

Том 43, номер 10

Октябрь 2024



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 43, номер 10, 2024

Строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия

Зобов В.Е., Лундин А.А.

Развитие статистической теории формы спектров многоквантового ЯМР в твердом теле 3

Широкова Е.А., Игнатов С.К.

Ориентационная изомерия в кластерах воды $(\text{H}_2\text{O})_{n=2-5}$, соответствующих полному набору ориентированных графов 21

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

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

Морозова О.С., Бутковская Н.И., Хомякова П.С.

Реакции атомов фтора с бензолом, фторбензолом и хлорбензолом 36

Козлов С.Н., Жестков Б.Е.

Механизмы гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода 49

Горение, взрыв и ударные волны

Иванов В.С., Фролов С.М.

Трехмерное математическое моделирование детонации в двухфазных системах газобразный окислитель – капли жидкого горючего 61

Химическая физика экологических процессов

Родионов И.Д., Гоморев М.А., Родионова И.П., Родионов А.И.,

Шаповалов В.Л., Шестаков Д.В., Голубков М.Г.

Дистанционное обнаружение аварийных выбросов и утечек газов 71

Химическая физика атмосферных явлений

Климов А.И., Бровкин В.Г., Пашина А.С.

Стимулированная детонация высокоэнергетичных гетерогенных плазмоидов, созданных плазменным эрозионным генератором и магнитоплазменным компрессором 81

Прончев Г.Б., Ермаков А.Н.

Образование нитратов в частицах атмосферной дымки 89

Уманский С.Я., Адамсон С.О., Ветчинкин А.С., Голубков Г.В.,
Деминский М.А., Ольхов О.А., Степанов И.Г., Чайкина Ю.А.,
Щушин А.И., Голубков М.Г.

Взаимодействие атомов натрия с молекулярным азотом в верхней атмосфере Земли	100
Голубков Геннадий Валентинович (29.05.1946–22.10.2024)	115

РАЗВИТИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФОРМЫ СПЕКТРОВ МНОГОКВАНТОВОГО ЯМР В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

© 2024 г. В. Е. Зобов¹, А. А. Лундин^{2*}

¹Институт физики им. Л.В. Киренского Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр”
Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

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

* E-mail: ya-andylun2012@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.10.2023;

после доработки 10.11.2023;

принята в печать 20.11.2023

Развиваемая в работе статистическая модель, позволяет с помощью разложения искоемых временных корреляционных функций по бесконечному набору ортогональных операторов и использования некоторых известных фактов из физики традиционных модельных систем рассчитать форму (профиль) спектров многоквантового ЯМР (зависимость амплитуд соответствующих многоквантовых когерентностей от их порядков). Полученное выражение содержит ряды по растущему числу спинов в кластерах коррелированных спинов в зависимости от времени. Учтено влияние возможной деградации указанных кластеров на форму спектров. Для различных значений параметров, входящих в окончательные выражения, выполнены аналитические и численные расчеты. Представленная теория адекватно описывает результаты численных расчетов многоквантовых спектров и экспериментов: трансформацию Гауссова профиля в экспоненциальный при увеличении порядка когерентности M , т.е. при переходе от центра спектра к крылу, зависимость скорости релаксации многоквантового спектра от M , а также его сужение и стабилизацию МК спектра под действием возмущения.

Ключевые слова: спин, радиоспектроскопия, многоквантовый ЯМР, парамагнетик, квантовые технологии, спиновая динамика, многоспиновые корреляции.

DOI: 10.31857/S0207401X24100016

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из основополагающих задач в различных областях практически любой спектроскопической деятельности является исследование и описание формы наблюдаемых спектров. Причины, побуждающие к этому, имеют весьма существенную как прикладную, так и теоретическую значимость (см. ниже). Разумеется, не является в этом отношении исключением и спектроскопия магнитного резонанса (радиоспектроскопия). Так, первые попытки понять причины, определяющие зависимость формы линии поглощения ЯМР от агрегатного состояния вещества, были сделаны еще непосредственно первооткрывателями [1]. И, если причины возникновения узких лорентцевых спектров, наблюдавшихся в жидкостях, были быстро поняты и связаны с гораздо более интенсивным движением частиц по сравнению с харак-

терным временем межъядерных спин-спиновых взаимодействий T_2 ($T_2 \gg \tau$), где τ — характерное для жидкости время корреляции частиц, то теория формы спектров поглощения ЯМР в твердом теле не смотря на значительный прогресс, до сих пор не является завершённой вследствие сложного многочастичного характера задачи (см., например, [2–4] и приведенную там библиографию). Тем не менее, форма спектров поглощения ЯМР или их Фурье-образов — сигналов свободной прецессии (ССП) с первых дней после открытия ЯМР и по настоящее время являются, важным источником информации о структуре вещества, подвижности в нем, электронно-ядерных взаимодействиях и электронном строении, фазовых переходах и т.п. Это обеспечило широчайшие практические приложения обычного ЯМР — от исследований в области физики и химии конденсированного состояния до биологии и медицины [5–7].

Многоквантовая (МК) спектроскопия ЯМР, появилась вследствие интенсивного развития метода многоимпульсного ЯМР [6], в конце 70-х — начале 80-х годов прошлого века и активно применялась для практического исследования структуры макромолекул (например, белков), кластеров и локальных структур, размещенных на поверхностях [8], жидких кристаллов [9], полостей наноразмеров [10] и т.п. В основе МК — спектроскопии лежит наблюдение за поведением многоспиновых-многоквантовых когерентных состояний.

Многоквантовыми когерентностями называют коррелированные (когерентные) состояния квантовой системы, между которыми возможны переходы с изменением магнитного квантового числа больше чем на единицу. Обычно в МК — спектроскопии ЯМР это изменение отсчитывается от основного, заполненного состояния системы с полным спином, равным 0, при высоких температурах. Величина изменения магнитного (спинового) квантового числа называется порядком когерентности. В твердых телах отдельные спины становятся коррелированными друг с другом посредством диполь-дипольного взаимодействия (см. ниже). Возникают многоквантовые когерентные состояния под действием внутренних взаимодействий в условиях облучения ядерной спиновой подсистемы вещества, находящегося в конденсированном состоянии, определенной последовательностью радиочастотных импульсов [6, 11, 12]. Под МК-спектром обычно понимается распределение интенсивностей спектральных компонент в зависимости от порядка когерентности (зависимость профиля интенсивностей многоквантовых когерентностей от их порядков).

Исследования процессов возникновения и распространения корреляций играют существенную роль в статистической физике необратимых процессов (см., например, [13]), а появившаяся возможность экспериментального изучения с помощью МК-спектроскопии ЯМР эволюции во времени многоспиновых корреляций актуальна для фундаментальных исследований. Эта же возможность оказалась востребована и при изучении физических процессов, необходимых для развития квантовой информатики (создания квантовых регистров) [14]. Дело в том, что система ядерных магнитных моментов (спинов) твердого тела, наблюдаемая методами ЯМР, служит хорошим при-

мером замкнутой системы, а, как известно, в замкнутой системе квантовая информация сохраняется со временем [14]. При этом изначально локализованная в одночастичных (односпиновых) состояниях эта информация перераспределяется по множеству степеней свободы, что может быть отображено появлением временных корреляционных функций (ВКФ) весьма сложной структуры.

Вышеуказанное обстоятельство радикально осложняет проблему описания спектров МК-ЯМР даже в сравнении с обычными спектрами поглощения. Дело в том, что распространение (“растекание”) информации по многочастичной системе, сопровождающее формирование МК-спектра и называемое скремблингом (scrambling) [15–17]) требует для теоретического описания указанных процессов (скремблинга) использования четырехоператорных ВКФ (в отличие от двухоператорных при обычном ЯМР), относящихся к классу ОТОС (out-of-time-order correlator) (см., например, [18–20]):

$$C(t) = \langle W^+(t)V^+(0)W(t)V(0) \rangle_{\beta}.$$

Здесь $V(0)$ и $W(0)$ — два коммутирующих оператора, а зависимость от времени определяется обычным унитарным оператором с гамильтонианом системы в показателе. Угловые скобки $\langle \dots \rangle_{\beta}$ означают статистическое среднее. ОТОС ВКФ, связанные с информационной энтропией, содержат конкретную информацию о наиболее интимных процессах, происходящих в многочастичной системе: о многочастичном запутывании, локализации в системе многих тел, развитии квантового хаоса и т. д., [18, 20, 21].

Хотя впервые подобные ВКФ появились еще в работе А.И. Ларкина и Ю.Н. Овчинникова [16], связанной с квазиклассическим подходом к теории сверхпроводимости, стоит отметить, что при экспериментальных исследованиях ВКФ такого типа МК ЯМР многоспиновых систем имеет ряд заметных преимуществ по сравнению с другими используемыми многочастичными системами, такими, как, например, ультрахолодные нейтральные атомы [22] или ионы, захваченные в ловушки [23]. Дело в том, что используемые (возникающие естественным путем при экспериментах) в МК-спектроскопии ВКФ принадлежат к классу ОТОС, т.е. это четырехчастичные ВКФ, содержащие (по определению) этап эволюции, обращенный во

времени [22, 23]. Следует сказать, что среди набора различных четырехчастичных ВКФ типа ОТОС, возникающих в МК ЯМР, весьма существенную роль играет второй момент МК-спектра [24–26], что обуславливается двумя обстоятельствами. Его величина определяет нижнюю границу критерия Фишера [27–29] для квантовой информации, представляющего меру запутанности. Кроме того, второй момент МК-спектра — величина, непосредственно измеряемая в эксперименте и, следовательно, позволяющая экспериментально определять соответствующую ему ВКФ типа ОТОС [30].

Построение последовательной теории формы МК-спектра ЯМР твердых тел и строгий расчет соответствующих ВКФ представляет собой чрезвычайно сложную многочастичную и до сих пор очень малоисследованную задачу. Однако целесообразно отметить, что на определенном этапе развития теории формы спектра поглощения обычного магнитного резонанса существенную роль сыграла статистическая теория, использовавшая теорию случайных процессов и содержащая феноменологические элементы для качественного описания поведения сложной многочастичной системы (см., например [31, 32]).

В МК-спектроскопии вначале руководствовались простейшей комбинаторной моделью [11, 12] и фактически эмпирически полагали гауссову форму для распределения когерентностей различного порядка. В дальнейшем, однако, была предложена практически столь же эмпирическая модель [33], позволяющая интерпретировать наблюдаемый при экспериментах экспоненциальный профиль МК-когерентностей.

В настоящей работе ставится задача развития статистической модели, позволяющей с помощью разложения искомым ВКФ по бесконечному набору ортогональных операторов и использования некоторых известных фактов из физики традиционных модельных систем, рассчитать форму МК-спектров. Полученные выражения содержат ряды по растущему числу спинов в кластерах коррелированных спинов в зависимости от времени. Учтено влияние возможной деградации указанных кластеров на форму спектров. Для различных значений параметров, входящих в окончательные выражения, выполнены аналитические и численные расчеты. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными.

2. ДИНАМИКА МНОГОКВАНТОВЫХ КОГЕРЕНТНОСТЕЙ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ И ОТОБРАЖАЮЩИЕ ЕЕ ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ

Секулярная часть межъядерных диполь-дипольных взаимодействий в неметаллических диамагнитных твердых телах, единственно ответственная за динамику спиновой системы, состоящей из легких ядер (например таких, как ядра ^1H или ^{19}F) в условиях ЯМР имеет вид [5]

$$H_{dd} = \sum_{i \neq j} b_{ij} S_{zi} S_{zj} - (1/2) \sum_{i \neq j} b_{ij} S_{+i} S_{-j}, \quad (1)$$

где $b_{ij} = \gamma^2 \hbar (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) / 2r_{ij}^3$, $\vec{r}_{ij}$ — вектор, соединяющий спины i и j , θ_{ij} — угол, образуемый вектором $\vec{r}_{ij}$ с постоянным внешним магнитным полем, γ — гиромагнитное отношение; $S_{\alpha i}$ — α -компонента ($\alpha = x, y, z$) векторного оператора спина в узле i ; $S_{+i} = S_{xi} + iS_{yi}$; $S_{-i} = S_{xi} - iS_{yi}$. Здесь и далее энергия выражается в частотных единицах. В случае кристаллических решеток, включающих более тяжелые элементы, существенную роль, в частности, могут играть косвенные межъядерные спин-спиновые взаимодействия, происходящие через электронные оболочки ядер [5].

В традиционных экспериментах, использующих магнитный резонанс, спиновая температура обычно значительно превосходит энергию зеemanовского и других взаимодействий в спиновой системе. В связи с этим мы, как обычно, ограничимся исследованием временных корреляционных функций в высокотемпературном приближении. Равновесная высокотемпературная матрица плотности в сильном постоянном магнитном поле H_0 описывается выражением [5]

$$\rho_{eq} \propto 1 + \frac{\gamma \hbar H_0}{kT} \sum_{j=1}^N S_{zj},$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура и N — полное число спинов в образце.

Гамильтониан (1) является базовым для “спиновой алхимии”, который под влиянием радиочастотных импульсов преобразуется в другие гамильтонианы, представляющие интерес для исследователя [6]. Например, в традиционном МК ЯМР [6, 8–12] гамильтониан (1), как правило, превращают в двухспиновый-двухквантовый гамильтониан H_{DQ} вида:

$$H_{DQ} = (-1/4) \sum_{i \neq j} b_{ij} (S_{+i} S_{+j} + S_{-i} S_{-j}). \quad (2)$$

Под действием несекулярного (по отношению к равновесной намагниченности) гамильтониана (2) первоначальная намагниченность передается в различные ВКФ довольно сложной структуры, зависящие от произведения различного числа (K) спиновых операторов (многоспиновые корреляции). Иными словами, равновесная матрица плотности в сильном магнитном поле ρ_{eq} превращается в неравновесную матрицу плотности, которую удобно представить в виде суммы недиагональных элементов ρ_M с определенной разностью M магнитных квантовых чисел, получивших название многоквантовых когерентностей (M – порядок когерентности):

$$\rho(t) = \exp\{iHt\} \rho_{eq} \exp\{-iHt\} = \sum_M \rho_M(t),$$

$$\rho_M(t) = \sum_{K=|M|}^{K=N} \sum_{\{i\}} \sum_q g_{KMq\{i\}}(t) |KMq\{i\}\rangle,$$

где $|KMq\{i\}\rangle$ – базисный оператор, в котором K односпиновых операторов формируют произведения, связывающие различающиеся на M единиц зеемановские состояния. Индекс “ q ” нумерует разные базисные состояния с одинаковыми значениями K и M . В момент времени $t = T$ появившиеся когерентности “метаются” с помощью фазового сдвига ϕ . Возникающий фазовый сдвиг пропорционален $M\phi$, где M – целое число. Таким образом, K -спиновые корреляции в зависимости от M различают еще и по числу квантов ($M \leq K$) [6, 9, 11, 12]. Затем к системе прикладывается новая последовательность радиочастотных импульсов, изменяющая знак упомянутого несекулярного гамильтониана (2) и тем самым производится «обращение времени» [34, 35], вследствие которого система развивается «вспять». В момент времени $t = 2T$ наблюдают эхо Лошмидта. Исторически сложилось так, что под эхом Лошмидта понимается спиновое эхо, возникающее по прошествии нескольких интервалов времени T_2 вследствие изменения знака “управляющего” развитием спиновой системы гамильтониана. В пионерской работе [35] появление этого эха связывалось с “парадоксом Лошмидта”. Амплитуда намагниченности возникающего эха, $\Gamma(\phi, T)$, зависит от угла ϕ и может быть записана в следующем виде:

$$\Gamma(\phi, T) =$$

$$= \text{Sp}\{U_2^+(T) U_\phi U_1(T) S_z U_1^+(T) U_\phi^+ U_2(T) S_z\} / \text{Sp}\{S_z^2\}, \quad (3)$$

где $S_z = \sum_{i=1}^N S_{zi}$, $U_{1(2)}(t)$ – оператор эволюции с “ра-

ботающим гамильтонианом”, в идеальном случае – это $H_1 = H_{DQ}$ из формулы (2), тогда как при наличии возмущения (далее см. в тексте формулу (26)) $H_1 = (1 - p)H_{DQ} + pH_{dd}$, в обоих случаях $H_2 = H_{DQ}$. $U_\phi = \exp(i\phi S_z)$ – оператор поворота на угол ϕ вокруг оси z . Амплитуда эха $\Gamma(\phi, T)$ измеряется с помощью $\pi/2$ -импульса, поворачивающего намагниченность в плоскость, перпендикулярную внешнему магнитному полю. Производится многократное повторение эксперимента с различными значениями фазовых сдвигов ϕ облучающих импульсов для каждой длительности T подготовительного периода. Двумерный спектр МК ЯМР, $G_M(T)$, являющийся функцией двух переменных, M и T , может быть получен с помощью преобразования Фурье от ВКФ $\Gamma(\phi, T)$ по переменной ϕ .

Временные корреляционные функции (3) принадлежат к классу ОТОС, упомянутому во Введении, однако при обработке результатов экспериментов исследователи тем не менее руководствуются простейшей “комбинаторной” моделью [12] и полагают, что распределения когерентностей различного порядка имеют гауссову форму:

$$G_M(T) = \frac{1}{\sqrt{\pi \bar{K}(T)}} \exp\left(-\frac{M^2}{\bar{K}(T)}\right).$$

Второй момент (дисперсия) распределения в этой модели, $\bar{K}(T)/2$, определяется средним числом спинов $\bar{K}(T)$, между которыми за время приготовления T установилась динамическая корреляция [12, 24, 25]. Это число, получившее название числа коррелированных спинов или эффективного (среднего) размера кластера, растет с увеличением времени приготовления T . Заметим, что наблюдаемые экспериментально зависимости зачастую не описываются приведенной выше формулой. В то же время зависимость интенсивностей амплитуд многоквантовых когерентностей от порядка является важнейшей характеристикой их динамики. Отсутствие адекватной теории этой динамики, понимания основных черт подобных явлений сдерживает и дальнейшее развитие экспериментальных исследований: с точки

зрения эксперимента априорная информация об указанной зависимости позволяет, например, продвинуться в изучении большего числа коррелированных спинов (бóльших квантовых регистров).

Для решения предлагаемой задачи по расчету формы МК-спектра и обсуждения в связи с этим его зависимости от роста (и характера этого роста) кластера коррелированных спинов целесообразно, как показано в работе [36], воспользоваться разложением зависящих от времени спиновых операторов по полной системе ортонормированных операторов [37]:

$$S_z(t) = \sum_{j=0}^{\infty} A_j(t) |j\rangle. \quad (4)$$

Легко видеть, что соотношение (4) может быть переписано и иначе: в виде суммы операторов таким образом, что каждое слагаемое этой суммы будет относиться к кластеру с K спинами (ср. с приведенной выше формулой для $\rho_M(t)$):

$$S_z(t) = \sum_{K=1}^{\infty} \rho_K(t) \quad (4a)$$

и исследовать изменения амплитуд этого разложения

$$A_j(t) = \frac{\langle j | S_z(t) \rangle}{\langle j | j \rangle} \quad (5)$$

вследствие возмущения. Подобные разложения неоднократно использовались в неравновесной статистической механике и ранее (см., например, [25, 37–43]) для описания разнообразных ВКФ. Угловые скобки отражают взятие скалярного произведения [37], т.е. фактически — вычисление статистического среднего. Последнее в условиях высокотемпературного приближения означает просто вычисление следа от соответствующего произведения операторов. При ортогонализации обычно используется процедура Грама—Шмидта [25, 37, 44]. Приведем выражения для нескольких векторов:

$$\begin{aligned} |0\rangle &= S_z, \\ |1\rangle &= i[H, |0\rangle], \quad |j+1\rangle = i[H, |j\rangle] + v_{j-1}^2 |j-1\rangle \\ &\text{при } j \geq 1, \\ v_j^2 &= \langle j+1 | j+1 \rangle / \langle j | j \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

Поскольку каждая коммутация с гамильтонианом двухспинового взаимодействия добавляет максимум один спиновый оператор в произведение спиновых операторов, из которых состоит вектор $|j\rangle$, будем рассматривать ортогональный оператор $|j\rangle$ в качестве оператора, представляющего кластер, состоящий только из $K = j + 1$ спинов. Такое представление [4, 36, 40, 45, 46] обосновано при наличии большого числа соседей, окружающих каждый (любой) спин в решетке, адекватного для большинства обычных твердых тел (например, алмаantan, флюорит и пр.). Разумеется, оператор $|j\rangle$ содержит и вклады с меньшим числом спинов (решеточных индексов). Поэтому, если номер $j \geq K$, то этот вектор также может дать вклады в K -спиновый кластер. Этими вкладами, однако, в силу их малости можно пренебречь. Дело в том, что при малых временах они растут со временем пропорционально t^j . При больших временах ($t > T_2$, а $T_2 = 1/M_2^{1/2}$ они пропорциональны $1/Z^{1/2}$, где Z — число примерно эквивалентных ближайших соседей (M_2 — второй момент спектра поглощения ЯМР). Функции $A_j(t)$ быстро затухают, поэтому с ростом номера их амплитуда падает как $A_j(t) \sim Z^{-j/2}$. Таким образом [4, 36, 40, 45, 46], по крайней мере для систем, содержащих большое число соседей, можно полагать, что

$$\rho_K(t) \cong A_{K-1}(t) |K-1\rangle. \quad (7)$$

Подставим сумму (4a) в ВКФ (3). Теперь получим,

$$\Gamma_\varphi(t) = \text{Sp}\{U_\varphi \sum_K \rho_K(t) U_\varphi^\dagger \sum_j \rho_j(t)\} / \text{Sp}\{S_x^2\}. \quad (8)$$

Поскольку при большом числе эквивалентных ближайших соседей справедливо соотношение (7), (см. [25]), в выражении (8) останутся только слагаемые с $K=j$, так как оператор поворота U_φ не меняет числа спиновых операторов в векторе. Тогда получим

$$\Gamma_\varphi(t) = \sum_K \Gamma_{\varphi,K}(t), \quad (9)$$

где

$$\Gamma_{\varphi,K}(t) = \text{Sp}\{U_\varphi \rho_K(t) U_\varphi^\dagger \rho_K(t)\} / \text{Sp}(S_x^2). \quad (9a)$$

При $\varphi = 0$ найдем

$$P(K, t) = \Gamma_{0,K}(t) = A_{K-1}^2(t) \langle K-1 | K-1 \rangle / \text{Sp}(S_z^2), \quad (10)$$

причем выполняется следующее условие:

$$\Gamma_{\varphi=0}(t) = \sum_{K=1}^{\infty} \Gamma_{\varphi=0,K}(t) = \sum_{K=1}^{\infty} P(K, t) = 1. \quad (10a)$$

Новое обозначение в формуле (10) введено для того, чтобы подчеркнуть, что функция $P(K, t)$ фактически представляет собой распределение по числу кластеров с K спинами. В формуле (9a) представим функцию $\rho_K(t)$ в виде суммы элементов с определенным порядком когерентности

$$\rho_K(t) = \sum_M \rho_{KM}(t), \quad \rho_{KM}(t) = A_{K-1}(t) |K-1\rangle_M.$$

найдем, что

$$\begin{aligned} \Gamma_{\varphi,K}(t) &= \\ &= \sum_M \text{Sp}\{\exp(i\varphi M) \rho_{KM}(t) \rho_{K(-M)}(t)\} / \text{Sp}(S_x^2) = \\ &= \Gamma_{0,K}(t) \sum_M \exp(i\varphi M) g_{KM}, \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$g_{KM} = \langle K-1 | K-1 \rangle_M / \langle K-1 | K-1 \rangle. \quad (12)$$

При этом в выражении (11) мы учли, что вклад в след от слагаемых, когерентность второго оператора которых отлична от « $-M$ », равен нулю.

Таким образом, соотношение (11) задает требуемый ряд Фурье, коэффициентами которого являются искомые амплитуды многоквантовых когерентностей. Следовательно, в описанном приближении МК-спектр при отсутствии возмущений, создаваемых, например, несовершенством аппаратуры, может быть записан в виде суммы МК-спектров, g_{KM} , от кластеров разного размера в соответствии с их весовым вкладом [36, 46]:

$$G_M(T) = \sum_{K=|M|}^{\infty} g_{KM} P(K, T). \quad (13)$$

Здесь функция $P(K, T)$, задаваемая формулой (10), фактически представляет собой распределение по числу кластеров с $K=j+1$ спинами, и для неё выполняется условие $\sum_{K=1}^{\infty} P(K, T) = 1$ (см. соотношение (10a)). Для отдельного кластера, следуя комбинаторному алгоритму работы [12], при-

$$g_{KM} = \frac{1}{\sqrt{\pi K}} \exp\left(-\frac{M^2}{K}\right). \quad (14)$$

Соответственно, теперь можно определить среднее количество спинов в кластере (средний

размер кластера), который возникает за период времени T , посредством второго момента спектра (13):

$$\bar{K}(T) = 2 \langle M^2 \rangle = 2 \sum_M M^2 G_M(T) = \sum_{K=1}^{\infty} K P(K, T).$$

Для плотных спиновых систем, таких как алмаantan или флюорит, для которых характерен экспоненциальный рост величины $\bar{K}$ [25, 47–50], воспользуемся хорошо известным и адекватным (в частности, с точки зрения описания эксперимента) выражением для искомых амплитуд разложения из соотношений (5), (7) (см. [25, 36, 41]):

$$A_0(t) = \frac{1}{\text{ch}^2(t/\sqrt{2})}; \quad A_j(t) = \frac{1}{\text{ch}^2(t/\sqrt{2})} \frac{\text{th}^j(t/\sqrt{2})}{j!}. \quad (15)$$

(Здесь и далее время выражено в единицах, определяемых обратным корнем из второго момента $(1/(m_2)^{1/2})$ функции $A_0(t)$). Для указанных амплитуд получаем

$$P(K, T) = \frac{(\text{th}^2(T/\sqrt{2}))^{K-1} K}{\text{ch}^4(T/\sqrt{2})}, \quad (16)$$

и, таким образом, в этом приближении для среднего размера кластера найдем

$$\bar{K}_0(T) = 1 + 2sh^2(T/\sqrt{2}), \quad (17)$$

что при больших временах ($T \gg 1$) соответствует экспоненциальному росту кластера среднего размера:

$$\bar{K}_0(T) \sim \exp(\sqrt{2}T) / 2. \quad (17a)$$

3. ФОРМА СПЕКТРА МНОГОКВАНТОВОГО ЯМР В ОТСУТСТВИЕ ПОТЕРЬ КОГЕРЕНТНОСТИ

В то время как МК-спектры малых молекул (кластеров) могут быть рассчитаны на компьютере, для больших спиновых систем необходимо применять приближенные статистические методы. Совершенно очевидно, что именно крупные кластеры ($K \gg 1$) будут вносить основной вклад в МК-спектр, определяемый суммой (13) при больших значениях времени T . Для кластеров больших размеров удобно перейти от дискретной переменной K к непрерывной. Используя формулу (17), позволяющую выразить гиперболические функции в соотношении (16) через функцию $\bar{K}_0(T)$, формулы преобразования гиперболических функций и второй замечательный предел

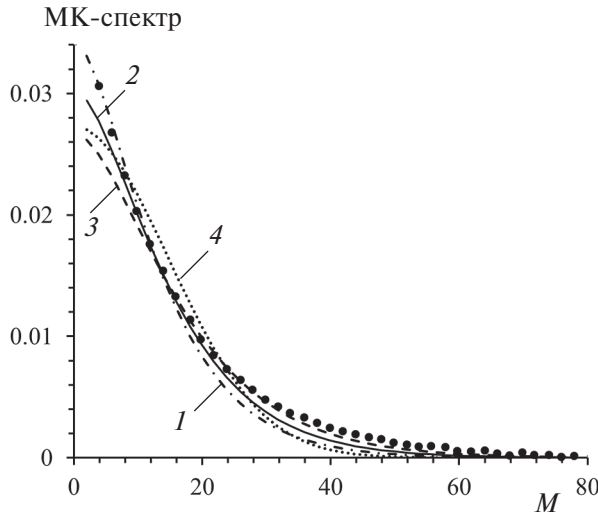


Рис. 1. Сравнение экспериментального МК-спектра [53] (темные кружки) при $p=0$ и $T=11\tau_0$ ($\tau_0=57.6 \mu\text{s}$) с результатами теоретических расчетов: расчет по формуле $G_M(T) = (1 + 2\sqrt{2M^2/\bar{K}}) \exp(-2\sqrt{2M^2/\bar{K}})/\sqrt{2\bar{K}}$ при $\bar{K}=428$ (1), 550 (2) и 700 (3); кривая 4 – расчет по формуле Гаусса $G_M(T) = \exp(-M^2/\bar{K})/\sqrt{\pi\bar{K}}$ при $\bar{K}=428$. Приведены только правые половины спектров.

($\lim_{x \rightarrow \infty} (1 + 1/x)^x = e \approx 2.718...$) получим для больших значений K выражение следующего вида:

$$P(K, T) = K \left(\frac{2}{\bar{K}_0 + 1} \right)^2 \left(\frac{\bar{K}_0 - 1}{\bar{K}_0 + 1} \right)^{K-1} \approx K \left(\frac{1}{r} \right)^2 \exp\left(-\frac{K-1}{r}\right) \sim K \left(\frac{1}{r} \right)^2 \exp\left(-\frac{K}{r}\right). \quad (18)$$

В соотношении (18) введен параметр, $r = (\bar{K}_0 + 1)/2 = \text{ch}^2(T/\sqrt{2})$, характеризующий скорость спада функции распределения с ростом размера кластера. Для больших кластеров далее в тексте мы будем полагать $r \approx \bar{K}_0/2$. Заменив сумму в формуле (13) на интеграл с равным нулю нижним пределом. (что справедливо во всяком случае для больших кластеров) и вычислив его [51], найдем

$$G_M(T) = \left(\frac{1}{r} \right)^2 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{K}{r} - \frac{M^2}{K}\right) \sqrt{K/\pi} dK = \frac{1}{2\sqrt{r}} \left(1 + 2|M|/\sqrt{r} \right) \exp\left(-2|M|/\sqrt{r}\right). \quad (19)$$

При переходе от суммы (13) к интегралу (19) мы сохранили функцию Гаусса при малых значениях K . Хотя в этом и нет особого физического смысла, это дает математические преимущества при распространении начала интегрирования до

значения $K=0$. Действительно, на интервале $(0, M)$ подынтегральная функция монотонно растет с увеличением K , поэтому для величины интеграла по этому интервалу имеем оценку сверху: $\exp(-M/r - M)M^{3/2}$. При больших M этот вклад экспоненциально мал по сравнению с основным вкладом (19). Отметим, что к тому же результату (19) приводит и метод перевала (см. в приложении формулу (A14) при $K_M = (M^2 r)^{1/2}$, $N_1 = 1$, $C = 0$). Выполненное нами сравнение МК-спектров, полученных суммированием (через численное интегрирование) в выражении (13) и рассчитанных по формуле (19), продемонстрировало полное согласие. При $T=8$ и при $T=9$ для обеспечения необходимой точности суммирование пришлось проводить до значений $K=1\,000\,000$.

Необходимо подчеркнуть, что задаваемая выражением (19) форма спектра заметно отличается от гауссовской, хотя соотношение среднего размера кластера со вторым моментом спектра $\langle M^2 \rangle$ осталось таким же, как у функции Гаусса. Полученная экспоненциальная зависимость спектра от M линейна в отличие от квадратичной гауссовской зависимости M^2 . Кроме того, найденный спектр спадает в e раз при величине $M_e \approx 1.05\sqrt{\bar{K}_0}/2$, тогда как для гауссовской функции падение в e раз происходит при значении $M_e = \sqrt{\bar{K}_0}$. Это свойство было ранее обнаружено нами в работе [52] у рассчитанных по формуле (13) суммарных спектров. Пример сопоставления гауссовского спектра со спектром из соотношения (19) и экспериментальным МК-спектром, взятым из работы [53], при эквивалентном наборе параметров приведен на рис. 1.

Отметим, что формула (19) определяет фактически “универсальную” форму спектра для растущих значений времени подготовительного периода T (см. соотношение (17)). Они различаются лишь по ширине спектра, а их масштаб задается корнем из второго момента $\sqrt{\bar{K}_0}/2$. На рис. 2 представлены МК-спектры ЯМР, рассчитанные по формуле (19) при разных значениях ширины спектра, а также экспериментальные МК-спектры для различных интервалов времени приготовления, взятые из работы [53]. Приведенные спектры демонстрируют удовлетворительное согласие.

