aldrich (USA). Средние молекулярные массы используемых полимеров составляли 300000 для ПДДА и 70000 для ПСС. Формирование оболочек проводили по единой схеме для обоих полимеров: раствор наночастиц золота по каплям прибавляли при интенсивном перемешивании к равному объему раствора полимера с концентрацией 2 г/л, после чего смесь выдерживали в магнитной мешалке в течение 2 ч и далее центрифугировали в течение 20 мин при 10000 об/мин. Затем отбирали фильтрат, а фугат доводили водой до исходного объема раствора НЧ. После каждой стадии покрытия проводили измерение электрокинетического потенциала поверхности с целью подтверждения ее перезарядки и успешного нанесения полимера.

Измерение электрокинетического потенциала проводили на лазерном анализаторе Zetasizer Nano ZS производства компании Malvern Instruments Ltd. (Great Britain) с лазерной линией и длиной волны лазерного излучения 632.8 нм. При измерениях выставлялось значение показателя преломления золота, равное 0.27. Вязкость растворителя задавалась равной 0.887 Па, величина показателя преломления раствора – равной 1.333.

Концентрация водного раствора НЧЗ и порфирина TmPyP-OTs определялась с использованием данных спектроскопии поглощения:

$$C = A/\epsilon l,$$

где A – оптическая плотность, ϵ – молярный коэффициент поглощения, l – длина оптического пути. Значение молярного коэффициента поглощения НЧЗ ($8.8 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) и порфирина TmPyP-OTs ($195 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) определялось с использованием известных данных из работ [11] и [10] соответственно.

Анализ распределения НЧЗ, (в том числе с полимерным покрытием) по размеру проводился методом динамического рассеяния света с помощью лазерного анализатора размера частиц SZ100 компании Horiba Jobin Yvon (France), оснащенного источником лазерного излучения с длиной волны 532 нм и мощностью 10 мВт. Измерения проводили в кварцевой кювете, угол рассеяния составлял 173° .

Спектры поглощения измеряли с использованием спектрофотометра Lambda 1050 компании PerkinElmer (USA), оснащенного интегрирующей сферой диаметром 150 мм, что позволяет учитывать рассеяние света коллоидными растворами. Измерение спектров флуоресценции проводилось на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) при возбуждении в полосу Soret в области 422 нм. Кинетику флуоресценции измеряли с использованием лазерного комплекса на основе фемтосекундного регенеративного усилителя Astrella (Coherent) и параметрического преобразователя Topas Prime (Light Conversion) для перестройки длины волны. Необходимая полоса флуоресценции выделялась при помощи монохроматора M266 (Standa), кинетические кривые регистрировались фотоэлектронным умножителем Hamamatsu и цифровым осциллографом DSO 9104A (Agilent Technologies). Полученные кинетические кривые аппроксимировались одноэкспоненциальными функциями.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные методом лазерной абляции НЧЗ покрывались одним и двумя слоями полимерной оболочки, что позволило получить две серии образцов: НЧЗ@ПДДА и НЧЗ@ПДДА@ПСС, которые покрыты полимерными оболочками ПДДА и ПСС на внешней границе. По данным метода динамического светорассеяния определено, что размер полученных НЧЗ составляет (20 ± 5) нм. Измеренные значения электрокинетического потенциала приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, каждый полимер обеспечивает характерный для него заряд поверхности наночастиц, при этом абсолютное значение последнего в обоих случаях превышает условный порог коагуляции (30 мВ). Визуальные наблюдения также показывают, что растворы наночастиц, покрытых оболочкой, стабильны и могут храниться более 3 месяцев.

Для исследования взаимодействия порфирина с НЧЗ, покрытыми полимерными оболочками, были приготовлены водные растворы порфирина ТМРур-ОТс с концентрацией $4.6 \cdot 10^{-8}$ моль/л и НЧЗ, покрытых полимерными оболочками ПДДА и ПСС с концентрациями в диапазоне от $2 \cdot 10^{-11}$ до $14 \cdot 10^{-11}$ моль/л. Спектры поглощения полученных растворов представлены на рис. 2. На

Таблица 1. Значения электрокинетического потенциала НЧЗ, в том числе с полимерной оболочкой

Образец	ζ -потенциал, мВ
НЧЗ	-49 ± 1
НЧЗ@ПДДА	$+58 \pm 1$
НЧЗ@ПДДА@ПСС	-48 ± 1

спектрах в области длин волн 422 нм хорошо видна полоса Soret порфирина, демонстрирующая, что во всех растворах концентрация порфирина одинаковая. Широкая полоса в области 500–600 нм соответствует плазмонному поглощению НЧЗ, и ее оптическая плотность увеличивается с ростом концентрации наночастиц.

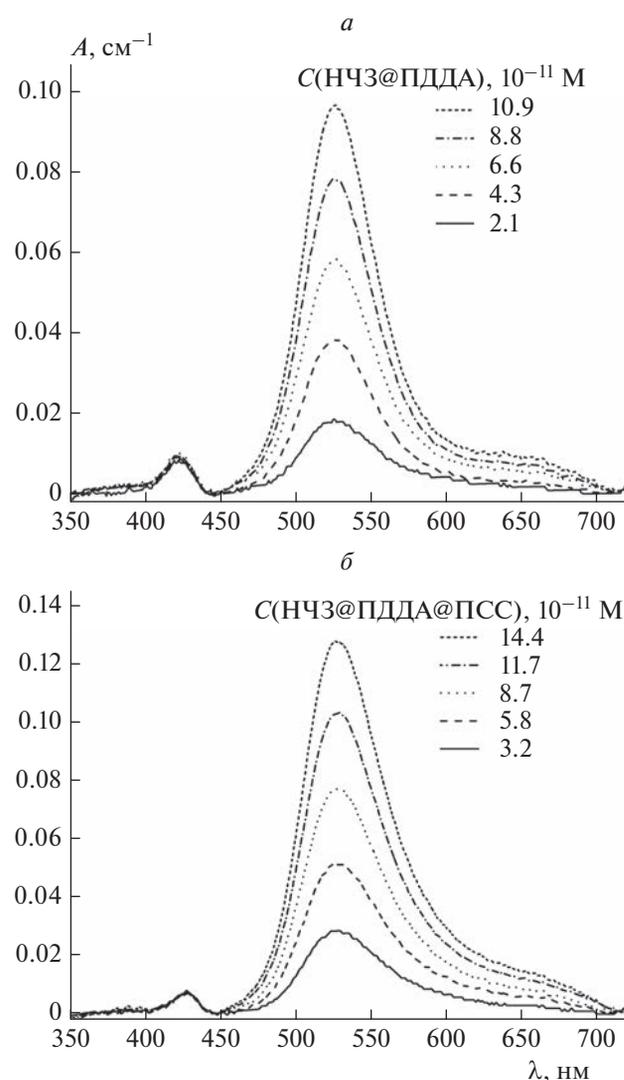


Рис. 2. Спектры поглощения растворов ТМРур-ОТс и НЧЗ с внешней полимерной оболочкой из ПДДА (а) и ПСС (б).

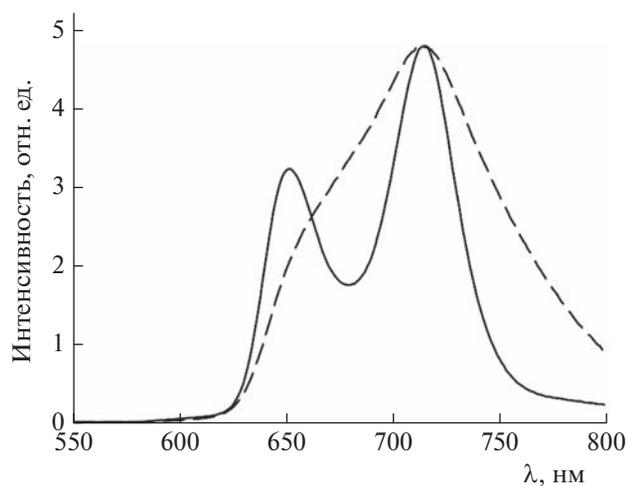


Рис. 3. Спектры флуоресценции порфирина TMRuP^{4+} в коллоидных растворах H4Z@PDDA (штриховая линия) и H4Z@PDDA@PSS (сплошная линия).

При возбуждении поглощения порфирина через полосу S_0 (422 нм) наблюдается его флуоресценция. На рис. 3 представлены спектры флуоресценции порфирина TMRuP-OTs в коллоидных растворах H4Z@PDDA и H4Z@PDDA@PSS . Как видно из этих спектров, при изменении электрокинетического потенциала внешней оболочки с +58 до -48 мВ происходит изменение формы полос флуоресценции. Данное различие можно объяснить тем, что при возбуждении в водном растворе пиридиновые заместители активно вращаются, что приводит к колебаниям плоскости общей π -электронной системы молекулы [12]. Добавление в раствор H4Z@PDDA не приводит к изменению спектра флуоресценции, поскольку значение электрокинетического потенциала не позволяет катиону TMRuP^{4+} связываться с поверхностью этих наночастиц и порфиринов остается свободным. Совершенно иная картина наблюдается, когда электрокинетический потенциал наночастиц меняет знак. Добавление H4Z@PDDA@PSS в раствор порфирина приводит к тому, что в результате электростатического взаимодействия порфиринов связывается с поверхностью наночастиц, вращение пиридиновых заместителей прекращается и, как следствие, в спектре флуоресценции наблюдаются достаточно узкие разрешенные полосы. Таким образом, косвенным свидетельством формирования гибридных наноструктур на основе TMRuP^{4+} и H4Z@PDDA@PSS может выступать форма спектров флуоресценции порфирина. Более того, таким же способом можно наблюдать эффект избыточной концентрации порфирина в коллоидном растворе, когда вся поверхность наночастиц покрыта порфирином и в фазе раствора остается избыточный несвязанный порфиринов. В

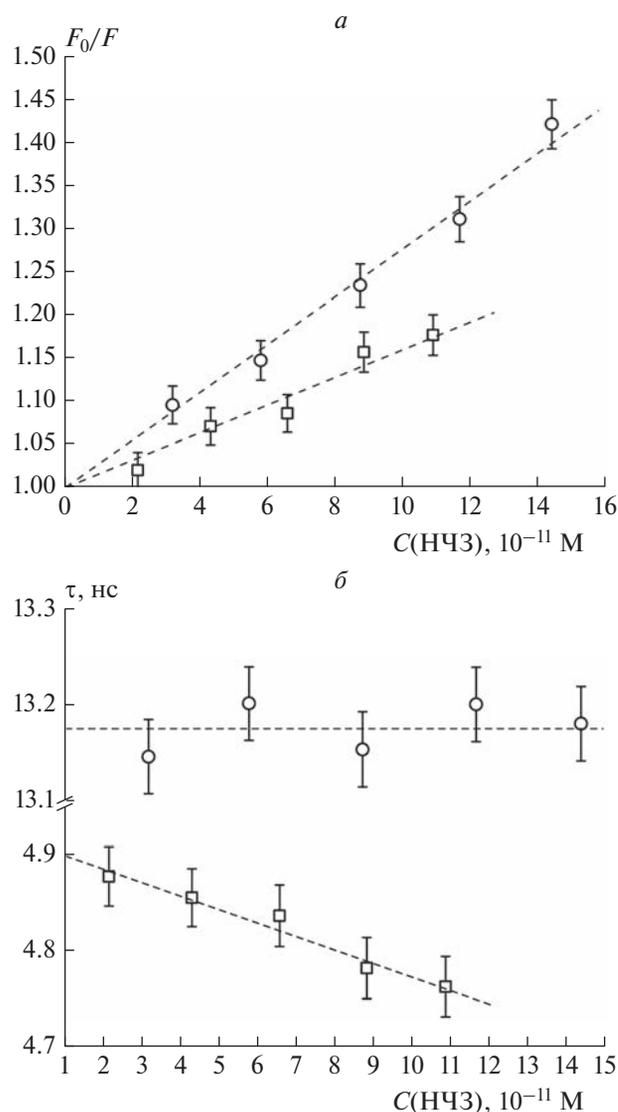


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности флуоресценции в координатах Штерна–Фольмера (а) и времени жизни возбужденного состояния порфирина TMRuP^{4+} (б) от концентрации H4Z ; \circ – H4Z@PDDA@PSS , \square – H4Z@PDDA .

этом случае полосы флуоресценции также начинают уширяться.

Добавление наночастиц золота в водный раствор TMRuP-OTs приводит к снижению интенсивности флуоресценции порфирина, поскольку H4Z выступают в роли тушителя: часть молекул порфирина безызлучательно релаксирует из электронно-возбужденного состояния в основное, передавая энергию H4Z . Это позволяет построить зависимость относительной интенсивности флуоресценции порфирина: F_0/F , где F_0 и F – интенсивность флуоресценции в отсутствие и в присутствии тушителя, соответственно, в координатах Штерна–Фольмера (рис. 4а).

Характер зависимости времени жизни возбужденного состояния флуорофора от концентрации тушителя позволяет определить механизм тушения: при статическом механизме время жизни не меняется, при динамическом — уменьшается. Так, на рис. 4б характер зависимости времени жизни возбужденного состояния порфирина ТМРур⁴⁺ от концентрации НЧЗ отличается для частиц с различной природой внешней полимерной оболочки. Очевидно, что в присутствии НЧЗ@ПДДА наблюдается динамическое тушение флуоресценции, а в присутствии НЧЗ@ПДДА@ПСС — статическое. Динамическое тушение возникает вследствие столкновительного взаимодействия флуорофора с тушителем, так как катион ТМРур⁴⁺ не связывается с одноименно заряженной поверхностью НЧЗ@ПДДА. В этом случае по тангенсу угла наклона графика на рис. 4а был определен коэффициент тушения $k = (1.6 \pm 0.1) \cdot 10^9$ л/моль. Статическое тушение свидетельствует о том, что все молекулы порфирина связаны с поверхностью НЧЗ@ПДДА@ПСС во всем исследуемом диапазоне концентраций наночастиц золота. Наблюдаемый статический характер тушения флуоресценции свидетельствует о том, что за счет электростатического взаимодействия между НЧЗ@ПДДА@ПСС и ТМРур⁴⁺ происходит формирование гибридных наноструктур, а по тангенсу угла наклона графика на рис. 4а определен коэффициент связывания $k = (2.8 \pm 0.1) \cdot 10^9$ л/моль. Помимо различий в механизмах тушения следует отметить, что при формировании гибридных наноструктур время жизни порфирина ТМРур⁴⁺ в возбужденном состоянии выросло более чем в 2 раза. Причина столь существенного изменения времени жизни на данный момент не определена и требуется проведение отдельных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определен механизм формирования гибридных наночастиц на основе водных растворов ТМРур–ОТs и наночастиц золота, покрытых полимерными оболочками из полидиаллилдиметиламмония хлорида в катионной форме и полистиролсульфоната натрия в анионной форме. Катион ТМРур⁴⁺ электростатически отталкивается от оболочки ПДДА и притягивается к оболочке ПСС. Таким образом, в первом случае весь порфирин находится в коллоидном растворе наночастиц золота в свободной форме, а во втором формируются гибридные молекулярно-плазмонные наноструктуры. Формирование гибридов подтверждается изменением спектров флуоресценции порфирина ТМРур⁴⁺ и статическим характером тушения флуоресценции порфирина на поверхности наночастиц золота с оболочкой из ПСС натрия. Кроме того, выявленные критерии

формирования гибридов могут использоваться для поиска концентрации порфирина в растворе, при которой весь порфирин электростатически связан с поверхностью наночастиц в отсутствие избытка его свободных молекул.

Авторы благодарят Ресурсные центры Научного парка СПбГУ: “Оптическое и лазерные методы исследования вещества”, “Методы анализа состава вещества” и “Центр молекулярных и клеточных технологий”.

Работа поддержана Санкт-Петербургским государственным университетом (проект № 94031307).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lasca A., Birdeanu M., Taranu B., Fagadar-Cosma E.* // J. Chem. 2018. V. 2018. P. 1; <https://doi.org/10.1155/2018/5323561>
2. *Kundu S., Patra A.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 712; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00036>
3. *Yang J., Peng Y., Li S. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 456. P. 214391; <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214391>
4. *Тертышная Ю.В., Лобанов А.В., Хватов А.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20110138>
5. *Yanagi R., Zhao T., Solanki D. et al.* // ACS Energy Lett. 2022. V. 7. P. 432; <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02516>
6. *Zhang S., Geryak R., Geldmeier J. et al.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 12942; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00088>
7. *Povolotskiy A., Evdokimova M., Konev A., Kolesnikov I., Povolotckaia A., Kalinichev A.* // Springer Ser. Chem. Phys. 2019. V. 119. P. 173; https://doi.org/10.1007/978-3-030-05974-3_9
8. *Клименко И.В., Градова М.А., Градов О.В., Бибииков С.Б., Лобанов А.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 43; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20050076>
9. *Romera C., Sabater L., Garofalo A. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 8558; <https://doi.org/10.1021/ic101178n>
10. *Schulz S., Ziganshyna S., Lippmann N. et al.* // Microorganisms. 2022. V. 10. P. 858; <https://doi.org/10.3390/microorganisms10050858>
11. *Liu X., Atwater M., Wang J., Huo Q.* // Colloids Surf., B. 2007. V. 58. P. 3; <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.08.005>
12. *Ou Z., Yao H., Kimura K.* // Chem. Lett. 2006. V. 35. P. 782; <https://doi.org/10.1246/cl.2006.782>

УДК 538.935

КИНЕТИКА РАСПАДА ВОЗБУЖДЕННОГО СИНГЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ В ПЛЕНКАХ РУБРЕНА С ОБРАЗОВАНИЕМ ПАР Т-ЭКСИТОНОВ. МЕХАНИЗМ И ПРОЯВЛЕНИЕ МИГРАЦИИ ЭКСИТОНОВ

© 2023 г. А. И. Шущин^{1*}, С. Я. Уманский¹, Ю. А. Чайкина¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова, Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 01.09.2022;

после доработки 13.10.2022;

принята в печать 20.10.2022

Проведен анализ кинетики распада (расщепления) синглетного возбужденного состояния S_1^* молекул рубрена на пару триплетных (Т) экситонов в его пленках. В анализе кинетика описывалась в терминах кинетики спада флуоресценции (КСФ) из S_1^* -состояния – $p_s(t)$. Последняя, как известно, существенно контролируется процессами диффузионной миграции и аннигиляции Т-экситонов. Рассмотрены две модели миграции: модель двух состояний (МДС), трактующая эффект миграции как результат переходов между [ТТ]-состоянием связанных экситонов (на малых Т–Т-расстояниях r) и [Т+Т]-состоянием мигрирующих экситонов (на больших r), а также модель свободной миграции (МСМ), пренебрегающая эффектом [ТТ]-состояния. В рамках МДС и МСМ получены выражения для $p_s(t)$, использованные далее при описании КСФ $p_s^{exp}(t)$, измеренной в аморфных пленках рубрена. Показано, что в исследованном диапазоне времен: 0.4–200 нс, МДС воспроизводит поведение $p_s^{exp}(t)$ заметно точнее, чем МСМ. При больших $t \geq 10^3$ нс предсказывается заметное различие ($\approx 25\%$) между $p_s^{exp}(t)$ и МСМ-вариантом $p_s(t)$, лежащее за пределами ошибки измерения $p_s^{exp}(t)$ ($\approx 3\%$).

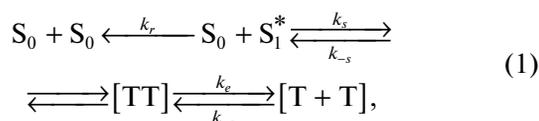
Ключевые слова: распад синглета, триплет-триплетная аннигиляция.

DOI: 10.31857/S0207401X23120105, **EDN:** XTMPPU

1. ВВЕДЕНИЕ

Распад возбужденного синглетного состояния на пару триплетных (Т) экситонов (ТТ-пару) является важным фотофизическим процессом, оказывающим серьезное влияние на фотоэлектрические и спинтронные свойства органических полупроводников, в частности на спад быстрой флуоресценции [1–3]. Эксперименты по изучению этого процесса активно проводятся в течение многих лет [1–3]. Интенсивные экспериментальные исследования обуславливают большой интерес к развитию теории для их описания [3–10].

Теоретический анализ характерных свойств кинетики распада синглетного состояния обычно проводятся в рамках общей кинетической схемы:



в которой все стадии традиционно трактуются как реакции первого порядка. Первичная стадия распада представляет собой переход (с константой скорости k_{-s}) из возбужденного состояния

$(S_0 + S_1^*)$ в промежуточное [ТТ]-состояние (далее называемое s -состоянием) пары взаимодействующих Т-экситонов в синглетном состоянии. Эволюция [ТТ]-состояния определяется ТТ-аннигиляцией, диссоциацией в состояние свободных Т-экситонов, обозначаемое [Т+Т]-состоянием (а также e -состоянием), и обратным захватом в [ТТ]-состояние со скоростями k_s, k_e и k_{-e} соответственно. Распад S_1^* -состояния сопровождается также дезактивацией состояния со скоростью k_r .

Помимо общей схемы часто обсуждается также ее упрощенный вариант, в котором [ТТ]-состояние отсутствует, т.е. предполагается, что распад $(S_0 + S_1^*)$ -состояния осуществляется напря-

мую в состояние $[T + T]$ и обратно со скоростями k_{-s} и k_s соответственно. Анализ распада в рамках этой упрощенной схемы, показанной ниже (см. схему (1)), будет представлена ниже в п. 2.2.

Наблюдаемой традиционно является кинетическая зависимость $I_{S_1}(t)$ спада флуоресценции (КСФ) из S_1^* -состояния. В нашей работе мы будем анализировать нормированную (экспериментально измеренную) КСФ $p_s^{exp}(t) = I_{S_1}(t)/I_{S_1}(0)$, которая целиком определяется временной зависимостью заселенности $p_s(t)$ S_1^* -состояния (для которой $p_s(0) = 1$), поскольку $I_{S_1}(t) = k_r p_s(t)$, и, следовательно $p_s^{exp}(t) = p_s(t)$. В соответствии с этой формулой особенности кинетики S_1^* -распада будут в дальнейшем анализироваться путем сравнения экспериментальной КСФ $p_s^{exp}(t)$ с рассчитанной функцией $p_s(t)$, которая в дальнейшем будет называться теоретической КСФ.

Детальные теоретические исследования кинетики S_1^* -распада (1) проведены в большом количестве работ [1–5]. Следует заметить, однако, что большинство экспериментальных результатов интерпретировалось с использованием вышеупомянутой упрощенной экспоненциальной модели (1) [3, 4, 11–13].

В данной работе в рамках более корректных моделей двух состояний (МДС) [14–16] (см. п. 2.1), а также в рамках традиционной модели свободной Т-миграции (МСМ) (см. п. 2.2) мы проведем сравнительный анализ кинетики S_1^* -распада и КСФ, экспериментально измеренной в аморфных пленках рубрена [11], в широком диапазоне исследованных времен.

2. МОДЕЛИ РАСПАДА СИНГЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ

2.1. Модель двух состояний

В обобщенной МДС (для процесса (1)) первая стадия, $(S_0 + S_1^*) \leftrightarrow [TT]$, трактуется как реакция первого порядка. Вторая же стадия, $[TT] \leftrightarrow [T + T]$, интерпретируется в приближении двух состояний, развитом ранее для описания диффузионного выхода частицы из потенциальной ямы [14–16]. В этом приближении пространственная эволюция ТТ-пар моделируется переходами между двумя состояниями: промежуточным $[TT]$ -состоянием (в области потенциальной ямы) взаимодействующих экситонов и $[T + T]$ -состоянием свободно диффундирующих Т-экситонов.

В МДС зависящая от времени заселенность $p_s(t)$ состояния S_1^* контролируется пространственно-временной эволюцией ТТ-пар в $[TT]$ - и $[T + T]$ -состояниях, описываемой заселенностями $\sigma(t)$ и $\rho(r, t)$ этих двух состояний соответственно (r – межэкситонное расстояние). Рассматриваемые заселенности удовлетворяют стохастическому уравнению Лиувилля [17], которое в МДС записывается в форме трех связанных уравнений [14–16]:

$$\dot{p}_s = -(k_r + k_{-s})p_s + k_s\sigma, \quad (2)$$

$$\dot{\sigma} = -(k_s + K_-)\sigma + S_l(K_+l)\rho_l + k_{-s}p_s, \quad (3)$$

$$\dot{\rho} = -\hat{L}_r\rho + [S_l^{-1}K_- \sigma - (K_+l)\rho_l]\delta(r-l), \quad (4)$$

где $S_l = 4\pi l^2$, $\hat{L}_r = -D_r r^{-2} \partial_r (r^2 \partial_r)$ – радиальная часть оператора диффузии (с коэффициентом относительной диффузии D_r) и $\rho_l(t) = \rho(l, t)$.

Члены, пропорциональные скоростям K_{\pm} , представляют вышеупомянутые переходы между $[TT]$ -состоянием внутри ямы радиусом l и $[T + T]$ -состоянием свободной Т-диффузии вне ямы. В используемой МДС мы рассмотрим реалистичный предел быстрых переходов, т.е. больших K_{\pm} , в котором

$$K_{\pm} \rightarrow \infty, \quad K_-/K_+ = K_{eq} = l^3/Z_w \sim \exp(-\epsilon_c/(k_B T)). \quad (5)$$

Здесь

$$Z_w = \int_{r=l}^{\infty} dr r^2 \exp(-U(r)/k_B T) \sim l^2 \lambda \exp(\epsilon_c/k_B T)$$

– статистическая сумма состояний в яме потенциала ТТ-взаимодействия $U(r)$ глубиной ϵ_c , радиусом l (радиусом дна ямы) и шириной $\lambda \leq l$, определяемой соотношением $U(l \pm \lambda/2) - U(l) \approx k_B T$ [15, 16]. Выражение (5) представляет собой формулировку принципа детального равновесия [16], в котором константа равновесия K_{eq} будет рассматриваться как подгоночный параметр.

Схема (1) подразумевает для уравнений (2)–(4) начальные условия в виде

$$p_s(t=0) = 1, \quad \sigma(t=0) = \rho(r, t=0) = 0. \quad (6)$$

Уравнение (4) необходимо решать с граничным условием полного отражения для $\rho(r, t)$ при $r = l$: $\partial_r \rho|_{r=l} = 0$.

Решение уравнений может быть получено путем преобразования Лапласа, определяемого для произвольной функции $\varphi(t)$ как

$$\tilde{\varphi}(\epsilon) = \int_0^{\infty} dt \varphi(t) e^{-\epsilon t} \quad \text{и} \quad \varphi(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\epsilon \tilde{\varphi}(\epsilon) e^{\epsilon t}.$$

В частности, для $\tilde{p}_s(\epsilon)$ получаем

$$\tilde{p}_s(\epsilon) = \tilde{p}_s^c(\epsilon) = [\epsilon + k_{rs} - (k_{-s}k_s)G_c(\epsilon)]^{-1}. \quad (7)$$

В этой формуле $k_{rs} = k_r + k_{-s}$ и

$$G_c(\epsilon) = [\epsilon + k_s + K_e(\epsilon)]^{-1} \quad (8)$$

– образ Лапласа функции эволюции для [ТТ]-состояния (т.е. c -состояния), распадающегося с эффективной скоростью

$$K_e(\epsilon) = k_e + \alpha_e(\epsilon), \quad (9)$$

где $\alpha_e(\epsilon) = \xi_e(k_e\epsilon)^{1/2}$.