Как следует из соотношений (17), (17a) при отсутствии на подготовительном периоде каких-либо препон, приводящих к деградации кластеров,

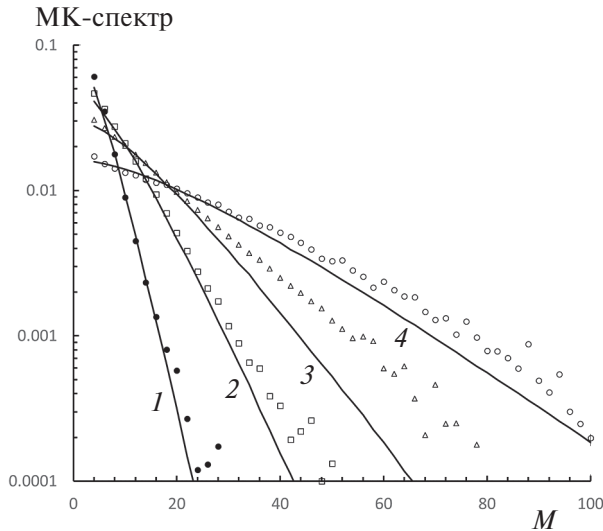


Рис. 2. Сравнение четырех экспериментальных МК-спектров при $p = 0$ и различных по продолжительности подготовительных периодах [53]: $T = 5$ (темные кружки), 8 (квадраты), 11 (треугольники) и $14\tau_0$ (светлые кружки), где $\tau_0 = 57.6 \mu\text{s}$, с теоретическими МК-спектрами, рассчитанными по формуле $G_M(T) = (1 + 2\sqrt{2M^2/\bar{K}})\exp(-2\sqrt{2M^2/\bar{K}})/\sqrt{2\bar{K}}$ соответственно при: $\bar{K} = 50$ (1), 150 (2), 550 (3) и 1900 (4). Приведены только правые половины спектров.

экспоненциальное разрастание числа коррелированных спинов очень быстро повлечет за собой полную коррелированность спинов в образце. Однако чем больше спинов (кубитов) содержит система (регистр), тем в действительности более хрупки образующиеся кластеры, тем сильнее развиваются процессы деградации, разрушающие квантовомеханическую суперпозицию состояний системы [47–50, 53–59].

4. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕГРАДАЦИИ КЛАСТЕРОВ НА ФОРМУ МНОГОКВАНТОВОГО СПЕКТРА

Еще в работе [54] авторами были предприняты попытки экспериментально исследовать не только рост размеров кластеров коррелированных спинов, но и изучить некоторые возможные процессы их деградации. Для этого МК-спектры регистрировались при различных интервалах времени эволюции с секулярным диполь-дипольным гамильтонианом (1), которым перемежали подготовительный период и период времени смешивания. Вследствие различной симметрии гамильтонианов (1) и (2) на указанном интервале происходили потери когерентности в системе, а значит и деградация кластеров. Поскольку на интервале эволюции сохраняется как число динамически кор-

релированных спинов в кластере K , так и порядок когерентности M , деградация реализуется преимущественно в расфазировке спинов в разных локальных магнитных дипольных полях. Деградацию вклада в МК-спектр (13) слагаемого, содержащего K спинов, мы, в соответствии с развиваемой моделью, как и ранее [55] будем описывать функцией:

$$\begin{aligned} \Gamma_{KM}(t_1) &= \exp(-KB^2t_1^2/2)\exp(-A^2M^2t_1^2) = \\ &= F_K(t_1)F_M(t_1). \end{aligned} \quad (20)$$

Произведение двух сомножителей в выражении (20) — следствие наличия двух независимых вкладов в локальное магнитное поле, создаваемое гамильтонианом H_{dd} и действующее на каждый из спинов кластера. Параметр B^2 характеризует “некоррелированный” вклад в локальное поле на каждом из спинов кластера. Эту компоненту локального поля создают его ближайшие соседи, и она не зависит от локального поля на других соседствующих с ним спинах кластера. Параметр A^2 характеризует среднее по кластеру поле, “коррелированно” действующее на все спины кластера, возникающее в основном вследствие взаимодействия со всеми остальными спинами образца.

Таким образом, если учесть процессы деградации кластеров, форма МК-спектра вместо формулы (13) должна быть записана в виде нижеследующего ряда [46]:

$$\begin{aligned} G_M(T, t_1) &= \sum_{K=|M|}^{\infty} g_{KM} \times \\ &\times F_K(t_1)F_M(t_1)P(K, T)/N_1(T, t_1). \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь $N_1(T, t_1)$ — нормировочный множитель;

$$N_1(T, t_1) = \sum_M \sum_{K=|M|}^{\infty} g_{KM} F_K(t_1)F_M(t_1)P(K, T). \quad (22)$$

Как и при получении соотношения (19) заменим суммирование в выражении (21) интегрированием. Получим

$$\begin{aligned} G_M(T, t_1) &= \{\exp(-A^2M^2t_1^2)/N_1\} \cdot \left(\frac{2}{\bar{K}_0}\right)^2 \times \\ &\times \int_0^{\infty} \exp\left\{-K\frac{2}{\bar{K}_0}(1 + \bar{K}_0B^2t_1^2/4) - \frac{M^2}{K}\right\} \sqrt{K/\pi} dK = \\ &= (q)^{-3/2} (1 + 2|M|\sqrt{q}) \exp(-2|M|\sqrt{q}) \times \\ &\times \exp(-A^2M^2t_1^2)/2N_1. \end{aligned} \quad (23)$$

$$\text{Здесь } q = (2 / \bar{K}_0)(1 + \bar{K}_0 B^2 t_1^2 / 4). \quad (24)$$

При значении константы $A = 0$ (отсутствие указанного выше “коррелированного” вклада в локальное поле) получаем ту же форму спектра, что и задаваемую соотношением (19). Но с изменением масштабов, определяющих ширины спектров: $(\bar{K}_0/2)^{1/2}$ теперь заменяется на $\sqrt{\bar{K}/2}$, где величина $\bar{K}$ описывается выражением:

$$\bar{K} = 2\langle M^2 \rangle = \bar{K}_0 / (1 + \bar{K}_0 B^2 t_1^2 / 4). \quad (25)$$

($\bar{K}_0$ определена в выражении (17)).

В релаксационных экспериментах [54] скорость релаксации спектральной компоненты с порядком M определяли через время t_1 , при котором ее амплитуда уменьшается в e раз. Найденный для МК-спектра результат (23) позволяет рассчитать эту скорость релаксации и сравнить с экспериментальной. Выполнив сравнение [60], мы нашли следующие значения параметров: $A^2 \approx 43/(ms)^2$ и $B^2 \approx 86[1/(ms)^2]$.

Как следует из выражения (23) и экспериментальных данных из работы [54], спектральные компоненты с большими порядками когерентности M релаксируют с большей скоростью, вследствие чего МК-спектр сужается при увеличении времени эволюции t_1 . Так, например, в работе [48] для четырех значений t_1 : $t_1 = 0$, $t_1 = 2 \mu s$, $t_1 = 4 \mu s$ и $t_1 = 6 \mu s$, приведены значения ширины МК-спектров на половине высоты σ ; 45.7, 39.3, 28.7 и 20.4. соответственно. Результаты были получены в алмадане при длительности подготовительного периода $T = 667 \mu s$. С другой стороны, при тех же трех значениях времени $t_1 = 2 \mu s$, $t_1 = 4 \mu s$ и $t_1 = 6 \mu s$ мы можем рассчитать МК-спектры в соответствии с соотношением (23). Чтобы теоретические спектры имели такую же ширину при определенном выше значении $B^2 = 86(1/ms)^2$ [60], следует подставить для параметра $\alpha = A^2/B^2$ соответственно три значения: 0.77, 0.92 и 1.19. При $\alpha = 1.19$ находим $A^2 = 102(1/ms)^2$. Разница значений параметров $A^2 \approx 43/(ms)^2$ и $A^2 = 102(1/ms)^2$, полученных при обработке результатов двух экспериментов [54] и [48], может быть следствием разного влияния неконтролируемых помех, на которые мы указывали в работе [50].

Ранее в работе [55] мы анализировали зависимость скорости релаксации от порядка когерентности, предполагая существование лишь одного кластера среднего размера. В частности, при ве-

личине $T = 660 \mu s$ мы нашли, что $A^2 = 205(1/ms)^2$. Выполненный в настоящей работе учет распределения кластеров по размерам позволил рассчитать вклад первого сомножителя в выражении (20) в зависимость скорости релаксации от M . Добавление этого вклада привело к уменьшению вклада второго сомножителя в формуле (20).

За истекшее время неоднократно предпринимались (и продолжают предприниматься) интенсивные попытки прояснить процессы, происходящие в спиновой системе кристалла при росте и развитии когерентных состояний. Так, в работах [56, 59] авторы предположили, что рост кластера может прекращаться вследствие “самопроизвольного” установления динамического равновесия между кластером и остальной частью кристалла. В дальнейшем в работе [58] этими же авторами была выдвинута гипотеза о спонтанном фазовом переходе в системе, вызывающим, по указанным выше причинам, локализацию кластера когерентных состояний. Однако, как было показано нами в работах [45, 46, 51, 57], рост кластера в действительности может продолжаться, а кажущаяся остановка его роста — следствие применяемой авторами [56, 59] экспериментальной методики.

В работах [56, 59] для экспериментального исследования процессов роста и деградации когерентных кластеров использовалась несколько более сложная методика, чем в работе [54]: малое возмущение, связанное с секулярной частью диполь-дипольного взаимодействия, вызывающее потери когерентности, добавлялось непосредственно на подготовительном периоде. Таким образом, гамильтониан, действующий на этом этапе, имел вид

$$H_1 = (1 - p) H_{DQ} + p H_{dd}. \quad |p| \ll 1. \quad (26)$$

Поскольку возмущение в выражении (26) предполагалось малым, представляется целесообразным учитывать его действие феноменологически, добавляя релаксационный множитель к распределению $P(K, T)$ в соотношении (13) и полагая, что возмущение не повлияет непосредственно на ВКФ $\{A_j(t)\}$ и векторы $\{|j\rangle\}$ (см. формулы (5)–(7)). Этот множитель, в соответствии с результатами работ [45, 46, 51, 55, 57], выберем в виде произведения двух сомножителей:

$$\begin{aligned} \Gamma_{KM}(T) &= \exp(-Kp^2 B^2 t_T^2 / 2) \exp(-p^2 A^2 M^2 t_T^2) = \\ &= F_K(T) F_M(T). \end{aligned} \quad (27)$$

Однако теперь

$$t_T^2 = \langle (T-t)^2 \rangle = \int_0^T (T-t)^2 R(t) dt. \quad (28)$$

Здесь символ $\langle \dots \rangle$ обозначает усреднение по моменту «возникновения» когерентности. t_T – среднее время возникновения когерентности на промежутке $[0, T]$, $R(t)$ – некоторая плотность вероятности, характеризующая процесс возникновения когерентностей:

$$R(t) = (dK(t)/dt)/K(t), \quad K(T) = K.$$

Релаксационный множитель формулы (27) отличен от формулы (20) вследствие разницы схем соответствующих экспериментов. В ситуации, описываемой соотношением (20), рост среднего размера кластера $\bar{K}$ под действием H_{DQ} и его затухание под действием H_{dd} происходят последовательно, тогда как в случае, определяемым соотношением (27), оба процесса на подготовительном периоде протекают одновременно. При этом предполагается, что происходит рост кластеров с различным числом спинов K и каждый такой кластер имеет свой собственный релаксационный множитель (27). При экспоненциальном росте числа коррелированных спинов в кластере с $K(T) = K$ найдём

$$K(t) = \exp(a_K t), \quad a_K = (1/T) \ln K, \quad (29)$$

$$t_T^2 = \langle (T-t)^2 \rangle = 2/a_K^2 - 2T/(a_K K(T)) - T^2/K(T). \quad (30)$$

Таким образом, при описанном выше экспериментальном подходе [56, 59] и с учетом процессов деградации (27) для МК-спектра вместо соотношения (23) получаем интеграл:

$$G_M(T) = \left(\frac{2}{\bar{K}_0} \right)^2 \int_0^\infty \exp \left\{ -K \frac{2}{\bar{K}_0} (1 + \bar{K}_0 C t_T^2 / 4) - \frac{M^2}{K} - \alpha C M^2 t_T^2 \right\} \sqrt{K/\pi} dK / N_2, \quad (31)$$

где $C = p^2 B^2 / m_2$, $\alpha = A^2 / B^2$, N_2 – новый нормировочный множитель.

Вследствие сложной зависимости времени t_T^2 (30) от переменной (числа спинов K) интеграл в выражении (31) теперь не берется аналитически. Тем не менее, при больших значениях T , $\bar{K}_0$ и M для него может быть получена методом перевала (методом Лапласа) [61] простая асимптотическая формула (см. Приложение):

$$G_M(T) \approx 2 \frac{(K_M / M)^3}{N_2 (\bar{K}_0)^2} \left[1 + \frac{2M^2}{K_M} \right] \times \exp \left\{ -\frac{2M^2}{K_M} + \frac{C}{2} K_M^2 \theta' - \alpha C M^2 \theta \right\}, \quad (32)$$

где координату точки перевала определим выражением

$$K_M = \sqrt{\frac{M^2 \bar{K}_0 / 2}{1 + \bar{K}_0 C b / 4}}, \quad (33)$$

$$b = (\theta + K_M \theta') =$$

$$= T^2 \left\{ \frac{2}{\ln^2 K_M} - \frac{4}{\ln^3 K_M} + \frac{2}{K_M \ln^2 K_M} \right\}, \quad (34)$$

$$\theta = t_T^2 = T^2 \left\{ \frac{2}{\ln^2 K_M} - \frac{2}{K_M \ln K_M} - \frac{1}{K_M} \right\},$$

$$\theta' = \frac{d}{dK} t_T^2 = T^2 \frac{d}{dK} \left\{ \frac{2}{\ln^2 K} - \frac{2}{K \ln K} - \frac{1}{K} \right\}_{K=K_M} =$$

$$= T^2 \left\{ \frac{-4}{K_M \ln^3 K_M} + 2 \frac{\ln K_M + 1}{K_M^2 \ln^2 K_M} + \frac{1}{K_M^2} \right\}.$$

Поскольку параметр b зависит от K_M сложным образом, выражение (33) фактически формально. Для конкретных расчетов мы нашли соответствующие параметры методом итераций, взяв в качестве нулевого приближения выражение (33) при значении величины $C = 0$. Далее при $n \geq 0$ найдем:

$$K_M^{(n+1)} = \sqrt{M^2 K_1^{(n)} / 2}, \quad K_1^{(n)} = \frac{\bar{K}_0}{1 + \bar{K}_0 C b_{(n)} / 4}. \quad (35)$$

В результате мы получили приближенную формулу для МК-спектра:

$$G_M(T) \approx \frac{(K_1^{(1)})^{3/2}}{\sqrt{2} N_1 (1 + \bar{K}_0)^2} \left[1 + 2 \sqrt{\frac{2M^2}{K_1^{(1)}}} \right] \times$$

$$\times \exp \left\{ -2 \sqrt{\frac{2M^2}{K_1^{(1)}}} + \sqrt{\frac{M^2 K_1^{(1)}}{2}} \frac{C}{2} K_M^{(1)} \theta'_{(1)} - \alpha C M^2 \theta_{(1)} \right\}, \quad (36)$$

где индекс “1” у величин $\theta_{(1)}$ и $\theta'_{(1)}$ (34) означает, что при их вычислении использовалась переменная $K_M^{(1)}$. В выражении (36) мы взяли отношение

$$\left(\frac{2}{\bar{K}_0} \right)^2 / N_2 = \left(\frac{2}{\bar{K}_0 + 1} \right)^2 / N_1,$$

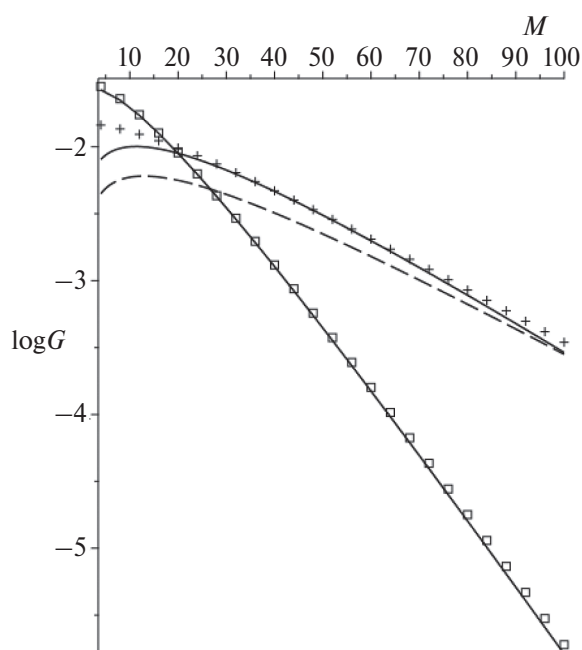


Рис. 3. Многоквантовые спектры (логарифмические значения правых половин) для $T = 5$ (квадраты) и 8 (кресты), рассчитанные при $C = 0.001$ и $A = 0$ как по формуле (36) (сплошные линии), так и численным интегрированием выражения (21) с учетом формулы (27). Штриховая линия — расчет по упрощенной формуле (36), полученной после удаления $\theta'_{(1)}$ в выражениях (36) и (34).

чтобы выровнять нормировку со спектром, полученным численно, при расчетах которого использовалось полное значение параметра $r = (\bar{K}_0 + 1)/2 = \text{ch}^2(T/\sqrt{2})$ из выражения (18). Точность представления МК-спектра приближенной формулой (36) иллюстрирует рис. 3, на котором приведены МК-спектры (выраженные в десятичных логарифмах), рассчитанные как по этой формуле, так и посредством численного интегрирования. Из этого рисунка видим, что согласие хорошее как при $T=5$, так и при $T=8$ (в последнем случае — при $M \geq 20$). Расчет показал, что при отбрасывании $\theta'_{(1)}$ согласие остается хорошим при $T=5$ (и значениях времени меньше 5), а при $T=8$ согласие несколько ухудшается.

Сравним результат (36) для МК-спектра с результатом (23), полученным ранее. В предыдущей схеме эксперимента рост кластера коррелированных спинов и их деградация происходили раздельно на разных временных интервалах с длительностями T и t_1 соответственно. Теперь же оба процесса происходят на одном и том же подготовительном периоде с длительностью T . Поэтому каждый кластер имеет теперь свою среднюю дли-

тельность деградации t_T^2 , зависящую от его характеристик сложным образом в соответствии с формулой (34), значения параметров в которой определяются в конечном счете координатой точки перевала (33)–(35). Таким образом, различия экспериментальных схем выражаются в том, что в первом случае форма и ширина МК-спектра (23) определялась по простым формулам с помощью одного параметра $\bar{K}_1$ (средний размер кластера при наличии деградации (25)), во втором же случае связь формы и ширины МК-спектра (36) с функцией K_1 (35) заметно сложнее, поскольку K_1 теперь зависит от M . Более того, в показателе экспоненты в выражении (36) появляется новое слагаемое, обусловленное зависимостью t_T^2 от K , которое уточняет в этом случае форму спектра по отношению к универсальной форме, задаваемой одним параметром K_1 .

Несмотря на указанные усложнения, формула (36) иллюстрирует (и объясняет) изменения МК-спектров под влиянием возмущения, обнаруженные ранее в экспериментах [56, 59] и в численных расчетах [52]: при увеличении параметра деградации $C = p^2 B^2 / m_2$ МК-спектры сужаются, и экспоненциальная форма спектра сохраняется при $A = 0$. В то же время с ростом величины $\alpha = A^2 / B_2 \neq 0$ форма МК-спектра изменяется в «направлении» функции Гаусса (рис. 4). Наконец, при наличии деградации с ростом длительности промежутков T изменяется вид зависимости ширины МК спектра от времени T : сначала быстрый рост, затем замедление роста, стабилизация и даже сужение.

Остановимся на последнем пункте. На основании формулы (35) будем считать, что время T является малым, если $\bar{K}_0 C b_{(n)} / 4 \ll 1$. Поскольку при этом $K_1^{(n)} \approx \bar{K}_0$, $K_M^{(n+1)} \approx K_M^{(0)} = \sqrt{M^2 \bar{K}_0 / 2}$ и $b \approx 2T^2 / (\ln^2 K_M)$, то получим условие малости времени:

$$T^2 \ll \frac{2 \ln^2 \sqrt{M^2 \bar{K}_0 / 2}}{C \bar{K}_0}.$$

Для компонент МК-спектра с порядками когерентностей, находящимися на промежутке $\bar{K}_0 / (2\alpha^2) > M^2 > 2e^2 / \bar{K}_0$, дополнительные релаксационные члены в показателе экспоненты в выражении (36) малы и МК-спектр совпадает с МК-спектром без релаксации, ширина которого экспоненциально быстро (как $\bar{K}_0$) растет с ростом времени T . При малых временах T средний размер

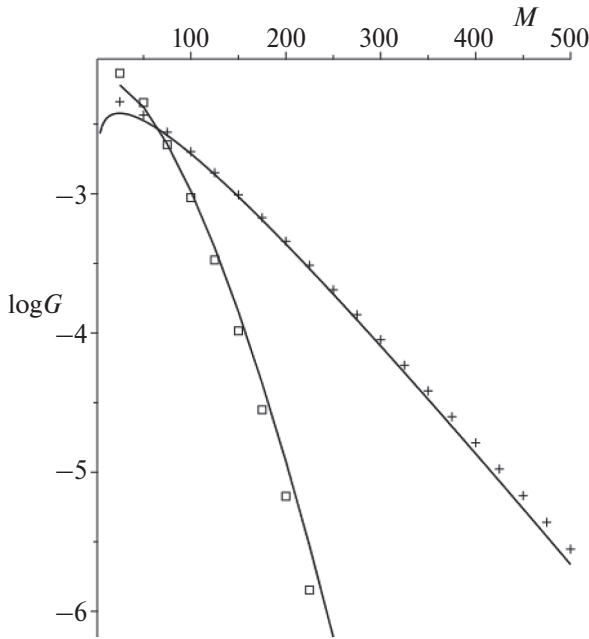


Рис. 4. Многоквантовые спектры (логарифмические значения правых половин) для $T = 8$, рассчитанные при $C = 0.0001$ как по формуле (36) (сплошные линии), так и численным интегрированием выражения (21) с учетом формулы (27): $\alpha = 1$ (квадраты) и $\alpha = 0$ (кресты). В обоих случаях интегрирование по K проводилось от M до 1 000 000.

кластера K_1 определяется функцией распределения $P(K, T)$.

При увеличении промежутка T не только растет величина $\bar{K}_0$, но и усиливаются процессы релаксации. В результате при $\bar{K}_0 C b_{(n)} / 4 \gg 1$

$$K_1^{(n)} = \frac{\bar{K}_0}{1 + \bar{K}_0 C b_{(n)} / 4} \sim \frac{4}{C b_{(n)}},$$

т.е. параметр K_1 , характеризующий средний размер кластеров, теперь определяется их релаксацией. С точностью до логарифмических сомножителей примем оценочные выражения:

$$\begin{aligned} b &\approx \frac{2T^2}{\ln^2 K_M} \sim \frac{2T^2}{\ln^2 \sqrt{M^2 / (CT^2)}}, \\ K_M &\approx \sqrt{\frac{M^2 K_1}{2}} \sim \left[\frac{M^2}{CT^2} \ln^2 \sqrt{\frac{M^2}{CT^2}} \right]^{1/2}, \\ K_1 &\sim \frac{2}{CT^2} \ln^2 \sqrt{\frac{M^2}{CT^2}}. \end{aligned} \quad (37)$$

После подстановки их в выражение (36) полу-

чаем при $T^2 \gg \frac{2}{C\bar{K}_0} \ln^2 \sqrt{\frac{M^2}{CT^2}}$

$$G_M(T) \sim \frac{(K_1)^{3/2}}{\sqrt{2}N_1(\bar{K}_0)^2} \left[1 + 2\sqrt{\frac{2M^2}{K_1}} \right] \times \exp \left\{ -2\sqrt{\frac{2M^2}{K_1}} \left(1 + \frac{1}{\ln \sqrt{M^2/CT^2}} \right) - \frac{4\alpha M^2}{K_1} \right\}. \quad (38)$$

Значения параметров K_1 и ширины МК спектра (38) медленно (как T^{-2}) уменьшаются с ростом времени T .

Наконец, при $\bar{K}_0 C b_{(n)} / 4 \sim 1$ наблюдается стабилизация МК-спектра. В качестве примера возьмем два экспериментальных МК-спектра из работы [53], полученных при параметре возмущения $p = 0.108$ и двух различных по продолжительности подготовительных периодов $T = 5\tau_0$ и $T = 9\tau_0$, где $\tau_0 = 64.6 \mu s$ — время цикла. По нашим оценкам величина $\bar{K}_0 C b_{(1)} / 4$ принимает значения в первом случае от 0.09 до 0.07 (при разных значениях M), а во втором — от 3 до 1.6. Поясним взятые для расчетов параметры. Масштаб времени — $1/\sqrt{m_2}$. Для скорости экспоненциального роста размера кластера (17) мы нашли $a = \sqrt{2m_2}$. С другой стороны, в адамантане этот параметр определен нами из экспериментальных данных [48, 54] как $a = 8.3(1/ms)$ [50]. Отсюда находим $\sqrt{m_2} = 8.3/\sqrt{2}(1/ms)$ и безразмерные значения времен $T = 5\tau_0 \sqrt{m_2} = 1.89$ и $T = 9\tau_0 \sqrt{m_2} = 3.41$. Средние размеры кластеров $\bar{K}_0$ соответственно 46.9 и 403.2 возьмем из этой же работы [50]. Наконец, используя определенное ранее значение $B^2 = 86(1/ms)^2$, находим величину $C = p^2 B^2 / m_2 = 0.029$.

Рассчитанные с использованием этих параметров по формуле (36) МК-спектры приведены на рис. 5 вместе с экспериментальными МК-спектрами, взятыми из рис. 9(b) работы [53]. Связанные с нормировками спектров параметры N_1 в выражении (36), необходимые для расчетов, мы определили из условия близости расчетных спектров к экспериментальным: при $T = 5\tau_0$ $N_1 = 1/1.7$, а при $T = 9\tau_0$ $N_1 = 1/29$. Приведенные на рис. 5 МК-спектры рассчитаны при величине параметра $\alpha = A^2/B^2 = 0.5$, при котором согласие спектров с экспериментальными лучше, чем при $\alpha = 0$ и $\alpha = 1$. Таким образом, проведенное сравнение МК-спектров показало, что формула (36) может быть применена к описанию экспериментальных МК-спектров и извлечению информации о динамических корреляциях.

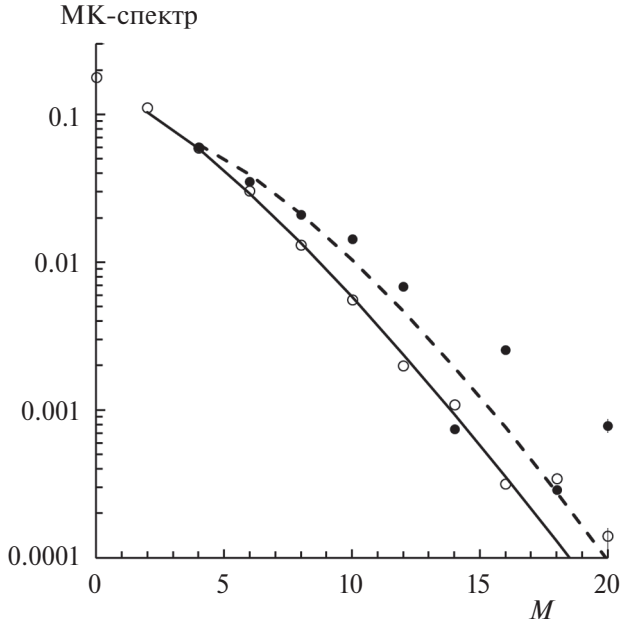


Рис. 5. Многоквантовые спектры в алмазитае, полученные при параметре возмущения $p = 0.108$ и двух различных по продолжительности подготовительных периодах: $T = 5\tau_0$ (светлые кружки) и $T = 9\tau_0$ (темные кружки) из работы [53], и соответствующие им МК-спектры, рассчитанные по формуле (36) при $T = 5\tau_0(m_2)^{1/2} = 1.89$ (сплошная линия) и $T = 9\tau_0(m_2)^{1/2} = 3.41$ (штриховая линия). Другие параметры, использованные при расчетах: $C = p^2 B^2 / m^2 = 0.029$, $\alpha = A^2 / B^2 = 0.5$, а также при $T = 5\tau_0$ $N_1 = 1/1.7$, $\bar{K}_0 = 46.9$, при $T = 9\tau_0$ $N_1 = 1/29$, $\bar{K}_0 = 403.2$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная нами и развиваемая в работе физическая модель позволила учесть распределение кластеров динамически коррелированных спинов по размеру и исследовать их деградацию под действием возмущения. Учитывались два вклада в деградацию: скорость первого определяется числом спинов в кластере, а второго — порядком когерентности. Первый из вкладов сохраняет форму МК-спектра, просто изменяя ее масштабы через величину второго момента: $\bar{K} = 2\langle M^2 \rangle$. Второй вклад изменяет форму МК-спектра и соотношения, связывающие характеристики МК-спектра и кластера среднестатистического размера.

Получена несложная формула для результирующего МК-спектра. Найденное аналитическое выражение адекватно описывает результаты численных расчетов МК-спектров и экспериментальных результатов: трансформацию Гауссова профиля в экспоненциальный, асимптотики (крылья) спектра в зависимости от порядка когерентности

M , зависимость скорости релаксации МК-спектра от M [54], а также сужение и стабилизацию МК-спектра под действием возмущения [59].

В заключение отметим, что проведенное исследование может быть полезным как для других разделов спектроскопии (включая фемтосекундную спектроскопию) [62], так и для прикладных структурных исследований [63, 64].

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060-4) и в рамках научной тематики ИФ им. Л.В. Киренского СО РАН и ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Перепишем интеграл (31) в новых переменных, в том числе вернувшись к общему виду параметра $r = (\bar{K}_0 + 1) / 2 = ch^2(T / \sqrt{2})$ из формулы (18):

$$G_M(T) = \int_0^\infty \exp\{S(K)\} f(K) dK, \quad (\text{A.1})$$

$$f(K) = \exp\{-\alpha C \theta M^2\} \sqrt{K / \pi} / (r^2 N_2), \quad (\text{A.2})$$

$$S(K) = -\frac{K}{r} - \frac{KC\theta}{2} - \frac{M^2}{K}, \quad (\text{A.3})$$

$$C = p^2 B^2, \quad \alpha = A^2 / B^2, \quad \theta = t_T^2.$$

Поскольку при больших M и $\bar{K}_0$ подынтегральная функция имеет резкий максимум при $K = K_M$, то для интеграла можно получить простую асимптотическую формулу методом перевала (методом Лапласа) [61] (параметры определим ниже):

$$G_M(T) \approx \sqrt{\pi} [a_0 + a_1] \exp\{S(K_M)\}. \quad (\text{A.4})$$

Сначала найдем координату перевальной точки K_M . Для этого продифференцируем по K показатель экспоненты под интегралом и получим следующее уравнение:

$$\frac{d}{dK} S(K) = S' = \frac{M^2}{K^2} - \frac{1}{r} - \frac{C}{2} b = 0, \quad (\text{A.5})$$

где

$$\begin{aligned} \theta' &= \frac{d}{dK} t_T^2 = T^2 \frac{d}{dK} \left\{ \frac{2}{\ln^2 K} - \frac{2}{K \ln K} - \frac{1}{K} \right\} = \\ &= T^2 \left\{ \frac{-4}{K \ln^3 K} + 2 \frac{\ln K + 1}{K^2 \ln^2 K} + \frac{1}{K^2} \right\}, \end{aligned}$$

$$b = (\theta + K\theta') = T^2 \left\{ \frac{2}{\ln^2 K} - \frac{4}{\ln^3 K} + \frac{2}{K \ln^2 K} \right\}. \quad (\text{A.6})$$

Формальное решение уравнения (А.5) можно легко записать в виде

$$K_M = \sqrt{\frac{M^2 r}{1 + rCb/2}}.$$

К сожалению параметр b зависит от K сложным образом. Поэтому будем решать уравнение (А.5) методом итераций, поскольку $-C$ малый параметр, взяв в качестве нулевого приближения уравнение при $Cb = 0$:

$$\frac{M^2}{K^2} - \frac{1}{r} = 0, \quad (\text{А.7})$$

решение которого

$$K_M^{(0)} = \sqrt{M^2 r}. \quad (\text{А.8})$$

Затем последовательно находим при $n \geq 0$:

$$b_{(n)} = T^2 \left\{ \frac{2}{\ln^2 K_M^{(n)}} - \frac{4}{\ln^3 K_M^{(n)}} + \frac{2}{K_M^{(n)} \ln^2 K_M^{(n)}} \right\},$$

$$K_1^{(n)} = \frac{2r}{1 + rCb_{(n)}/2},$$

$$K_M^{(n+1)} = \sqrt{M^2 K_1^{(n)}/2}.$$

Ограничившись приближением $n = 1$, получаем после подстановки в выражение (А.3)

$$S(K_M) = -2\sqrt{\frac{2M^2}{K_1^{(1)}}} + \sqrt{\frac{M^2 K_1^{(1)}}{2}} \frac{C}{2} K_M^{(1)} \theta'_{(1)}. \quad (\text{А.9})$$

Перейдем к расчету предэкспоненциального множителя $\sqrt{\pi[a_0 + a_1]}$ [61]:

$$a_0 = \psi_1 f_0,$$

$$a_1 = \frac{1}{4}(f_0 \psi_3 + 3f_1 \psi_1 \psi_2 + f_2 \psi_1^3), \quad (\text{А.10})$$

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{-S_2}}, \quad \psi_2 = -\frac{S_3}{3S_2} \psi_1^2,$$

$$\psi_3 = \left(-\frac{S_4}{4S_2} + \frac{5}{12} \frac{S_3^2}{S_2^2} \right) \psi_1^3,$$

где введены обозначения для производных по переменной K :

$$S_n = \frac{d^n}{dK^n} S, \quad f_n = \frac{d^n}{dK^n} f.$$

При вычислении производных в выражении (А.10) будем пренебрегать слабой зависимостью от K переменной $\theta = t_T^2$, т.е. будем брать

$$S_2 \approx -2\frac{M^2}{K^3}, \quad S_3 \approx 6\frac{M^2}{K^4}, \quad S_4 \approx -24\frac{M^2}{K^5}, \quad (\text{А.11})$$

$$f_0 = f = \varphi\sqrt{K}, \quad f_1 \approx \varphi/(2\sqrt{K}), \quad f_2 \approx -\varphi/(4\sqrt{K^3}),$$

$$\varphi = \exp\{-\alpha C \theta M^2\}/(\sqrt{\pi r^2 N_2}).$$

Подставив выражения (А.11) в (А.10), находим при $K = K_M$

$$a_0 + a_1 = \varphi \frac{(K_M)^3}{2M^3} \left[1 + \frac{2M^2}{K_M} \right]. \quad (\text{А.12})$$

Наконец, подставив выражения (А.9) и (А.12) в (А.4), получаем искомую асимптотическую формулу для МК-спектра:

$$G_M(T) \approx \frac{(K_1^{(1)})^{3/2}}{\sqrt{2}N_1(2r)^2} \left[1 + 2\sqrt{\frac{2M^2}{K_1^{(1)}}} \right] \exp \left\{ -2\sqrt{\frac{2M^2}{K_1^{(1)}}} + \sqrt{\frac{M^2 K_1^{(1)}}{2}} \frac{C}{2} K_M^{(1)} \theta'_{(1)} - \alpha C M^2 \theta_{(1)} \right\}, \quad (\text{А.13})$$

где индекс 1 у $\theta_{(1)}$ и $\theta'_{(1)}$ (А.6) означает, что при их вычислении использовалась переменная $K_M^{(1)}$. В выражении (А.13) мы взяли $N_2 = N_1$, чтобы выровнять нормировку со спектром, полученным численно.

Если не расписывать K_M , то

$$G_M(T) \approx \frac{(K_M/M)^3}{2N_1(r)^2} \left[1 + \frac{2M^2}{K_M} \right] \times$$

$$\times \exp \left\{ -\frac{2M^2}{K_M} + \frac{C}{2} K_M^2 \theta' - \alpha C M^2 \theta \right\}. \quad (\text{А.14})$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. // Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 679; <https://doi.org/10.1103/PhysRev.73.679>
2. Завельский В.О., Лундин А.А. // Хим. физика. 2016. Т. 35, № 5. С. 6.
3. Лундин А.А., Зобов В.Е. // ЖЭТФ. 2018. Т. 154. Вып. 2(8). С. 354; <https://doi.org/10.1134/S0044451018080138>
4. Лундин А.А., Зобов В.Е. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 41; <https://doi.org/10.31857/S0207401x21090077>
5. Абрагам А. Ядерный магнетизм. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Гл. 4, 6, 10.
6. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. Пер. с англ. / Под ред. Салихова К.М. М.: Мир, 1990.

7. Блюмх Б. Основы ЯМР. Пер с англ. М.: Техно-сфера, 2007.
8. Wang P.-K., Ansermet J.-P., Rudaz S. L. et al. // Science. 1986. V. 234. P. 35;
<https://doi.org/10.1126/science.234.4772.35>
9. Baumand J., Pines A. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7447.
10. Doronin S.I., Fedorova A.V., Fel'dman E.B., Zenchuk A.I. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 10. P. 104109;
<https://doi.org/10.1063/1.3231692>
11. Baum J., Munovitz M., Garroway A.N., et al. // J. Chem. Phys. 1985. V.83. № 5 P. 2015;
<https://doi.org/10.1063/1.449344>
12. Advances in Chemical Physics / Eds. Prigogin I., Rice S.A., Wiley & Sons, 1987. V. 66. P. 1;
<https://doi.org/10.1002/97804701429.29.ch1>
13. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Пер. с англ. В 2-х т. Т. 2. М.: Мир, 1978.
14. Прескилл Д. Квантовая информация и квантовые вычисления. Пер. с англ. Т. 1. М.—Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика Ин-т компьютерных исслед., 2008.
15. Зобов В.Е., Лундин А.А. // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. Вып. 2(8). С. 300;
<https://doi.org/10.31857/S0044451020080076>
16. Ларкин А.И., Овчинников И.Н. // ЖЭТФ. 1968. Т. 55, С. 2262.
17. Domínguez F.D., Rodríguez M.C., Kaiser R., et al. // Phys. Rev. A. 2021. V. 104. P. 012402;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.012402>
18. Shenker S.H., Stanford D. // J. High Energy Phys. 2014. V. 3. P. 067;
[https://doi.org/10.1007/JHEP03\(2014\)067](https://doi.org/10.1007/JHEP03(2014)067)
19. Parker D.E., Cao X., Avdoshkin A., Scaffidi T., Altman E. // Phys. Rev. X. 2019. V.9. P.041017;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevX.9.041017>
20. Wang Q., Perez-Bernal F. // Phys. Rev. A. 2019. V.100. P. 062113;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.100.062113>
21. Gu Y., Kitaev A., Zhang P. // J. High Energy Phys. 2022. V. 2022. Article 133;
[https://doi.org/10.1007/JHE03\(2022\)133](https://doi.org/10.1007/JHE03(2022)133)
22. Gross C., Bloch I. // Science 2017. V.357. P. 995;
[doi:10.1126/science.aal3837](https://doi.org/10.1126/science.aal3837)
23. Blatt R., Roos C. F. // Nat. Phys. 2012. V. 8. P. 277;
<https://doi.org/10.1038/nphys2252>
24. Khitrin A. K. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 274. № 1—3 P. 217;
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00661-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00661-1)
25. Зобов В.Е., Лундин А.А. // ЖЭТФ. 2006. Т.130. Вып. 6. С.1047.
26. Зобов В.Е., Лундин А.А. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. С. 499;
[doi:10.7868/S0370274X17080082](https://doi.org/10.7868/S0370274X17080082)
27. Gattner M., Hauke Ph., Rey A. M. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. P. 040402;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.040402>
28. Doronin S. I., Fel'dman E. B., Lazarev I. D. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. P. 022330;
[doi:10.1103/PhysRevA.100.022330](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.100.022330)
29. Doronin S.I., Fel'dman E.B., Lazarev I. D. // Phys. Lett. A. 2021. V. 406. P. 127458;
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2021.127458>
30. Wei K. X., Peng P., Shtanko O., et al. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. P.090605;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.090605>
31. Anderson P.W., Weiss P.R. // Rev. Mod. Phys. 1953. V. 25. P. 269;
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.25.269>
32. Klauder J.R., Anderson P.W. // Phys. Rev. 1962. V. 125. P. 912;
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.125.912>
33. Lacelle S., Hwang S., Gerstein B. // J. Chem. Phys. 1993. V.99. № 11. P. 8407;
<https://doi.org/10.1063/1.465616>
34. Schneder R.H., Schmiedel H. // Phys. Lett. A. 1969. V. 30. № 5. P. 298;
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(69\)91005-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(69)91005-6)
35. Rhim W.K., Pines A., Waugh J.S. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. № 3. P. 684;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.684>
36. Лундин А.А., Зобов В.Е. // ЖЭТФ. 2015. Т. 147. Вып. 5. С. 885;
[doi:10.7868/S004445101505002X](https://doi.org/10.7868/S004445101505002X)
37. Lado F., Memory J.D., Parker G.W. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 1406;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.1406>
38. Lee M.H. et al. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 1579;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.1579>
39. Lee M.H., Hong J. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 7734;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.7734>
40. Liu J.M., Müller G. // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 5854;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.42.5854>
41. Lee M.H., Kim I.M., Cummings W.P., Dekeyser R. // J. Phys. Condens. Matter. 1995. V. 7. P. 3187;
[doi:10.1088/0953-8984/7/16/013](https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/16/013)
42. Боднева В.Л., Лундин А.А., Милютин А.А. // ТМФ. 1996. Т. 106. № 3. P. 452;
<https://doi.org/10.4213/tmfl129>
43. Böhm M., Leschke H., Henneke M. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 1. P.417.
44. Ильин В.А., Ким Г.Д. Линейная алгебра и аналитическая геометрия. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ТК Велби, изд-во Проспект, Гл. XIII 2007.
45. Lundin A.A., Zobov V.E. // Appl. Magn. Reson. 2016. V. 47. № 7. P. 701;
<https://doi.org/10.1007/s00723-016-0770-z>

46. *Zobov V.E., Lundin A.A.* // Appl. Magn. Res. 2021. V.52. № 3. P. 879;
<https://doi.org/10.1007/s00723-021-01342-1>
47. *Krojanski H.G., Suter D.* // Phys.Rev.Lett. 2006. V. 97. P. 150503;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.150503>
48. *Krojanski H.G., Suter D.* // Phys.Rev.A. 2006. V. 74. P. 062319;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.062319>
49. *Cho H.Y., Cappellaro P., Cory D. G., Ramanathan C.* // Phys. Rev. B. 2006 V. 74. P. 224434;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.224434>.
50. *Зобов В.Е., Лундин А.А.* // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 9. С. 18.
51. *Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И.* Интегралы и ряды. В 3-х. т. Т. 1 М.: Наука. 1981. Разд. 2.3.16(2).
52. *Зобов В. Е., Лундин А.А.* // ЖЭТФ. 2022. Т. 162. Вып. 5. С. 778;
doi: 10.31857/S0044451022110189
53. *Alvarez G.A., Kaiser R., Suter D.* // Ann. Phys. (Berlin). 2013. V. 525. № 10–11. P. 833;
<https://doi.org/10.1002/andp.201300096>
54. *Krojanski H. G., Suter D.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 090501;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.090501>
55. *Зобов В. Е., Лундин А.А.* // ЖЭТФ. 2011. Т. 139. Вып. 3. С. 519.
56. *Alvarez G.A., Suter D.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 230403;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.230403>
57. *Зобов В. Е., Лундин А.А.* // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. Вып. 6. С. 1150.
58. *Alvarez G.A., Suter D., Kaiser R.* // Science. 2015. V. 349. P. 846;
<https://doi.org/10.1126/science.1261160>
59. *Alvarez G.A., Suter D.* // Phys.Rev.A. 2011. V. 84. P. 012320;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.84.012320>
60. *Зобов В. Е., Лундин А.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 12. С. 929;
doi: 10.31857/S1234567823120091
61. *Федорюк М.В.* Асимптотика: Интегралы и ряды. М.: Наука, 1987. Гл. II, §1.
62. *Уманский С.Я. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 31;
doi: 10.31857/S0207401X23040143
63. *Кириллов В.Е., Г.Ю. Юрков В.Е., Коробов М.С. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 11. С. 39;
doi: 10.31857/S0207401X23110043
64. *Морозов Е.В., Ильичёв А.В., Бузник В.М.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 11. С. 54.
doi: 10.31857/S0207401X23110067

ON THE STATISTICAL THEORY OF THE SHAPE OF MULTIPLE QUANTUM NMR SPECTRA IN SOLIDS.

V. E. Zobov^{1*}, A. A. Lundin^{2**}

¹ Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

² Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

*E-mail: rsa@iph.krasn.ru

**E-mail: ya-andylun2012@yandex.ru

The statistical model developed in this work allows us to calculate the shape of the multiple quantum (MQ) NMR spectra (the dependence of the amplitudes of the corresponding multiple quantum coherences on their orders) by decomposing the desired time-correlation functions (TCF) over the infinite set of orthogonal operators and by using some well-known facts from the physics of traditional model systems. The resulting expression contains series with terms depending on the gradually growing up with the time number of spins in clusters of correlated spins. The influence of the possible degradation of these clusters on the shape of the spectra is taken into account. Analytical and numerical calculations were performed for various parameter values included in the final expressions. The developed theory adequately describes the results of numerical calculations of the MQ spectra performed by us and experiments: the transformation of the Gaussian profile into an exponential one, the asymptotics (wings) of the spectrum depending on the coherence order M , the dependence of the relaxation rate of the MQ spectrum on M , as well as the narrowing and stabilization of the MQ spectrum under the influence of perturbation.

Keywords: spin, radiospectroscopy, multiple quantum NMR, paramagnets, quantum technology, spin dynamics, multiple spin correlations.

REFERENCES

1. N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.73.679>
2. V.O. Zavel'skii and A. A. Lundin, Russ. J. Phys. Chem. B **10**, 379 (2016).
<https://doi.org/10.1134/S1990793116030118>
3. A.A. Lundin and V. E. Zobov, J. Exp. Theor. Phys., **127**, 305 (2018)
<https://doi.org/10.1134/S1063776118080216>
4. A.A. Lundin, V.E. Zobov, Russian Journal of Physical Chemistry B, **15**, 839 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121050079>
5. A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism (Clarendon, Oxford, 1961), Chs. 4,6,10.
6. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, Principles of NMR in One and Two Dimensions (Clarendon, Oxford, 1987).
7. B. Blumich, Essential NMR for Scientists and Engineers (Springer, Berlin, Heidelberg, 2005).
8. P.-K. Wang, J.-P. Ansermet, S. L. Rudaz, Z. Wang, S. Shore, Ch. P. Slichter, and J.M. Sinfelt, Science **234**, 35 (1986).
<https://doi.org/10.1126/science.234.4772.35>
9. J. Baum and A. Pines, J. Am. Chem. Soc. **108**, 7447 (1986).
10. S.I. Doronin, A.V. Fedorova, E.B. Fel'dman, and A.I. Zenchuk, J. Chem. Phys. **131**, 104109 (2009).
<https://doi.org/10.1063/1.3231692>
11. J. Baum, M. Munovitz, A.N. Garraway, A. Pines, J. Chem. Phys. **83**, 2015 (1985).
<https://doi.org/10.1063/1.449344>
12. Advances in Chemical Physics / Eds. I. Prigogine, S.A. Rice (Wiley&Sons, 1987). Vol. 66. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/97804701429.29.ch1>
13. R. Balesku, Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics (Wiley, New York, 1978), Vol. 2.
14. J. Preskill, Lecture Notes for Physics, Vol. 229: Quantum Information and Computation (California Inst. Technol., (1998)).
15. V.E. Zobov and A.A. Lundin, J. Exp. Theor. Phys., **131**, 273 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1063776120060096>
16. A.I. Larkin, Y.N. Ovchinnikov, JETP, **28**, 1200, (1969).
17. F.D. Domínguez, M.C. Rodríguez, R. Kaiser, D. Suter, and G.A. Álvarez, Phys. Rev.A, **104**, 012402, (2021).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.012402>
18. S.H. Shenker, D. Stanford, J. High Energy Phys., **3**, 067 (2014).
[https://doi.org/10.1007/JHEP03\(2014\)067](https://doi.org/10.1007/JHEP03(2014)067)
19. D.E. Parker, X. Cao, A. Avdoshkin, T. Scaffidi, E. Altman, Phys.Rev.X, **9**, 041017 (2019).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevX.9.041017>
20. Q. Wang, F. Perez-Bernal, Phys.Rev.A, **100**, 062113 (2019).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.100.062113>
21. Y. Gu, A. Kitaev, P. Zhang, J. High Energy Phys., **2022**, 133 (2022).
[https://doi.org/10.1007/JHEP03\(2022\)133](https://doi.org/10.1007/JHEP03(2022)133)
22. C. Gross and I. Bloch, Science **357**, 995 (2017).
<https://doi.org/10.1126/science.aal3837>
23. R. Blatt and C.F. Roos, Nature Phys. **8**, 277 (2012).
<https://doi.org/10.1038/nphys2252>
24. A.K. Khitrin, Chem. Phys. Lett. **274**, 217 (1997)

- [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00661-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00661-1)
25. *V.E. Zobov and A.A. Lundin*, J. Exp. Theor. Phys., **103**, 904 (2006).
<https://doi.org/10.1134/S1063776106120089>
 26. *V.E. Zobov and A.A. Lundin*, JETP Lett. **105**, 51 (2017).
<https://doi.org/10.7868/S0370274X17080082>
 27. *M. Gattner, Ph. Hauke, and A.M. Rey*, Phys. Rev. Lett. **120**, 040402 (2018).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.040402>
 28. *S.I. Doronin, E.B. Fel'dman, and I.D. Lazarev*, Phys. Rev. A **100**, 022330 (2019).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.100.022330>
 29. *S.I. Doronin, E.B. Fel'dman, and I. D. Lazarev*, Phys. Lett. A **406**, 127458 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2021.127458>
 30. *K. X. Wei, P. Peng, O. Shtanko, I. Marvian, S. Lloyd, C. Ramanathan, and P. Cappelaro*, Phys. Rev. Lett. **123**, 090605 (2019).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.090605>
 31. *P.W. Anderson, P.R. Weiss*, Rev. Mod. Phys., **25**, 269 (1953).
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.25.269>
 32. *J.R. Klauder, P.W. Anderson*, Phys. Rev., **125**, 912 (1962).
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.125.912>
 33. *S. Lacelle, S. Hwang and B. Gerstein*, J. Chem. Phys., **99**, 8407 (1993).
<https://doi.org/10.1063/1.465616>
 34. *R.H. Schneder, H. Schmiedel*, Phys. Lett. A, **30**, 298 (1969).
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(69\)91005-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(69)91005-6)
 35. *W.K. Rhim, A. Pines, J.S. Waugh*, Phys. Rev. B, **3**, 684 (1971).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.684>
 36. *A.A. Lundin and V.E. Zobov*, J. Exp. Theor. Phys. **120**, 762 (2015).
<https://doi.org/10.1134/S1063776115040093>
 37. *F. Lado, J.D. Memory, G.W. Parker*, Phys. Rev. B, **4**, 1406 (1971).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.1406>
 38. *M.H. Lee*, Phys. Rev. Lett., **52**, 1579 (1984).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.1579>
 39. *M.H. Lee, J. Hong*, Phys. Rev. B, **32**, 7734 (1985).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.7734>
 40. *J.M. Liu, G. Müller*, Phys. Rev. A, **42**, 5854 (1990).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.42.5854>
 41. *M.H. Lee, I.M. Kim, W.P. Cummings, R. Dekeyser*, J. Phys.: Condens. Matter, **7**, 3187 (1995).
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/16/013>
 42. *V.L. Bodneva, A.A. Lundin, and A.V. Milyutin*, Theor. Math. Phys. **106** (3), 370, (1996).
<https://doi.org/10.1007/BF02071482>
 43. *M. Böhm, H. Leschke, M. Henneke, et al.*, Phys. Rev. B, **49**, 5854 (1994).
 44. *V.A. Il'in and G.D. Kim*, Linear Algebra and Analytic Geometry (Mosk. Gos. Univ., Moscow, (2008)), Chap. 13 [in Russian].
 45. *A.A. Lundin, V.E. Zobov*, Appl. Magn. Res. **47**, 701 (2016).
<https://doi.org/10.1007/s00723-016-0770-z>
 46. *V.E. Zobov, A.A. Lundin*, Appl. Magn. Res. **52**, 879 (2021).
<https://doi.org/10.1007/s00723-021-01342-1>
 47. *H.G. Krojanski, D. Suter*, Phys. Rev. Lett., **97**, 150503 (2006).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.150503>
 48. *H.G. Krojanski, D. Suter*, Phys. Rev. A, **74**, 062319 (2006).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.062319>
 49. *G. Cho, P. Cappelaro, D. G. Cory, and C. Ramanathan*, Phys. Rev. B **74**, 224434, (2006).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.224434>
 50. *V.E. Zobov, A.A. Lundin*, Russ., J. Phys. Chem., B **2**, 676 (2008).
 51. *A.P., Prudnikov, U.A. Briachkov, O.I. Marichev*, Integraly i ryadi (Moskva, Nauka (1981)), Section 2.3.16(2) [in Russian].
 52. *V.E. Zobov, A.A. Lundin*, J. Exp. Theor. Phys., **135**, 752 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1063776122110139>
 53. *G.A. Alvarez, R. Kaiser, D. Suter*, Ann. Phys. (Berlin) **525**, 833 (2013).
<https://doi.org/10.1002/andp.201300096>
 54. *H.G. Krojanski and D. Suter*, Phys. Rev. Lett. **93**, 090501 (2004).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.090501>
 55. *V.E. Zobov and A.A. Lundin*, J. Exp. Theor. Phys., **112**, 451 (2011).
<https://doi.org/10.1134/S1063776111020129>
 56. *G.A. Alvarez, D. Suter*, Phys. Rev. Lett., **104**, 230403 (2010).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.230403>
 57. *V.E. Zobov and A.A. Lundin*, J. Exp. Theor. Phys. **113**, 1006 (2011).
<https://doi.org/10.1134/S1063776111140111>
 58. *G.A. Alvarez, D. Suter, R. Kaiser*, Science, **349**, 846 (2015).
<https://doi.org/10.1126/science.1261160>
 59. *G.A. Alvarez, D. Suter*, Phys. Rev. A **84**, 012320 (2011).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.84.012320>
 60. *V.E. Zobov and A.A. Lundin*, JETP Letters, **117**, 932 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S0021364023601525>
 61. *M.V. Phedoryuk*, Asimptotika: Integraly i ryadi. (Moskva, Nauka (1987)) Chapter II, §1 [in Russian].
 62. *S.Y. Umanskii et al.*, Russ. J. Phys. Chem. B, **17**, 346 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S199079312302032X>
 63. *V.E. Kirillov, V.E. Yurkov, M.S. Korobov et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 6. P.
 64. *E.V. Morozov, A.V. Ilyichov, V.M. Buznik* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 6. P. 1361.

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ В КЛАСТЕРАХ ВОДЫ $(\text{H}_2\text{O})_n = 2-5$, СООТВЕТСТВУЮЩИХ ПОЛНОМУ НАБОРУ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ГРАФОВ

© 2024 г. Е. А. Широкова^{1*}, С. К. Игнатов¹,

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: ekashirokova@gmail.com

Поступила в редакцию 15.04.2024;

после доработки 08.05.2024;

принята в печать 20.05.2024

На основе квантовохимического расчета методом X3LYP/6-311++G(2d, 2p) для ориентационных изомеров кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n = 2-5$, соответствующих полному набору ориентированных графов с числом вершин от 2 до 5, определены термодинамические функции и концентрации кластеров в газовой фазе. Установлено, что для правильной оценки газофазных концентраций необходимо учитывать явление ориентационной изомерии кластеров воды. Для полного набора ориентационных изомеров концентрация кластеров воды в газовой фазе в насыщенном паре при стандартных условиях оказывается на 1–2 порядка выше концентраций, рассчитанных лишь для самых низко-энергетических структур.

Ключевые слова: кластеры воды, водородные связи, ориентационная изомерия, атмосферная химия, газофазные концентрации, термодинамика.

DOI: 10.31857/S0207401X24100028

1. ВВЕДЕНИЕ

В атмосфере Земли в малых концентрациях содержится множество веществ, которые играют важную роль в многочисленных физических и химических процессах и потому представляют большой интерес для изучения [1–3]. Одними из таких компонентов атмосферы являются кластеры воды, которые влияют на радиационный перенос, формирование и изменение климата, участвуют в поглощении электромагнитного излучения, представляют собой ядра конденсации, взаимодействуют со следовыми газами и принимают участие в образовании радикалов [4–6]. Имеются данные о способности кластеров воды в десятки и сотни раз ускорять газофазные химические реакции, в частности реакции гидролиза и гидратации, вследствие чего они могут протекать по совершенно иным механизмам, чем при участии одиночных молекул воды [7–11]. Для понимания механизмов перечисленных процессов и явлений важна корректная оценка термодинамических свойств и газофазных концентраций водных кластеров. Однако изучение свойств кластеров воды осложняется существованием большого числа

изомерных структур, которое резко возрастает с увеличением размера кластера.

У каждой молекулы воды в кластере есть возможность образовывать от одной до четырех водородных связей; при этом для двух связей она может выступать донором протона, а для других двух — акцептором. Различные варианты расположения водородных связей обуславливают значительное структурное многообразие кластеров. Для кластера, состоящего из n молекул воды, возможны два типа изомерии:

1) изомерия кислородного “скелета” (рис. 1a) — структуры, образованной атомами кислорода;

2) ориентационная изомерия, которая возникает за счет разной ориентации молекул воды в рамках каждого кислородного “скелета” (рис. 1б).

Ориентационная изомерия подчиняется правилам, аналогичным правилам Бернала—Фаулера для кристаллов льда. В идеальном кристалле льда каждая молекула воды связана водородными связями с четырьмя другими молекулами и каждой связи принадлежит только один атом водорода [12]. Для газофазных кластеров воды эти правила

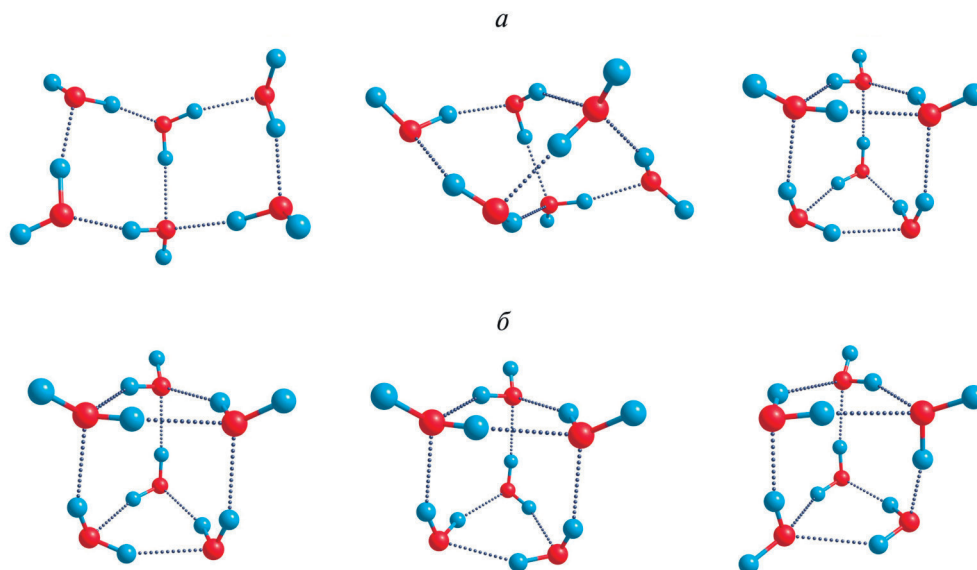


Рис. 1. Виды изомерии кластеров воды: *a* — три типа кислородных “скелетов” для гексамера воды, *б* — некоторые из возможных ориентационных изомеров для одного кислородного “скелета”.

можно сформулировать следующим образом: каждая молекула воды связана водородными связями не более чем с четырьмя другими молекулами и каждой связи принадлежит только один атом водорода; каждый атом водорода участвует в формировании только одной водородной связи.

В настоящее время проведены обширные исследования кластеров воды как экспериментальными, так и теоретическими методами [13, 14]. Теоретические исследования водных кластеров (в том числе кластеров с включением других молекул) представлены в первую очередь методами квантовой химии [15–19] и молекулярной динамики [20–26]. Молекулярное моделирование с использованием эмпирических потенциалов демонстрирует значительное многообразие водных кластеров, однако явление ориентационной изомерии детально рассматривается лишь в небольшом числе работ [26–30], причем влияние ориентационной изомерии на концентрации кластеров в этих работах не исследуется. В работе [31] было показано, что ориентационная изомерия существенно влияет на способность кластеров льда $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ адсорбировать молекулы пероксида водорода, изменяя энергию адсорбции на 10–15%. Необходимость учитывать различные возможные изомеры при описании атмосферных процессов ранее отмечалась и для других компонентов атмосферы, в частности для интермедиатов Криге [32].

Таким образом, несмотря на значительное число исследований свойств кластеров воды, вопрос о способе оценки термодинамических функций кластеров, способных к ориентационной изомерии (что необходимо для определения газофазных концентраций кластеров), в настоящее время остается открытым. Средние значения термодинамических функций можно получить по результатам молекулярного моделирования на основе теории функционала плотности или потенциалов *ab initio*, однако это требует слишком больших вычислительных затрат. Современные хорошо откалиброванные классические потенциалы (в частности, HNB2-pol и MB-pol) хорошо “работают” в случае кластеров из нейтральных молекул воды, но в случае ионизированных систем или присутствия в кластере посторонней адсорбированной молекулы примеси они становятся неприменимыми. Для таких случаев классический квантовохимический расчет остается единственным надежным способом оценки термодинамических функций. Однако стандартный подход, когда физико-химические параметры определяются для небольшого числа наиболее низкоэнергетических структур, представляется не вполне верным, поскольку в нем не учитывается потенциальный разброс параметров изомерных структур. Чтобы прояснить этот вопрос, необходимо рассмотреть плотность состояний для всего набора структур, возникающих вследствие ориентационной изомерии.

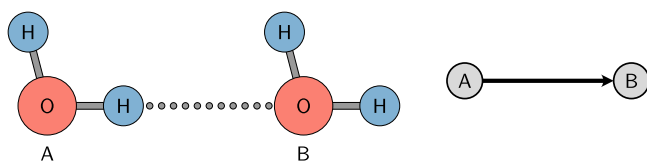


Рис. 2. Представление водородных связей в кластере воды как направленных ребер орграфа (по [30]).

Ранее нами были рассмотрены наборы ориентационных изомеров для ограниченного числа кислородных “скелетов” гексамера воды. Было показано, что даже высокоэнергетические изомеры вносят существенный вклад в газофазные концентрации кластеров [33]. В настоящей работе мы расширяем это исследование на полный набор кислородных “скелетов”. Для определения газофазных концентраций нейтральных кластеров воды рассматриваются все возможные ориентационные изомеры кластеров размером от двух до пяти молекул.

2. МЕТОДОЛОГИЯ РАСЧЕТОВ

Генерация исходных структур

Ориентационные изомеры кластеров воды можно представить в виде связанных ориентированных графов [34–36]: каждая из вершин орграфа соответствует молекуле воды в составе кластера, каждой водородной связи соответствует ребро орграфа, направленное от донора протона к акцептору (рис. 2).

Списки связанных неориентированных графов с числом вершин от 2 до 10 в формате g6, полученные Брэнданом Маккеем, представлены на сайте [37]. Для дальнейшей работы с помощью оригинальной программы, написанной на языке Python, были отобраны графы с числом вершин от 2 до 5 (соответствующие кластерам от димера до пентамера включительно) и степенью каждой вершины не более 4 (что обеспечивает выполнение модифицированных для газофазных кластеров воды правил Бернала–Фаулера). Для $n = 2, 3, 4, 5$ заданным условиям удовлетворяют 1, 2, 6, 21 граф, соответственно; отобранные графы приведены на рис. 3. Связанные неориентированные графы (и соответствующие им кислородные “скелеты”), рассматриваемые в работе, обозначаются как $(v-e-m)$, где v — число вершин графа (число молекул воды в кластере), e — число ребер графа (число водородных связей в кластере), m — порядковый номер, который присваивается каждому кластеру (H₂O)_n в пределах одного n .

Представление кислородного “скелета” в виде графа содержит лишь информацию о наличии или отсутствии водородной связи между каждой парой вершин, но не о геометрическом расположении вершин и длинах связей. Для перехода от графов к координатам атомов вершинам графа присваивались пространственные координаты (так, что все вершины оказывались лежащими на сфере) и ставились в соответствие атомы; для каждой связанной ребром пары вершин задавался потенциал Леннарда–Джонса с параметрами $\sigma = 2.8$ и $\varepsilon = 10$ в усл. ед, для каждой несвязанной пары — отталкивательная часть этого же потенциала. После этого с помощью программы глобальной оптимизации Globus [38, 39] проводилась процедура поиска структуры, обеспечивающей глобальный минимум энергии. В результате для каждого графа был получен трехмерный кислородный “скелет”, представленный набором декартовых координат для каждого из атомов кислорода.

Для генерации ориентационных изомеров использовался алгоритм *watercluster2* [34] из набора программ *nauty* и *Traces* [40]. С помощью этого алгоритма был получен список всех возможных орграфов с 2–6 вершинами, удовлетворяющих следующим условиям:

- орграф является связным;
- максимальная входящая степень каждой вершины равна двум;
- максимальная исходящая степень каждой вершины равна двум;
- максимальное число ребер между любыми двумя вершинами равно единице.