Поведение $K_e(\epsilon)$ определяется величиной двух параметров

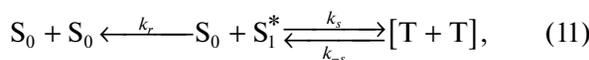
$$k_e = k_D(l^3/Z_w), \quad \xi_e = (k_e/k_D)^{1/2}, \quad (10)$$

где $k_D = D_r/l^2$.

Скорость $K_e(\epsilon)$ существенно определяет кинетику диффузионно-ассистируемой ТТ-аннигиляции [12] и, следовательно, КСФ $p_s(t) = p_s^c(t)$. Стоит обратить внимание на функцию $\alpha_e(\epsilon)$ (см. (9)), которая обуславливает обратностепенное ($p_s^c(t) \sim t^{-3/2}$) поведение КСФ на больших временах. Заметим также, что $\alpha_e(\epsilon)$ растет с увеличением ξ_e , приводя к большой величине эффекта Т-миграции в КСФ в случае $\xi_e > 1$, реализующемся в пределе малой глубины потенциальной ямы ТТ-взаимодействия в [ТТ]-состоянии [14–16].

2.2. Модель свободной миграции Т-экситонов

Модель свободной миграции Т-экситонов, часто используемая для качественного описания КСФ [1–3], представляет собой упрощенный вариант общей модели (1) (рассмотренной в п.2.1), в которой пренебрегается влиянием связанного [ТТ]-состояния на КСФ. В этом случае процесс формирования КСФ представляется кинетической схемой



и описывается парой кинетических уравнений, схожих с уравнениями (3) и (4):

$$\dot{p}_s = -(\bar{k}_r + \bar{k}_{-s})p_s + (\bar{k}_s l)S_l \rho_l, \quad (12)$$

$$\dot{\rho} = -\hat{L}_r \rho + [S_l^{-1} \bar{k}_{-s} p_s - (\bar{k}_s l) \rho_l] \delta(r-l), \quad (13)$$

в которых \bar{k}_{-s} и \bar{k}_s – эффективные константы скорости процессов генерации ТТ-пар и их аннигиляции соответственно. Решение этих уравнений

приводит к выражению для образа Лапласа КСФ, аналогичному формуле (7):

$$\tilde{p}_s(\epsilon) = \tilde{p}_s^d(\epsilon) = [\epsilon + \bar{k}_{rs} - (\bar{k}_{-s} \bar{k}_s)G_d(\epsilon)]^{-1}, \quad (14)$$

в котором $\bar{k}_{rs} = \bar{k}_r + \bar{k}_{-s}$ и

$$G_d(\epsilon) = [k_s + K_d(\epsilon)]^{-1}. \quad (15)$$

В выражении (15) $K_d(\epsilon)$ определяется как

$$K_d(\epsilon) = k_D [1 + (\epsilon/k_D)^{1/2}], \quad (16)$$

где $k_D = D_r/l^2$.

Формулы (14)–(16) предсказывают КСФ $p_s(t) = p_s^d(t)$, отличающуюся от функции $p_s(t) = p_s^c(t)$, получаемой с использованием выражений (7)–(9), хотя на малых временах $t \lesssim k_{rs}^{-1}$, \bar{k}_{rs}^{-1} (напомним, что $k_{rs} = k_r + k_{-s}$) и при асимптотически больших $t \gg k_{rs}^{-1}$, k_D^{-1} поведение зависимостей $p_s(t)$, найденных в рамках обеих моделей, оказывается схожим: экспоненциальным на малых временах и обратностепенным: $p_s(t) \sim t^{-3/2}$, на больших. Важное отличие МСМ от МДС, однако, наблюдается на относительно малых временах перехода от экспоненциальной стадии КСФ к обратностепенной, что будет предметом обсуждения в разд. 3.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выражения, полученные в рамках двух моделей, МДС и МСМ, представляют большой интерес для описания кинетики спада флуоресценции из S_1^* -состояния в процессе распада (с образованием ТТ-пар), представленном на схеме (1). В дальнейшем обсуждении МДС и МСМ будут использованы для анализа КСФ в аморфных пленках рубрена, недавно измеренной с высокой точностью [11]. Сравнение экспериментальной КСФ с теоретическими МДС- и МСМ-зависимостями $p_s(t)$ даст возможность сделать вывод о реальном механизме эффекта относительной миграции Т-экситонов в формировании КСФ.

В рамках вышерассмотренных моделей (МДС и МСМ) выражения для КСФ $\tilde{p}_s(\epsilon)$ представляются следующими формулами:

$$\tilde{p}_s(\epsilon) = \tilde{p}_s^c(\epsilon) = \left[\epsilon + k_{rs} - \frac{k_{-s}k_s}{\epsilon + k_s + k_e + \xi_e(k_e\epsilon)^{1/2}} \right]^{-1} \quad (17)$$

– в МДС, причем $k_{rs} = k_r + k_{-s}$ (см. также (9) и (10));

$$\tilde{p}_s(\epsilon) = \tilde{p}_s^d(\epsilon) = \left[\epsilon + \bar{k}_{rs} - \frac{\bar{k}_{-s}\bar{k}_s}{\bar{k}_s + k_D + (k_D\epsilon)^{1/2}} \right]^{-1} \quad (18)$$

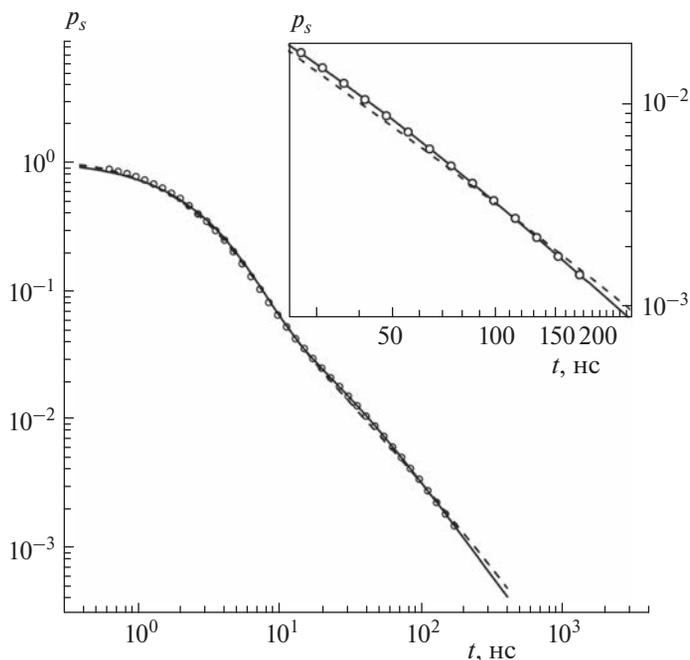


Рис. 1. Подгонка экспериментальной КСФ $p_s^{exp}(t)$, измеренной в аморфной пленке рубрена [11] (кружки), к теоретическим КСФ $p_s(t) = p_s^v(t)$, рассчитанным в рамках МДС ($v = c$) – сплошная линия и МСМ ($v = d$) – штриховая линия с использованием формул (17), (18) и значений: $k_{rs} = 0.37 \text{ нс}^{-1}$ и $\bar{k}_{rs} = 0.48 \text{ нс}^{-1}$, а также $\mathbf{Z} = (0.80; 0.16; 0.14; 1.7)$ и $\bar{\mathbf{Z}} = (0.96; 0.060; 0.046)$ – см. (19) и (20). На вставке представлены те же результаты в ограниченном диапазоне времен ($25 \leq t \leq 200 \text{ нс}$), но в крупном масштабе, для более отчетливой демонстрации точности подгонки.

– в МСМ где $\bar{k}_{rs} = \bar{k}_r + \bar{k}_{-s}$. Остальные параметры определены в формулах (13) и (16).

Обратное преобразование Лапласа функций $\tilde{p}_s^v(\epsilon)$, где $v = c, d$, дает КСФ $p_s^v(t)$, которые демонстрируют существенный эффект свободной Т-миграции (в [Т + Т]-состоянии). Этот эффект проявляется, в частности, в медленной долговременной зависимости $p_s^v(t) \sim t^{-3/2}$ [15, 16].

Расчет и анализ кинетических функций $p_s^c(t)$ и $p_s^d(t)$ проводился с использованием ряда параметров, которые трактовались как подгоночные: констант скоростей k_{rs} и \bar{k}_{rs} (в МДС и МСМ соответственно), а также ряда безразмерных параметров, для удобства представленных в виде векторов \mathbf{Z} и $\bar{\mathbf{Z}}$ в двух упомянутых выше моделях:

$$\mathbf{Z} = (z_{-s}, z_s, z_e, \xi_e) \quad (19)$$

– в МДС с параметрами $z_q = k_q/k_{rs}$, где $q = -s, s, e$;

$$\bar{\mathbf{Z}} = (\bar{z}_{-s}, \bar{z}_s, \bar{z}_D) \quad (20)$$

– в МСМ, причем $\bar{z}_q = \bar{k}_q/\bar{k}_{rs}$ ($q = -s, s, e$). В МДС и МСМ введем также параметры $z_r = 1 - z_{-s}$ и $\bar{z}_r = 1 - \bar{z}_{-s}$.

На рис. 1 приведены теоретические зависимости $p_s^c(t)$ и $p_s^d(t)$, наиболее точно воспроизводящие КСФ

$$p_s^{exp}(t) = I_{S_1}(t)/I_{S_1}(0), \quad (21)$$

измеренную в аморфной пленке рубрена в широком диапазоне времен: $0.4 \leq t \leq 200 \text{ нс}$ [11] (см. разд. 1). И использованные значения констант скоростей k_{rs} и \bar{k}_{rs} , а также параметров \mathbf{Z} и $\bar{\mathbf{Z}}$ приведены в подписях к рис. 1. В дальнейшем мы не будем обсуждать конкретные значения параметров, сосредоточившись на анализе возможности однозначного выбора наиболее адекватной модели миграции Т-экситонов (МДС или МСМ) из сравнения расчетных КСФ-зависимостей $p_s^c(t)$ и $p_s^d(t)$ с экспериментальной КСФ $p_s^{exp}(t)$, определенной в (21).

На первый взгляд, обе функции, $p_s^c(t)$ и $p_s^d(t)$, вполне удовлетворительно согласуются с $p_s^{exp}(t)$. Однако, как показывает детальный анализ, КСФ $p_s^{exp}(t)$, измеренной с высокой точностью ($\delta_{exp} \approx 3\%$, см. вставку на рис. 1), функция $p_s^c(t)$

заметно точнее воспроизводит поведение $p_s^{exp}(t)$, особенно в области достаточно больших времен $t \geq 30$ нс перехода от экспоненциального к обратно-степенному поведению КСФ $p_s^{exp}(t)$. Это означает, что модель двух состояний (17), учитывающую эффект промежуточного [ТТ]-состояния (см. схему (1)), следует считать наиболее точной и реалистичной.

Убедительно продемонстрировать этот факт можно, используя функцию

$$\Delta_s(t) = \Delta_s^v(t) = p_s^v(t)/p_s^{exp}(t) - 1, \quad v = c, d, \quad (22)$$

характеризующую относительное отклонение $p_s^v(t) - p_s^{exp}(t) = \Delta_s^v(t) p_s^{exp}(t)$. На рис. 2 приведены графики функций $\Delta_s^c(t)$ и $\Delta_s^d(t)$ в области времен $30 \leq t \leq 200$ нс. Вертикальными отрезками на этих графиках указана ошибка δ_Δ рассчитанных функций $\Delta_s^v(t)$ ($\delta_\Delta \sim \delta_{exp} \leq 3\%$), обусловленная вышеупомянутой ошибкой (δ_{exp}) измерения КСФ $p_s^{exp}(t)$ [11].

В терминах параметров $\Delta_s^v(t)$ хорошее согласие теоретической и экспериментальной КСФ проявляется в малой абсолютной величине $\Delta_s^v(t)$. Сравнение рассчитанных отклонений $\Delta_s^c(t)$ и $\Delta_s^d(t)$ отчетливо демонстрирует, что в диапазоне времен $30 \leq t \leq 200$ нс МДС-функция $p_s^c(t)$ позволяет воспроизвести поведение измеренной КСФ $p_s^{exp}(t)$ с заметно большей точностью, чем функция $p_s^d(t)$, предсказываемая МСМ, что выражается соотношением $|\Delta_s^c(t)| \ll |\Delta_s^d(t)|$. Это соотношение надежно соблюдается даже с учетом ошибки δ_Δ в оценке величин $\Delta_s^c(t)$ и $\Delta_s^d(t)$, указанной на рис. 2.