Данный набор условий обеспечивает генерацию орграфов, которые соответствуют “химически правильным” кластерам воды. Полученные орграфы были обработаны с помощью оригинальной программы на языке Python, которая анализирует каждый граф и в зависимости от расположения его ребер дополняет координаты атомов соответствующего кислородного “скелета”, полученные на предыдущем шаге, координатами атомов водорода, которые рассчитываются, исходя из тетраэдрического представления молекулы воды. Таким образом были получены все возможные в рамках теории графов изомеры для кластеров (H₂O)_{n=2–5}. Число возможных кислородных “скелетов” и ориентационных изомеров для клас-

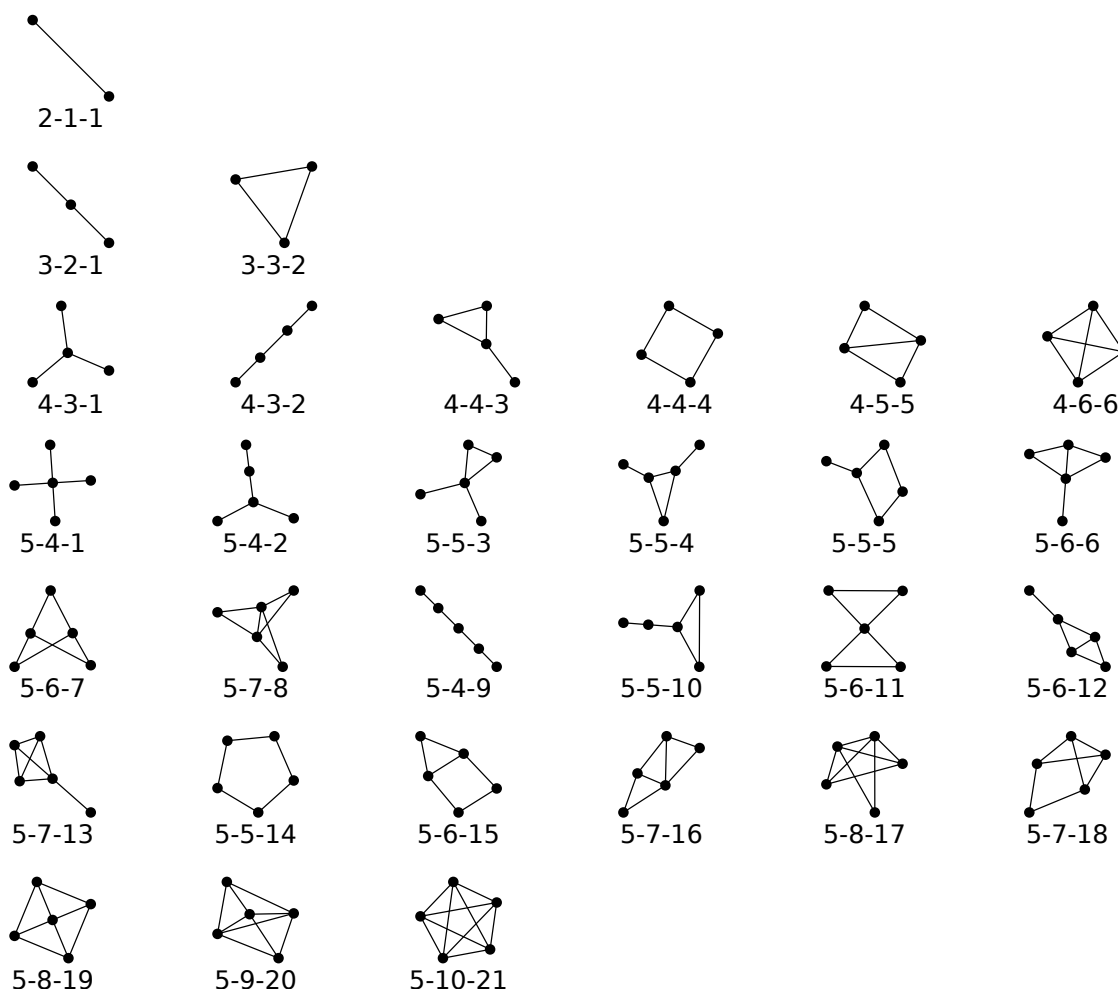


Рис. 3. Связные неориентированные графы, соответствующие рассматриваемым в работе кластерам воды.

теров воды рассматриваемых размеров представлено в табл. 1.

Расчет термодинамических параметров кластеров

Функционал и набор базисных функций для дальнейших квантовохимических расчетов были выбраны на основе специального исследования эффективности метода DFT с функционалами

Таблица 1. Число возможных изомеров для кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ размером от двух до пяти молекул (по [30])

n	Число возможных кислородных "скелетов"	Число возможных ориентационных изомеров
2	1	1
3	2	5
4	6	22
5	21	161

B3LYP, X3LYP, PBE0, M05-2X, M06, M06-2X и M11 и различными наборами базисных функций. Эффективность оценивалась путем сравнения результатов расчетов с вышеуказанными функционалами с результатами расчетов методами MP2 и CCSD(T) (базисный набор aug-cc-pVTZ) для выбранных структур мономера, димера и тримеров воды. В табл. 2 показано среднеквадратичное отклонение (RMSD) результатов различных вариантов DFT от результатов MP2 и CCSD(T) при расчете энергии образования кластера из молекул воды. На основе приведенных данных для дальнейших расчетов был выбран уровень теории X3LYP/6-311++G(2d, 2p), который обеспечивает оптимальное соотношение точности и вычислительных затрат.

Квантовохимические расчеты проводились с использованием программы Gaussian 03 [41]. Термодинамические функции рассчитывались в приближении "жесткий ротатор — гармонический

Таблица 2. Рассчитанные значения $\Delta_r E$ реакции образования кластера из отдельных молекул воды (в скобках приведены значения, рассчитанные с применением коррекции BSSE)

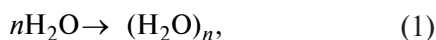
Метод	$\Delta_r E$, ккал/моль						RMSD
	2-1-1	3-2-1 (1)*	3-2-1 (2)*	3-2-1 (3)*	3-3-2 (1)*	3-3-2 (2)*	
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ	-5.22 (-4.74)	-9.38 (-8.46)	-16.27 (-14.96)	-9.37 (-8.47)	-16.27 (-14.96)	-15.47 (-14.20)	0.00 (0.00)
B3LYP/6-311++G(2d,2p)	-4.97 (-4.57)	-8.71 (-7.98)	-15.33 (-14.30)	-8.75 (-8.01)	-15.33 (-14.30)	-14.42 (-13.43)	0.79 (0.57)
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-4.57 (-4.52)	-7.94 (-7.84)	-14.35 (-14.20)	-7.99 (-7.87)	-14.35 (-14.20)	-13.53 (-13.39)	1.61 (0.66)
B3LYP/cc-pVQZ	-5.32 (-4.52)	-9.48 (-7.77)	-16.70 (-14.51)	-9.22 (-7.75)	-16.70 (-14.51)	-15.69 (-13.68)	0.28 (0.54)
MP2/6-311++G(2d,2p)	-5.36 (-4.45)	-9.55 (-7.87)	-16.49 (-13.95)	-9.61 (-7.90)	-16.49 (-13.95)	-15.66 (-13.22)	0.20 (0.79)
MP2/aug-cc-pVTZ	-5.18 (-4.71)	-9.25 (-8.34)	-16.29 (-14.96)	-9.27 (-8.36)	-16.29 (-14.96)	-15.53 (-14.25)	0.07 (0.07)
MP2/cc-pVQZ	-5.49 (-4.68)	-9.88 (-8.19)	-17.45 (-15.14)	-9.68 (-8.18)	-17.45 (-15.14)	-16.52 (-14.43)	0.85 (0.22)
PBE0/6-311++G(2d,2p)	-5.40 (-4.97)	-9.58 (-8.77)	-16.74 (-15.59)	-9.60 (-8.77)	-16.74 (-15.59)	-15.76 (-14.65)	0.33 (0.45)
PBE0/aug-cc-pVTZ	-4.98 (-4.92)	-8.75 (-8.62)	-15.68 (-15.50)	-8.76 (-8.63)	-15.68 (-15.50)	-14.79 (-14.61)	0.58 (0.37)
PBE0/cc-pVQZ	-5.63 (-4.90)	-10.06 (-8.54)	-17.72 (-15.73)	-9.79 (-8.48)	-17.72 (-15.73)	-16.66 (-14.85)	1.04 (0.52)
M06-2X/6-311++G(2d,2p)	-5.54 (-5.12)	-10.01 (-9.22)	-17.84 (-16.76)	— (—)	— (-16.76)	-16.95 (-15.92)	1.14 (1.43)
M06-2X/aug-cc-pVTZ	-5.17 (-5.09)	— (—)	-17.03 (-16.82)	— (—)	— (-16.82)	-16.26 (-16.05)	0.63 (1.62)
M06-2X/cc-pVQZ	-5.55 (-5.01)	— (—)	-18.25 (-16.82)	— (—)	— (-16.82)	-17.33 (-16.04)	1.58 (1.61)
M06/6-311++G(2d,2p)	-5.27 (-4.90)	-9.31 (-8.62)	-17.26 (-16.29)	-9.31 (-8.63)	-17.27 (-16.29)	-16.37 (-15.42)	0.68 (0.92)
M06/aug-cc-pVTZ	-4.79 (-4.63)	-8.44 (-8.13)	-16.09 (-15.62)	-8.38 (—)	-16.09 (-15.62)	-15.30 (-14.83)	0.60 (0.53)
M06/cc-pVQZ	-5.16 (-4.51)	— (—)	-17.16 (-15.41)	-9.00 (-7.76)	-17.16 (-15.41)	-16.26 (-14.61)	0.69 (0.48)
M11/6-311++G(2d,2p)	-5.42	-9.62	—	-9.64	-17.82	-16.94	0.97
M11/aug-cc-pVTZ	-4.94	-8.69	-16.48	-8.66	-16.48	-15.69	0.45
B3LYP-D3/6-311++G(2d,2p)	-5.70	-10.23	-17.66	-10.31	-17.66	-16.70	1.10
PBE0-D3/6-311++G(2d,2p)	-5.87	-10.54	-16.73	-10.59	-18.18	-17.18	1.29
X3LYP/6-311++G(2d,2p)	-5.36	-9.48	-16.45	-9.52	-16.45	-15.53	0.14
M05-2X/6-311++G(2d,2p)	-5.51	-9.92	-17.50	-9.93	-17.50	-16.62	0.92
B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ	-5.30	-9.45	-16.67	-9.54	-16.67	-15.80	0.28
PBE0-D3/aug-cc-pVTZ	-5.44	-9.70	-15.67	-9.76	-17.11	-16.20	0.56
X3LYP/aug-cc-pVTZ	-4.95	-8.68	-15.45	-8.73	-15.45	-14.63	0.71
M05-2X/aug-cc-pVTZ	-5.24	-9.36	-16.92	-9.34	-16.92	-16.15	0.47

Примечание: прочерк означает, что геометрическое строение кластера после оптимизации не совпало с геометрическим строением, полученным в расчете методом CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ.

* В скобках пронумерованы различные ориентационные изомеры, соответствующие одному кислородному “скелету”.

осциллятор” для состояния идеального газа. Визуализация результатов осуществлялась с помощью программ Chemcraft [42] и Moltran [43].

Для каждого ориентационного изомера выбранным методом были оптимизированы геометрические параметры и рассчитаны гармонические колебательные частоты. Для каждого кластера вычислялись: E_{tot} (полная энергия); $E_{tot} + ZPE$ (полная энергия с учетом энергии нулевых колебаний (zero-point energy (ZPE))); $U_{298\text{ К}}^\circ$, $H_{298\text{ К}}^\circ$, $G_{298\text{ К}}^\circ$ (полная энергия с термическими поправками до стандартной внутренней энергии, энтальпии и энергии Гиббса, соответственно) и соответствующие термодинамические функции реакции образования кластера из отдельных молекул



$$\Delta_r \varepsilon = \varepsilon_{(\text{H}_2\text{O})_n} - n\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (2)$$

Здесь $\Delta_r \varepsilon$ — один из термодинамических параметров ($\Delta_r E_{tot}$, $\Delta_r (E_{tot} + ZPE)$, $\Delta_r U_{298\text{ К}}^\circ$, $\Delta_r H_{298\text{ К}}^\circ$, $\Delta_r G_{298\text{ К}}^\circ$) реакции (1), $\varepsilon_{(\text{H}_2\text{O})_n}$ — соответствующий параметр для кластера $(\text{H}_2\text{O})_n$, $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ — для мономера H_2O . Дополнительно рассчитывались соответствующие энергии связывания $\Delta_b E$, $\Delta_b (E + ZPE)$, $\Delta_b U$, $\Delta_b H$, $\Delta_b G$, определяемые как

$$\Delta_b (E, (E + ZPE), U, H, G) = \frac{\Delta_r \varepsilon}{n}. \quad (3)$$

Полученные для разных изомерных структур значения термодинамических параметров $\Delta_r \varepsilon$ для каждого размера кластера усреднялись по формуле

$$\langle \Delta_r \varepsilon \rangle = \left(\sum_{i=1}^k \Delta_r \varepsilon_i \exp \left(-\frac{\Delta_r \varepsilon_i}{RT} \right) \right) \times \left(\sum_{i=1}^k \exp \left(-\frac{\Delta_r \varepsilon_i}{RT} \right) \right)^{-1}, \quad (4)$$

где k — число изомерных структур, для которых проводится усреднение; R — универсальная газовая постоянная; T — температура. Данная формула (в отличие от простого среднего арифметического) позволяет учесть распределение кластеров по энергии в равновесных условиях.

Расчет газофазных концентраций кластеров

После определения энергий образования кластеров и их усреднения на основании изменения энергии Гиббса $\Delta_r G_{298\text{ К}}^\circ$ реакции (1) рассчитывались константы равновесия и абсолютные равно-

весные концентрации кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ в состоянии идеального газа.

Стандартная константа равновесия вычисляется по формуле

$$K^\circ = \frac{a_{(\text{H}_2\text{O})_n}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^n}, \quad (5)$$

где $a_{\text{H}_2\text{O}}$ и $a_{(\text{H}_2\text{O})_n}$ — активности мономера воды и кластера $(\text{H}_2\text{O})_n$ соответственно.

Для компонента i в смеси газов $a_i = f_i/P^\circ$, где P° — стандартное давление, f_i — летучесть, которая в случае идеального газа равна парциальному давлению P_i компонента i в смеси [44]. Тогда в выражении для константы равновесия (5) активности a_i можно заменить на соотношения P_i/P° :

$$K^\circ = \frac{P_{(\text{H}_2\text{O})_n}/P^\circ}{(P_{\text{H}_2\text{O}}/P^\circ)^n}, \quad (6)$$

где $P^\circ = 10^5$ Па, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление насыщенного водяного пара при $T = 298.15$ К (24 Торр или 3200 Па), n — число молекул в кластере. В то же время константа равновесия выражается следующим образом:

$$K^\circ = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right). \quad (7)$$

Выразим из формулы (6) давление кластеров воды и подставим в полученное выражение K° из (7):

$$P_{(\text{H}_2\text{O})_n} = K^\circ \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ} \right)^n P^\circ = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right) \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ} \right)^{(n-1)} P_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (8)$$

Тогда выражение для абсолютной концентрации кластеров воды можно записать в виде:

$$[(\text{H}_2\text{O})_n] = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right) \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ} \right)^{(n-1)} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}. \quad (9)$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ геометрических параметров кластеров

Для некоторых кластеров оптимизация геометрических параметров сопровождалась перестройкой кислородного “скелета”. При этом в случае $n > 3$ количество стабильных структур уменьшалось: для тетрамеров осталось только три типа “скелетов” из шести исходных, для пентамеров —

11 из 21. Это можно объяснить тем, что некоторые кластеры, полученные “математически” на основе теории графов, на самом деле нестабильны и поэтому склонны к перестроению в более энергетически выгодные структуры.

Анализ кластеров, кислородные “скелеты” которых перестроились в процессе оптимизации геометрических параметров, позволяет выделить в качестве дестабилизирующего фактора наличие в кластере молекул воды, оба атома водорода которых не участвуют в образовании водородных связей, что соответствует вершинам орграфа с исходящей степенью, равной нулю. Данный факт ранее отмечался для более крупных кластеров воды и нанотрубок из молекул воды [45, 46], а также согласуется с работой [47], в терминах которой такие молекулы считаются акцепторными. В подавляющем большинстве случаев при наличии одной или нескольких таких молекул в кластере оптимизация геометрических параметров приводит к перестройке кислородного “скелета”.

Графы, соответствующие “скелетам”, которые остались после оптимизации, приведены на рис. 4.

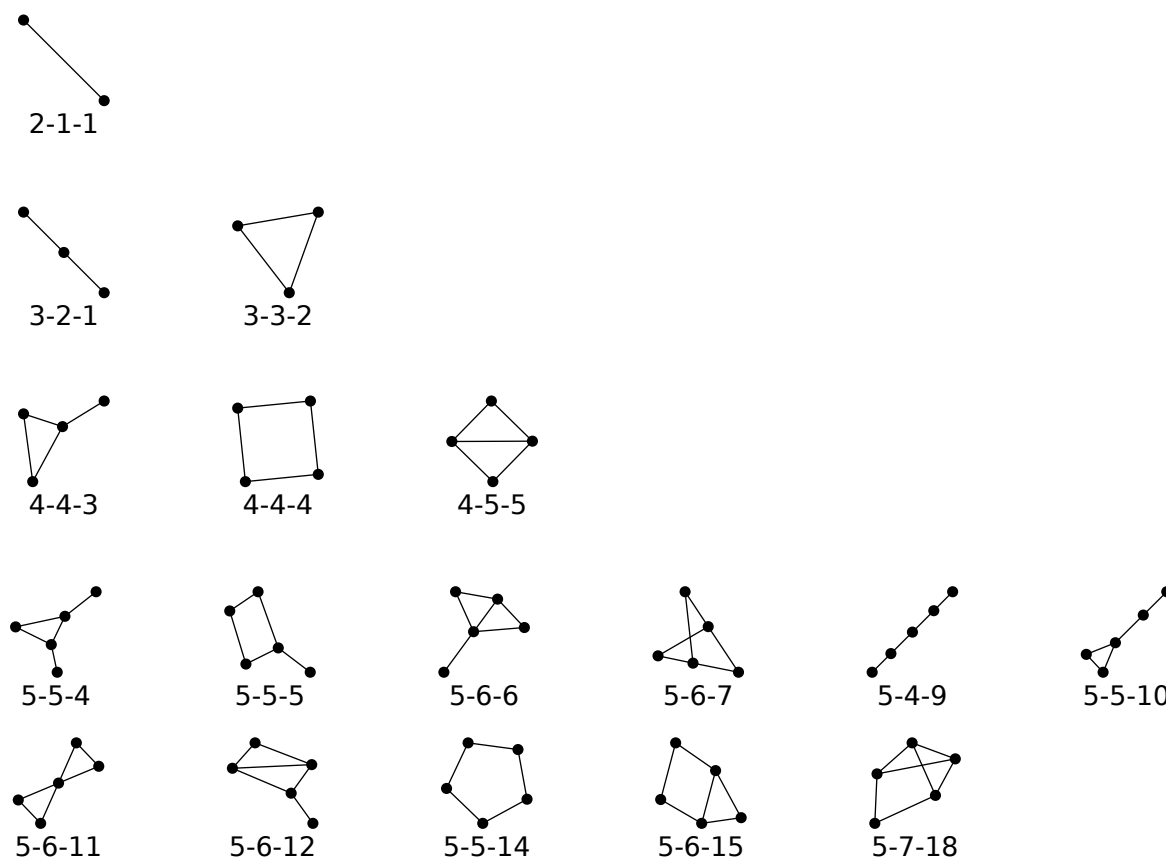


Рис. 4. Неориентированные графы, которые реализуются для кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2-5$.

На рис. 5 приведены диаграммы, отображающие структурные преобразования кислородных “скелетов” в ходе оптимизации геометрических параметров кластеров. Вдоль горизонтальной оси отмечены исходные типы кислородных “скелетов”, а разными цветами показаны типы конечных структур. Самыми многочисленными конфигурациями среди оптимизированных кластеров для $n = 3, 4, 5$ стали “скелеты” 3-3-2, 4-4-4 и 5-5-14, которые соответствуют циклическому строению кластеров. Это согласуется с имеющимися результатами других исследований, где было показано, что для водных кластеров такого размера преобладают циклические структуры. Также можно отметить, что среди реализуемых конфигураций помимо циклических изомеров преобладают структуры, которые представляют собой различные комбинации трех- и четырехчленных циклов, т.е. их строение сводится к более простым низкоэнергетическим структурным элементам. Линейные фрагменты в оптимизированных кластерах встречаются относительно редко.

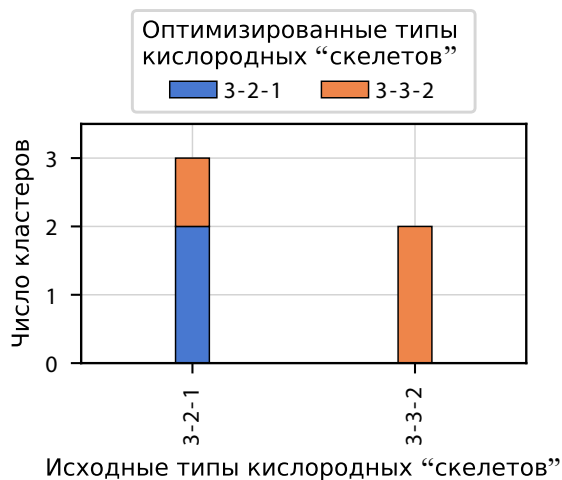
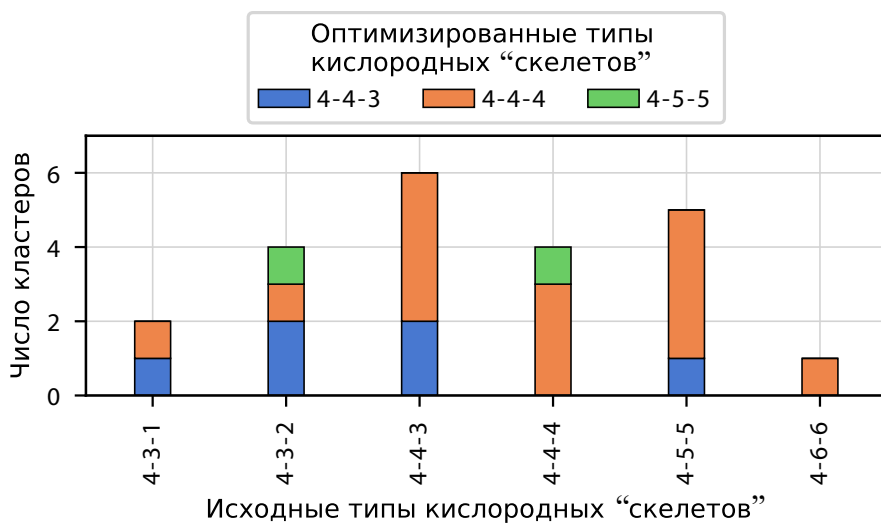
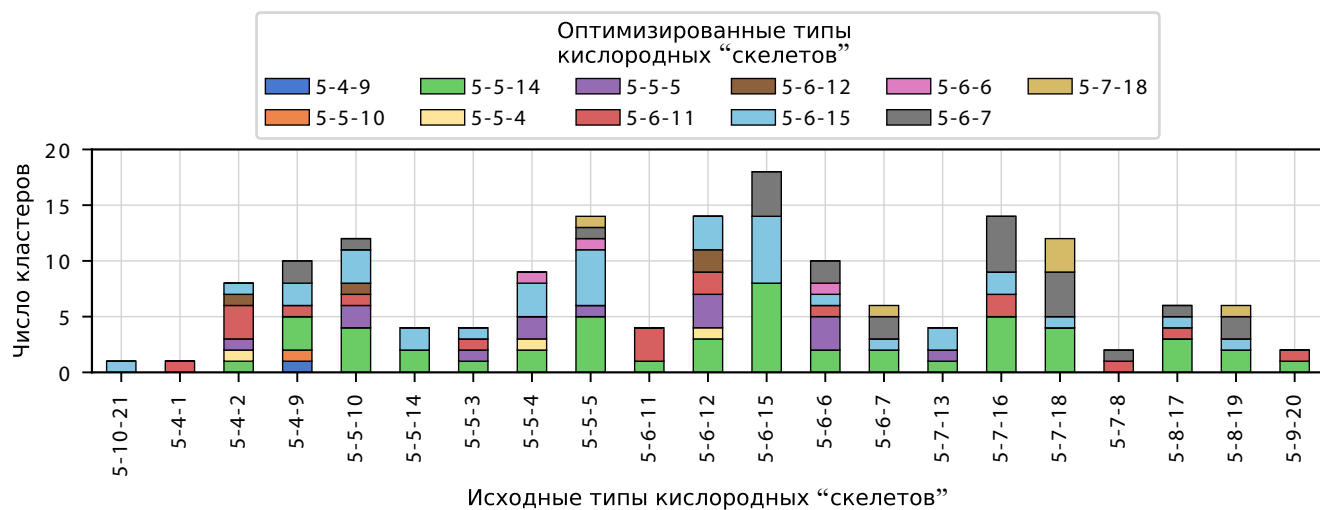
a*б**в*

Рис. 5. Анализ преобразований кислородных "скелетов" в ходе оптимизации геометрии кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$; *a* – *n* = 3, *б* – *n* = 4, *в* – *n* = 5.

Термодинамические свойства кластеров

На рис. 6 представлено распределение всех оптимизированных кластеров по энергии связывания $\Delta_b E$. Данное распределение для $n = 4, 5$ существенно отличается от гауссова; помимо диапазона энергий, в который попадает большинство структур, имеется длинный “хвост” с более высокоэнергетическими структурами. Видно, что с увеличением n ожидаемо растет медианное абсолютное значение энергии связывания в кластере, что объясняется увеличением числа водородных связей.

В табл. 3 приведены термодинамические параметры для самых низкоэнергетических изомеров каждого кислородного “скелета”. Наименьшая энергия связывания $\Delta_b E$ наблюдается для циклических изомеров; для них также характерны наименьшие (среди кластеров с одинаковым n) значения $\Delta_b(E + \text{ZPE})$, $\Delta_b U$, $\Delta_b H$, $\Delta_b G$. Структуры этих изомеров изображены на рис. 8.

В таблице 4 приведены термодинамические параметры каждого типа кислородного “скелета” рассматриваемых кластеров, усредненные по формуле (4). Усреднение термодинамических функций не повлияло на выбор самых низкоэнергетических изомеров, однако разброс между значениями параметров для кластеров одного размера заметно снизился по сравнению со значениями только для наиболее стабильных кластеров, что подтверждает предположение о существенном влиянии ориентационной изомерии кластеров воды на их физико-химические свойства.

Концентрации кластеров в газовой фазе

Рассчитанные газофазные концентрации кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n = 2-5$ приведены в табл. 5. В этой таблице в столбце для C_{sum} приводится суммарная концентрация изомерных кластеров заданного размера, C_{min} — концентрация для самой низкоэнергетической структуры (т.е. концентрация, которая рассчитывается по термодинамическим

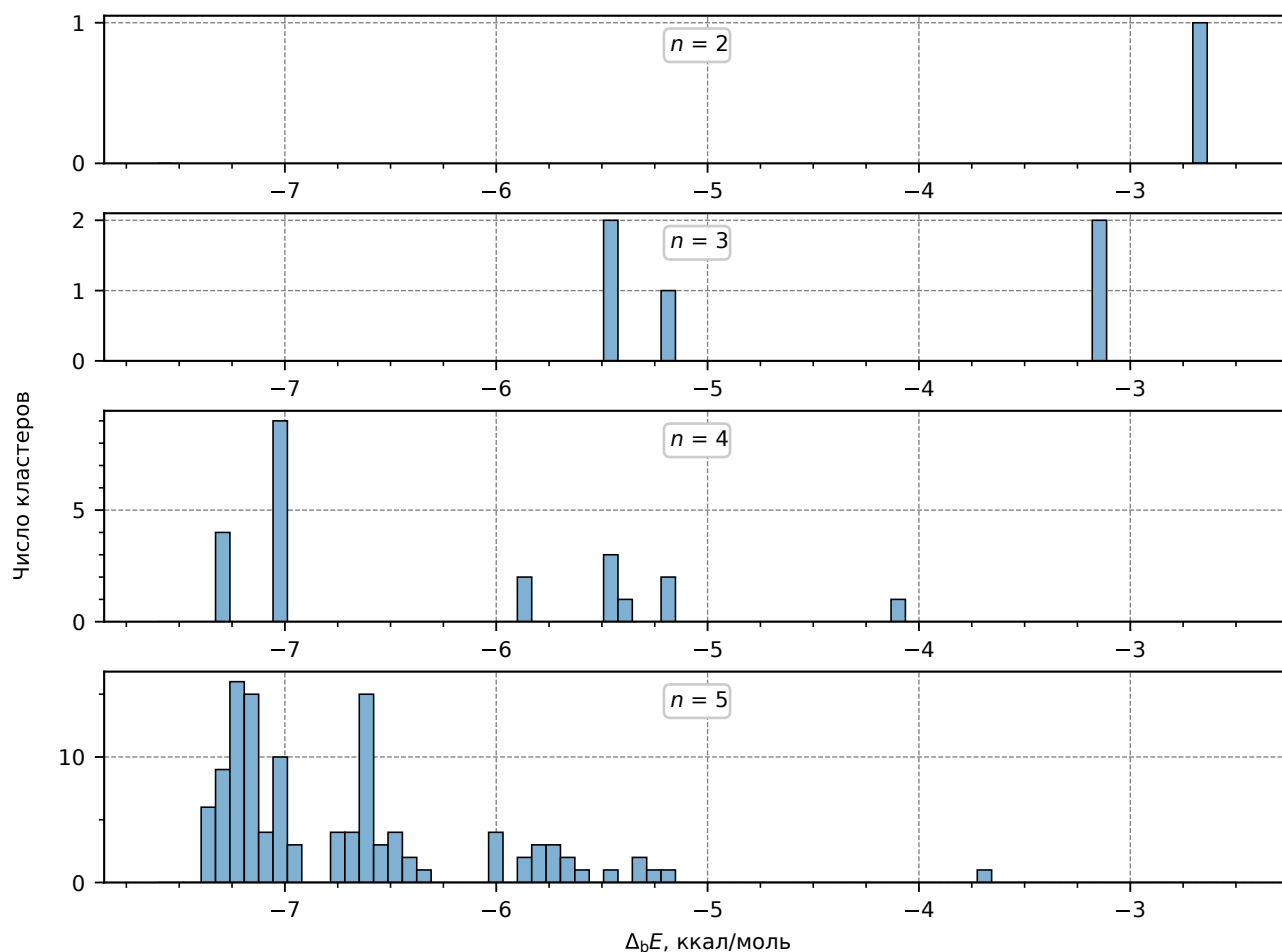


Рис. 6. Распределение кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2-5$) по энергии связывания $\Delta_b E$.

Таблица 3. Термодинамические параметры самых низкоэнергетических изомеров для кислородных “скелетов” кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2-5$

Кислородный “скелет”	$\Delta_b E$	$\Delta_b(E + \text{ZPE})$	$\Delta_b U$	$\Delta_b H$	$\Delta_b G$
2-1-1	-2.68	-1.58	-1.54	-1.84	1.26
3-2-1	-3.17	-1.89	-1.69	-2.09	1.98
3-3-2	-5.48	-3.61	-3.85	-4.24	1.33
4-4-3	-5.48	-3.63	-3.68	-4.13	1.72
4-4-4	-7.29	-5.17	-5.45	-5.89	0.72
4-5-5	-5.83	-3.83	-4.00	-4.45	1.93
5-4-9	-3.70	-2.28	-1.92	-2.39	2.26
5-5-10	-5.20	-3.39	-3.33	-3.80	2.08
5-5-14	-7.67	-5.56	-5.76	-6.23	0.68
5-5-4	-5.57	-3.73	-3.69	-4.17	1.88
5-5-5	-6.72	-4.71	-4.81	-5.28	1.19
5-6-11	-6.59	-4.47	-4.63	-5.10	1.72
5-6-12	-5.80	-3.83	-3.87	-4.35	2.09
5-6-15	-7.29	-5.15	-5.35	-5.83	1.20
5-6-6	-5.87	-3.90	-3.94	-4.41	2.04
5-6-7	-7.25	-5.06	-5.30	-5.77	1.39
5-7-18	-6.00	-3.88	-4.02	-4.49	2.45

Таблица 4. Усредненные по формуле (4) термодинамические параметры в ккал/моль для всех типов кислородных “скелетов” кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2-5$

Тип кластера	N	$\Delta_b E$	$\Delta_b(E + \text{ZPE})$	$\Delta_b U$	$\Delta_b H$	$\Delta_b G$
2-1-1	1	-2.68	-1.58	-1.54	-1.84	1.26
3-2-1	2	-3.17	-1.89	-1.68	-2.07	1.91
3-3-2	3	-5.41	-3.56	-3.78	-4.18	1.37
4-4-3	6	-5.39	-3.57	-3.61	-4.05	1.72
4-4-4	14	-7.13	-5.05	-5.30	-5.75	0.79
4-5-5	2	-5.83	-3.83	-4.00	-4.45	1.93
5-4-9	1	-3.70	-2.28	-1.92	-2.39	2.26
5-5-10	1	-5.20	-3.39	-3.33	-3.80	2.08
5-5-14	50	-7.65	-5.54	-5.74	-6.21	0.69
5-5-4	3	-5.43	-3.63	-3.58	-4.05	1.87
5-5-5	14	-6.66	-4.68	-4.76	-5.24	1.21
5-6-11	18	-6.54	-4.43	-4.58	-5.09	1.75
5-6-12	4	-5.71	-3.76	-3.79	-4.27	2.11
5-6-15	36	-7.14	-5.01	-5.21	-5.68	1.30
5-6-6	3	-5.85	-3.88	-3.92	-4.40	2.04
5-6-7	25	-7.21	-5.04	-5.26	-5.74	1.41
5-7-18	6	-5.92	-3.82	-3.95	-4.42	2.48

Примечание: N – число ориентационных изомеров, найденных для данного типа кислородного “скелета”.