С еще большей надежностью справедливость соотношения $|\Delta_s^c(t)| \ll |\Delta_s^d(t)|$, гарантирующего более высокую точность описания процесса (1) в рамках МДС (с использованием формулы (17)), могла бы быть зафиксирована при временах $t > 200$ нс. В подтверждение этого заключения на рис. 2 дополнительно приведена вспомогательная функция

$$\Delta_s(t) = \Delta_s^{dc}(t) = p_s^d(t)/p_s^c(t) - 1 \approx \Delta_s^d(t),$$

рассчитанная в более широком диапазоне времен: $30 \leq t < 10^3$ нс. Соотношение $\Delta_s^{dc}(t) \approx \Delta_s^d(t)$ легко понять, принимая во внимание, что на этих временах с хорошей точностью $p_s^c(t) \approx p_s^{exp}(t)$. Предпола-

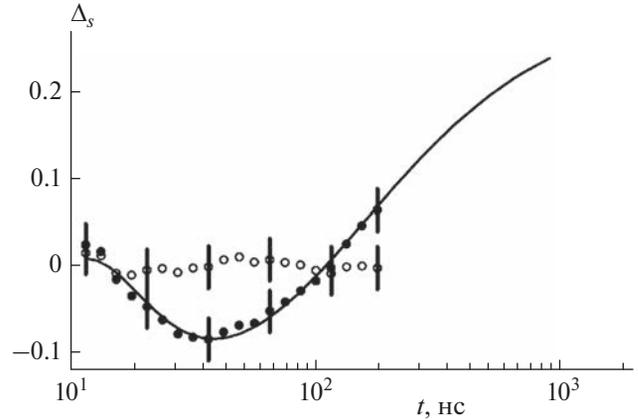


Рис. 2. Относительные отклонения $\Delta_s(t) = \Delta_s^v(t)$ теоретических КСФ $p_s^v(t)$, $v = c, d$, от экспериментальной КСФ $p_s^{exp}(t)$ (см. (22)), рассчитанные с использованием результатов, представленных на рис. 1. Отклонения $\Delta_s^c(t)$ и $\Delta_s^d(t)$ изображены светлыми и черными кружками соответственно. На графиках функций $\Delta_s^c(t)$ и $\Delta_s^d(t)$ короткие вертикальные линии обозначают ошибку рассчитанных отклонений (обусловленных ошибкой измерения $p_s^{exp}(t)$ [11]). Сплошная линия – поведение относительного отклонения $\Delta_s(t) = \Delta_s^{dc}(t) = p_s^d(t)/p_s^c(t) - 1$ теоретических КСФ $p_s^c(t)$ и $p_s^d(t)$ в диапазоне времен $30 \leq t < 10^3$ нс (см. разд. 3).

гая справедливость соотношения $p_s^c(t) \approx p_s^{exp}(t)$ во всем диапазоне $30 \leq t < 10^3$ нс, получаем приведенную на рис. 2 зависимость $\Delta_s^d(t) \approx \Delta_s^{dc}(t)$, демонстрирующую весьма существенное относительное отклонение $p_s^d(t)$ от предполагаемой КСФ $p_s^{exp}(t)$ при $t \sim 10^3$ нс ($\approx 25\%$), достигающее $\sim 50\%$ при $t \geq 10^3$ нс. Наблюдение подобных отклонений могло бы послужить однозначным доказательством применимости МДС для описания процесса (1) в аморфных молекулярных полупроводниках.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проанализированы две модели для описания кинетики расщепления возбужденного S_1^* -состояния на пару Т-экситонов (которая ассоциируется с кинетикой (1) спада S_1^* -флуоресценции $p_s(t)$) в аморфных пленках молекулярных полупроводников: модель двух состояний и модель свободной миграции Т-экситонов,

подробно описанные в разд. 2. Существенным этапом анализа стала подгонка теоретических зависимостей (в рамках упомянутых двух моделей) к кинетической зависимости $S_1^* \rightarrow [T + T]$ -расщепления $p_s^{exp}(t)$, измеренной в аморфных пленках рубрена в широком диапазоне времен: $0.4 \leq t \leq 200$ нс [11]. Результаты такой подгонки показали, что МДС позволяет описать экспериментальную кинетику с заметно лучшей точностью, чем МСМ.

Высокая точность аппроксимации свидетельствует, что МДС, основанная на предположении о наличии квазистационарного [ТТ]-состояния в реакции S_1^* -расщепления $S_1^* \rightarrow [T + T]$, является наиболее реалистичной моделью исследуемого процесса (1). Показано также, что более высокая точность МДС особенно заметно проявляется на больших временах $t \geq 10^3$ нс, на которых отклонение КСФ, предсказываемой МСМ, от экспериментально полученной может превышать 25% (см. рис. 2), в отличие от МДС-варианта КСФ.

В заключение кратко обсудим возможную природу слабого ТТ-взаимодействия (ТТВ), наличие которого может привести к образованию промежуточного квазистационарного [ТТ]-состояния. Одной из причин возникновения эффективного ТТВ могут быть структурные особенности аморфной пленки рубрена в области локализации ТТ-пары. Дополнительный существенный вклад в ТТВ может обуславливаться ван-дер-ваальсовым взаимодействием молекул в возбужденном Т-состоянии (образующих ТТ-пары), которое, как ожидается, сравнимо с тепловой энергией вследствие высокой поляризуемости молекул рубрена (особенно в Т-состоянии) [2].

Необходимо также добавить, что при анализе кинетики процесса (1) мы пренебрегли спиновыми эффектами на стадии ТТ-аннигиляции, которые могут весьма существенно проявляться в КСФ [6, 10, 17–20]. В действительности, однако, в процессах в аморфных пленках эти эффекты во многих случаях пренебрежимо слабы вследствие быстрой спин-решеточной релаксации в Т-экситонах, приводящей к сильному уменьшению амплитуды спиновых эффектов. Соответствующие оценки для пленок рубрена приведены в работах [12, 20].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания (тема № АААА-А19-119012890064-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith M.B., Michl J.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2013. V. 64. P. 361;

<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040412-110130>

2. *Casanova D.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 7164; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00601>
3. *Miyata K., Conrad-Burton F.S., Geyer F.L. et al.* // Chem. Rev. 2019. V. 84. P. 4261; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00572>
4. *Merrifield R.E.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 4318; <https://doi.org/10.1063/1.1669777>
5. *Suna A.* // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. P. 1716; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1716>
6. *Konyaev S.N., Shushin A.I., Kolesnikova L.I. et al.* // Phys. Stat. Sol. B. 1987. V. 142. P. 461.
7. *Tarasov V.V., Zorinants G.E., Shushin A.I. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 267. P. 58; [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00056-0)
8. *Ветчинкин А.С., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 72; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22090102>
9. *Ryansnyanskiy A., Biaggio I.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 193203; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.193203>
10. *Shushin A.I.* // J. Chem. Phys. 2022. V. 156. P. 074703; <https://doi.org/10.1063/5.0078158>
11. *Piland G.B., Burdett J.J., Kurunthu D. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 1224; <https://doi.org/10.1021/jp309286v>
12. *Шушин А.И.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 17; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17110085>
13. *Piland G.B., Burdett J.J., Dillon R.J. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 2312; <https://doi.org/10.1021/jz500676c>
14. *Shushin A.I.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 118. P. 197; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85297-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)85297-0)
15. *Shushin A.I.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 3657; <https://doi.org/10.1063/1.460817>
16. *Shushin A.I.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 1954; <https://doi.org/10.1063/1.463132>
17. *Buchachenko A.L.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 9; <https://doi.org/10.1134/S1990793122010031>
18. *Buchachenko A.L., Kuznetsov D.A.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 1; <https://doi.org/10.1134/S1990793121010024>
19. *Лундин А.А., Зобов В.Е.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 41; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090077>
20. *Shushin A.I.* // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 678. P. 283; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.068>

СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

УДК 541.64:546.28

ВЛИЯНИЕ СВЕРХНИЗКОГО СОДЕРЖАНИЯ ГРАФЕНА
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2023 г. А. С. Заболотнов^{1*}, С. С. Гостев¹, И. А. Маклакова¹, Л. А. Новокшенова¹,
В. Г. Крашенинников¹, М. В. Гудков¹

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

*E-mail: zabolotnov.ru@gmail.com

Поступила в редакцию 02.11.2022;

после доработки 13.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

Методом полимеризационного наполнения получены композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и графена при его сверхнизком содержании 0.0065–0.019 об.%. Температуры плавления и степени кристалличности полученных композитов близки к соответствующим характеристикам ненаполненного СВМПЭ. Исследованы деформационно-прочностные свойства при растяжении образцов полученных композитов в зависимости от содержания графена. Показано, что разрывная прочность композитов существенно растёт при увеличении содержания графена до 0.012 об.% по сравнению с ненаполненным СВМПЭ с последующим снижением. Относительное удлинение изменяется подобным же образом.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, графен, композиты, метод полимеризационного наполнения, физико-механические свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X23120142, EDN: QKZLCE

1. ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает комплексом уникальных физико-механических свойств, резко отличающихся от свойств других марок полиэтилена [1–6]. Благодаря сочетанию таких свойств, как износостойкость, стойкость к растрескиванию и ударным нагрузкам, морозостойкость, низкий коэффициент трения, а также способности сохранять эти свойства в широком интервале температур, СВМПЭ может применяться в экстремальных условиях эксплуатации в различных областях.

Введение неорганических наполнителей позволяет повысить ряд важных эксплуатационных характеристик полимера, таких как износостойкость, жесткость, деформационная теплостойкость, термостойкость; понизить газопроницаемость, горючесть, при сохранении на высоком уровне остальных уникальных свойств СВМПЭ [7–10]. При этом введение наполнителя, в зависимости от его природы, по-разному меняет комплекс свойств исходной полиолефиновой матрицы. Применение нанодисперсных наполнителей — углеродных разного типа (нанотрубок, графитовых наноразмерных пластин, графенов), эксфолиированных слоистых силикатов и других — позволяет

достигнуть значительного улучшения ряда характеристик уже при низком содержании нанодисперсного наполнителя [11–25].

В то же время создание композиционных материалов на основе СВМПЭ остается малоизученной областью. Во многом это связано с тем, что традиционный метод получения полимерных наполненных композитов путем смешения компонентов в расплаве практически не применим в случае СВМПЭ из-за высокой вязкости его расплава. Применение различных модификаций метода смешения СВМПЭ и наполнителей [26–35] с интенсивным механическим воздействием не дает качественного смешивания компонентов из-за трудностей с преодолением агрегации частиц наполнителей, особенно нанометрового диапазона, а также является высокоэнергетозатратным и может вызывать механодеструкцию сверхвысокомолекулярных полимерных цепей. Именно разогретая армирующая частица имеет первостепенное значение для максимальной реализации возможного уровня механических и функциональных свойств получаемых композитов, особенно при высоких степенях наполнения.

Эффективным методом решения этих проблем является метод полимеризационного на-

полнения (полимеризации *in situ*), который был впервые предложен в ИХФ РАН для получения полиолефиновых композитов с микроразмерными наполнителями. Согласно этому методу синтез полиолефиновой матрицы осуществляется непосредственно на поверхности частиц наполнителя, активированной нанесенным катализатором полимеризации [7, 8, 10, 13, 14].

Полимеризационная технология позволяет получать композиты на основе СВМПЭ с равномерным распределением частиц в матрице как при низком, так и при сверхвысоком содержании микро- и наноразмерных наполнителей, что заложено в самой технологии синтеза композитов. Исследование влияния типа наполнителя и его содержания на такие характеристики композитов, как износостойкость в сочетании с физико-механическими свойствами для получения эффективных материалов для конкретных областей применения, является актуальной и практически важной задачей. Нами были синтезированы композиты СВМПЭ со сверхнизким содержанием графена. В данной статье мы приводим результаты исследования деформационно-прочностных характеристик композитов на основе СВМПЭ и графена при содержании наполнителя в материале от 0.0065 до 0.019 об.%.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве наполнителя применяли наночастицы графена, которые получали следующим образом. Водную дисперсию оксида графена (предоставлена компанией Graphene Technology (Россия)) с концентрацией 12 мг/мл, средним размером частиц 10–20 мкм, толщиной частиц 0.7 нм и отношением С/О, равным ≈ 2.12 [32], замораживали в жидком азоте в виде шариков диаметром 2–3 мм путем прикапывания из медицинского шприца. Замороженный образец лиофильно сушили, после чего полученный аэрогель из оксида графена подвергали восстановлению в вакууме при $T = 450$ °С в течение 2 ч. В процессе восстановления образовался восстановленный оксид графена, который является графеном, имеющим структурные дефекты и остаточные кислородсодержащие группы на базальной плоскости [33]. Образец аэрогеля из восстановленного оксида графена имел удельную поверхность 215 м²/г и отношение С/О, равное ≈ 11.8 [32]. Этот аэрогель в дальнейшем использовали для синтеза композитов.

Композиты на основе СВМПЭ и графена получали методом полимеризационного наполнения (полимеризации *in situ*). Синтез композитов осуществляли путем закрепления катализатора (тетрахлорида ванадия) на поверхности частиц

наполнителя и последующей полимеризации этилена на поверхности активированных частиц. Методика синтеза описана в работе [8]. Для исследования механических свойств была получена серия образцов со сверхнизким содержанием графена – от 0.0065 до 0.019 об.% (0.014–0.042 мас.%).

Методы испытаний

Температуру и теплоту плавления синтезированных образцов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 204 F1 компании Netzsch (Germany). Образцы нагревали до 190 °С и охлаждали до 20 °С со скоростью 10 °С/мин. При расчете степени кристалличности образцов значение теплоты плавления полностью закристаллизованного полиэтилена принималось равным 294 Дж/г.

Механические свойства композиционных материалов исследовали на образцах, полученных горячим прессованием синтезированных порошков композитов на прессе Carver в пресс-форме закрытого типа. Образцы в виде пластин толщиной ~ 1.0 мм получали прессованием при температуре (180 ± 1) °С в течение 15 мин при давлении 10 МПа/см², которое сохраняли при последующем охлаждении образцов до температуры 20 °С. Скорость охлаждения составляла $\sim (6 \pm 1)$ град/мин.

Показатели деформационно-прочностных свойств материалов при растяжении определяли на универсальной испытательной машине Instron 3365 производства компании Instron (England) при комнатной температуре $(\sim 21 \pm 2)$ °С в режиме одноосного растяжения (тип 5, эквивалентная длина – 50 мм) в соответствии с ГОСТ 11262 и ГОСТ 9550. Образцы в форме двусторонних лопаток вырезали с помощью специального ножа из отпрессованных пластин. Статистическую обработку результатов испытаний образцов проводили по ГОСТ 14359.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены полученные на основе данных ДСК температуры плавления и соответствующие им степени кристалличности насцентных образцов композитов и этих же образцов после их второго плавления в зависимости от степени наполнения графеном в интервале его содержания от 0.0065 до 0.019 об.%. Температуры плавления и степени кристалличности насцентных образцов после их первого плавления выше, чем после второго плавления этих же образцов, что связано с различиями условий кристаллизации полимера непосредственно в процессе синтеза и после плавления полученных материалов. Как видно из приведенных данных, для всех исследованных композитов СВМПЭ со сверхнизким содержанием графена температуры плавления

Таблица 1. Теплофизические свойства образцов композитов СВМПЭ–графен в зависимости от содержания наполнителя

Содержание графена, об. %	$T_{\text{пл.1}}$ насцентных порошков, °С	$T_{\text{пл.2}}$ порошков после второго плавления, °С	Степень кристалличности насцентных порошков, %	Степень кристалличности порошков после второго плавления, %
0	143.7	135.1	67	45
0.0065	145.6	135.4	62	46
0.012	145.6	136.6	64	47
0.019	144.6	135.2	64	47

ния и степени кристалличности образцов близки к соответствующим характеристикам ненаполненного СВМПЭ.

Исследованные композиты на основе СВМПЭ и графена, как и ненаполненный СВМПЭ, проявляют при растяжении однородный характер деформирования. Пик текучести на деформационно-прочностных кривых отсутствует, образования шейки на образцах при растяжении не наблюдается, в отличие от подавляющего большинства термопластов, для которых характерно неоднородное деформирование в процессе растяжения, сопровождающееся образованием пика текучести, а затем и шейки.

На рис. 1–3 представлены зависимости характеристик механических свойств полученных композиционных материалов – модуля упругости при растяжении (E_p), прочности при разрыве (σ_{pp}), относительного удлинения при разрыве (ϵ_{pp}) – от объемного содержания использованного графена в композиционном материале при сверхнизкой степени наполнения. Как следует из

рис. 1, модуль упругости при растяжении композитов с графеном несколько возрастает: от (604 ± 17) МПа у ненаполненного СВМПЭ до (648 ± 22) МПа у композита с содержанием графена 0.012 об.%. При содержании графена 0.019 об.% модуль упругости композита с учетом доверительных интервалов, приведенных на рисунке, находится примерно на том же уровне, что у и композита с содержанием графена 0.012 об.%.

Интересным является наблюдающееся существенное увеличение прочности при разрыве полученных композитов в исследованном диапазоне концентраций графена по сравнению с ненаполненным СВМПЭ (рис. 2). При концентрации графена всего 0.0065 об.% прочность композита составляет (61.6 ± 3) МПа при прочности ненаполненного СВМПЭ (51.6 ± 2) МПа. При увеличении содержания графена до 0.012 об.% разрывная прочность материала возрастает до (69.2 ± 3) МПа, т.е. более чем на 30% по сравнению с ненаполненным полимером. При дальнейшем повышении концентрации графена прочность при разрыве

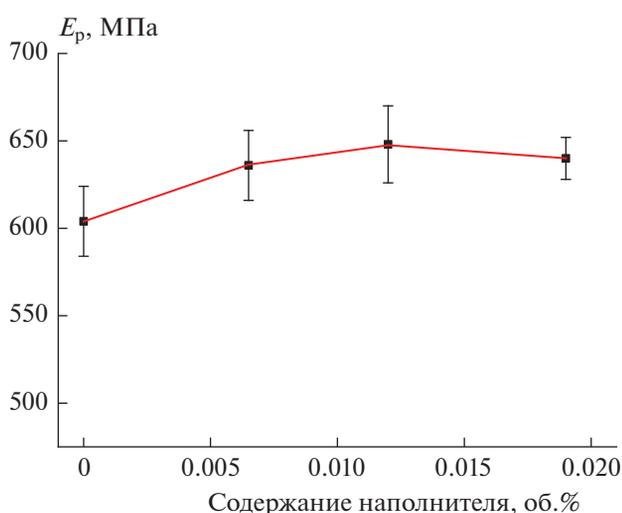


Рис. 1. Зависимость модуля упругости при растяжении синтезированных композиционных материалов на основе СВМПЭ и графена от объемного содержания наполнителя.

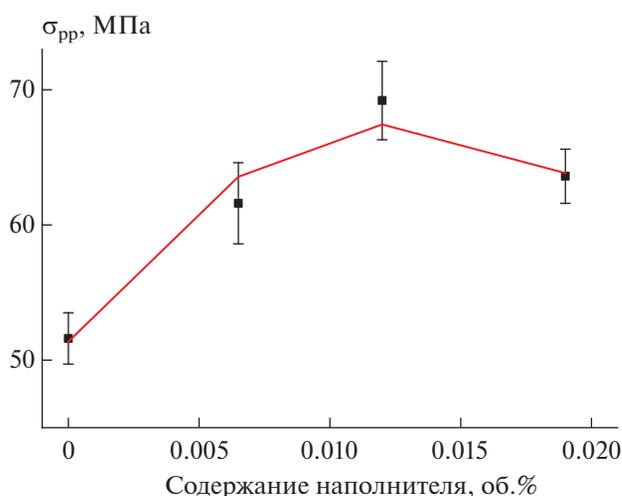


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве синтезированных композиционных материалов на основе СВМПЭ и графена от объемного содержания наполнителя.

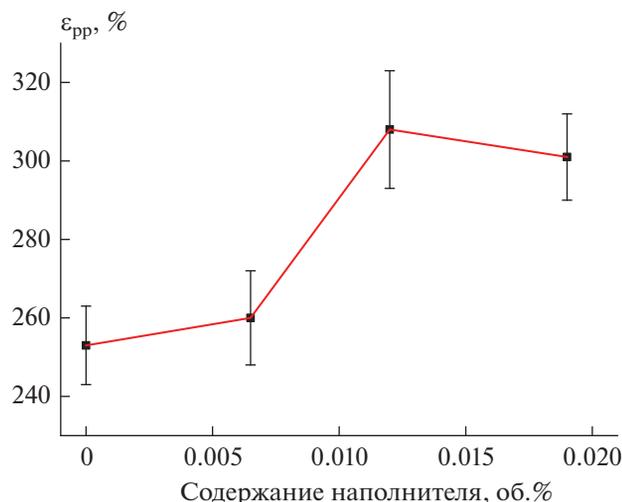


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при разрыве синтезированных композиционных материалов на основе СВМПЭ и графена от объемного содержания наполнителя.

композита начинает снижаться и при содержании графена 0.019 об.% составляет (63.6 ± 2) МПа.

Относительное удлинение при разрыве с повышением концентрации графена в исследованной области (рис. 3) также сначала растет, а затем имеет тенденцию к снижению, если учесть доверительные интервалы параметров (доверительный интервал точки, соответствующей 0.019 об.%, сдвинут в нижнюю часть доверительного интервала точки, соответствующей 0.012 об.%). Максимум разрывного удлинения, как и прочности при разрыве, приходится на композиционный материал с содержанием графена 0.012 об.%.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают значительное модифицирующее влияние использованного графенового наполнителя на сверхвысокомолекулярную полиэтиленовую матрицу композитов. Для композитов со сверхнизким содержанием графена (0.0065–0.019 об.%) наблюдается существенное увеличение прочности и относительного удлинения при разрыве по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. Наблюдающиеся результаты могут быть связаны с возможными особенностями кристаллитов СВМПЭ, образовавшихся в процессе синтеза непосредственно на поверхности графеновых наночастиц.

Работа выполнена при поддержке грантом Российского научного фонда № 22-23-20018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steven M.K. UHMWPE Biomaterials Handbook, 2nd edn. B.: Academic Press, 2009.
2. Majid Md., Khan M.S., Dr. Moeed K.M., Fatima Z. // Intern. J. Eng. Trends and Appl. 2016. V. 3. P. 26.
3. Wen J., Yin P., Zhen M. // Mater. Lett. 2008. V. 62. № 25. P. 4161; <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.003>
4. Гоголева О.В., Петрова П.Н., Попов С.Н., Охлопкова А.А. // Трение и износ. 2015. Т. 36. № 4. С. 394; <https://doi.org/10.3103/S1068366615040054>
5. Панин С.В., Панин В.Е., Корниенко Л.А. и др. // Химия и хим. технол. 2011. Т. 54. № 7. С. 102.
6. Селютин Г.Е., Гаврилов Ю.Ю., Воскресенская Е.Н. и др. // Химия в интересах устойчив. развит. 2010. Т. 18. № 3. С. 375.
7. Новокшионова Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолекуляр. соединения. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
8. Бревнов П.Н., Курсанкина Г.Р., Заболотнов А.С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. С. 2016. Т. 58. № 1. С. 42; <https://doi.org/10.7868/S2308114716010027>
9. Chmutin I., Novokshonova L., Brevnov P., Yukhayeva G., Ryukina N. // Polyolef. J. 2017. V. 4. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.22063/POJ.2016.1384>
10. Заболотнов А.С., Бревнов П.Н., Акульшин В.В. и др. // Все материалы. Энциклопед. справ. 2017. № 12. С. 13.
11. Xiong D.S., Lin J.M., Fan D.L. // Biomed. Mater. 2006. V. 1. P. 175.
12. Xiong D., Lin J., Fan D., Jin Z. // J. Mater. Sci. 2007. V. 18. P. 2131.
13. Kudinova O.I., Nezhnyi P.A., Grinev V.G. et al. // J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. № 4. P. 764; <https://doi.org/10.1134/S199079312204025>
14. Бревнов П.Н., Заболотнов А.С., Крашенинников В.Г. и др. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 4. С. 484; <https://doi.org/10.7868/S0453881116030011>
15. Zhang H., Moon Y.K., Zhang X.Q. et al. // Eur. Polym. J. 2017. V. 87. P. 60; <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.12.010>
16. Wannasri S., Panin S.V., Ivanova L.R., Kornienko L.A., Piriayon S. // Proced. Eng. 2009. V. 1. P. 67; <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2009.06.018>
17. Ren X., Wang X.Q., Sui G. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. № 5. P. 2837; <https://doi.org/10.1002/app.27354>
18. Wood W.J., Maguire R.G., Zhong W.H. // Composites Part B. 2011. V. 42. № 3. P. 584; <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2010.09.006>
19. Puertolas J.A., Martinez-Nogues V., Martinez-Morlanes M.J. et al. // Wear. 2010. V. 269. № 5–6. P. 458; <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.04.033>
20. Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Palaznik O.M. et al. // Polym. Eng. Sci. 2018. V. 58. № 9. P. 1461; <https://doi.org/10.1002/pen.24644>
21. Samad M.A., Sinha S.K. // Tribol. Intern. 2011. V. 44. № 12. P. 1932; <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.08.001>

22. *Hyunwoo K., Abdala A.A., Christopher W.M.* // *Macromol.* 2010. V. 43. № 16. P. 6515;
<https://doi.org/10.1021/ma100572e>
23. *Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J.* // *Science.* 2008. V. 321. P. 385;
<https://doi.org/10.1126/science.1157996>
24. *Ansón-Casaos A., Puértolas J.A.* // *Tribol. Intern.* 2017. V. 116. P. 1;
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.06.039>
25. *Jing T., Yihui W., Weimin C., Jiayuan Y., Ping X.* // *Polym. Test.* 2021. V. 99. P. 1;
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107217>
26. *Ушакова Т.М., Старчак Е.Е., Гостев С.С. и др.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 5. С. 66;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2005012X>
27. *Гоголева О.В., Петрова П.Н., Попов С.Н., Охлопкова А.А.* // *Трение и износ.* 2015. Т. 36. № 4. С. 394.
28. *Chih A., Anson-Casaos A., Puertolas J.A.* // *Tribol Intern.* 2017. V. 116. P. 295;
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.07.027>
29. *Tai Z., Chen Y., An Y., Yan X., Xue Q.* // *Ibid.* 2012. V. 46. P. 55;
<https://doi.org/10.1007/s11249-012-9919-6>
30. *Lahiri D., Hec F., Thiesse M. et al.* // *Ibid.* 2014. V. 70. P. 165;
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.10.012>
31. *Ozerin A.N., Kechek'yan A.S., Golubev E.K. et al.* // *Nanotech. in Russia.* 2015. V. 10. № 1–2. P. 42;
<https://doi.org/10.1134/S1995078015010115>
32. *Shiyanova K.A., Gudkov M.V., Gorenberg A.Y. et al.* // *ACS Omega.* 2020. № 5. V. 39. P. 25148;
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02859>
33. *Pei S., Cheng H.M.* // *Carbon.* 2012. V. 50. № 9. P. 3210;
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
34. *Аладышев А.М., Клямкина А.Н., Недорезова П.М., Киселева Е.В.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 7. С. 56;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2007002X>
35. *Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачев С.В. и др.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 7. С. 49;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070074>

ВОЗДЕЙСТВИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТУРБУЛЕНТНОСТИ И ЧИСЛА РЕЙНОЛЬДСА НА ФОРМИРОВАНИЕ ТУРБУЛЕНТНОГО ПРОЦЕССА. 2. СУЩЕСТВУЮЩИЕ СЦЕНАРИИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ТУРБУЛЕНТНОСТИ

© 2023 г. И. В. Лебедь*

Институт прикладной механики Российской академии наук, Москва, Россия

**E-mail: lebed-ivl@yandex.ru*

Поступила в редакцию 30.08.2022;
после доработки 06.10.2022;
принята в печать 20.10.2022

Представлены некоторые характерные особенности трех сценариев возникновения и развития турбулентности: сценария Ландау–Хопфа, сценария перехода к турбулентности на странном аттракторе и сценария, которому следуют решения уравнений многомоментной гидродинамики, дополненные стохастическими составляющими. Анализ представленных особенностей позволил сделать заключение о возможности использования этих сценариев для интерпретации турбулентности. Показано, что только третий сценарий удовлетворительно интерпретирует данные эксперимента. Сценарий Ландау–Хопфа ведет потерявшую устойчивость систему в некорректном направлении. Сценарий перехода к турбулентности на странном аттракторе корректно воспроизводит только начальную стадию эволюции жидкого слоя в эксперименте Бенара, а именно теплопередачу в покоящемся слое и конвективные валы. Анализ поведения решений модели Лоренца не оставляет надежд на способность этого сценария к интерпретации турбулентности.