Таблица 5. Газофазные концентрации частиц в см^3 кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ размером от двух до пяти молекул при $T = 298.15$ К и давлении водяного пара 3200 Па ($P^\circ = 10^5$ Па)

n	C_{sum}	C_{min}	C_{av}
2	$3.41 \cdot 10^{14}$	$3.41 \cdot 10^{14}$	$3.41 \cdot 10^{14}$
3	$2.35 \cdot 10^{12}$	$9.00 \cdot 10^{11}$	$4.16 \cdot 10^{11}$
4	$1.66 \cdot 10^{12}$	$1.90 \cdot 10^{11}$	$6.02 \cdot 10^{10}$
5	$1.18 \cdot 10^{11}$	$2.51 \cdot 10^9$	$2.43 \cdot 10^8$

Примечание: N – число ориентационных изомеров, найденных для данного типа кислородного “скелета”.

Таблица 6. Газофазные концентрации частиц в см^3 кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ размером от двух до пяти молекул различных конфигураций при $T = 298.15$ К и давлении водяного пара 3200 Па ($P^\circ = 10^5$ Па)

n	N	C_{sum}	C_{min}	C_{av}
2-1-1	1	$3.41 \cdot 10^{14}$	$3.41 \cdot 10^{14}$	$3.41 \cdot 10^{14}$
3-2-1	2	$9.71 \cdot 10^{10}$	$3.33 \cdot 10^{10}$	$4.77 \cdot 10^{10}$
3-3-2	3	$2.25 \cdot 10^{12}$	$9.00 \cdot 10^{11}$	$4.16 \cdot 10^{11}$
4-4-3	6	$1.32 \cdot 10^9$	$2.22 \cdot 10^8$	$2.14 \cdot 10^8$
4-4-4	14	$1.66 \cdot 10^{12}$	$1.90 \cdot 10^{11}$	$1.19 \cdot 10^{11}$
4-5-5	2	$1.07 \cdot 10^8$	$5.35 \cdot 10^7$	$5.35 \cdot 10^7$
5-4-9	1	$3.99 \cdot 10^3$	$3.99 \cdot 10^3$	$3.99 \cdot 10^3$
5-5-10	1	$1.80 \cdot 10^4$	$1.80 \cdot 10^4$	$1.80 \cdot 10^4$
5-5-14	50	$1.17 \cdot 10^{11}$	$2.51 \cdot 10^9$	$2.27 \cdot 10^9$
5-5-4	3	$3.33 \cdot 10^5$	$1.02 \cdot 10^5$	$1.11 \cdot 10^5$
5-5-5	14	$4.09 \cdot 10^8$	$3.26 \cdot 10^7$	$2.88 \cdot 10^7$
5-6-11	18	$5.54 \cdot 10^6$	$3.80 \cdot 10^5$	$3.02 \cdot 10^5$
5-6-12	4	$5.64 \cdot 10^4$	$1.71 \cdot 10^4$	$1.38 \cdot 10^4$
5-6-15	36	$6.32 \cdot 10^8$	$3.01 \cdot 10^7$	$1.27 \cdot 10^7$
5-6-6	3	$7.78 \cdot 10^4$	$2.51 \cdot 10^4$	$2.51 \cdot 10^4$
5-6-7	25	$1.29 \cdot 10^8$	$5.90 \cdot 10^6$	$5.05 \cdot 10^6$
5-7-18	6	$3.91 \cdot 10^3$	$8.30 \cdot 10^2$	$5.96 \cdot 10^2$

Примечание: N – число ориентационных изомеров, найденных для данного типа кислородного “скелета”.

параметрам, полученным из общепринятого подхода, когда рассматриваются только наиболее стабильные изомеры), C_{av} – концентрация, рассчитанная по среднему значению $\Delta_r G_{298}^\circ$ К. Видно, что расчет концентраций в общепринятом подходе ведет к занижению концентраций на 1–2 порядка, а с увеличением n влияние ориентационной изомерии на газофазные концентрации кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ возрастает.

Концентрации, рассчитанные аналогичным образом для каждого кислородного “скелета” кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2-5$, приведены в табл. 6. Из приведенных значений видно, что самый су-

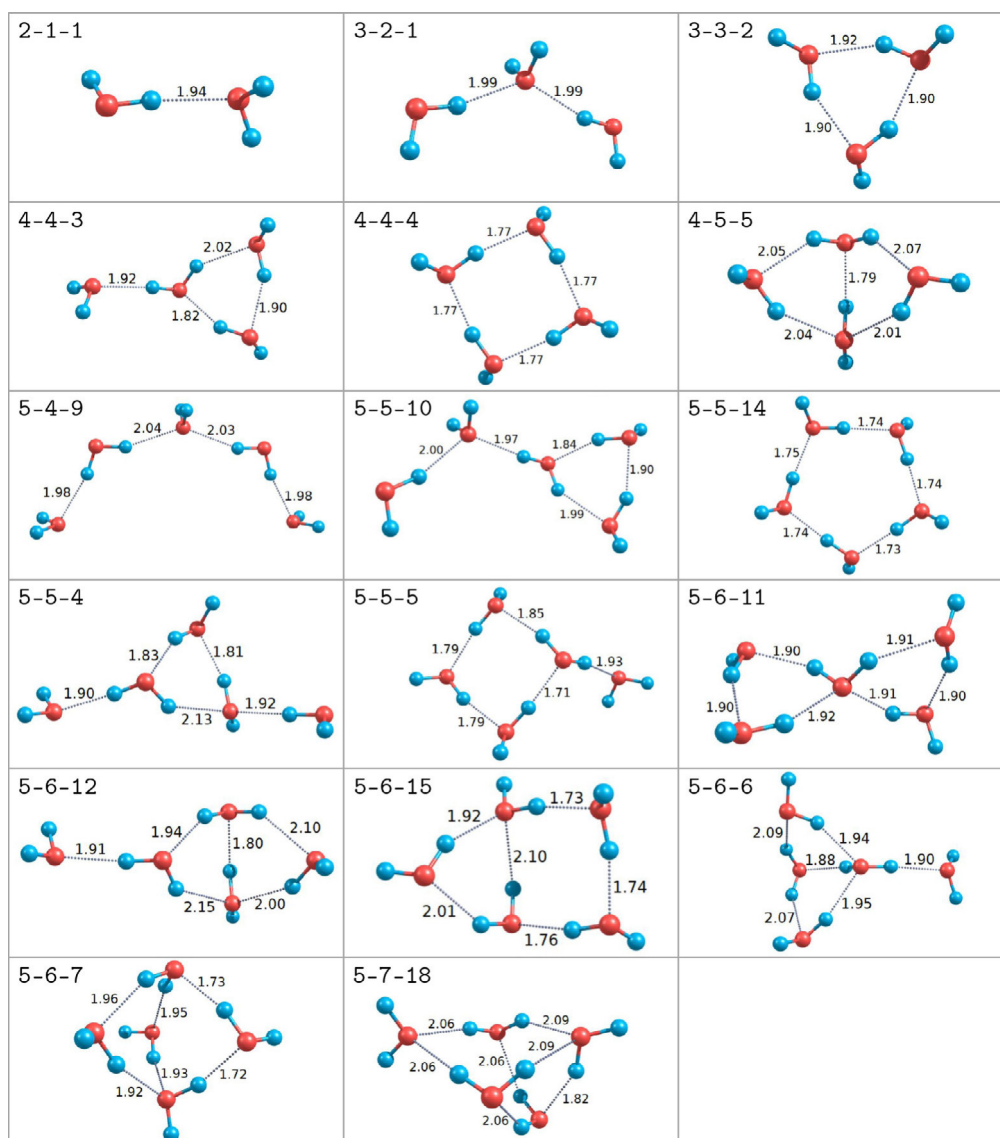


Рис. 7. Изомеры с наименьшим значением $\Delta_b E$ для каждого кислородного “скелета”; длины связей приведены в Å.

щественный вклад в суммарную концентрацию (независимо от способа оценки концентраций) вносят циклические изомеры 3-3-2, 4-4-4 и 5-5-14, которые, как было отмечено ранее, являются наиболее энергетически выгодными.

Отметим, что концентрация C_{sum} всегда больше либо равна C_{av} и C_{min} :

C_{sum} представляет собой сумму концентраций, рассчитанных для каждого кластера в отдельности, поэтому она заведомо не может быть меньше любой из этих концентраций;

концентрация C_{av} рассчитывается по усредненному значению $\Delta_r G_{298}^\circ$ К. Это усредненное значение всегда лежит в интервале между наибольшим и наименьшим значениями $\Delta_r G_{298}^\circ$ К, следовательно,

C_{av} лежит в интервале между наибольшей и наименьшей “индивидуальными” концентрациями кластеров. Таким образом, C_{sum} не может быть меньше C_{av} .

Концентрация C_{av} может быть как больше, так и меньше C_{min} . Для расчета C_{av} используется усредненное значение $\Delta_r G_{298}^\circ$ К, а для расчета C_{min} — значение $\Delta_r G_{298}^\circ$ К, соответствующее кластеру с наименьшей энергией связывания $\Delta_b E$. При этом у кластера с наименьшей энергией связывания $\Delta_b E$ энергия $\Delta_r G_{298}^\circ$ К не всегда оказывается также наименьшей (для данной группы кластеров). Следовательно, усредненное значение $\Delta_r G_{298}^\circ$ К может оказаться меньше, чем $\Delta_r G_{298}^\circ$ К самой низкоэнергетической структуры. Это объясняет случаи, когда C_{av} оказывается больше C_{min} .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены все возможные ориентационные изомеры для кластеров воды размером от двух до пяти молекул, которые можно сгенерировать на основе полного набора ориентированных графов с числом вершин от 2 до 5. Установлено, что существование большого числа изомерных кластеров воды существенно увеличивает их концентрацию в газовой фазе. Поэтому для правильного расчета концентраций кластеров необходимо учитывать явление ориентационной изомерии. Общепринятая методика расчета, когда рассматриваются только самые низкоэнергетические изомеры, приводит к занижению концентрации кластеров на 1–2 порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларин И.К. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 37; doi: 10.31857/S0207401X22050089
2. Голяк И.С., Анфимов Д.Р., Винтайкин И.Б. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 3; doi: 10.31857/S0207401X23040088
3. Голубков Г.В., Берлин А.А., Дьяков Ю.А. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 64; doi: 10.31857/S0207401X23100072
4. Vaida V. // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. № 2. P. 020901; doi: 10.1063/1.3608919
5. Anglada J.M., Hoffman G.J., Slipchenko L.V. et al. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. № 40. P. 10381; doi: 10.1021/jp407282c
6. Frederiks N.C., Hariharan A., Johnson C.J. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2023. V. 74. № 1. P. 99; doi: 10.1146/annurev-physchem-062322-041503
7. Ignatov S.K., Sennikov P.G., Razuvaev A.G. et al. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 41. P. 8705; doi: 10.1021/jp034618h
8. Ignatov S.K., Sennikov P.G., Razuvaev A.G. et al. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 16. P. 3642; doi: 10.1021/jp038041f
9. Morokuma K., Muguruma C. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 22. P. 10316; doi: 10.1021/ja00101a068
10. Vincent M.A., Palmer I.J., Hillier I.H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 14. P. 3431; doi: 10.1021/ja973640j
11. Okumoto S., Fujita N., Yamabe S. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 22. P. 3991; doi: 10.1021/jp980705b
12. Bernal J.D., Fowler R.H. // J. Chem. Phys. 1933. V. 1. № 8. P. 515; doi: 10.1063/1.1749327
13. Jordan K.D., Sen K. // Chemical Modelling. V.13. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016. P. 105; doi: 10.1039/9781782626862-00105
14. Gadre S.R., Yeole S.D., Sahu N. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 24. P. 12132; doi: 10.1021/cr4006632
15. Xantheas S.S. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 11. P. 4505; doi: 10.1063/1.469499
16. Dunn M.E., Pokon E.K., Shields G.C. // Intern. J. Quantum Chem. 2004. V. 100. № 6. P. 1065; doi: 10.1002/qua.20251
17. Dunn M.E., Pokon E.K., Shields G.C. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 8. P. 2647; doi: 10.1021/ja038928p
18. Temelso B., Archer K.A., Shields G.C. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 43. P. 12034; doi: 10.1021/jp2069489
19. Bates D.M., Tschumper G.S. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 15. P. 3555; doi: 10.1021/jp8105919
20. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Чуканов В.Н. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 3. С. 90.
21. Новрузова О.А., Новрузов А.Н., Рахманова О.Р. и др. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 7. С. 74.
22. Галашев А.Е. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 7. С. 86; doi: 10.7868/S0207401X1305004X
23. Галашев А.Е. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 11. С. 32; doi: 10.7868/S0207401X14110041
24. Дроздов С.В., Востриков А.А. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 11. С. 90.
25. Белега Е.Д., Татаренко К.А., Трубников Д.Н. и др. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 5. С. 79.
26. Babin V., Paesani F. // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 580. P. 1; doi: 10.1016/j.cplett.2013.06.041
27. Wang Y., Babin V., Bowman J.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 27. P. 11116; doi: 10.1021/ja304528m
28. Tissandier M.D., Singer S.J., Coe J.V. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 4. P. 752; doi: 10.1021/jp992711t
29. Mallory J.D., Mandelshtam V.A. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 6. P. 064308; doi: 10.1063/1.4960610
30. Brown S.E., Götz A.W., Cheng X. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 20. P. 7082; doi: 10.1021/jacs.7b03143
31. Ignatov S.K., Razuvaev A.G., Sennikov P.G. et al. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2009. V. 908. № 1–3. P. 47; doi: 10.1016/j.theochem.2009.05.003
32. Дьяков Ю.А., Адамсон С.О., Ванг П.К. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 85; doi: 10.31857/S0207401X22060036.
33. Shirokova E.A., Razuvaev A.G., Mayorov A.V. et al. // J. Clust. Sci. 2023. V. 34. № 4. P. 2029; doi: 10.1007/s10876-022-02365-9

34. *Brinkmann G.* // J. Math. Chem. 2009. V. 46. № 4. P. 1112;
doi: 10.1007/s10910-008-9496-y
35. *Kuo J.-L., Coe J.V., Singer S.J. et al.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 6. P. 2527;
doi: 10.1063/1.1336804
36. *Miyake T., Aida M.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 363. № 1–2. P. 106;
doi: 10.1016/S0009-2614(02)01150-8
37. *McKay B.* Combinatorial data; <https://users.cecs.anu.edu.au/~bdm/data/graphs.html>
38. *Ignatov S.K., Razuvaev A.G., Masunov A.E.* // Book of Abstracts "16-th V. A. Fock meeting on Quantum, Theoretical and Computational Chemistry". Sochi, Russia, 2018. P. 10.
39. *Liu D.C., Nocedal J.* // Mathemat. Programming. 1989. V. 45. № 1–3. P. 503;
doi: 10.1007/bf01589116
40. *McKay B.D., Piperno A.* // J. Symb. Comput. 2014. V. 60. P. 94;
doi: 10.1016/j.jsc.2013.09.003
41. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., J. B. Cross, Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C. and Pople J.A., Gaussian 03. Rev. D.01 Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2004.*
42. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations; <https://www.chemcraftprog.com>
43. *Ignatov S.K.* Moltran v.2.5 – Program for molecular visualization and thermodynamic calculations. University of Nizhny Novgorod, 2004; <http://www.qchem.unn.ru/moltran>
44. *DeVoe H.* Thermodynamics and Chemistry. Second Edition. 2019; <https://www2.chem.umd.edu/thermobook/v10-screen.pdf>
45. *Kirov M.V., Fanourgakis G.S., Xantheas S.S.* // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 461. № 4–6. P. 180;
doi: 10.1016/j.cplett.2008.04.079
46. *Gudkovskikh S.V., Kirov M.V.* // Chem. Phys. 2023. V. 572. P. 111947;
doi: 10.1016/j.chemphys.2023.111947
47. *Xantheas S.S.* // Chem. Phys. 2000. V. 258. № 2–3. P. 225;
doi: 10.1016/S0301-0104(00)00189-0

ORIENTATIONAL ISOMERISM IN WATER CLUSTERS (H₂O)_{n=2-5}, CORRESPONDING TO THE COMPLETE SET OF ORIENTED GRAPHS

E. A. Shirokova*, S. K. Ignatov

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

**E-mail: ekashirokova@gmail.com*

On the basis of quantum-chemical calculation X3LYP/6-311++G(2d, 2p) for orientational isomers of water clusters (H₂O)_{n=2-5}, corresponding to the full set of oriented graphs with the number of vertices from 2 to 5, thermodynamic functions and concentrations of clusters in the gas phase have been determined. It is found that the phenomenon of orientational isomerism of water clusters must be taken into account to correctly estimate the gas-phase concentrations. For the full set of orientational isomers, the concentration of water clusters in the gas phase in saturated vapor under standard conditions is 1–2 orders of magnitude higher than the concentrations calculated only for the lowest-energy structures.

Keywords: water clusters, hydrogen bonds, orientational isomerism, atmospheric chemistry, gas-phase concentrations, thermodynamics

REFERENCES

1. I.K. Larin, Russ. J. Phys. Chem. B **16**, 492 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030083>
2. Il. S. Golyak, D. R. Anfimov, I. B. Vintaykin et al., Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 320 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020264>
3. G.V. Golubkov, A.A. Berlin, Y.A. Dyakov et al., Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 1216 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123050214>
4. V. Vaida, J. Chem. Phys. **135**, 020901 (2011).
<https://doi.org/10.1063/1.3608919>
5. J.M. Anglada, G.J. Hoffman, L.V. Slipchenko et al., J. Phys. Chem. A **117**, 10381 (2013).
<https://doi.org/10.1021/jp407282c>
6. N.C. Frederiks, A. Hariharan, and C.J. Johnson, Annu. Rev. Phys. Chem. **74**, 99 (2023).
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-062322-041503>
7. S.K. Ignatov, P.G. Sennikov, A.G. Razuvaev et al., J. Phys. Chem. A **107**, 8705 (2003).
<https://doi.org/10.1021/jp034618h>
8. S.K. Ignatov, P.G. Sennikov, A.G. Razuvaev, and O. Schrems, J. Phys. Chem. A **108**, 3642 (2004).
<https://doi.org/10.1021/jp038041f>
9. K. Morokuma and C. Muguruma, J. Am. Chem. Soc. **116**, 10316 (1994).
<https://doi.org/10.1021/ja00101a068>
10. M.A. Vincent, I.J. Palmer, I.H. Hillier, and E. Akhmatskaya, J. Am. Chem. Soc. **120**, 3431 (1998).
<https://doi.org/10.1021/ja973640j>
11. S. Okumoto, N. Fujita, and S. Yamabe, J. Phys. Chem. A **102**, 3991 (1998).
<https://doi.org/10.1021/jp980705b>
12. J.D. Bernal and R.H. Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).
<https://doi.org/10.1063/1.1749327>
13. K.D. Jordan and K. Sen, in Chemical Modelling (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2016).
<https://doi.org/10.1039/9781782626862-00105>
14. S.R. Gadre, S.D. Yeole, and N. Sahu, Chem. Rev. **114**, 12132 (2014).
<https://doi.org/10.1021/cr4006632>
15. S.S. Xantheas, J. Chem. Phys. **102**, 4505 (1995).
<https://doi.org/10.1063/1.469499>
16. M.E. Dunn, E.K. Pokon, and G.C. Shields, Int. J. Quantum Chem. **100**, 1065 (2004).
<https://doi.org/10.1002/qua.20251>
17. M.E. Dunn, E.K. Pokon, and G.C. Shields, J. Am. Chem. Soc. **126**, 2647 (2004).
<https://doi.org/10.1021/ja038928p>
18. B. Temelso, K.A. Archer, and G.C. Shields, J. Phys. Chem. A **115**, 12034 (2011).
<https://doi.org/10.1021/jp2069489>
19. D.M. Bates and G.S. Tschumper, J. Phys. Chem. A **113**, 3555 (2009).
<https://doi.org/10.1021/jp8105919>
20. A.E. Galashev, O.R. Rakhmanova, and V.N. Chukanov, Khimicheskaya fizika **24**, 90 (2005).
<https://doi.org/>
21. O.A. Novruzova, A.N. Novruzov, O.R. Rakhmanova, and A.E. Galashev, Khimicheskaya fizika **26**, 74 (2007).
<https://doi.org/>
22. A.E. Galashev, Russ. J. Phys. Chem. B **7**, 502 (2013).
<https://doi.org/10.1134/S1990793113050047>
23. A.E. Galashev, Russ. J. Phys. Chem. B **8**, 793 (2014).
<https://doi.org/10.1134/S1990793114110049>
24. S.V. Drozdov and A.A. Vostrikov, Tech. Phys. Lett. **26**, 397 (2000).
<https://doi.org/10.1134/1.1262856>
25. E.D. Belega, K.A. Tatarenko, D.N. Trubnikov and E.A. Cheremukhin, Russ. J. Phys. Chem. B. **3**, 404 (2009).
<https://doi.org/10.1134/S1990793109030105>
26. V. Babin and F. Paesani, Chemical Physics Letters **580**, 1 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.06.041>

27. Y. Wang, V. Babin, J. M. Bowman, and F. Paesani, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11116 (2012).
<https://doi.org/10.1021/ja304528m>
28. M.D. Tissandier, S.J. Singer, and J.V. Coe, *J. Phys. Chem. A* **104**, 752 (2000).
<https://doi.org/10.1021/jp992711t>
29. J.D. Mallory and V.A. Mandelshtam, *J. Chem. Phys.* **145**, 064308 (2016).
<https://doi.org/10.1063/1.4960610>
30. S. E. Brown, A. W. Götz, X. Cheng et al., *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 7082 (2017).
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b03143>
31. S.K. Ignatov, A.G. Razuvaev, P.G. Sennikov, and O. Schrems, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **908**, 47 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.05.003>
32. Y.A. Dyakov, S.O. Adamson, P.K. Wang et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 543 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030149>
33. E.A. Shirokova, A.G. Razuvaev, A.V. Mayorov et al., *J. Clust. Sci.* **34**, 2029 (2023).
<https://doi.org/10.1007/s10876-022-02365-9>
34. G. Brinkmann, *J. Math. Chem.* **46**, 1112 (2009).
<https://doi.org/10.1007/s10910-008-9496-y>
35. J.-L. Kuo, J.V. Coe, S.J. Singer, Y.B. Band, and L. Ojamäe, *J. Chem. Phys.* **114**, 2527 (2001).
<https://doi.org/10.1063/1.1336804>
36. T. Miyake and M. Aida, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 106 (2002).
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01150-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01150-8)
37. B. McKay, Combinatorial data. — URL: <https://users.cecs.anu.edu.au/~bdm/data/graphs.html>
38. S.K. Ignatov, A.G. Razuvaev, and A.E. Masunov, in *Book of Abstracts "16-Th V. A. Fock Meeting on Quantum, Theoretical and Computational Chemistry"* (Sochi, 2018), p. 10.
39. D.C. Liu and J. Nocedal, *Mathematical Programming* **45**, 503 (1989).
<https://doi.org/10.1007/bf01589116>
40. B.D. McKay and A. Piperno, *J. Symb. Comput.* **60**, 94 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.jsc.2013.09.003>
41. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT. Gaussian 03, Revision D.01.
42. Chemcraft — graphical software for visualization of quantum chemistry computations.
43. S.K. Ignatov. Moltran v.2.5 — Program for molecular visualization and thermodynamic calculations, University of Nizhny Novgorod, 2004.
44. H. DeVoe. Thermodynamics and Chemistry. Second Edition. 2019. <https://www2.chem.umd.edu/thermobook/v10-screen.pdf>
45. M.V. Kirov, G.S. Fanourgakis, and S.S. Xantheas, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 180 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.04.079>
46. S.V. Gudkovskikh and M.V. Kirov, *Chem. Phys.* **572**, 111947 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2023.111947>
47. S.S. Xantheas, *Chem. Phys.* **258**, 225 (2000).
[https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00189-0](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00189-0)

УДК 544.421.081.7:544.421.032.76

РЕАКЦИИ АТОМОВ ФТОРА С БЕНЗОЛОМ, ФТОРБЕНЗОЛОМ И ХЛОРБЕНЗОЛОМ

© 2024 г. Е. С. Васильев^{1*}, И. И. Морозов¹, Н. Д. Волков¹, С. В. Савилов²,
О. С. Морозова¹, Н. И. Бутковская¹, П. С. Хомякова^{1,3}¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 09.04.2024;

после доработки 16.04.2024;

принята в печать 22.04.2024

Бензол и его производные — чрезвычайно важные вещества, применяемые в современных химических технологиях. Однако выбросы этих веществ крайне негативно влияют на атмосферу и экологию. Бензол — вещество второго класса опасности, и его воздействие на организм человека чревато тяжелыми последствиями. В случае техногенных катастроф актуальной задачей является превращение бензола в менее токсичные вещества. В настоящей работе с использованием проточного реактора низкого давления установлены кинетические закономерности реакций атомарного фтора с бензолом, фторбензолом и хлорбензолом при температуре $T = 293$ К и давлении 0.8–1.3 Торр. Контроль концентраций реагентов и продуктов осуществлялся методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Для определения констант скорости реакций применялся метод конкурирующих реакций. В качестве конкурирующей была выбрана реакция атомов фтора с циклогексаном. В результате проведенного анализа с использованием данных эксперимента и литературных источников получены значения констант скорости исследуемых реакций.

Ключевые слова: атомарный фтор, бензол, фторбензол, хлорбензол, проточный реактор, масс-спектрометрия, константа скорости реакции.

DOI: 10.31857/S0207401X24100035

1. ВВЕДЕНИЕ

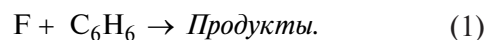
Бензол и его галоидопроизводные — одни из наиболее применяемых в промышленности и быту реактивов. Необходимость исследования атмосферных процессов с участием бензолов обусловлена не только их широким распространением, но и негативным влиянием на окружающую среду ввиду их повышенной токсичности.

Реакции бензола с галогенами, как правило, протекают по механизму замещения. В основном это связано с высокой энергетической устойчивостью бензольного кольца. Однако реакции атомарного фтора с бензолами могут протекать с разрывом бензольного кольца и, как следствие, с образованием новых продуктов.

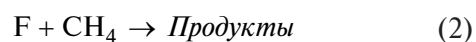
В современной литературе число публикаций, содержащих сведения о кинетических закономерностях и механизмах реакций атомов фтора с аро-

матическими молекулами, невелико [1–6]. В первую очередь эти реакции важны при исследовании непредельных углеводородов, в которых отрыв атома Н атомами F может использоваться как источник ненасыщенных радикалов. При этом необходимо также учитывать присоединение атомов фтора к двойной связи, приводящее к образованию фторированных углеводородов.

В работе [1] методом инфракрасной (ИК) люминесценции в эксперименте с проточной системой исследовалась реакция

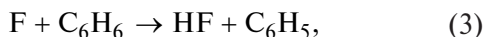


Константа скорости реакции (1) определялась относительно реакции



по спектру ИК-излучения молекулы HF(v). Следует отметить, что для реакции (1) величина пар-

циальной константы скорости канала реакции с отрывом атома водорода, т.е. канала

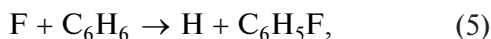


близка к константе скорости реакции (2) при комнатной температуре. Отношение констант составляет 0.97.

Авторы работы [2], используя проточный реактор низкого давления с масс-спектрометрической идентификацией продуктов, провели измерение константы скорости реакции (1) при комнатной температуре и низком давлении. В результате было получено следующее значение:

$$k_1 = (5.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (4)$$

Кроме того, были определены отношения парциальных констант скорости реакции (1) по каналу с отрывом (3) и каналу с замещением атома водорода:



и полной константы скорости реакции (1). Было установлено, что канал (5) является основным ($k_5/k_1 = 0.8$), а канал (3) — побочным ($k_3/k_1 = 0.08$). В итоге, оценивая значение k_5 по этим данным, можно получить, что

$$k_5 = (4.0 \pm 0.9) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (6)$$

В работе [7] было приведено рекомендуемое экспертами значение константы скорости реакции (2):

$$k_2 = 6.3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (7)$$

Это позволило с привлечением данных работы [1] рассчитать значение константы скорости k_3 :

$$k_3 = 6.1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (8)$$

которое оказалось в противоречии с результатами исследования из работы [2], где значение скорости k_3 на порядок меньше. Возможно, значение k_1 существенно больше, чем установленное в [2], или же парциальный вклад канала с отрывом атома водорода (3) не является малым. Таким образом, имеющиеся в литературе значения k_1 существенно различаются. Заметим также, что авторами работы [2] непосредственно определялось не значение k_1 , а величина константы скорости реакции первого порядка в условиях реакции псевдопервого порядка:

$$k_{1,0} = k_1 \cdot [\text{F}]_0 \quad (9)$$

Определение абсолютной концентрации атомов фтора, которая входит в выражение (9), представляет собой сложную задачу. В работе [2] концентрацию атомов фтора определяли, подавая в реактор поток метана и измеряя убыль его концентрации. Можно предположить, что это послужило источником ошибки в определении концентрации атомов фтора из-за различия гетерогенной гибели атомов в системах $\text{F}/\text{C}_6\text{H}_6$ ($[\text{F}] \gg [\text{C}_6\text{H}_6]$) и F/CH_4 ($[\text{F}] \ll [\text{CH}_4]$). Авторы оценивали систематическую ошибку в определении концентрации атомов всего в 10–20%. Нельзя отрицать, что такая оценка достаточно спорна. Из сказанного выше следует, что проведение дополнительных исследований для определения величины k_1 является актуальной задачей.

Кроме реакции (1) в работе [2] была исследована реакция атомов фтора с толуолом:



Данные эксперимента и для реакции (10) косвенно подтверждают предположение о вероятно большей систематической погрешности при определении концентрации атомов F. В результате проведенного исследования для реакции (10) было получено следующее значение константы скорости:

$$k_{10} = (6.6 \pm 1.5) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (11)$$

Эта величина оказалась приблизительно в четыре раза меньше, чем

$$k_{10} = (27 \pm 3) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (12)$$

полученная в эксперименте из работы [3], где газофазная реакция (10) изучалась методом импульсного радиолиза в сочетании с УФ-спектроскопией. В работе [3] в условиях псевдопервого порядка реакции ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3] \gg [\text{F}]$) было исследовано кинетическое поведение одного из продуктов реакции — бензильного радикала. Было определено соотношение между каналом реакции с образованием бензильного радикала и суммой всех каналов, в которую дополнительно входил еще и канал с образованием промежуточного комплекса. Это соотношение было установлено благодаря определению исходной концентрации атомов фтора при помощи титрования метаном. Максимальная концентрация бензильного радикала в реакции была определена по интенсивности поглощения на пиках при 253 и 305.3 нм с учетом известных сечений поглощения.

Кроме того, в работе [2] для реакции



была определена константа скорости

$$k_{13} = (7.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (14)$$

В пределах ошибки можно считать, что рост величин в ряду k_1 , k_{10} , k_{13} пропорционален количеству атомов водорода в реагирующей молекуле. Так, в пересчете на один атом Н константы скорости для реакций (1), (10) и (13) составляют:

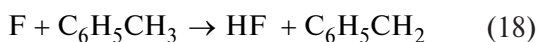
$$k_1^{\text{H}} = (8.3 \pm 2.0) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (15)$$

$$k_{10}^{\text{H}} = (8.3 \pm 1.5) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (16)$$

$$k_{13}^{\text{H}} = (7.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (17)$$

Механизм реакций (1), (10) и (13) включает в себя два ведущих канала: отрыв атома водорода с образованием HF и замещение атома водорода атомом фтора (см., например, реакции (3) и (5)). Доля вклада второго канала, которая определяется по выходу стабильных фторированных продуктов, была максимальной и составила 80% для реакции (1), уменьшилась до 50% для реакции (10) и оказалась менее 50% для реакции (13).