Ключевые слова: турбулентность, странный аттрактор, многомоментная гидродинамика.

DOI: 10.31857/S0207401X23120063, **EDN:** JTFTVI

Турбулентность оказывает сильное влияние на окружающую действительность. Это предопределяет актуальность проблемы корректного воспроизведения турбулентных процессов, протекающих в окружающей среде, на промышленных и экспериментальных установках. Влияние турбулентности необходимо учитывать при разработке химических технологий. Она также оказывает сильное воздействие на режим горения [1]. В настоящее время существует несколько подходов к интерпретации турбулентности. Полуэмпирический детерминистический подход к расчету турбулентности (RANS – Reynolds Averaged Navier-Stokes) сформирован около 150 лет назад. Однако этот подход и его современная модификация (LES – Large Eddy Simulation) используются вплоть до настоящего времени [2]. Уравнения RANS и LES следуют непосредственно из уравнений Навье–Стокса. Прямое численное интегрирование уравнений Навье–Стокса является более точным способом моделирования наблюдаемых явлений. Расчеты показали, что поведение решений уравнений Навье–Стокса строго следует сценарию Ландау–Хопфа.

Понятие странного аттрактора возникло во второй половине прошлого столетия. Странные аттракторы появляются в нелинейных системах, содержащих три уравнения и более. Изучение математических свойств странных аттракторов и их различных модификаций продолжается вплоть до настоящего времени [3, 4]. Поведение решений системы уравнений Лоренца является ярким примером странного аттрактора в гидродинамике. Исследуя это поведение, Рюэль и Такенс [5] обнаружили более короткий путь перехода к хаосу по сравнению со сценарием Ландау–Хопфа. Сценарий перехода к хаосу на странном аттракторе ставится в соответствие наблюдаемой турбулентности.

В основе развиваемого автором подхода к интерпретации турбулентности лежат детерминистические уравнения многомоментной гидродинамики [6]. В работах [7–9] эти уравнения дополнены стохастическими составляющими. Статистические характеристики стохастических составляющих коррелируют с характеристиками неупорядоченных возмущений, появляющихся в среде за счет внешнего воздействия. Сценарий возникновения и развития турбулентности, которому следует по-

ведение решений уравнений многомоментной гидродинамики, дополненные стохастическими составляющими, качественно отличается от классического сценария Ландау–Хопфа.

В настоящей работе проводится сравнение характерных особенностей различных сценариев перехода к турбулентности. Анализируются возможности использования этих сценариев для интерпретации турбулентности. В разд. 1 обсуждаются характерные особенности классического сценария Ландау–Хопфа. Раздел 2 посвящен некоторым характерным особенностям сценария перехода к турбулентности на странном аттракторе, которые ранее оставались без внимания. В разд. 3 проводится сравнение результатов расчетов, выполненных в рамках существующих подходов, с данными эксперимента.

1. КЛАССИЧЕСКИЙ СЦЕНАРИЙ ПЕРЕХОДА К ТУРБУЛЕНТНОСТИ

Классический сценарий перехода к турбулентности проявляется очень отчетливо в простейшей задаче гидродинамики – задаче обтекания твердой сферы. Численное интегрирование уравнений Навье–Стокса в задаче обтекания твердой сферы выполнено различными численными методами. Тем не менее результаты всех численных экспериментов абсолютно идентичны. В результате численного интегрирования уравнений Навье–Стокса появляются два стационарных устойчивых решения: $U_0^{NS}(\mathbf{x})$ и $U_1^{NS}(\mathbf{x})$, и устойчивый предельный цикл – $U_2^{NS}(t, \mathbf{x})$. Решение $U_0^{NS}(\mathbf{x})$ состоит из осесимметричной тороидальной зоны закручивания в ближнем следе за сферой. Решение $U_1^{NS}(\mathbf{x})$ состоит из двух слабо несимметричных половин в ближнем следе. Решение центрального типа, $U_2^{NS}(t, \mathbf{x})$, характеризуется периодической реструктуризацией ближнего неосесимметричного следа. Помимо решений $U_0^{NS}(\mathbf{x})$, $U_1^{NS}(\mathbf{x})$ и $U_2^{NS}(t, \mathbf{x})$, уравнения Навье–Стокса обладают многопериодическим, т.е. по-существу хаотическим, решением $U_3^{NS}(t, \mathbf{x})$ [10].

Расчет подтверждает, что переход к турбулентности протекает в строгом соответствии с классическим сценарием Ландау–Хопфа [11]. После достижения некоторого критического значения числа Рейнольдса, Re^* , основное решение $U_0^{NS}(\mathbf{x})$, потеряв устойчивость, бифурцирует к решению $U_1^{NS}(\mathbf{x})$. Неустойчивый переход $U_{0,1}^{NS}(t, \mathbf{x}, Re^*)$ от решения $U_0^{NS}(\mathbf{x})$ к решению $U_1^{NS}(\mathbf{x})$ является регулярной бифуркацией [12]. Решение $U_1^{NS}(\mathbf{x})$ после потери устойчивости при $Re^{**} > Re^*$ бифурцирует к пре-

дельному циклу $U_2^{NS}(t, \mathbf{x})$. Неустойчивый переход $U_{1,2}^{NS}(t, \mathbf{x}, Re^{**})$ от решения $U_1^{NS}(\mathbf{x})$ к решению $U_2^{NS}(t, \mathbf{x})$ является бифуркацией Хопфа [12]. После достижения некоторого критического значения числа Рейнольдса $Re^{***} > Re^{**}$ предельный цикл $U_2^{NS}(t, \mathbf{x})$ теряет устойчивость и замещается детерминистическим решением $U_3^{NS}(t, \mathbf{x})$. Линейный анализ показывает, что насыщение решения $U_3^{NS}(t, \mathbf{x})$ является результатом серии из 22 бифуркаций Хопфа [12]. Первая из 22 бифуркаций наступает после достижения Re^{***} . Заключительная 22-я бифуркация наступает после достижения $Re^{****} > Re^{***}$. Переход $U_{2,3}^{NS}(t, \mathbf{x}, Re^{***}, Re^{****})$ от предельного цикла $U_2^{NS}(t, \mathbf{x})$ к многопериодическому, т.е. по-существу хаотическому, решению $U_3^{NS}(t, \mathbf{x})$ имеет крайне незначительную протяженность на шкале числа Re : $\Delta Re^{***} = Re^{****} - Re^{***} \leq 50$ [12, 13]. Каждая из 22 бифуркаций Хопфа имеет собственную частоту гармонических колебаний около нового устойчивого положения. В результате в соответствии со сценарием Ландау–Хопфа после достижения Re^{***} система 22 раза теряет устойчивость и каждый раз находит новое устойчивое положение, около которого совершает многопериодическое движение. Детерминистический хаос, наступающий после достижения Re^{****} , отождествляется с турбулентностью [13].

Неустойчивые решения $U_{0,1}^{NS}(t, \mathbf{x}, Re^*)$, $U_{1,2}^{NS}(t, \mathbf{x}, Re^{**})$ и каждый из 22 неустойчивых переходов, составляющих переход $U_{2,3}^{NS}(t, \mathbf{x}, Re^{***}, Re^{****})$ существуют в течение коротких промежутков времени $\Delta t_{i,j} \sim Re a / U_0$, где a – радиус сферы, U_0 – скорость набегающего потока [14]. То есть в каждый момент времени t при каждом значении числа Re система находится в устойчивом положении, согласно решениям уравнений Навье–Стокса. Исключения составляют короткие промежутки времени: $\Delta t_{0,1}$ при $Re = Re^*$, $\Delta t_{1,2}$ при $Re = Re^{**}$ и $\Delta t_{2,3}^i$, $i = 1, \dots, 22$, для каждой бифуркации из серии, стартующей при $Re = Re^{***}$ и завершающейся при $Re = Re^{****}$. В эти промежутки времени течение испытывает реструктуризацию, завершающуюся насыщением нового устойчивого состояния. Достигнув нового устойчивого состояния при каждом фиксированном критическом значении Re , система остается устойчивой в ходе дальнейшей эволюции при этом критическом значении Re . Таким образом, согласно сценарию Ландау–Хопфа не существует достаточно продолжительных по времени неустойчивых решений.

2. СТРАННЫЙ АТТРАКТОР В ГИДРОДИНАМИКЕ

Поведение решений системы уравнений Лоренца, описывающей эксперимент Бенара, следует сценарию перехода к турбулентности на странном аттракторе. В эксперименте Бенара жидкий слой в гравитационном поле подогревается снизу. При низкой разнице ΔT температур между нижней и верхней поверхностями слоя жидкость находится в стационарном состоянии. При увеличении ΔT в жидком слое возникают конвективные валы. Дальнейшее увеличение ΔT сопровождается переходом к хаотическому движению жидкости в слое [15].

Система уравнений Лоренца, корни этой системы и собственные значения матриц устойчивости корней представлены в *Приложении*. Собственные числа $\lambda_1^{(1)}, \lambda_2^{(1)}$ и $\lambda_3^{(1)} < 0$ матрицы устойчивости стационарного решения $\mathbf{C}_1 = (X_1; Y_1; Z_1)$ представлены выражениями (П.4). В диапазоне $0 < r < 1$ собственные числа реальны и имеют отрицательные значения. То есть в диапазоне $0 < r < 1$ решение $\mathbf{C}_1 = (X_1; Y_1; Z_1)$ устойчиво. После достижения $r = 1$ решение $\mathbf{C}_1 = (X_1; Y_1; Z_1)$ оканчивается на грани устойчивости: $\lambda_1^{(1)} = 0, \lambda_2^{(1)} < 0$ и $\lambda_3^{(1)} < 0$. В соответствии с (П.3) малые возмущения $\delta \mathbf{C}_1(\hat{t}) = (\delta X_1(\hat{t}); \delta Y_1(\hat{t}); \delta Z_1(\hat{t}))$, которые затухали в диапазоне $0 < r < 1$, начинают нарастать при $r > 1$.

Собственные числа матрицы устойчивости стационарных решений $\mathbf{C}_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ и $\mathbf{C}_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$ являются корнями уравнения (П.5). В диапазоне $1 < r < r_1$ собственные значения $\lambda_1^{(k)}, \lambda_2^{(k)}$ и $\lambda_3^{(k)}, k = 2, 3$, реальны и являются величинами отрицательными. То есть в диапазоне $1 < r < r_1$ стационарные решения устойчивы.

Решения $\mathbf{C}_1 = (X_1; Y_1; Z_1), \mathbf{C}_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ и $\mathbf{C}_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$ являются решениями уравнений Навье–Стокса, т.е. эволюция этих решений должна следовать сценарию Ландау–Хопфа. Поведение во времени решения $\mathbf{C}_1 = (X_1; Y_1; Z_1)$ действительно следует этому сценарию. После потери устойчивости при $r > 1$ решение $\mathbf{C}_1 = (X_1; Y_1; Z_1)$ бифуркурует к решению $\mathbf{C}_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ либо к $\mathbf{C}_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$. Таким образом, рост возмущений $\delta \mathbf{C}_1(\hat{t}) = (\delta X_1(\hat{t}); \delta Y_1(\hat{t}); \delta Z_1(\hat{t}))$, искажающий стационарное решение $\mathbf{C}_1 = (X_1; Y_1; Z_1)$, насыщает либо решение $\mathbf{C}_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$, либо $\mathbf{C}_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$.

Достижение $r = r_1$ сопровождается появлением комплексных собственных значений. В диапа-

зоне $r_1 < r < r_c$ реальная часть собственных чисел $\lambda_1^{(k)}$ и $\lambda_2^{(k)}, k = 2, 3$, имеет отрицательное значение; реальное собственное значение $\lambda_3^{(k)}$ также остается величиной отрицательной: $\lambda_1^{(k)} = \lambda^{r(k)} + i\lambda^{i(k)}, \lambda_2^{(k)} = \lambda^{r(k)} - i\lambda^{i(k)}, \lambda^{r(k)} < 0, \lambda_3^{(k)} < 0$. Изменение параметра r от r_1 до r_c сопровождается увеличением как действительной части комплексных собственных значений $\lambda^{r(k)}$, так и мнимой части $\lambda^{i(k)}$; $\lambda^{r(2)} = \lambda^{r(3)}, \lambda^{i(2)} = \lambda^{i(3)}$. Решения $\mathbf{C}_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ и $\mathbf{C}_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$ начинают зависеть от времени. В соответствии с (П.3) предельные циклы $\mathbf{C}_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ и $\mathbf{C}_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$ остаются устойчивыми в диапазоне $r_1 < r < r_c$. В диапазоне $1 < r < r_1$ переход от устойчивого решения $\mathbf{C}_1 = (X_1; Y_1; Z_1)$ к устойчивому решению $\mathbf{C}_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ либо $\mathbf{C}_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$ является регулярной бифуркацией. В диапазоне $r_1 < r < r_c$ переход от устойчивого решения $\mathbf{C}_1 = (X_1; Y_1; Z_1)$ к устойчивому решению $\mathbf{C}_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ либо $\mathbf{C}_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$ является бифуркацией Хопфа.

Стационарное решение $\mathbf{C}_1 = (X_1; Y_1; Z_1)$ ставится в соответствие наблюдаемой стационарной теплопередаче в покоящемся жидком слое. Стационарные решения $\mathbf{C}_k = (X_k; Y_k; Z_k), k = 2, 3$, ставятся в соответствие стационарным конвективным валам. Нестационарные устойчивые предельные циклы $\mathbf{C}_k = (X_k; Y_k; Z_k)$ описывают движение жидкости в конвективных валах, возникающих в эксперименте Бенара [15].