Для реакции (10) канал



не является основным, и его вклад составляет 20%. При этом константа скорости

$$k_{18} = (1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (19)$$

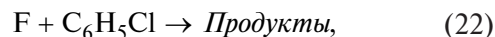
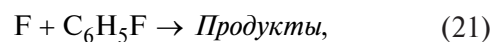
Это значение существенно меньше, чем значение

$$k_{18} = (9 \pm 2) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (20)$$

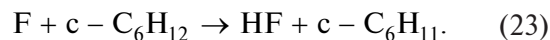
полученное в работе [3]. Вклад дополнительного реакционного канала (18) составляет $(33 \pm 3)\%$ от суммы всех каналов реакции (10). Таким образом, из обеих работ [2, 3] для реакции (10) с участием толуола канал (18) с отрывом атома Н не является доминирующим, но абсолютные величины констант скорости реакции по этому каналу различаются в 6.8 раза. Необходимо отметить, что в работах [2, 3] исследования проводились в различных экспериментальных условиях. Давление гелия в проточном реакторе [2] составляло 2 мбар, тогда как реакционная ячейка [3] была заполнена аргоном при давлении 990 мбар. В работе [3] утверждалось, что образование атомных аддуктов с ароматическими молекулами представляет собой

важный механизм реакции. Несмотря на то, что доказательств образования первичного аддукта представлено не было, авторы предполагали, что это можно объяснить стабилизацией горячего аддукта $(\text{F}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)^*$ в столкновениях с молекулами газа реакционной ячейки при общем давлении 1 атм. А образование стабильных фторированных продуктов [2] в условиях низкого давления можно объяснить быстрым мономолекулярным распадом горячего аддукта.

Цель данной работы заключалась в определении константы скорости реакции (1), что позволило уточнить и дополнить известные литературные данные. Кроме того, впервые методом конкурирующих реакций определены константы скорости реакций атомов F с галогензамещенными аналогами бензола (фторбензолом и хлорбензолом), т.е. реакций



при комнатной температуре. В качестве конкурирующей реакции во всех случаях использовалась реакция атомов фтора с циклогексаном:



В ходе эксперимента были установлены значения отношений констант скорости k_1/k_{23} , k_{21}/k_{23} и k_{22}/k_{23} . Для определения константы скорости реакции (23) были проанализированы известные литературные данные, с помощью которых был проведен расчет величины константы скорости k_{23} , необходимой для определения значений k_1 , k_{21} и k_{22} .

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Экспериментальная установка

Экспериментальная аппаратура и методика кинетических измерений были подробно описаны в работах [4, 5, 8, 9]. Эксперименты выполнялись на установке, состоящей из проточного реактора и связанного с ним масс-спектрометра, забор пробы в который осуществлялся в виде молекулярного пучка. Цилиндрический реактор из пирекса имел длину 50 см и внутренний диаметр 2.3 см. По трубке реактора протекал поток газа-носителя гелия в смеси с малым количеством атомов и молекул фтора. Вдоль оси реактора распо-

лагалась цилиндрическая трубка-инжектор диаметром 1.7 см. По ней в реактор подавалась газовая смесь, в которую входили два вещества: бензол (фторбензол, хлорбензол) и циклогексан как реагент конкурирующей реакции. Реактор имел рубашку, по которой циркулировала жидкость из термостата. Температурой этой жидкости определялась температура в реакторе, которую можно поддерживать с точностью ± 2 К. Типичная скорость газового потока в реакторе составляла 1–5 м/с. Общее давление в реакторе поддерживалось на уровне 0.8–1.3 Торр.

Атомы F получали в высокочастотном разряде смеси F_2 и He (избыток He был более 99%). Разрядная кварцевая трубка помещалась на расстоянии 40 см от напускного отверстия масс-спектрометра. Внутри разрядной трубки находилась керамическая вставка из синтетического сапфира (Al_2O_3), которая служила для снижения образования атомов кислорода при реакции атомов фтора с материалом разрядной трубки. Бензол (фторбензол, хлорбензол) и циклогексан поступали в реактор из объемных стеклянных колб, в которых они хранились в виде смеси с гелием при давлении 0.5–0.9 бар, и после тонкой регулировки газовых потоков игольчатыми вентилями вещества смешивались уже при низком давлении в области входа трубки-инжектора в реактор. Регулировка и стабилизация потока газа-разбавителя осуществлялись с помощью расходомера Mass Flow Controller 1100 Series (Type 1160 B) производства компании FUJIKIN (Japan). Давление в реакторе измерялось мембранным манометром Baratron (Type 122A) производства компании MKS (Germany).

Отбор пробы из реакционной зоны в масс-спектрометр осуществлялся в форме модулированного молекулярного пучка. Система формирования молекулярного пучка состояла из сопла и сепаратора. Пучок модулировался в камере между сепаратором и входной диафрагмой ионного источника масс-спектрометра. Вакуумная откачка объемов системы между соплом и входной диафрагмой проводилась с помощью паромасляных диффузионных насосов. Ионизация осуществлялась электронным ударом с энергией электронов 70 эВ. В качестве фильтра масс использовался квадрупольный масс-спектрометр MC7303 (Россия). После разделения по массам ионы регистрировались с помощью вторичного электрон-

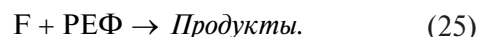
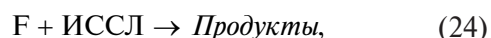
ного умножителя. Система регистрации включала в себя синхронный детектор (Princeton Applied Research, Model 124A) и IBM PC. Предел детектирования бензола (фторбензола, хлорбензола) и циклогексана составлял $\sim 10^{10}$ молекула $\cdot$ см $^{-3}$ при накоплении сигнала в течение 300 с.

2.2. Реактивы

В ходе эксперимента применялись следующие материалы: гелий чистотой 99.9999% (ООО “НИИ КМ”, марка 6.0), бензол чистотой 99.8% (АО “Экос-1”, ХЧ), циклогексан (АО Экос-1, ЧДА), фторбензол чистотой 99% (Acros Organics); хлорбензол (99%, Sigma-Aldrich); и молекулярный фтор чистотой (ОАО “КЧХК”, 5%-ная концентрация в He).

2.3. Методика кинетических измерений

Для измерения констант скорости была использована стандартная процедура метода конкурирующих реакций (МКР). Этот метод основан на том, что одна и та же активная частица (в нашем случае — атом F) может одновременно участвовать в нескольких реакциях с образованием различных продуктов. В результате применения МКР определяется отношение констант скорости $k_{\text{иссл}}/k_{\text{реф}}$ исследуемой и референсной (эталонной) реакций. Реагент исследуемой реакции, обозначенный как ИССЛ (в нашем случае — бензол, фторбензол или хлорбензол), и конкурирующее вещество, обозначенное как “РЕФ”, в различных концентрациях поступали в реактор, где совместно протекали две реакции:



Измеряя одновременно глубины превращений обоих веществ, можно определить отношение констант скорости $k_{\text{иссл}}/k_{\text{реф}}$ согласно уравнению:

$$\frac{k_{\text{иссл}}}{k_{\text{реф}}} = \ln \left(\frac{[\text{ИССЛ}]_0}{[\text{ИССЛ}]} \right) / \ln \left(\frac{[\text{РЕФ}]_0}{[\text{РЕФ}]} \right), \quad (26)$$

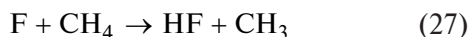
где $[\text{ИССЛ}]_0$, $[\text{РЕФ}]_0$ и $[\text{ИССЛ}]$, $[\text{РЕФ}]$ — концентрации вещества-реагента исследуемой и конкурирующей реакций до и после ввода в реакционную смесь атомарного фтора соответственно. Изменение концентраций бензола/фторбензола/хлорбензола и вещества конкурирующей реакции осуществлялось путем регулировки игольчатыми вентилями газовых потоков веществ из колб в реактор.

Отношения начальной и текущей концентраций $[\text{ИССЛ}]_0/[\text{ИССЛ}]$ и $[\text{РЕФ}]_0/[\text{РЕФ}]$ измерялись как отношения интенсивностей пиков масс-спектров соответствующих реагентов. Следует отметить, что МКР имеет преимущество по сравнению с методами измерения абсолютных констант скорости. Оно заключается в отсутствии необходимости проводить измерения абсолютной концентрации атомов, что само по себе является достаточно сложной задачей. Существенный недостаток метода состоит в том, что в рамках МКР определяется лишь отношение констант скорости двух реакций. При этом на ошибку эксперимента дополнительно накладывается ошибка, с которой определена известная константа скорости конкурирующей реакции. В данной работе была использована конкурирующая реакция, константа скорости которой максимально близка к k_1 . Это позволяет повысить точность определения константы скорости реакции (1).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Реакция атомарного фтора с бензолом

В наших предыдущих работах [4, 5] методом конкурирующих реакций была определена константа скорости реакции атомарного фтора с бензолом. Так, в работе [4] для конкурирующей реакции



было определено отношение констант скорости реакций (1) и (27):

$$k_1/k_{27} = 4.4 \pm 0.3. \quad (28)$$

С привлечением литературных данных была также рассчитана константа скорости реакции атомов фтора с бензолом при комнатной температуре:

$$k_1(293 \text{ K}) = (2.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (29)$$

В последующей работе [5] при исследовании реакции (1) были проведены дополнительные опыты с конкурирующими реакциями атомов фтора с циклогексаном, трихлоруксусной кислотой (ТХУК) и трифторуксусной кислотой (ТФУК). Были измерены зависимости глубин превращения бензола по отношению к глубинам превращения вещества-конкурента и определены отношения $k_1/k_{\text{реф}}$, которые составили следующий ряд:

$$k_1/k_{\text{реф}} = k_1/k_{23} = 0.99 \pm 0.04 (\text{РЕФ} = c - \text{C}_6\text{H}_{12}). \quad (30)$$

$$k_1/k_{\text{реф}} = 5.4 \pm 0.2 (\text{РЕФ} = \text{ТХУК}), \quad (31)$$

$$k_1/k_{\text{реф}} = 3.5 \pm 0.4 (\text{РЕФ} = \text{ТФУК}). \quad (32)$$

По результатам этих экспериментов и данных работы [4] было рассчитано среднее значение константы скорости реакции (1) при комнатной температуре:

$$k_1(293 \text{ K}) = (2.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (33)$$

Отметим, что в работе [5] для расчета k_1 было использовано значение

$$k_{23} = (1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (34)$$

установленное в работе [10] прямым измерением константы скорости реакции (23).

В настоящей работе для расчета k_1 использовано значение

$$k_{23} = (2.31 \pm 0.15) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (35)$$

которое определено в результате анализа известных литературных данных экспериментов [1, 10, 11] с непрямыми измерениями k_{23} . Здесь и далее ошибка равна 2σ , если не оговаривается иное. Представляется, что такой подход более полно охватывает имеющиеся кинетические данные, которые находятся в хорошем согласии друг с другом. Процедура такого анализа описана ниже. Ранее было установлено, что глубины превращения бензола и циклогексана в реакциях близки (см. рис. 1а), и отношение констант скорости составляет величину, указанную в (30).

На основании (35) было рассчитано значение k_1 при комнатной температуре:

$$k_1 = (2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (36)$$

Расчет этого значения проводился путем умножения k_{23} на полученное в эксперименте отношение констант, т.е.

$$k_1 = k_{23} \cdot (k_1/k_{23})_{\text{эксп}}. \quad (37)$$

Таким образом, величина k_1 , установленная в (36), находится внутри интервала представленных нами ранее в работах [4, 5] величин k_1 из (29) и (33). Отметим, что это значение существенно превышает величину k_1 из (4), которая была установ-

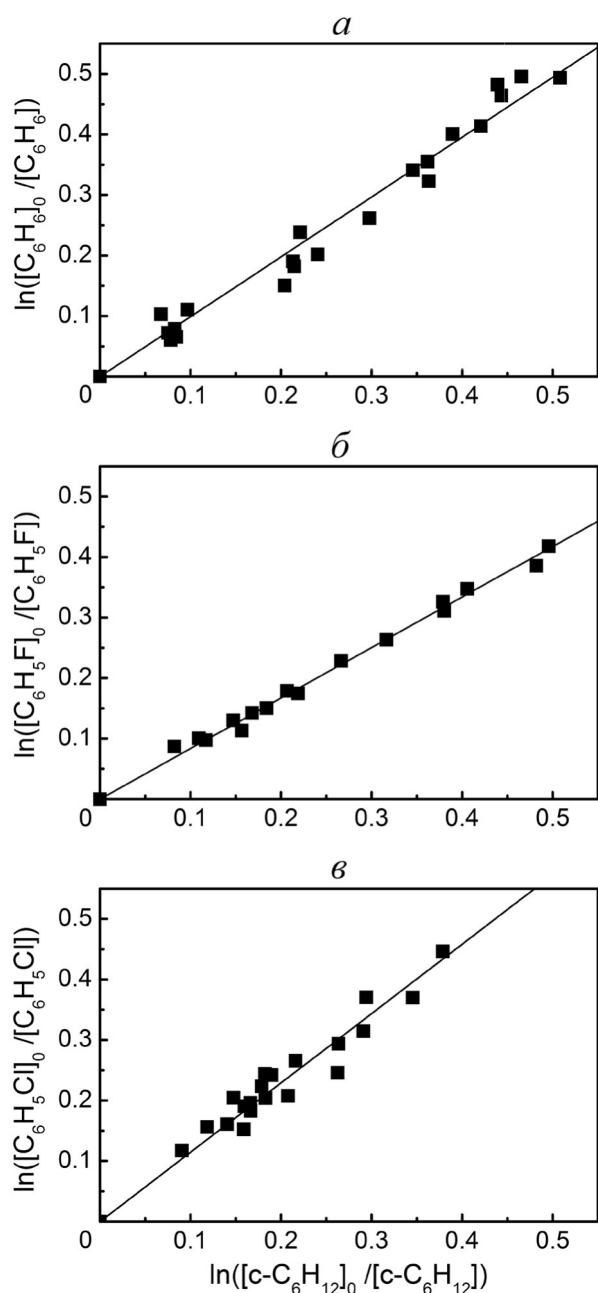


Рис. 1. Зависимости глубин превращения реагентов исследуемых реакций с атомарным фтором от глубины превращения циклогексана в реакции (23): *a* — для бензола в реакции (1); *б* — для фторбензола в реакции (21); *в* — для хлорбензола в реакции (22).

лена в эксперименте [2] с прямым измерением этой константы скорости.

3.2. Реакция атомарного фтора с фторбензолом

При исследовании реакции бензола с атомом фтора было определено, что константы скорости реакций (1) и (23) практически совпадают. Поэтому исследование кинетики газофазной реакции

(21) атомов фтора с фторбензолом при комнатной температуре проводилось в системе $F + C_6H_5F + c-C_6H_{12}$, т.е. реакция (23) выступала в роли конкурирующей. Это позволило провести эксперимент в благоприятных условиях, когда глубины превращений веществ C_6H_5F и $c-C_6H_{12}$, вероятно, близки, что происходит в том случае, когда при переходе от C_6H_6 к C_6H_5F влияние на реакционную способность атома F при взаимодействии с молекулой невелико.

Перед началом кинетического эксперимента было проведено измерение масс-спектра при ионизации фторбензола ($M = 96$ а.е.м.) электронным ударом. Энергия электронов составляла 70 эВ. Сравнение измеренного спектра со спектром, известным из базы данных NIST [12] (см. рис. 2), показало, что спектры в значительной степени подобны. Важно отметить два обстоятельства. Во-первых, в масс-спектре присутствует интенсивный молекулярный пик при $m/z = 96$, который является основным. Во-вторых, в спектре практически отсутствует осколочный молекулярный пик циклогексана $m/z = 84$. По крайней мере его высота по данным нашего эксперимента составляет менее 0.5% от высоты основного пика спектра. Заметим, что сам масс-спектр циклогексана имеет молекулярный пик при $m/z = 84$, который является достаточно интенсивным и составляет 80% от высоты основного пика. Такой характер спектров показывает, что независимый контроль за изменениями концентраций фторбензола и циклогексана можно осуществлять, измеряя в ходе реакции интенсивности пиков при $m/z = 96$ и 84 соответственно.

Как отмечалось выше, согласно литературным данным [2] основным каналом реакции (1) является замещение атома водорода атомом фтора (5). Соответственно, основным продуктом реакции (1) является фторбензол. По аналогии с реакцией (1) можно предположить, что главными первичными продуктами реакции (21) являются дифторбензолы. Эксперимент проводился в таких условиях, чтобы по возможности минимизировать количество продуктов реакции и глубины превращения реагентов. Важно отметить, что дифторбензолы имеют масс-спектры, не пересекающиеся с молекулярными пиками фторбензола ($m/z = 96$) и циклогексана ($m/z = 84$) соответственно (см. рис. 2).

На рис. 1б представлены результаты измерений глубины превращения фторбензола по отноше-

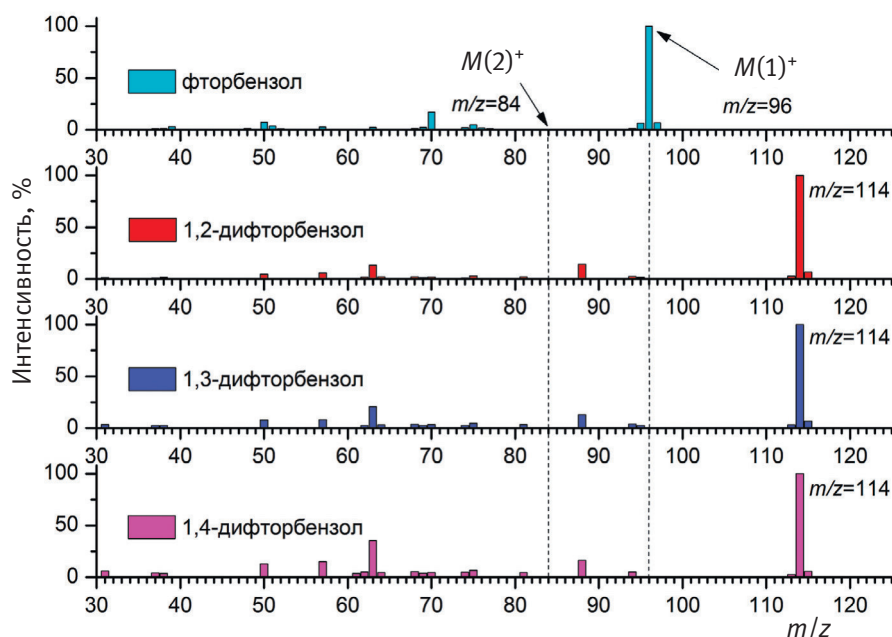


Рис. 2. Масс-спектры фторбензола и дифторбензолов по данным [12], полученные в результате ионизации электронным ударом при энергии электронов 70 эВ. Штриховыми линиями показаны места расположения молекулярных пиков фторбензола ($M(1)^+$, $m/z = 96$) и циклогексана ($M(2)^+$, $m/z = 84$).

нию к глубине превращения циклогексана. Данные получены при изменении в реакционной смеси концентраций как фторбензола, так и циклогексана. Отношение констант $k_{21}/k_{23} = (k_{21}/k_{23})_{\text{эксп}}$ определено согласно соотношению (26) по наклону прямой линии, полученной в результате линейного регрессионного анализа:

$$\left(\frac{k_{21}}{k_{23}}\right)_{\text{эксп}} = \ln\left(\frac{[C_6H_5F]_0}{[C_6H_5F]}\right) / \ln\left(\frac{[c-C_6H_{12}]_0}{[c-C_6H_{12}]}\right) = 0.84 \pm 0.02. \quad (38)$$

Здесь $[C_6H_5F]_0$, $[c-C_6H_{12}]_0$ и $[C_6H_5F]$, $[c-C_6H_{12}]$ — концентрации фторбензола и циклогексана до и после ввода в реакционную смесь атомарного фтора соответственно.

Было определено, что глубина превращения фторбензола на 16% меньше, чем для циклогексана. Пересчитывая величину (38) на один атом водорода в молекуле фторбензола, получим $k_{21,1H}/k_{23} = 0.17$. Из установленного ранее отношения констант скорости реакций (30) пересчет величины на один атом водорода в молекуле бензола дает: $k_{1,1H}/k_{23} = 0.17$. Из полученных данных можно сделать вывод, что константы скорости реакций атомов F с бензолом и фторбензолом пропорциональны количеству атомов водорода в этих молекулах.

В результате, на основе определенного в экспериментах отношения (38) и установленного в результате анализа значения (36) была рассчитана константа скорости реакции (21) при комнатной температуре:

$$k_{21} = k_{23} \cdot (k_{21}/k_{23})_{\text{эксп}} = (1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (39)$$

3.3. Реакция атомарного фтора с хлорбензолом

3.3.1. Конкурирующая реакция $F + c-C_6H_{12}$

Перед тем как проводить масс-спектральное детектирование хлорбензола в системе $F + c-C_6H_{12}$ предварительно был измерен масс-спектр хлорбензола. Напуск хлорбензола осуществлялся в ионный источник масс-спектрометра в виде молекулярного пучка непосредственно из объема проточного реактора. Спектр, полученный в результате измерения, имел пересечение с молекулярным пиком циклогексана, однако содержал осколочный пик при $m/z = 84$ с интенсивностью, которая составляет лишь 0.7% от высоты основного пика при $m/z = 112$. Вкладом такой малой величины от хлорбензола в интенсивность сигнала молекулярного пика циклогексана ($m/z = 84$) можно пренебречь.

Кроме того, были проанализированы масс-спектры термодинамически возможных продуктов

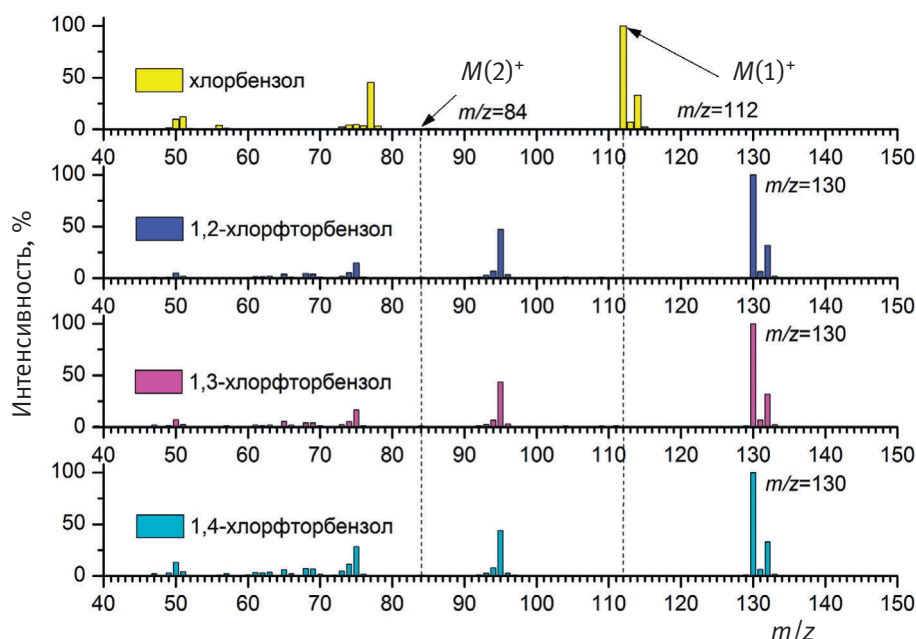


Рис. 3. Масс-спектры хлорбензола и хлорфторбензолов по данным [12], полученные в результате ионизации электронным ударом при энергии электронов 70 эВ. Штриховыми линиями показаны места расположения молекулярных пиков хлорбензола ($M(1)^+$, $m/z = 112$) и циклогексана ($M(2)^+$, $m/z = 84$).

реакции (22): фторбензола и хлорфторбензолов. Из рис. 2 видно, что спектр фторбензола не содержит осколочного пика при $m/z = 84$. Для различных изомеров хлорфторбензола (1-хлор-2-фторбензола, 1-хлор-3-фторбензола и 1-хлор-4-фторбензола) были проанализированы масс-спектры по данным NIST [12], представленные на рис. 3. В спектрах хлорфторбензолов отсутствуют пересечения с молекулярными пиками, как циклогексана ($m/z = 84$) так и хлорбензола ($m/z = 112$). В кинетических экспериментах для регистрации были использованы молекулярные ионы с массами $m/z = 112$ для хлорбензола и $m/z = 84$ для циклогексана.

На рисунке 1в представлены результаты измерений глубины превращения хлорбензола по отношению к глубине превращения циклогексана, которые получены при изменении в реакционной смеси концентраций хлорбензола и циклогексана. Отношение констант $k_{22}/k_{23} = (k_{22}/k_{23})_{\text{эксп}}$ было определено по наклону прямой линии, полученной в результате линейного регрессионного анализа, и составляет

$$k_{22}/k_{23} = (k_{22}/k_{23})_{\text{эксп}} = 1.15 \pm 0.05. \quad (40)$$

Было определено, что глубины превращения хлорбензола на 15% больше, чем таковые для ци-

клогексана. Для экспериментального отношения (40) и установленного в результате анализа значения k_{23} (см. (35)) расчет дает следующую величину:

$$k_{22} = k_{23} \cdot (k_{22}/k_{23})_{\text{эксп}} = (2.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (41)$$

3.3.2. Конкурирующая реакция $F + C_6H_6$

Ранее при определении констант скорости реакций (1) и (22) в качестве конкурирующей использовалась реакция (23). Были определены отношения констант скорости (30) и (40) реакций атома фтора с бензолом и хлорбензолом. Сравнивая эти отношения, можно утверждать, что k_{22} больше k_1 на 16%. Однако величина k_{22}/k_1 , которая может быть рассчитана из этих отношений, получается с заметной погрешностью (6%), что побудило нас провести прямое сравнение констант скорости. Эксперимент проводился непосредственно в системе $F + C_6H_6 + C_6H_5Cl$. На рис. 4 представлены совместно масс-спектры C_6H_5Cl , C_6H_6 и C_6H_5F , которые были получены при напуске индивидуальных веществ в ионный источник масс-спектрометра в виде молекулярного пучка. Видно, что молекулярный пик хлорбензола ($m/z = 112$) не имеет пересечений с осколочными пиками спектра бензола и фторбензола. Молеку-

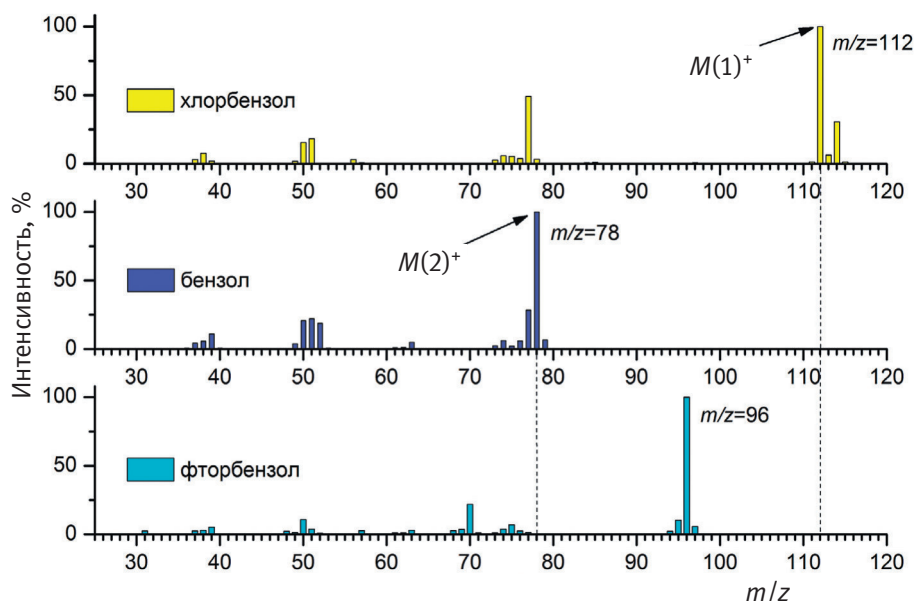


Рис. 4. Масс-спектры C_6H_5Cl , C_6H_6 и C_6H_5F , нормированные для C_6H_5Cl и C_6H_6 на 100% по наиболее интенсивным молекулярным пикам спектров при $m/z = 112$ и $m/z = 78$ соответственно. Штриховыми линиями показаны места расположения молекулярных пиков хлорбензола ($M(1)^+$, $m/z = 112$) и бензола ($M(2)^+$, $m/z = 78$).

лярный пик бензола ($m/z = 78$) не имеет пересечения с пиками спектра фторбензола, но имеет вклад от осколочного пика спектра хлорбензола. Однако интенсивность осколочного пика при $m/z = 78$ в спектре хлорбензола невелика и составляет около 3% от интенсивности основного молекулярного пика при $m/z = 112$. По этой причине мы пренебрегали вкладом хлорбензола в молекулярный пик бензола ($m/z = 78$) при регистрации изменений концентрации бензола в ходе реакции. Отметим, что спектры хлорфторбензолов [12] (как возможных продуктов реакции с участием хлорбензола) имеют чрезвычайно слабые осколочные пики при $m/z = 112$ и $m/z = 78$ (соответственно менее 0.3% и 0.1% от интенсивности молекулярных пиков при $m/z = 130$). Возможными вкладами такого типа мы также пренебрегали.

При изменении в реакционной смеси концентраций как бензола, так и хлорбензола были проведены измерения глубины превращения хлорбензола по отношению к глубине превращения бензола. По наклону прямой линии, полученной в результате линейного регрессионного анализа, согласно соотношению (26), было определено отношение констант:

$$\left(\frac{k_{22}}{k_1}\right)_{\text{эксп}} = \ln\left(\frac{[C_6H_5Cl]_0}{[C_6H_5Cl]}\right) / \ln\left(\frac{[C_6H_6]_0}{[C_6H_6]}\right) = 1.10 \pm 0.04. \quad (42)$$

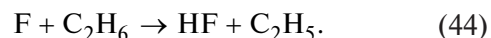
Установлено, что глубины превращения хлорбензола на 10% превосходят таковые для бензола. Величина (42) в пределах погрешностей хорошо согласуется с рассчитанным в опытах с циклогексаном значением 1.16 ± 0.06 .

3.4. Расчет константы скорости реакции атомов фтора с циклогексаном

В более ранних работах, где непрямым методом определялись константы скорости реакций с участием атома фтора, в качестве конкурирующих реакций обычно использовалась реакция (27) или реакции



и



Так, например, в работе [5] было установлено, что при комнатной температуре константа скорости реакции (1) в пределах точности эксперимента практически совпадает с константой скорости реакции (23). Это позволяет использовать реакцию (23) в качестве удобного стандарта сравнения в предположении небольшой разницы констант скоростей реакций (1), (21) и (22). В большинстве работ, когда при комнатной температуре определялась константа скорости k_{23} , проводилось сравнение кинетических данных, полученных для реакции (23) и реакций (27), (43), (44).

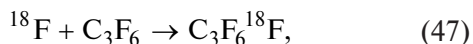
Из доступной сегодня литературы хорошо известны работы [1, 10, 11, 13], в которых при комнатной температуре определялись константы скорости реакции (23). В работе [10] в результате прямых измерений была установлена величина k_{23} (см. (34)), а также были измерены константы скорости реакций (27) и (44):

$$k_{27} = 4.32 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (45)$$

$$k_{44} = 9.96 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (46)$$

что позволяет, определив реакцию (27) в качестве референсной, рассчитать отношения: $k_{23}/k_{27} = 3.04$ и $k_{44}/k_{27} = 2.31$. Следует отметить, что указанные в (45) и (46) величины k_{27} и k_{44} существенно меньше, чем значения, рекомендуемые в настоящее время [7] и представленные в недавних публикациях. При этом ранее мы отмечали [14], что отношение $k_{44}/k_{27} = 2.34$ лежит близко к средней величине, полученной на основании данных других работ.

В более позднем исследовании [11] для температуры, близкой к комнатной ($T = 303 \text{ K}$), были получены данные с использованием термализованных атомов ^{18}F и референсной реакции



которые позволили установить отношения

$$k_{23}/k_{27} = 4.3 \pm 0.4, k_{44}/k_{27} = 2.86 \pm 0.15. \quad (48)$$

В дальнейшем с использованием метода ИК-хемилюминесценции авторы работы [1] сравнивали интенсивности эмиссии молекул HF из реакций (23), (27), (43) и (44) и определяли значения k_{23}/k_{27} , k_{43}/k_{27} , k_{44}/k_{27} . Референсной реакцией выступала реакция (27). Можно отметить, что для отношения k_{23}/k_{27} было получено значение 4.3, которое практически совпало с установленным ранее в работе [11]. Для отношения k_{44}/k_{27} было представлено два значения: 2.1 и 3.0, полученные при различных условиях эксперимента. В публикации [1] отмечен тот факт, что установленные величины k_{43}/k_{27} (0.37, 0.36) хорошо соответствовали известным в то время литературным данным (0.39, 0.34, 0.42 и 0.41).

Рекомендуемые в настоящее время значения [5, 15] равны

$$k_{27} = 6.3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \quad (49)$$

и

$$k_{43} = 2.4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (50)$$

Соответственно, отношение рекомендуемых констант — $(k_{43}/k_{27})_{\text{рек}} = 0.38$. Хорошее соответствие величин k_{43}/k_{27} и $(k_{43}/k_{27})_{\text{рек}}$ косвенно указывает и на надежность данных, полученных для k_{23}/k_{27} и k_{44}/k_{27} . То же самое можно отметить и для результатов работы [11], где также было определено близкое к $(k_{43}/k_{27})_{\text{рек}}$ отношение $k_{43}/k_{27} = 0.39 \pm 0.01$.

В работе [13] реакция (23) исследовалась в проточном реакторе при низком давлении (~1 мбар) при комнатной температуре 290–300 K с детектированием реагентов методом масс-спектрометрии. В эксперименте было определено отношение k_{23}/k_{44} и представлено значение

$$k_{23} = 9.47 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (51)$$

которое было рассчитано на основании анализа литературных данных для величины k_{44} .

В экспериментальных работах [1, 10, 11] при исследовании реакции (23) было определено отношение k_{44}/k_{27} . Среднее расчетное значение, полученное по данным этих работ составляет величину

$$(k_{44}/k_{27})_{\text{cp}} = 2.6 \pm 0.4 (\sigma). \quad (52)$$

В работе [14] нами было получено среднее значение отношения k_{44}/k_{27} для более широкого ряда экспериментов:

$$(k_{44}/k_{27})_{\text{cp}2} = 2.3 \pm 1.0. \quad (53)$$

Очевидно, что различие величин (52) и (53) не превышает 12%. Такое хорошее соответствие позволяет сделать предположение, что и для величин k_{23}/k_{27} , k_{23}/k_{44} результаты, приведенные в работах [1, 10, 11], являются достоверными.

Было проанализировано также значение отношения k_{23}/k_{44} , представленное в работах [1, 10, 11, 13]. Среднее значение, рассчитанное по данным работ [1, 10, 11], составляет

$$(k_{23}/k_{44})_{\text{cp}} = 1.6 \pm 0.7. \quad (54)$$

Однако имеются данные работы [13], которые существенно отличаются от остальных. В [13] было получено значение

$$k_{23}/k_{44} = 0.71 \pm 0.07, \quad (55)$$

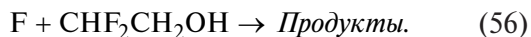
которое заметно меньше средней величины (54) и даже не укладывается в доверительный интервал $\pm 2\sigma$ от средней величины. Кроме того, можно отметить расхождение с результатами, полученными нами ранее. В работе [5] мы установили, что при комнатной температуре выполняется соотношение (30), т.е. константа скорости k_{23} практически совпадает с величиной k_1 , представленной в (33). При этом величина k_1 из (33) более чем в два раза превосходит значение k_4 , полученное в [13] (см. (51)). Эти противоречия послужили основанием для исключения данных работы [13] при расчете $(k_{23}/k_{44})_{\text{cp}}$ — см. табл. 1.

Таблица 1. Относительные величины констант скорости k реакций (23), (27) и (44) при комнатной температуре, полученные из литературных источников

Литературный источник	Отношения констант скорости реакций	
	k_{23}/k_{27}	k_{23}/k_{44}
[1]	4.3	1.43
[1]	—	2.05
[10]	3.04	1.32
[11]	4.3 ± 0.4	1.48 ± 0.15
[13]	—	0.71 ± 0.07
Среднее значение*	$3.9 \pm 0.7 (\sigma)$	$1.6 \pm 0.3 (\sigma)$

* Усреднение проводится по данным работ [1, 10, 11].

В отмеченный выше ряд работ, где были получены кинетические данные для реакции (23), можно включить и нашу работу [16], в которой при комнатной температуре была определена константа скорости реакции



В этом исследовании основная реакция (56) протекала совместно с конкурирующей реакцией, которой в одном случае была реакция (27), а в другом — (23). В результате были получены следующие отношения констант скорости:

$$k_{56}/k_{27} = 2.37, \quad (57)$$

$$k_{56}/k_{23} = 0.69, \quad (58)$$

что позволяет установить еще одно значение, а именно

$$k_{23}/k_{27} = 3.43, \quad (59)$$

которое можно добавить к ряду известных значений (см. табл. 1). Полагаем, что такая операция справедлива, так как установленная величина (59) располагается внутри доверительного интервала средней величины (см. табл. 1):

$$(k_{23}/k_{27})_{\text{cp}} = 3.9 \pm 0.7 (\sigma). \quad (60)$$

Учитывая значение k_{23}/k_{27} из работы [16], величина $(k_4/k_6)_{\text{cp2}}$ окончательно составит

$$(k_{23}/k_{27})_{\text{cp2}} = 3.8 \pm 0.6 (\sigma). \quad (61)$$

Представленный подход с использованием (61) и (54) дает возможность рассчитать независимо два значения константы скорости реакции (23):

$$\begin{aligned} k_{23}(1) &= (k_{23}/k_{27})_{\text{cp2}} \cdot k_{27} = \\ &= (2.4 \pm 0.9) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \end{aligned} \quad (62)$$

$$\begin{aligned} k_{23}(2) &= (k_{23}/k_{44})_{\text{cp}} \cdot k_{44} = \\ &= (2.3 \pm 1.0) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \end{aligned} \quad (63)$$

В пределах погрешностей имеется хорошее совпадение результатов (62) и (63). Можно предположить, что оба значения в нашем расчете равнозначны. Тогда, используя среднее значение, окончательно для константы скорости реакции (23) получим значение (35). Полагаем, что подобный подход определения величины k_{23} обеспечивает более объективный результат, так как основывается на анализе большинства имеющихся в литературе экспериментальных данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с использованием проточного реактора низкого давления установлены кинетические закономерности реакций атомарного фтора с бензолом, фторбензолом и хлорбензолом при температуре $T = 293 \text{ K}$ и давлении $0.8\text{--}1.3 \text{ Торр}$. Контроль концентраций реагентов и продуктов осуществлялся методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Масс-спектры были получены в результате ионизации реагентов электронным ударом при энергии электронов 70 эВ .

Для определения констант скорости реакций применялся метод конкурирующих реакций. В качестве конкурирующей реакции была выбрана реакция атомов фтора с циклогексаном. По измеренным зависимостям глубин превращения бензола, фторбензола и хлорбензола от глубины

превращения циклогексана были определены отношения констант скорости исследуемых и конкурирующей реакций. Константа скорости конкурирующей реакции

$$k(\text{F} + c\text{-C}_6\text{H}_{12}) = (2.31 \pm 0.15) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

рассчитана на основе имеющихся литературных данных экспериментов с непрямыми измерениями. В результате расчетов получены следующие значения констант скорости исследуемых реакций:

$$k(\text{F} + \text{C}_6\text{H}_6) = (2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$k(\text{F} + \text{C}_6\text{H}_5\text{F}) = (1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$k(\text{F} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) = (2.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Проведено сравнение величины $k(\text{F} + \text{C}_6\text{H}_6)$ с имеющимися литературными данными. Величины $k(\text{F} + \text{C}_6\text{H}_5\text{F})$ и $k(\text{F} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ получены впервые.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований, связанных с изучением реакционной способности ряда органических загрязнителей окружающей среды в тропосфере [4–6, 8, 9, 16–19].

Работа выполнена в рамках (госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith D.J., Setser D.W., Kim K.C. et al. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 9. P. 898; <https://doi.org/10.1021/j100524a019>
2. Ebrecht J., Hack W., Wagner H.G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 5. P. 619; <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930520>
3. Markert F., Pagsberg P. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 209. № 5-6. P. 445; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)80115-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)80115-6)
4. Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В. и др. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 10. С. 1484; <https://doi.org/10.31857/S0044453720100295>
5. Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 30; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21100125>
6. Adamson S.O., Kharlampidi D.D., Shtyrkova A.S. et al. // Atoms. 2023. V. 11. № 10. 132; <https://doi.org/10.3390/atoms11100132>
7. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. № 11. P. 3625; <https://doi.org/10.5194/acp-6-3625-2006>
8. Васильев Е.С., Карпов Г.В., Шартава Д.К. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 10; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050119>
9. Морозов И.И., Васильев Е.С., Бутковская Н.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 26; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23100114>
10. Pearson R., Cowles J., Hermann G. et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1973. V. 9. № 9. P. 879; <https://doi.org/10.1109/JQE.1973.1077761>
11. Manning R.G., Grant E.R., Merrill J.C. et al. // Intern. J. Chem. Kinet. 1975. V. 7. № 1. P. 39; <https://doi.org/10.1002/kin.550070106>
12. NIST Standard Reference Database. Number 69 / Eds. Linstrom P.J., Mallard W.G. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2018.
13. Heinemann-Fiedler P., Hoyermann K., Rohde G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 11. P. 1400; <https://doi.org/10.1002/bbpc.199000042>
14. Vasiliev E.S., Morozov I.I., Karpov G.V. // Intern. J. Chem. Kinet. 2019. V. 51. № 12. P. 909; <https://doi.org/10.1002/kin.21319>
15. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. № 4. P. 981; <https://doi.org/10.5194/acp-7-981-2007>
16. Васильев Е.С., Морозов И.И., Хак В. и др. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 6. С. 859.
17. Адамсон С.О., Харлампики Д.Д., Штыркова А.С. и др. // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 6. С.
18. Морозов И.И., Васильев Е.С., Волков Н.Д. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 16; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22100089>
19. Голяк Ил.С., Анфимов Д.Р., Винтайкин И.Б. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23040088>

REACTIONS OF FLUORINE ATOMS WITH BENZENE, FLUOROBENZENE AND CHLOROBENZENE

E. S. Vasiliev^{1,*}, I. I. Morozov¹, N. D. Volkov¹, S. V. Savilov², O. S. Morozova¹,
N. I. Butkovskaya¹, P. S. Khomyakova^{1,3}

¹ *Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

² *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

³ *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

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

Benzene and its derivatives are extremely important substances in modern chemical technologies. However, emissions of these substances have an extremely negative impact on the atmosphere and ecology. Benzene is a substance of the second class of danger and its effect on the human body is fraught with serious consequences. In the event of man-made disasters, an urgent task is to convert benzene into less toxic substances. In this work, using a low-pressure flow reactor, the kinetic patterns of the reactions of atomic fluorine with benzene, fluorobenzene, and chlorobenzene at a temperature $T = 293$ K and a pressure of 0.8–1.3 Torr were established. The concentrations of reagents and products were controlled by molecular beam mass spectrometry. To determine reaction rate constants, the method of competing reactions was used. The reaction of fluorine atoms with cyclohexane was chosen as a competitor. As a result of the analysis using experimental and literature data, the following values of the rate constants of the studied reactions were obtained.

Keywords: atomic fluorine, benzene, fluorobenzene, chlorobenzene, flow reactor, mass spectrometry, reaction rate constant.

REFERENCES

1. D. J. Smith, D. W. Setser, K. C. Kim, and D. J. Bogan, *J. Phys. Chem.* **81**, 898 (1977).
<https://doi.org/10.1021/j100524a019>
2. J. Ebrecht, W. Hack, and H. G. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **93**, 619 (1989).
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930520>
3. F. Markert and P. Pagsberg, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 445 (1993).
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)80115-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)80115-6)
4. E. S. Vasiliev, N. D. Volkov, G. V. Karpov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. A* **94**, 2004 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S0036024420100295>
5. E. S. Vasiliev, N. D. Volkov, G. V. Karpov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 789 (2021);
<https://doi.org/10.1134/S1990793121050213>
6. S. O. Adamson, D. D. Kharlampidi, A. S. Shtyrkova, et al., *Atoms* **11**, 132 (2023).
<https://doi.org/10.3390/atoms11100132>
7. R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, et al., *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 3625 (2006).
<https://doi.org/10.5194/acp-6-3625-2006>
8. E. S. Vasiliev, G. V. Karpov, D. K. Shartava, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 388 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030113>
9. I. I. Morozov, E. S. Vasiliev, N. I. Butkovskaya, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 1091 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123050251>
10. R. Pearson, J. Cowles, G. Hermann, D. Gregg, and J. Creighton, *IEEE J. Quantum Electron.* **9**, 879 (1973).
<https://doi.org/10.1109/JQE.1973.1077761>
11. R. G. Manning, E. R. Grant, J. C. Merrill, N. J. Parks, and J. W. Root, *Int. J. Chem. Kinet.* **7**, 39 (1975).
<https://doi.org/10.1002/kin.550070106>
12. NIST Chemistry WebBook. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
13. P. Heinemann-Fiedler, K. Hoyer mann, and G. Rohde, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94**, 1400 (1990).
<https://doi.org/10.1002/bbpc.199000042>
14. E. S. Vasiliev, I. I. Morozov, and G. V. Karpov, *Int. J. Chem. Kinet.* **51**, 909 (2019).
<https://doi.org/10.1002/kin.21319>
15. R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, et al., *Atmos. Chem. Phys.* **7**, 981 (2007).
<https://doi.org/10.5194/acp-7-981-2007>
16. E. S. Vasiliev, I. I. Morozov, W. Hack, K.-H. Hoyer mann, and M. Hold, *Kinet. Catal.* **47**, 834 (2006).
<https://doi.org/10.1134/S0023158406060048>
17. S. O. Adamson, D. D. Kharlampidi, A. S. Shtyrkova, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **18**, 627 (2024).
<https://doi.org/10.1134/S1990793124700192>
18. I. I. Morozov, E. S. Vasiliev, N. D. Volkov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 877 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050220>
19. Il. S. Golyak, D. R. Anfimov, I. B. Vintaykin, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 320 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020264>

УДК 541.124

МЕХАНИЗМЫ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ
АТОМОВ АЗОТА И КИСЛОРОДА© 2024 г. С. Н. Козлов^{1*}, Б. Е. Жестков^{2,3}¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия²Центральный аэрогидродинамический институт им. Н.Е. Жуковского, Жуковский, Россия³Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*E-mail: kozlovse@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.02.2024;

после доработки 16.03.2024;

принята в печать 20.03.2024

Рассмотрена проблема гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода. Проведен анализ процессов, влияющих на результаты измерений вероятности рекомбинации. В работе представлены данные авторов по гетерогенной рекомбинации атомов в диапазонах температур 300–3000 К и давлений 0.01–50 гПа. Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов О и N на поверхности кварца измерены с помощью метода резонансно-флуоресцентной спектроскопии в строго контролируемых условиях при температурах 300–1000 К и давлениях 0.01–10 гПа в реакторах ИБХФ. Определены области давлений и температур, где рекомбинация происходит преимущественно по схеме Ленгмюра–Хиншельвуда или Райдила–Или. В экспериментах на установке ВАТ-104 ЦАГИ в диапазонах температур 1000–3000 К и давлений 5–50 гПа определены эффективные значения константы скорости совместной гетерогенной рекомбинации, K_w , атомов азота и кислорода с помощью измерений удельных тепловых потоков. Исследовались покрытия с поверхностным слоем, близким по составу к кварцу, и ряд высокотемпературных керамик на базе боридов гафния (циркония). При этом показано, что гетерогенная рекомбинация имеет место и при температурах 2500–3000 К. Рассмотрен новый механизм гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода. Под воздействием высокоскоростного потока плазмы керамика окисляется и образуется слой поликристаллов оксида гафния (циркония). Наблюдающийся скачок температуры при ≈ 1000 К и теплового потока до 4–5 раз вызван каталитической активностью тетрагональной и кубической фаз поликристаллов HfO_2 (ZrO_2). Высокая каталитическая активность оксидного слоя, по-видимому, объясняется новым механизмом рекомбинации, связанным с встраиванием атомов азота и кислорода в кристаллическую решетку (образованием твердого раствора).

Ключевые слова: гетерогенная рекомбинация атомов, резонансно-флуоресцентная спектроскопия, кварцевый реактор, вероятность рекомбинации, центр катализа, константа скорости K_w , встраивание атомов, кристаллическая решетка, твердый раствор.

DOI: 10.31857/S0207401X24100048

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблемы создания возвращаемых космических аппаратов (ВКА) в первую очередь связаны с экстремальными тепловыми и силовыми нагрузками, а также с химическим воздействием на аппарат набегающего плазменного потока. При этом основной вклад в тепловой поток к аппарату может вносить рекомбинация атомов на его поверхности. Гетерогенная рекомбинация атомов — один из основных процессов в плазме [1, 2], и представляющих интерес для целого ряда высокотемпературных технологий, что делает

исследования гетерогенной рекомбинации весьма актуальными.

В последнее время проведены исследования гетерогенной рекомбинации атомов в строго контролируемых условиях [3–6]. При температурах 300–1000 К и давлениях 0.01–10 гПа на реакторах ИБХФ с помощью метода резонансно-флуоресцентной спектроскопии (РФС) измерены вероятности гетерогенной рекомбинации атомов О и N на поверхности кварца. Получен ряд результатов [3–5], представляющих особый интерес в связи с тем, что на ряде эрозионностойких покрытий и теплозащитных материалов формируется защитная

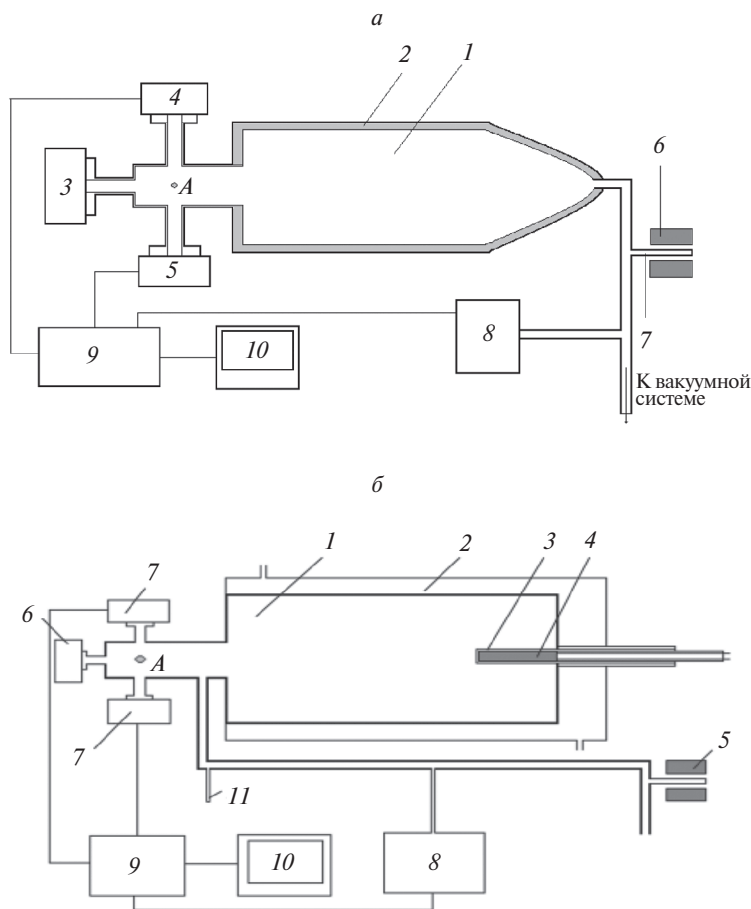


Рис. 1. *а* – Установка для измерения вероятности гетерогенной рекомбинации атомов: 1 – кварцевый реактор с нагреваемыми стенками для температур 300–700 К; 2 – печь; 3 – источник резонансного излучения; 4–5 – приемники резонансного излучения; 6 – СВЧ-резонатор, обеспечивающий диссоциацию газа в кварцевом отростке 7, 8 – датчик давления; 9 – электронная система обработки сигналов; 10 – компьютер. *б* – другой вариант установки 1 – кварцевый реактор с охлаждаемыми стенками; 2 – кварцевая “рубашка”; 3 – исследуемый образец; 4 – нагреватель; 5 – резонатор СВЧ-генератора; 6 – источник резонансного излучения; 7 – приемники резонансного излучения; 8 – датчик давления; 9 – электронный блок обработки сигналов; 10 – компьютер системы регистрации; 11 – кварцевый отросток реактора для вымораживания продуктов реакции. Точкой *А* на обоих рисунках обозначено место регистрации исследуемых атомов.

пленка из кварца. В частности, было установлено [3], что сумма вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода при раздельной рекомбинации в среднем только на 15% больше суммы вероятностей рекомбинации атомов N и O при их совместной рекомбинации на единой кварцевой поверхности. Это свидетельствует о том, что практически все активные центры являются специализированными, т.е. на них происходит рекомбинация или атомов азота, или атомов кислорода. Атомы занимают их независимо от наличия атомов другого типа.

Обнаружено также, что вероятности рекомбинации атомов O и N в одних и тех же условиях различаются не более чем на 40%, причем у атомов

кислорода она выше [4]. Это позволило при численном моделировании считать эти вероятности одинаковыми [7].

При температурах 1000–2000 К проведены исследования гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и азота на ряде теплозащитных материалов [7, 8] и эрозионно-стойких покрытий [9–12]. Вероятность гетерогенной рекомбинации атомов растет с увеличением температуры до ≈ 2100 К. При температурах выше 2500 К поверхность очищается от адсорбированных атомов и рекомбинация атомов по классическим механизмам Ленгмюра–Хиншельвуда (рекомбинируют два атома, адсорбированные на поверхности) и Райдила–Или (атом газовой фазы рекомбинирует

с адсорбированным на поверхности атомом) становится невозможной. В работах [13–17] было показано, что гетерогенная рекомбинация имеет место и при температурах 2500–3000 К. Статья посвящена продолжению этих исследований и обзору предыдущих работ авторов по данной тематике.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Техника и методика экспериментов в реакторах ИБХФ РАН

В реакторах ИБХФ РАН вероятность гетерогенной рекомбинации, γ , определяется методом РФС по спаду концентрации атомов при их рекомбинации на стенках реактора и на образцах кварца в строго контролируемых условиях [3–5]. Схемы двух вариантов кварцевых реакторов экспериментальной установки представлены на рис. 1а и 1б.

В варианте, представленном на рис. 1а, вероятность рекомбинации атомов определяется непосредственно на внутренней стенке кварцевого реактора при температурах 300–700 К. В варианте, показанном на рис. 1б, измерения проводятся на образце кварцевой трубки диаметром 8,3 мм, приваренном к задней стенке реактора. Реактор окружен кварцевой рубашкой для охлаждения его стенок проточной водой. Это позволяет устранить влияние нагревания образца на рекомбинацию атомов на стенках реактора. Такой реактор дает возможность увеличить температурный интервал измерений до 1000 К.

Использовали цилиндрические реакторы, целиком выполненные из кварца, диаметром $d = 50$ мм и длиной $L = 175$ мм. Диссоциация молекул азота и кислорода происходит в отрезке 7 (рис. 1) при низком давлении реакционной смеси в СВЧ-разряде. Образовавшиеся атомы диффундируют в реактор, где постепенно превращаются в молекулы в результате гетерогенной рекомбинации на стенках. Для возбуждения резонансной флуоресценции атомов азота и кислорода использовали излучение СВЧ-лампы 3, подключенной к генератору Луч-2. Спектр лампы 3 в диапазоне длин волн 115–140 нм содержит только линии N (120 нм), H-L α (121.6 нм), O (130.2–130.5 нм) [18]. Излучение лампы возбуждает резонансные переходы атомов. Резонансное излучение атомов N и O регистрировали (в окрестности точки А на рис. 1) в режиме пропорционального счета двумя

счетчиками фотонов типа Гейгера–Мюллера [19] с разным наполнением смесью рабочих газов и разной входной оптикой. Нагреватель располагается либо снаружи на реакторе (рис. 1а) либо внутри образца кварца (рис. 1б). Для диссоциации молекул в кварцевом отрезке 7 с помощью СВЧ-разряда и генерации излучения в лампе 3 используются резонаторы Бройда.

После выключения СВЧ-генератора концентрация атомов n в реакторе падает по экспоненциальному закону и для расчета относительной концентрации получаем формулу:

$$n/p = n_0/p \exp(-\gamma t). \quad (1)$$

Для рассматриваемого реактора в виде удлиненного цилиндра ($d/2L = 0.14$), $a = 1.14c/d$, где c – средняя тепловая скорость атомов $c = (8kT/\pi m_i)^{1/2}$, а d и L диаметр и длина реактора. Расчеты, проведенные в работе [7] методом прямого статистического моделирования, показали, что вероятность рекомбинации на стенках рассматриваемых реакторов с погрешностью не выше 5% можно рассчитывать по формуле (1). (Подробнее о методике РФС см. в работах [3–5]).

2.2. Техника и методика экспериментов в аэродинамической трубе ВАТ-104

Схема аэродинамической трубы (АДТ) ВАТ-104 (ЦАГИ) представлена на рис. 2. Она [20] оснащена высокочастотным индукционным подогревателем для нагрева рабочего газа до высоких температур без загрязнения примесями. Реализуются хорошая стабильность и повторяемость режимов. Эти возможности АДТ ВАТ-104 важны при исследованиях неравновесного теплообмена и каталитических свойств материалов. В рассматриваемых исследованиях температура плазмы в подогревателе составляла 12 000 К. И использовались сопло с числом Маха $M = 4$ на срезе и недорасширенная струя плазмы на выходе сопла. С целью получения более высоких тепловых потоков при сохранении возможности регистрировать распределение температуры на передней поверхности модели устанавливались на расстоянии 56 мм от среза сопла. Скорость потока составляла ≈ 5 км/с, число Маха $M \approx 4.8$, тепловой поток Q был ≈ 5 МВт/м².

Измерения излучательной способности образцов материалов [14, 17, 21, 22] проводятся при температурах до 3500 К. Яркая температура

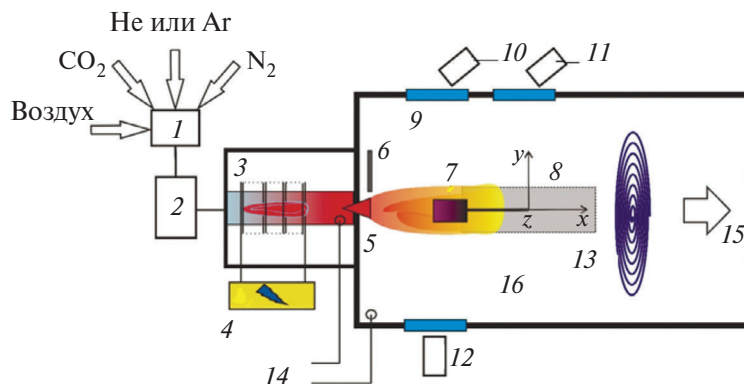


Рис. 2. Схема аэродинамической трубы BAT-104: 1 – измеритель расхода рабочего газа, 2 – система регуляторов расхода рабочего газа, 3 – высокочастотный индукционный подогреватель газа, 4 – высокочастотный генератор, 5 – сопло АДТ, 6 – зеркало для измерения распределения температуры передней поверхности исследуемого образца, 7, 8 – координатные механизмы, 9 – оптические окна, 10 – пирометр, 11 – видеокамера для регистрации режима обтекания модели, 12 – тепловизор, 13 – теплообменник, 14 – места подключения датчиков давления, 15 – система вакуумирования, 16 – рабочая камера.

образца измеряется пирометром на базе цифровой ПЗС-камеры¹⁾ VS-СТТ-285/E/P-2001 на длине волны 890 нм и тепловизором Тандем VS-415U на 650 нм. Яркий пирометр и тепловизор откалиброваны с помощью модели абсолютно черного тела MIKRON INFRARED M335, что позволяет измерять температуру с погрешностью ± 30 К. Спектральная температура и излучательная способность определяются по спектру теплового излучения образца, регистрируемого с помощью спектрометра USB2000+ производства компании Ocean Optics (USA). Значения излучательной способности образца и яркостной температуры позволяют определить термодинамическую температуру образца.

Образцы поддерживаются с помощью тонкого стержня [23] из карбонитрида бора диаметром 3–4 мм, что позволило теплоизолировать образец, проводить испытания при температуре до 3500 К и избежать термохимической несовместимости исследуемых материалов и поддерживающих устройств. Тепловой поток к образцу определяли по распределению радиационно-равновесной яркостной температуры по всей поверхности образца [23]. Исследования изменений состава и структуры образцов керамик на базе диборидов циркония (гафния) после испытаний в АДТ BAT-104 проводились в Пермском университете [13], ВИАМе [14, 15].

Эксперименты в АДТ BAT-104 сопровождалось численным моделированием обтекания и тепло-

обмена образцов материалов [24, 25]. Для условий работы АДТ BAT-104 проведен численный анализ течения [17] в индукционном подогревателе газа, сверхзвуковом сопле и недорасширенных струях диссоциированного и частично ионизованного воздуха [17].

Константы скорости гетерогенной рекомбинации, K_w , материалов определялись модифицированным расчетно-экспериментальным способом по разности теплового потока к исследуемому и эталонному теплоизолированным образцам [25]. По разработанной расчетно-экспериментальной методике константа скорости K_w определяется по известному значению K_{ws} для эталонного образца, производной dK_w/dT_w , полученной с помощью численного моделирования [25], и разности яркостных температур ΔT_w исследуемого и эталонного образцов в идентичных режимах испытаний:

$$K_w = K_{ws} + dK_w/dT_w \Delta T_w. \quad (2)$$

В качестве образцов сравнения использовались диски с изученным покрытием марки МАИ Д5 [9] и собственно образцы керамики в начале испытания до образования каталитического слоя поликристаллов оксида гафния (циркония).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты в реакторах ИБХФ

Из целого ряда полученных зависимостей вероятности рекомбинации γ атомов азота и кислорода от давления для различных значений температуры представим типичные – рис. 3, 4. Отметим,

¹⁾ Прибор с зарядовой связью (ПЗС).

что в области низких давлений $p = 0.01\text{--}0.5$ гПа наблюдаются максимумы зависимостей вероятности рекомбинации γ атомов N и O от давления. При давлениях $p \geq 2$ гПа значения вероятности рекомбинации стабилизируются. Отметим, что кажущийся рост γ с увеличением давления в некоторых измерениях на рис. 3 связан с образованием озона O_3 . Анализ зависимостей, представленных на рис. 3, 4, позволяет сделать вывод о преимущественном протекании реакции рекомбинации по схеме Ленгмюра–Хиншельвуда в области давлений $p = 0.01\text{--}1$ гПа и по схеме Райдила–Или при $p \geq 3$ гПа.

Для реализации рекомбинации атомов азота и кислорода по схеме Ленгмюра–Хиншельвуда были приняты специальные меры. Была учтена зависимость γ от состояния поверхности, наличия сорбированной воды, степени обезгаживания поверхности при нагреве, степени очистки стенок реактора под воздействием высоких концентраций атомов (до 10^{14} частиц/см³), ионов и излучения разряда. Поверхность реактора, изготовленного из высококачественного кварца, тщательно очищалась [3–5]. Для экспериментов использовались особо чистые газы. Для удаления посторонних примесей и водяных паров и применялись азотные ловушки. Такие же меры подготовки кварцевой поверхности реакторов предпринимаются и к проведению исследований подпредельных реакций горения водорода при низких давлениях [26], взаимодействия реакционной смеси со стенкой реактора [27] и прохождения фронта водородного пламени через преграду из сильного окислительного катализатора [28].

Исследования проводили при низких давлениях, практически в атмосфере гелия. Атомы гелия не адсорбируются на кварце. При температурах ~ 500 К и выше атомы гелия “сбивают” при столкновениях адсорбированные молекулы и очищают поверхность. Это позволяет адсорбированным атомам активно мигрировать по поверхности и эффективно рекомбинировать.

Рассмотрим реакцию рекомбинации по схеме Ленгмюра–Хиншельвуда. Она имеет нулевой порядок по отношению к относительной концентрации атомов, n/p , т.е. скорость реакции не зависит от этого отношения. Учитывая, что концентрация атомов в реакторе спадает со временем t по экспоненциальному закону (1) и каждый эксперимент проводится при одной и той же начальной

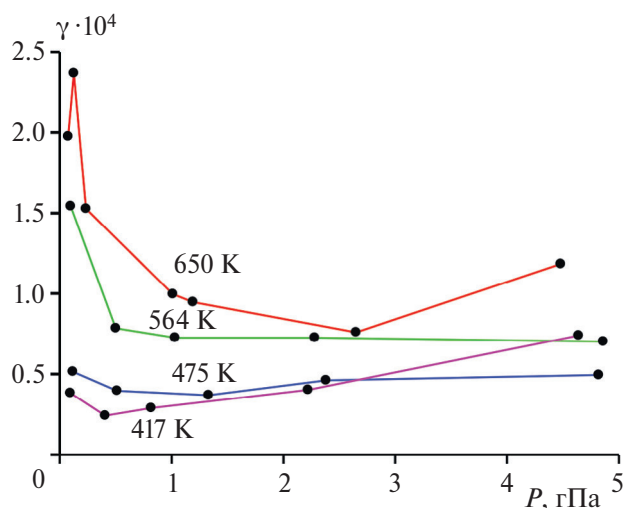


Рис. 3. Зависимость вероятности рекомбинации γ атомов кислорода от давления при температурах 417–650 К в смеси с первоначальным составом 10% O_2 + 90% He.