При достижении $r = r_c$ реальная часть собственных значений исчезает ($\lambda^{r(k)} = 0, k = 2, 3$), тогда нестационарные решения $\mathbf{C}_k = (X_k; Y_k; Z_k)$ оказываются на грани устойчивости. При $r > r_c$ решения $\mathbf{C}_k = (X_k; Y_k; Z_k)$ одновременно теряют устойчивость: $\lambda^{r(k)} > 0, \lambda^{i(k)} \neq 0, \lambda_3^{(k)} < 0$. Тогда в соответствии с (П.3) слабые возмущения

$$\delta \mathbf{C}_k(\hat{t}) = (\delta X_k(\hat{t}); \delta Y_k(\hat{t}); \delta Z_k(\hat{t})),$$

затухавшие при $r_1 < r < r_c$, начинают нарастать при $r > r_c$. В соответствии с (П.5) $r_c = \sigma(a + b + 3)/(a - b - 1)$.

Согласно сценарию Ландау–Хопфа изображающая точка в пространстве XYZ должна попытаться отыскать новое устойчивое решение. Она должна совершать гармоническое колебательное движение с частотой $\lambda^{i(k)} \neq 0, k = 2, 3$, около найденного решения. Однако уравнения модели Лоренца (П.1) не оставляют изображающей точке ни

малейших шансов проявить поведение, соответствующее сценарию Ландау–Хопфа.

Уравнения модели Лоренца не имеют других решений, кроме $C_1 = (X_1; Y_1; Z_1)$, $C_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ и $C_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$, и, следовательно, – других частот, помимо $\lambda^{i(k)}$. Поэтому изображающая точка, покидая потерявшее устойчивость нестационарное решение $C_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$, устремляется в единственно возможном для нее направлении, а именно в направлении решения $C_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$. Других направлений изображающая точка “не видит”. Достигнув нестационарного неустойчивого решения $C_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$, изображающая точка вынуждена также покинуть его, устремляясь на поиск новых устойчивых решений. Таким образом, она курсирует в ограниченной области фазового пространства XYZ , окружающего нестационарные неустойчивые решения $C_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ и $C_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$.

Решения, в направлении которых изображающая точка могла бы начать свое движение после того, как решения $C_k = (X_k; Y_k; Z_k)$, $k = 2, 3$, теряют свою устойчивость, отсутствуют. Таким образом, изображающая точка обречена “метаться” внутри ограниченной области пространства XYZ между решениями $C_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ и $C_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$.

Ограниченная область фазового пространства XYZ получила название странного аттрактора. Сделав один или несколько оборотов вокруг точки $C_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$, изображающая точка начинает движение в направлении единственной доступной точки $C_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$. Достигнув точки $C_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$, изображающая точка делает произвольное число оборотов вокруг нее. Таким образом, изображающая точка совершает блуждающее движение. Ни одна из траекторий изображающей точки не может выйти за пределы ограниченной области пространства XYZ , т.е. не может дать картину течения, качественно отличающуюся от картин, даваемых другими траекториями. Две различные частоты характеризуют движение изображающей точки по траектории: $\lambda^{i(k)}$ и $\lambda^{j(k)}$, $k = 2, 3$. Частота $\lambda^{i(k)}$ соответствует периодическому движению изображающей точки около каждого из решений $C_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ и $C_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$. Частота $\lambda^{j(k)}$ соответствует движению между $C_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ и $C_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$.

Траектории изображающей точки очень чувствительны к изменению начальных условий. Две изначально близкие траектории экспоненциально быстро расходятся в ограниченной области пространства XYZ . Они совершают разное число

оборотов вокруг точек $C_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ и $C_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$. Такое поведение траекторий изображающей точки способствует возникновению хаоса на странном аттракторе после достижения $r = r_c$. Хаотическая картина ставится в соответствие наблюдаемой турбулентности в жидком слое.

Поведение решений уравнений Навье–Стокса следует сценарию Ландау–Хопфа. Сценарий перехода к турбулентности на странном аттракторе не является свойством решений уравнений Навье–Стокса. Этот сценарий появляется в результате искажения сценария Ландау–Хопфа за счет обрезания. Действительно, уравнения модели Лоренца учитывают только низшие члены фурье-разложения скорости и температуры. В силу обрезания разложения Фурье система уравнений (П.1) имеет только три решения: $C_1 = (X_1; Y_1; Z_1)$, $C_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ и $C_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$. Это обрезание устраняет все без исключения другие решения уравнений Навье–Стокса. В соответствии со сценарием Ландау–Хопфа при потере устойчивости решения $C_k = (X_k; Y_k; Z_k)$, $k = 2, 3$, изображающая точка должна попытаться отыскать новые устойчивые решения в фазовом пространстве XYZ . Однако эти попытки обречены на неудачу. Изображающая точка “мечется” в замкнутой области пространства XYZ , ограниченной решениями $C_k = (X_k; Y_k; Z_k)$. Отсутствие других решений уравнений Навье–Стокса закрывает для изображающей точки все другие направления движения в фазовом пространстве XYZ . Таким образом, искажение сценария Ландау–Хопфа за счет обрезания вносит значительные качественные изменения в поведение решений уравнений модели Лоренца (П.1).

Модель Лоренца следует непосредственно из уравнений Навье–Стокса, корректность которых при этом подразумевается. Сценарий Ландау–Хопфа является свойством решений уравнений Навье–Стокса. Обрезание этих уравнений кардинально искажает сценарий Ландау–Хопфа, ограничивая область фазового пространства, доступного для изображающей точки, т.е. создавая странный аттрактор. Сценарий перехода к турбулентности на странном аттракторе не является свойством решений уравнений Навье–Стокса. Увеличение числа членов фурье-разложения увеличивает число решений приближенной системы уравнений Навье–Стокса. Для изображающей точки открываются новые направления движения в многомерном фазовом пространстве. Странный аттрактор исчезает. Поведение решений приближенной системы уравнений Навье–Стокса перестает соответствовать сценарию перехода к турбулентности на странном аттракторе.

Как и всякое обрезание полного разложения, обрезание, приводящее к системе (П.1), должно иметь ограниченную область применимости. Действительно, решения уравнений модели Лоренца воспроизводят только начальную стадию эволюции жидкого слоя в эксперименте Бенара: теплопередачу в покоящемся жидком слое и конвективные валы. Однако значительные расхождения возникают при интерпретации турбулентности, регистрируемой в жидком слое, в терминах сценария перехода к турбулентности на странном аттракторе. В частности, этот сценарий не может корректно воспроизвести спектр мощности одной из компонент скорости [15].

3. ОБСУЖДЕНИЕ

В эксперименте регистрируются три устойчивых состояния среды при обтекании твердой сферы: $U_0^{exp}(\mathbf{x})$, $U_1^{exp}(\mathbf{x})$ и $U_2^{exp}(t, \mathbf{x})$. Каждое из трех состояний, потеряв устойчивость, начинает развиваться в собственном, отличном от других направлении. В частности, основное состояние $U_0^{exp}(\mathbf{x})$ после потери устойчивости при $Re = Re_0^*$ последовательно проходит через неустойчивый пульсационный режим $V_0^{exp}(t, \mathbf{x})$ и два неустойчивых режима периодического вихревого испускания, $W_0^{exp}(t, \mathbf{x})$ и $Q_0^{exp}(t, \mathbf{x})$ [10].

Решения $U_0^{NS}(\mathbf{x})$, $U_1^{NS}(\mathbf{x})$ и $U_2^{NS}(t, \mathbf{x})$ удовлетворительно воспроизводят устойчивые течения $U_0^{exp}(\mathbf{x})$, $U_1^{exp}(\mathbf{x})$ и $U_2^{exp}(t, \mathbf{x})$. Однако расчет не в состоянии воспроизвести ни одного из неустойчивых регулярных режимов, наблюдаемых на трех направлениях развития неустойчивости. На основном направлении, в частности, расчет не в состоянии воспроизвести ни один из неустойчивых режимов — $V_0^{exp}(t, \mathbf{x})$, $W_0^{exp}(t, \mathbf{x})$ или $Q_0^{exp}(t, \mathbf{x})$. То есть решения уравнений Навье–Стокса ведут развитие основного состояния $U_0^{NS}(\mathbf{x})$ в направлении, несовместимом с экспериментом. Решения уравнений Навье–Стокса строго следуют сценарию Ландау–Хопфа. Последний не допускает существования достаточно продолжительных по времени неустойчивых решений. Таким образом, сценарий Ландау–Хопфа не пригоден для интерпретации эксперимента после достижения первого критического значения числа Рейнольдса [10].

В соответствии со сценарием Ландау–Хопфа, после достижения третьего критического значения числа Рейнольдса, Re^{***} , предельный цикл $U_2^{NS}(t, \mathbf{x})$ теряет устойчивость, и многопериодическое, т.е. по-существу хаотическое, решение $U_3^{NS}(t, \mathbf{x})$ замещает предельный цикл. Однако сценарий перехода к турбулентности Ландау–Хопфа

противоречит эксперименту. Во-первых, не существует экспериментов, в которых турбулентный режим непосредственно замещает какое-либо из устойчивых состояний среды: $U_0^{exp}(\mathbf{x})$, $U_1^{exp}(\mathbf{x})$ или $U_2^{exp}(t, \mathbf{x})$. Развитие каждого из этих состояний неизбежно проходит через регулярный режим вихревого испускания. В эксперименте регистрируются шесть различных режимов вихревого испускания на трех направлениях развития турбулентности. Испускаются вихревые кольца и вихревые петли. Вихревые структуры движутся по прямолинейным, волнообразным и спиральным траекториям в дальнем следе за сферой. Однако, независимо от регистрируемого направления, периодическое вихревое испускание является обязательным, ярко выраженным, достаточно продолжительным по Re режимом развития турбулентности [10].

Наблюдение за турбулентными процессами позволило оценить ключевое влияние интенсивности возмущений набегающего потока, характеризующей коэффициентом турбулентности \bar{K}_d , на возникновение и развитие турбулентности. Самые ранние экспериментальные исследования турбулентности указывают на эту зависимость [16]. Данные экспериментов указывают на то, что продолжительность регулярного режима обтекания на шкале чисел Re крайне сильно зависит от коэффициента турбулентности \bar{K}_d . Низкие значения коэффициента \bar{K}_d способны задержать возникновение турбулентности даже при сколь угодно высоких значениях числа Рейнольдса Re . В эксперименте регистрируется строго регулярная картина вихревого испускания во всем исследуемом диапазоне значений Re ($Re \leq 30000$) при движении твердой сферы в среде, находящейся в состоянии статистического равновесия [17]. Однако путем решений уравнений классической гидродинамики не удалось подтвердить наблюдаемого воздействия коэффициента \bar{K}_d на переход ламинарного движения в турбулентное в задаче обтекания сферы. В соответствии с расчетом, при увеличении Re детерминистические решения уравнений классической гидродинамики последовательно замещают друг друга, начиная с решения Стокса, и вплоть до многопериодического, т.е. по-существу хаотического решения. Эта последовательность и критические значения числа Рейнольдса вообще не зависят (или зависят крайне слабо) от интенсивности малых возмущений набегающего потока, характеризующей коэффициентом $\bar{K}_d \ll 1$. В соответствии с расчетом насыщение многопериодического решения имеет место даже при отсутствии неупорядоченных возмущений в набегающем потоке ($\bar{K}_d = 0$). Появление малых неупорядоченных возмущений в набегаю-

шем потоке не оказывает существенного воздействия на процесс возникновения и развития турбулентности [12, 13].

Существует третье значительное расхождение, на которое следует обратить внимание. А именно, в соответствии с экспериментом нарастание возникающей в среде хаотичности обладает значительной протяженностью на шкале чисел Re . После возникновения первых элементов нерегулярности хаотичность увеличивается по мере роста Re , искажая регулярную зону закручивания и регулярную вихревую дорожку. Регулярная структура зоны закручивания и вихревой дорожки становится менее отчетливой постепенно. Нарастание хаотичности, завершающееся ярко выраженной турбулентностью, осуществляется в пределах широкого диапазона значений числа Рейнольдса ΔRe^{***} (в эксперименте [18] $\Delta Re^{***} > 1000$). Напротив, результаты линейного анализа [12] показывают, что замещение регулярной картины течения хаотической протекает очень быстро на шкале чисел Re , а именно в пределах $\Delta Re^{***} \sim 50$. Таким образом, результаты расчета не подтверждают представление эксперимента о достаточно продолжительном нарастании хаотичности.

Три существенных различия между расчетом и экспериментом позволяют сделать следующий вывод. Многопериодическое, т.е. по-существу хаотическое, решение уравнений Навье–Стокса, $U_3^{NS}(t, \mathbf{x})$, непригодно для интерпретации турбулентности, регистрируемой экспериментально. Потеряв направление развития неустойчивости, детерминистические решения уравнений классической гидродинамики “скатываются” в детерминистический хаос. Корреляция между наблюдаемой турбулентностью и детерминистическим хаосом крайне мало вероятна. Возможная синхронизация собственных частот бифуркаций Хопфа [15] не опровергает представленного вывода.

Некорректное направление развития турбулентности является доминирующим фактором, предопределившим неудачу в интерпретации турбулентности в рамках классической гидродинамики. Движение в некорректном направлении по шкале чисел Re не позволило воспроизвести в расчете ни наблюдаемого воздействия интенсивности неупорядоченных возмущений в набегающем потоке, ни наблюдаемого достаточно продолжительного нарастания хаотичности на этой шкале. Некорректность направления развития турбулентности проявляется прежде всего в отсутствии вихревого испускания при продвижении по шкале Re .

Сценарий перехода к турбулентности на странном аттракторе является свойством решений модели Лоренца, но не решений исходных уравнений Навье–Стокса. На первой стадии, т.е.

при малых значениях числа Рэлея, эволюция решений модели Лоренца строго следует сценарию Ландау–Хопфа. Переход от теплопередачи в покоящемся жидком слое к конвективным валам осуществляется либо за счет регулярной бифуркации, либо за счет бифуркации Хопфа. Однако обрезание уравнений Навье–Стокса приводит в дальнейшем к кардинальному изменению сценария Ландау–Хопфа. По мере увеличения числа Рэлея решения, соответствующие конвективным валам, теряют устойчивость. В соответствии со сценарием Ландау–Хопфа изображающая точка “устремляется” на поиск новых решений модели Лоренца. Однако этот поиск не дает новых решений. Изображающая точка обречена “метаться” между двумя решениями, которые соответствуют конвективным валам. Метания изображающей точки в фазовом пространстве создают странный аттрактор.

Таким образом, сценарий перехода к турбулентности на странном аттракторе появляется в результате кардинального искажения сценария Ландау–Хопфа. Увеличение числа членов фурье-разложения увеличивает число решений приближенной системы уравнений Навье–Стокса. Это увеличение приводит к исчезновению странного аттрактора. Как и всякое приближение, решения модели Лоренца имеют ограниченную область применения. Хаотическое движение изображающей точки на странном аттракторе не приводит к удовлетворительному воспроизведению турбулентности в эксперименте Бенара [15].

В соответствии со сценарием перехода к турбулентности Ландау–Хопфа хаотическое состояние достигается в результате бесконечной последовательности бифуркаций Хопфа. Каждая из бифуркаций имеет собственную частоту гармонических колебаний около нового устойчивого положения. Накопление собственных частот способствует приближению к непрерывному спектру мощности, регистрируемому экспериментально [15]. Вообще говоря, постановка каких-либо физических представлений в соответствие этому сценарию не выдерживает критики. Корректность сценария Ландау–Хопфа базируется исключительно на корректности уравнений Навье–Стокса. Погрешность, допущенная при выводе уравнений Навье–Стокса, ограничивает область их применимости [6, Гл. 3]. В результате сценарий Ландау–Хопфа становится непригодным для интерпретации турбулентности. Аналогично корректность сценария перехода к турбулентности на странном аттракторе базируется исключительно на решениях модели Лоренца. Постановка каких-либо физических представлений в соответствие поведению изображающей точки на странном аттракторе также не выдерживает критики. Происхождение модели Лоренца не оставляет надежд на

ее способность к интерпретации турбулентности. Отдельные совпадения носят случайный характер.

В отличие от сценария Ландау–Хопфа, сценарий, которому следуют детерминистические решения уравнений многомоментной гидродинамики, дополненные стохастическими составляющими, удовлетворительно воспроизводят процессы возникновения и развития турбулентности. Ключевое отличие уравнений многомоментной гидродинамики от уравнений классической гидродинамики заключается в следующем. Уравнения Навье–Стокса выстроены на трех низших главных гидродинамических величинах. Гипотеза молекулярного хаоса Больцмана не позволяет учесть высшие главные гидродинамические величины при построении уравнений классической гидродинамики. Уравнения многомоментной гидродинамики могут быть выстроены на любом наперед заданном количестве главных гидродинамических величин. В работе [6, гл. 5] уравнения многомоментной гидродинамики выстроены на семи низших главных гидродинамических величинах, образующих измеряемые моменты.

Стационарная часть $\hat{C}_i^{(0)}$ решения $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 20$, нелинейной системы 20-го порядка [19] удовлетворительно согласуется с основным решением уравнений Навье–Стокса $U_0^{exp}(\mathbf{x})$. Однако после достижения критического значения числа Рейнольдса, Re_0^* , поведение решения $\hat{C}_i^{(0)}(t)$ уравнений многомоментной гидродинамики качественно отличается от поведения решений уравнений Навье–Стокса. При $Re > Re_0^*$ неустойчивое решение $\hat{C}_i^{(0)}(t)$ начинает периодически пульсировать. Решение $\hat{C}_i^{(0)}(t)$ ставится в соответствие наблюдаемым периодическим пульсациям зоны закручивания $V_0^{exp}(t, \mathbf{x})$. Помимо решения $\hat{C}_i^{(0)}(t)$ уравнений многомоментной гидродинамики находят еще два других решения, которые ставятся в соответствие неустойчивым режимам периодического вихревого испускания: $W_0^{exp}(t, \mathbf{x})$ и $Q_0^{exp}(t, \mathbf{x})$ [20].

В задаче обтекания сферы граничные условия не зависят от времени, т.е. задача стационарна. Тем не менее после достижения первого критического значения числа Рейнольдса Re_0^* решения уравнений многомоментной гидродинамики начинают зависеть от времени. Таким образом, потерявшая устойчивость система остается неустойчивой в процессе эволюции. По мере роста Re одно неустойчивое решение сменяется другим решением, тоже неустойчивым. Процесс перехода между неустойчивыми решениями регулируется критерием эволюции [20, 21]. В соответствии с

этим критерием потерявшая устойчивость открытая система с независящими от времени граничными условиями выбирает такое направление эволюции, которое обеспечивает наиболее быстрое удаление ее состояния от состояния статистического равновесия. Однако рост Re не сопровождается нарушением регулярности неустойчивых решений уравнений многомоментной гидродинамики. На картинах течения, представленных этими решениями, не проявляется ни малейших признаков хаотичности [20].

Таким образом, регулярные решения детерминистических уравнений многомоментной гидродинамики непригодны для воспроизведения турбулентных картин течения. Дополнение этих уравнений стохастическими составляющими, ответственными за неупорядоченные возмущения, позволяет воспроизвести турбулентные картины течения в следе за сферой. Неустойчивые когерентные структуры (зона закручивания и вихревые дорожки) формируют регулярную составляющую турбулентности. Хаотической (пульсационной) составляющей турбулентности являются неупорядоченные возмущения, возникшие в течении перед сферой за счет внешнего воздействия. Хаотические искажения накладываются на регулярную составляющую, постепенно скрывая ее. Регулярное неустойчивое движение когерентных структур само по себе не создает турбулентную картину течения. Она возникает в результате искажения нестационарных когерентных структур непомерно возросшими неупорядоченными возмущениями [7–9]. Последние несут полную ответственность за возникновение и развитие турбулентности. Постоянно существующие в реальной физической системе спонтанные флуктуации не в состоянии исказить ламинарную картину течения, потерявшего устойчивость [21, 22].

Численное интегрирование уравнений многомоментной гидродинамики, дополненных стохастическими составляющими, позволило обнаружить сильное взаимное влияние коэффициента турбулентности \bar{K}_d и числа Re на возникновение и развитие турбулентности. Из рис. 2б и 3б из работы [23] следует, что относительно высокие значения Re не позволяют инициировать турбулентность при достаточно низких значениях \bar{K}_d . Напротив, относительно низкие значения Re не являются препятствием для возникновения турбулентности при достаточно высоких значениях \bar{K}_d (см. рис. 2а и 3а из [23]).

Сценарий Ландау–Хопфа, которому следуют детерминистические решения уравнений классической гидродинамики, не подтверждает наблюдаемого влияния коэффициента \bar{K}_d на переход от регулярного движения к хаотическому в задаче обтекания сферы. В соответствии со сценарием

Ландау–Хопфа процесс перехода от регулярного движения к хаотическому вообще не зависит или зависит пренебрежимо мало от \bar{K}_d [12, 13]. В отличие от решений уравнений многомоментной гидродинамики, решения уравнений Навье–Стокса устойчивы в каждый момент времени t при каждом значении числа Re . Исключения составляют короткие промежутки времени $\Delta t_{i,j} \sim Re a/U_0$ при критических значениях числа Рейнольдса. В течение этих промежутков времени состояние, потерявшее устойчивость, бифурцирует к новому устойчивому состоянию. Достигнув нового устойчивого состояния, система остается устойчивой в ходе дальнейшей эволюции при фиксированном критическом значении Re . Вообще говоря, система в состоянии накопить неупорядоченные возмущения в течение промежутка времени $\Delta t_{i,j}$. Однако дальнейшая эволюция устойчивой системы при этом критическом значении Re неминуемо ведет к затуханию накопленных возмущений. То есть решения уравнений классической гидродинамики не могут привести к турбулентной картине течения за счет роста малых неупорядоченных возмущений, возникающих в среде в результате внешнего воздействия. Затуханием малых возмущений объясняется отсутствие влияния коэффициента турбулентности \bar{K}_d на изменение в картинах течения при росте значения Re .

ПРИЛОЖЕНИЕ

Последовательность преобразований уравнений Навье–Стокса для жидкого слоя в гравитационном поле с подогревом приводит к системе уравнений Лоренца [16]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial \hat{t}} &= -\sigma X + \sigma Y, & \frac{\partial Y}{\partial \hat{t}} &= -XZ + rX - Y, \\ \frac{\partial Z}{\partial \hat{t}} &= XY - bZ. \end{aligned} \quad (\text{П.1})$$

В уравнении (П.1) $\sigma = \nu/\alpha$ – число Прандтля, ν – коэффициент кинематической вязкости, α – коэффициент температуропроводности, $r = R/R_c$, $R = gah^3\Delta T/\nu\alpha$ – число Рэлея, $R_c = \pi^4(1+a^2)^3/a^2$ – критическое значение R , g – гравитационная постоянная, h – расстояние между пластинами, параметр a задает характерный продольный размер, $b = 4/(1+a^2)$, $\hat{t} = \pi^2 \times (1+a^2)\alpha t/h^2$. Система уравнений Лоренца получена путем разложения распределений температуры и скорости в ряд Фурье с сохранением трех младших членов фурье-представления: $X = X(\hat{t})$, $Y = Y(\hat{t})$, $Z = Z(\hat{t})$.

Уравнения модели Лоренца (П.1) имеют три стационарных решения $\mathbf{C}_1 = (X_1; Y_1; Z_1)$, $\mathbf{C}_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ и $\mathbf{C}_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$, где

$$X_1 = Y_1 = Z_1 = 0,$$

$$X_2 = [b(r-1)]^{1/2}, \quad Y_2 = [b(r-1)]^{1/2}, \quad Z_2 = r-1, \quad (\text{П.2})$$

$$X_3 = -[b(r-1)]^{1/2}, \quad Y_3 = -[b(r-1)]^{1/2}, \quad Z_3 = r-1.$$

Других стационарных решений система (П.1) не имеет. Для проверки решений $\mathbf{C}_1 = (X_1; Y_1; Z_1)$, $\mathbf{C}_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ и $\mathbf{C}_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$ на устойчивость система уравнений (П.1) линеаризуется по отношению к малым возмущениям $\delta \mathbf{C}_k(\hat{t}) = (\delta X_k(\hat{t}); \delta Y_k(\hat{t}); \delta Z_k(\hat{t}))$ решения $\mathbf{C}_k = (X_k; Y_k; Z_k)$, $k = 1-3$. Решения линеаризованных уравнений (П.1) ищутся в виде

$$\delta \mathbf{C}_k(\hat{t}) = \delta \mathbf{C}_k^{(0)} \exp(\lambda^{(k)} \hat{t}), \quad k = 1-3. \quad (\text{П.3})$$

Матрица устойчивости стационарного решения $\mathbf{C}_1 = (X_1; Y_1; Z_1)$ имеет три собственных значения:

$$\lambda_1^{(1)} = -\frac{\sigma+1}{2} + [(\sigma+1)^2 + 4(r-1)\sigma]^{1/2},$$

$$\lambda_2^{(1)} = -\frac{\sigma+1}{2} - [(\sigma+1)^2 + 4(r-1)\sigma]^{1/2}, \quad (\text{П.4})$$

$$\lambda_3^{(1)} = -b.$$

Собственные числа матрицы устойчивости стационарных решений $\mathbf{C}_2 = (X_2; Y_2; Z_2)$ и $\mathbf{C}_3 = (X_3; Y_3; Z_3)$ являются корнями уравнения

$$\lambda^3 + (\sigma + b + 1)\lambda^2 + b(\sigma + r)\lambda + 2b\sigma(r-1) = 0. \quad (\text{П.5})$$

Здесь $\lambda = \lambda_l^{(k)}$, $k = 2, 3$, $l = 1, \dots, 3$, являются собственными числами матрицы устойчивости; $\lambda_l^{(2)} = \lambda_l^{(3)}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бетев А.С., Киверин А.Д., Медведев С.П., Яковенко И.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 17.
2. Sagaut P. Large Eddy Simulation for Incompressible Flows. N.Y.: Springer, 2006.
3. Chekroun M.D., Simonnet E., Ghil M. // Physica D. 2011. V. 240. P. 1685.
4. Carvalho J., Rodrigues A.A. // Physica D. 2022. V. 434. № 133268.
5. Ruelle D., Takens F. // Commun. Math. Phys. 1971. V. 20. P. 167.
6. Lebed I.V. The foundations of multimoment hydrodynamics. Pt. 1. N.Y.: Nova Sci. Publ., 2018.
7. Kiselev A.Ph., Lebed I.V. // Chaos Solitons Fractals. 2021. V. 142. № 110491.

8. *Киселев А.Ф., Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 79.
9. *Киселев А.Ф., Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 80
10. *Лебедь И.В., Уманский С.Я.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 1. С. 65.
11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
12. *Natarajan R., Acrivos A.* // J. Fluid Mech. 1993. V. 254. P. 323.
13. *Tomboulides A.G., Orszag S.A.* // Ibid. 2000. V. 416. P. 45.
14. *Hannemann K., Oertel Jr.H.* // Ibid. 1989. V. 199: P. 55.
15. *Schuster H.G.* Deterministic chaos. Weinheim: Physik Verlag, 1984.
16. *Никурадзе Г.* // Проблемы турбулентности / Под ред. Великанова М.А., Шейковского Н.Т. Л.–М.: ОНТИ, 1936. С. 75–150.
17. *Chomaz J.M., Bonneton P., Hopfinger E.J.* // J. Fluid Mech. 1993. V. 234. P.1.
18. *Sakamoto H., Haniu H.* // Ibid. 1995. V. 287. P. 151.
19. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 7. С. 72.
20. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 4. С. 1.
21. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 77.
22. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 81.
23. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9.