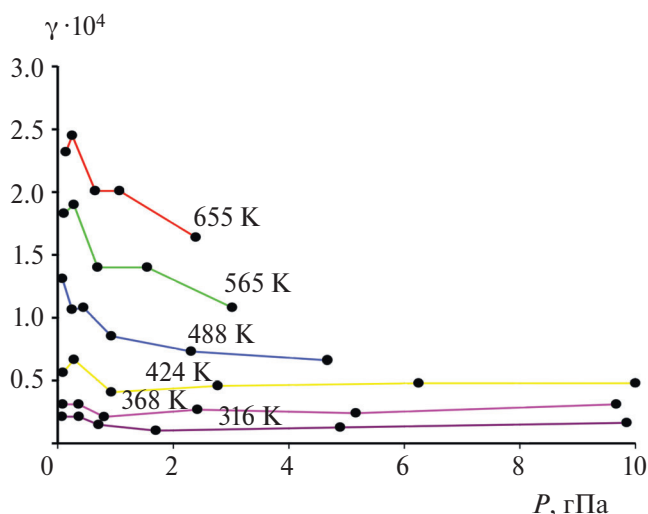


Рис. 4. Зависимость вероятности рекомбинации γ атомов азота от давления при температурах 300–658 К в смеси, первоначальным составом 20% N_2 + 80% He.

концентрации атомов $n_0 = 10^{12}$ частиц/см³, получаем

$$d(n/p)/dt = (\alpha \gamma n_0/p) \exp(-\alpha \gamma t) = \alpha \gamma n/p \approx K, \quad (3)$$

$$\text{т.е. } \gamma \approx pK/\alpha n \sim p/n \sim p/n_0 \sim p, \quad (4)$$

где K – константа скорости BC^{-1} .

Из рис. 3, 4 видно, что, действительно, $\gamma \sim p$ при увеличении давления от 1 до 5 Па. После достижения максимальных значений γ рост давления приводит к дополнительному заполнению поверхности и, следовательно, к уменьшению миграции атомов и эффективности рекомбинации. Таким образом, при давлениях 1–100 Па

благодаря высокой подвижности атомов на поверхности, достаточно свободной от адсорбированных частиц, рекомбинация происходит преимущественно по схеме Ленгмюра–Хиншельвуда, причем в области низких давлений $p = 1\text{--}50$ Па гораздо более эффективно, чем по схеме Райдила–Или. С увеличением температуры уменьшается плотность газа и возрастает эффективность рекомбинации по схеме Ленгмюра–Хиншельвуда. Можно ожидать, что в смесях с содержанием 80–90% Не при температуре 1000 К рекомбинация атомов по схеме Ленгмюра–Хиншельвуда будет преобладать при увеличении давления до ≈ 2 гПа, а при температуре 2000 К – до $\approx 4\text{--}5$ гПа.

При давлениях в реакторе выше 3 гПа и температурах ниже 700 К вероятность рекомбинации γ не зависит от давления. Это свидетельствует о том, что при этих давлениях рекомбинация идет по схеме Райдила–Или. Действительно, реакция рекомбинации по схеме Райдила–Или имеет первый порядок по отношению к относительной концентрации атомов n/p , т.е. скорость реакции рекомбинации $d(n/p)/dt$ пропорциональна n/p :

$$d(n/p)/dt = (\alpha\gamma n_0/p)\exp(-\alpha\gamma t) = \alpha\gamma n/p \sim n/p. \quad (5)$$

Отсюда получаем $\gamma \sim 1/a = \text{const}$, что и наблюдается в эксперименте (рис. 3, 4). В наших работах [2, 3, 8] также было показано, что вероятность рекомбинации γ не зависит от давления в реакторе при в диапазоне 3–10 гПа и температурах 290–1000 К т.е. при этих условиях рекомбинация идет по схеме Райдила–Или.

Эксперименты в АДТ ВАТ-104

При температурах поверхности до 3000 К испытаны 20 образцов супервысокотемпературных керамик на базе диборида гафния (циркония) в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной 4–6 мм. На рис. 5 представлена фотография типичного испытания образца керамики. На фото малозаметна разреженная плазменная струя из-за свечения образца, нагретого до ≈ 3000 К.

На рис. 6 представлен типичный режим испытания образца керамики на базе диборида гафния в высокоскоростном потоке воздушной плазмы. Здесь кривая 1 – яркостная температура передней поверхности образца, кривая 2 – яркостная температура задней поверхности образца, кривая 3 – давление в подогревателе: 435 гПа, кривая 4 – анодная мощность высокочастотного генератора,

225–210 кВт. Для удобства значения давления и анодной мощности подогнаны под шкалу температур с множителем 10.

Образцы нагревались в потоке воздушной или азотной плазмы до температуры $T_w = 1700\text{--}2000$ К, а затем на стационарном режиме нагрева их температура скачком увеличивалась на ≈ 1000 К, а тепловой поток в 4–5 раз. Это происходило в результате образования на наветренной (передней) поверхности образцов высококаталитической пленки HfO_2 (ZrO_2) в потоке воздушной плазмы [13, 14], а также нитридов и карбидов гафния (циркония) в потоке азотной плазмы [15].

Отметим, что при исследовании каталитической активности промышленных образцов с применением численного моделирования обычно используется константа скорости гетерогенной рекомбинации K_w , а не вероятность гетерогенной рекомбинации атомов γ . Поток атомов, рекомбинирующих в единицу времени на единице поверхности, определяется как $\theta = K_w n_i$.

Примерно до $t = 200$ с эксперимента увеличение температуры в центре образца вызвано увеличением давления и мощности подогревателя. Дальнейший рост температуры передней (наветренной) стороны диска при постоянном режиме нагревания до $t \approx 533$ с связан с окислением HfB_2 и SiC с образованием HfO_2 , SiO_2 , B_2O_3 , CO_2 . Кроме того, увеличивается каталитическая активность пленки из-за постепенной потери стекловидного покрытия SiO_2 , B_2O_3 . При $t = 533$ с начался скачок температуры на передней поверхности образца – с 1932 до 2727 К. Скачкообразное увеличение тем-

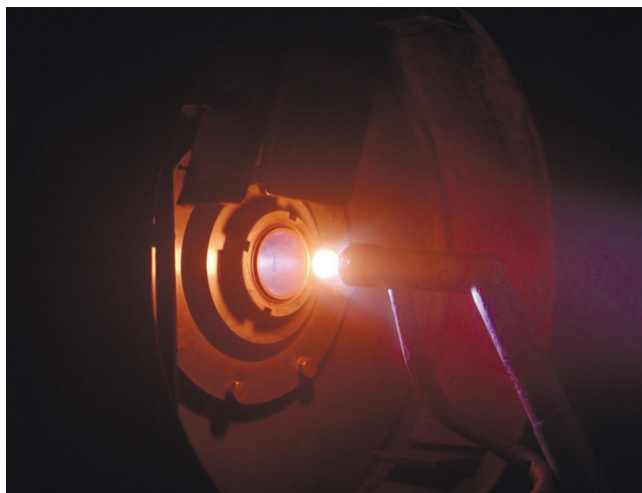


Рис. 5. Фото испытания образца керамики в АДТ ВАТ-104.

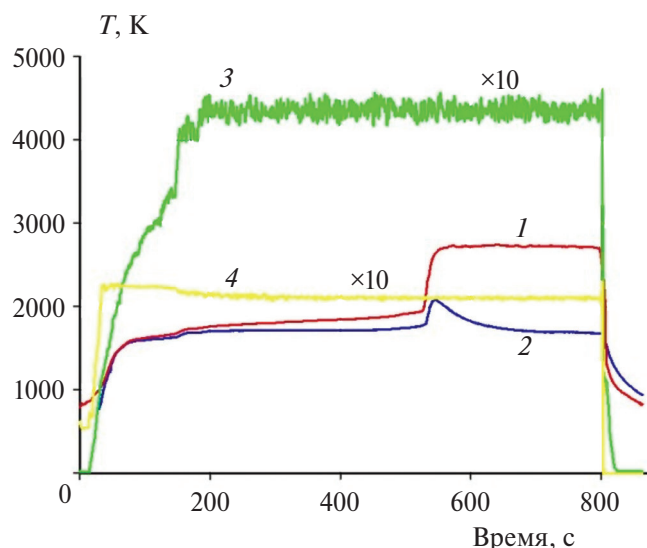


Рис. 6. Рост температуры образца в процессе нагрева, окисления и образования высококаталитического оксидного слоя.

пературы вызвано полной потерей SiO_2 , B_2O_3 и образованием тетрагональной (1953–2853 К) и кубической (2853–3053 К) фаз поликристаллов HfO_2 . Высокая каталитическая активность пленки HfO_2 связана с новым механизмом рекомбинации. Атомы азота и кислорода, по-видимому, встраиваются в кристаллическую решетку высокотемпературных модификаций оксида гафния HfO_2 (образование твердого раствора атомов О и N в оксиде гафния) и рекомбинируют при выходе из нее.

Атомы О и N образуют квазиравновесный с газовой фазой состав в приповерхностном поликристаллическом слое HfO_2 . В силу шероховатости поверхности диффузия атомов в твердом теле на этом участке имеет разнонаправленное движение, и вероятность покинуть твердый материал атомами при высоких температурах достаточно высокая. При больших концентрациях атомов в твердом растворе расстояние между ними может быть достаточно малым для взаимодействия рекомбинационного типа. При этом частичная стабилизация образующейся молекулы происходит за счет передачи энергии твердому телу и получения первичной кинетической энергии при выходе из него. Происходящие процессы повышают температуру поверхности твердого тела.

Перепад температуры во время скачка на передней поверхности образца составил $\Delta T_w = 795$ К. Величина производной, полученной с помощью численного моделирования [25], $dK_w/dT_w = 1/36.8$ м/(с·К). Константа скорости гетероген-

Таблица 1. Зависимость константы скорости гетерогенной рекомбинации эрозионно стойкого покрытия марки МАИ Д5-Р от температуры

K_w , м/с	T , К
1.20	1000
1.60	1417
1.70	1653
1.78	1730
2.85	1893
3	1950
4	2100

ной рекомбинации атомов для керамики до скачка такая же, как у покрытия марки МАИ Д5: $K_{ws} \approx 3.5$ м/с при 2000 К (табл. 1). Значение константы скорости совместной гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода для поликристаллической пленки HfO_2 при яркостной температуре ≈ 2727 К составляет:

$$K_w = K_{ws} + \Delta T_w dK_w/dT_w = 3.5 + (795/36.8) = 25.1 \text{ м/с}.$$

Специальные эксперименты показали, что образец керамики нагревается на идентичных режимах до тех же температур, т.е. 1900–2100 К, как и образец керамики с покрытием МАИ Д5-Р, что при близких значениях излучательной способности $\epsilon \approx 0.7$ свидетельствует о равенстве значений константы скорости гетерогенной рекомбинации. При этом, значения вероятности рекомбинации γ для покрытия марки МАИ Д5-Р с поверхностным слоем кварца (SiO_2) для температур 1000–2100 К составляют $(1.1 - 2.5) \cdot 10^{-3}$. Отличие от значений, полученных для (SiO_2) в реакторе ИБХФ, составляет порядок величины. Это связано с наличием многочисленных дефектов на поверхности массово производимых образцов материалов.

Скачок температуры на задней поверхности произошел благодаря высокой теплопроводности образца. Значениям яркостной температуры передней стороны диска до и после скачка (1932 и 2727) соответствуют уровни мощности излучения соответственно 79 и 313.7 Вт/см². Если пренебречь отводом тепла в образец, получаем, что эти значения и есть плотность теплового потока к передней стороне диска. Таким образом, удельный тепловой поток к передней поверхности в скачке увеличивается в 4 раза.

При повторных испытаниях длительностью ≈ 10 мин не происходит изменения веса образцов.

Пленка HfO_2 практически не сублимирует, т.е. температура поверхности не превышает температуру сублимации $T = 3053$ К. Значению яркостной температуры передней поверхности, $T_{\text{я}} = 2727$ К. соответствует значение излучательной способности $\varepsilon \geq 0.7$. Высокое значение ε , по-видимому, объясняется наличием шероховатости и большого количества пор.

На рис. 7 представлены результаты типичных испытаний образца керамики в режиме с изменением давления в подогревателе. Видно, что яркостная температура передней поверхности образца не изменяется при снижении давления с 320 до 300 гПа, составляя 2700 К. При давлении 170 гПа $T_{\text{я}}$ образца уменьшается до 2400 К, а удельный тепловой поток к образцу снижается в 1.6 раза. Снижение теплового потока за счет понижения давления при конвективном теплообмене составило бы 1.3 раза. Это свидетельствует, что основной вклад в тепловой поток вносит гетерогенная рекомбинация атомов.

Здесь кривая 1 — давление в подогревателе, которое изменяется от 320 до 170 гПа, кривая 2 — яркостная температура передней поверхности образца, кривая 3 — яркостная температура задней поверхности образца, кривая 4 — анодная мощность высокочастотного генератора, равная 200 кВт. Значения давления подогнаны под шкалу температур с множителем 10.

Естественно ожидать, что при обтекании образцов керамики воздушной плазмой и температурах образца $T_w \approx 3000$ К преобладает гетерогенная рекомбинация атомов азота, а образовавшиеся молекулы кислорода диссоциируют. Был проведен эксперимент, в котором образец керамики обтекался воздушной, а затем азотной плазмой в практически одном и том же режиме с температурой торможения $T_0 \approx 10000$ К. На рис. 8 показан режим испытания образца керамики при обтекании воздушной, а на рис. 9 — азотной плазмой. На этих рисунках кривые 1 — яркостная температура образца. Кривые 2 — давление в подогревателе (полки 100, 200, 250, 300 гПа). Кривые 3 — анодная мощность высокочастотного генератора, питающего высокочастотный индукционный подогреватель (~200 кВт). Кривые 4 — давление в рабочей камере (до 1 гПа).

При обтекании азотной плазмой (рис. 9) и давлениях 250 и 300 гПа яркостная температура образца увеличилась по сравнению с обтеканием

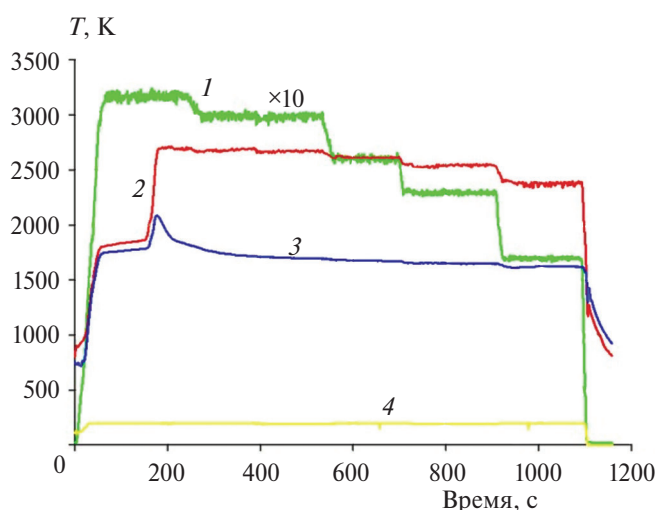


Рис. 7. Зависимость температуры образца керамики от давления в подогревателе.

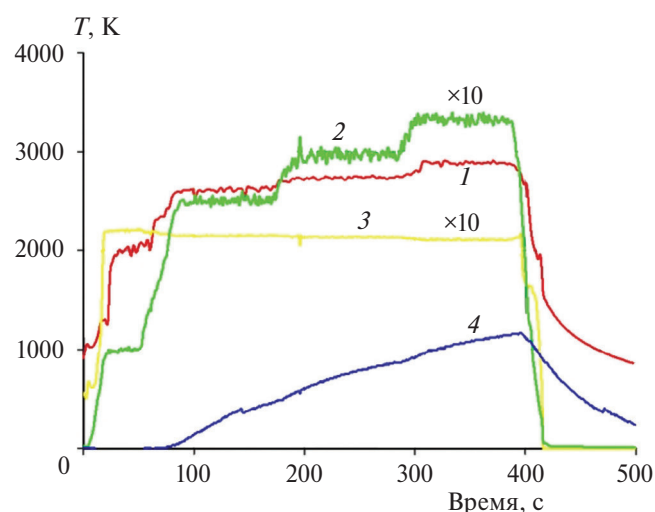


Рис. 8. Зависимость яркостной температуры образца от давления в подогревателе при обтекании воздушной плазмой.

образца воздушной плазмой (рис. 8) соответственно в 1.12 и 1.10 раз. Это соответствует увеличению удельного теплового потока к образцу соответственно в 1.58 и 1.48 раз. Принимая степень диссоциации азота равной 0.975 и вероятность рекомбинации атомов кислорода = 0, получаем, что при обтекании азотной плазмой тепловой поток увеличивается по сравнению с обтеканием воздушной плазмой примерно в 1.3 раза. Существенно более значительное увеличение теплового потока, по-видимому, объясняется тем, что при обтекании воздушной плазмой атомы кислорода не только не рекомбинируют, но даже занимают часть активных центров в поликристаллах и тем самым препятствуют рекомбинации

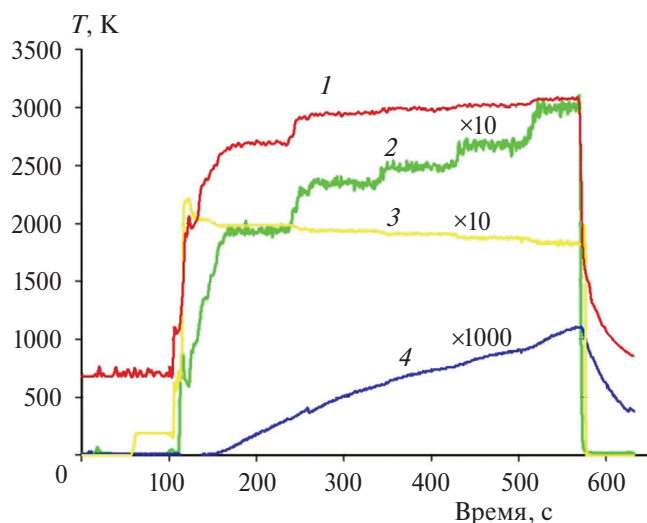


Рис. 9. Зависимость яркостной температуры образца от давления в подогревателе при обтекании азотной плазмой.

части атомов азота. Возможно также образование дополнительных активных центров при воздействии потока азотной плазмы.

4. ВЫВОДЫ

В ходе исследований в реакторах ИБХФ удалось установить, что при температурах 300–1000 К и использовании смесей азота (кислорода) с 80–90% He рекомбинация атомов О или N на кварце происходит преимущественно по схеме Ленгмюра–Хиншельвуда при низких давлениях 1–100 Па. Это имеет место благодаря очищению поверхности и эффективной миграции атомов. При повышении температуры до 2000 К условия для преимущественной рекомбинации атомов в смесях с 80–90% He по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда будут выполняться до давлений 4–5 гПа. В чистом азоте, кислороде или воздухе даже при температурах до 2500 К гетерогенная рекомбинация атомов О или N по схеме Ленгмюра–Хиншельвуда может иметь место только при низких давлениях $p < 0.5$ гПа.

При давлениях 3 гПа и выше в смесях азота (кислорода) с 80–90% He и температурах поверхности 300–1000 К становится преобладающей рекомбинация атомов азота и кислорода на кварце по механизму Райдила–Или благодаря увеличению числа атомов О или N, бомбардирующих поверхность. При экспериментах в азоте, кислороде и воздухе этого следует ожидать, начиная с давлений $p \geq 0.5$ гПа.

Реализовать гетерогенную рекомбинацию по схеме Ленгмюра–Хиншельвуда удалось путем тщательной очистки поверхности реактора и газовой смеси, а также подбора состава последней (80–90% He). Атомы гелия не адсорбируются на поверхности реактора и, бомбардируя поверхность, “сбивают” адсорбированные молекулы O_2 и N_2 , освобождая поверхность. При повышенных температурах на достаточно свободной поверхности атомы азота и кислорода эффективно мигрируют и рекомбинируют. Эффективной рекомбинации также способствует низкое значение энергии активации.

Скачкообразное увеличение в стационарном режиме нагрева температуры наветренной стороны образца керамики на ≈ 1000 К и удельного теплового потока в 4–5 раз вызвано образованием тетрагональной и кубической фаз поликристаллов HfO_2 (ZrO_2). Высокая каталитическая активность поликристаллической пленки HfO_2 , (ZrO_2) связана с новым механизмом рекомбинации. Атомы азота и кислорода, по-видимому, встраиваются в кристаллическую решетку высокотемпературных модификаций оксида гафния HfO_2 (циркония ZrO_2) (образование твердого раствора атомов О и N в оксидах гафния и циркония) и рекомбинируют. При значениях константы скорости гетерогенной рекомбинации $K_w = 15–25$ м/с рекомбинируют атомы азота и кислорода. При $K_w = 30–40$ м/с и значениях яркостной температуры $T \approx 3000$ К рекомбинируют в основном атомы азота.

Работа выполнена по Программе совместных фундаментальных исследований в области авиационно-космических технологий ФАУ “ЦАГИ” и институтов РАН.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета участников и при поддержке Российским научным фондом (грант № 22-19-00352).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004.
2. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. М.: Физматлит, 2002.
3. Александров Е.Н., Жестков Б.Е., Козлов С.Н. // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 1. С. 41; <https://doi.org/10.7868/S0040364413060021>
4. Жестков Б.Е., Козлов С.Н., Александров Е.Н. // Теплофизика высоких температур. 2019. Т. 57. № 3. С. 361;

- <https://doi.org/10.1134/S0040364419030219>
5. Козлов С.Н., Жестков Б.Е. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 1;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22110061>
 6. Холодкова Н.В., Холодков И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 3.
 7. Александров Е.Н., Егоров И.В., Жестков Б.Е., Козлов С.Н., Русаков С.В. // Сб. “Результаты фундаментальных исследований в прикладных задачах авиастроения”. М.: “Наука”, 2016. С. 150.
 8. Жестков Б.Е., Штапов В.В. // Завод. лаб. 2016. Т. 82. № 12. С. 58.
 9. Жестков Б.Е., Терентьева В.С. // Металлы. 2010. № 1. С. 39.
 10. Astapov A.N., Zhestkov B.E., Lifanov I.P., Terentieva V.S. // International Conf. on High-Speed Vehicle Science & Technology. Moscow: TsAGI, 2018. Report 2990962 pdf.
 11. Astapov A.N., Zhestkov B.E., Pogozhev Yu.S., et al. // Corrosion Sci. 2021. V. 189. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109587>
 12. Astapov A.N., Zhestkov B.E., Lifanov I.P. et al. // Arabian J. Sci. Engin. 2019. V. 53. № 6. P. 762.
 13. Vaganov A.V., Zhestkov B.E., Lyamin Yu.B., Poilov V.Z., Pryamilova E.N. // AIP Conf. Proc. N.Y.: AIP Publishing, 2016. 1770, 030097.
doi:10.1063/1.4964039
 14. Каблов Е.Н., Жестков Б.Е., Гращенков Д.В. и др. // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 6. С. 704.
<https://doi.org/10.7868/S0040364417060059>
 15. Жестков Б.Е., Ваганова М.Л., Лебедева Ю.Е., Сорокин О.Ю., Медведев П.Н. // Теплофизика высоких температур 2018. Т. 56. № 3. С. 395.
<https://doi.org/10.7868/S0040364418030109>
 16. Vaganov A.V., Zhestkov B.E., Sakharov I.V., Senyuev I.V. et al. // Proc. Intern. Conf. on High-Speed Vehicle Science & Technology. Moscow: TsAGI, 2018. Report 38601093.pdf
 17. Sakharov V.I., Senyuev I. V., Zhestkov B.E. // Phys.-Chem. Kinet. Gas Dynamics. 2019. V. 20. № 2. P. 1;
<https://doi.org/10.33257/PhChGD.20.2.819>.
 18. Козлов С.Н., Александров Е.Н., Жестков Б.Е., Кислюк М.У. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 11. С. 2449.
 19. Жестков Б.Е. // Уч. зап. ЦАГИ. 2014. Т. XLV. № 5. С. 62.
 20. Мошаров В.Е., Радченко В.Н., Сенюев И.В. // ПТЭ. 2013. № 4. С. 132.
 21. Сенюев И.В. // Уч. зап. ЦАГИ. 2017. Т. XLVIII. № 2. С. 5.
 22. Жестков Б.Е. Сенюев И.В., Похвалинский С.М., Штапов В.В. Способ определения теплового потока. Патент RU 2752396 // Б.И. 2021. № 21.
 23. Башкин В.А., Егоров И.В., Жестков Б.Е., Шведченко В.В. // Теплофизика высоких температур. 2008. Т. 46. № 5. С. 771.
 24. Егоров И.В., Жестков Б.Е., Шведченко В.В. // Уч. зап. ЦАГИ. 2014. Т. XLV. № 1. С. 3.
 25. Ваганов А.В., Жестков Б.Е., Сенюев И.В. Способ определения каталитической активности материалов и покрытий. Патент RU 2792255 // Б. И. 2023. № 9.
 26. Кузнецов Н.М., Козлов С.Н. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 29;
doi: 10.1134/S1990793119030072
 27. Козлов С.Н. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 40;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20080075>.
 28. Козлов С.Н., Тереза А.М., Медведев С.П. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 34.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21080070>

ON THE MECHANISMS OF HETEROGENEOUS RECOMBINATION OF NITROGEN AND OXYGEN ATOMS

S. N. Kozlov^{1*}, B. E. Zhestkov²

¹*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Rus. Ac. Sci., Moscow, Russia*

²*Central Aerohydrodynamic Institute, Zhukovsky, Russia*

³*Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia*

*E-mail: kozlovse@yandex.ru

The problem of heterogeneous recombination of nitrogen and oxygen atoms is considered. An analysis of the processes influencing the results of measurements of the recombination probability was carried out. The work presents the authors' data on heterogeneous recombination of atoms in the temperature range of 300–3000 K and pressures of 0.01–50 hPa (mbar). The probabilities of heterogeneous recombination of O and N atoms on the surface of quartz were measured using the method of resonance fluorescence spectroscopy (RFS) under strictly controlled conditions at temperatures of 300–1000 K and pressures of 0.01–10 hPa in IBHF reactors. The pressure and temperature regions where recombination occurs predominantly according to the Langmuir-Hinshelwood or Rydill-Ely scheme have been determined. In experiments at the VAT-104 TsAGI installation in the temperature range of 1000–3000 K and pressures of 5–50 hPa, the effective values of the rate constant of joint heterogeneous recombination K_w of nitrogen and oxygen atoms were determined using measurements of specific heat flows. Coatings with a surface layer similar in composition to quartz and a number of high-temperature ceramics based on hafnium (zirconium) borides were studied. Studies of ceramics have shown that heterogeneous recombination also occurs at temperatures of 2500–3000 K. A new mechanism of heterogeneous recombination of nitrogen and oxygen atoms is considered. Under the influence of a high-speed plasma flow, the ceramics are oxidized and a layer of hafnium (zirconium) oxide polycrystals is formed. The observed jump in temperature by ≈ 1000 K and heat flux up to 4–5 times is caused by the catalytic activity of the tetragonal and cubic phases of HfO_2 (ZrO_2) polycrystals. The high catalytic activity of the oxide layer is apparently explained by a new recombination mechanism associated with the incorporation of nitrogen and oxygen atoms into the crystal lattice (formation of a solid solution).

Keywords: heterogeneous recombination of atoms, resonance fluorescence spectroscopy, quartz reactor, recombination probability, catalysis center, rate constant K_w , incorporation of atoms into the crystal lattice.

REFERENCES

1. O.V. Krylov, Heterogeneous Catalysis (Akademkniga, Moscow, 2004) [in Russian].
2. V.L. Kovalev, Heterogeneous Catalytic Processes in Aerothermodynamics (Fizmatlit, Moscow, 2002) [in Russian].
3. E.N. Aleksandrov, B.E. Zhestkov, and S.N. Kozlov // High Temp. **52**, 41 (2014).
<https://doi.org/10.1134/S0018151X13060023>.
4. B.E. Zhestkov, S.N. Kozlov, and E.N. Alexandrov, High Temp. **57**, 329 (2019).
<https://doi.org/10.1134/S0018151X1903019>
5. S.N. Kozlov, B.E. Zhestkov. // Russ. J. Phys. Chem. B. **16** (6) 1030 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122060069>
6. N.V. Kholodkova and I.V. Kholodkov // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Tekhnol. **57** (2), 3 (2014).
7. E.N. Alexandrov, I.V. Egorov, B.E. Zhestkov, S.N. Kozlov, S.V. Rusakov. Recombination of Nitrogen and Oxygen Atoms on Thermoprotective Materials // In book «Results of fundamental investigations in applied tasks of aircraft creating», M.: «Nauka» 2016. P. 150 (in Russian).
8. B.E. Zhestkov, V.V. Shtapov // Plant laboratory. **82** (12) 58 (2016). (in Russian).
9. B.E. Zhestkov, V.S. Teren'eva. Multifunctional coating MAI D5 intended for the protection of refractory materials // Russian metallurgy (Metally). Vol. 1. P. 33 (2010).
10. A.N. Astapov, B.E. Zhestkov, I.P. Lifanov, V.S. Terent'eva. The performance of heat-resistant heterophase silicide coatings in hypersonic air-plasma flows // International Conference on High-Speed Vehicle Science & Technology. Moscow: TsAGI, 2018. Report 2990962 pdf.
11. A.N. Astapov, B.E. Zhestkov, Yu.S. Pogozhev, et al. The oxidation resistance of the heterophase ZrSi_2 - MoSi_2 - ZrB_2 powders-derived coatings // Corrosion Science 189. P.1. (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109587>
12. Alexey N. Astapov, Boris E. Zhestkov, Ivan P. Lifanov, et al. Erosion-Resistant Enhancement of Anti-oxidation Coatings in Hypersonic Flows of Air Plasma // Arabian Journal of Science and Engineering. Dynamics, **53** (6), 762. (2019).
13. A.V. Vaganov, B.E. Zhestkov, Yu.B. Lyamin, et al. Methodology of investigation of ultrahigh temperature ceramics thermochemical stability and catalycity // ICMAR Perm: 2016, AIP Conference Proceedings 1770, 030097.

14. E.N. Kablov, B.E. Zhestkov, D.V. Grashchenkov, O. Yu. Sorokin, Yu.E. Lebedeva, and M.L. Vaganova, *High Temp.* **55**, 873 (2017).
15. B.E. Zhestkov, M.L. Vaganova, Ju.E. Lebedeva, et al. // *High Temperature*. **56** (6), 857 (2018).
<https://doi.org/10.1134/S0018151X18030215>
16. A.V. Vaganov, B.E. Zhestkov, I.V. Sakharov, I.V. Senyuev, et al. Investigation technique of Nonequilibrium Heat Exchange and Catalytic Properties of High-Temperature Materials // *International Conference on High-Speed Vehicle Science & Technology*. Moscow: TsAGI, 2018. Report 38601093 pdf.
17. V.I. Sakharov, I.V. Senyuev, B.E. Zhestkov. Numerical and experimental study of catalytic activity of super high-temperature ceramics // *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*. V. 20. No. 2 (2019).
<https://doi.org/10.33257/PhChGD.20.2.819>
18. S.N. Kozlov, E.N. Aleksandrov, B.E. Zhestkov, and M.U. Kislyuk, *Russ. Chem. Bull.* **36**, 2272 (1987).
19. B.E. Zhestkov. // *TsAGI Science J.* Vol. 45. P. 781 (2014).
20. V.E. Mosharov, V.N. Radchenko, I.V. Senyuev. *Instruments and Experimental Techniques*. **56** P. 491 (2013).
21. I.V. Senyuev, *TsAGI Science Journal*. **48**. (2), 173 (2017).
22. B.E. Zhestkov, S.M. Pokhvalinskij, I.V. Senyuev, V.V. Shtapov. Method for determining heat flux: Invention 2752396 RU // *Bull. № 21*, (2021).
23. V.A. Bashkin, I.V. Egorov, B.E. Zhestkov, V.V. Shvedchenko, *High Temp.* **46** (5), 705 (2008).
24. I.V. Egorov, B.E. Zhestkov, V.V. Shvedchenko, *TsAGI Science Journal*. **45** (1), 3 (2014).
https://doi.org/10.1615/TsAGI_Sci_J_2014011332
25. A.V. Vaganov, B.E. Zhestkov, I.V. Senyuev, Method for determining the catalytic activity of materials and coatings: Invention RU 2 792 255 // *Bull. № 9* (2023).
26. N.M. Kyznetsov, C.N. Kozlov // *Russ. J. Phys. Chem. B*. **13**. (3) 464 (2019).
<https://doi.org/10.1134/S1990793119030072>
27. C.N. Kozlov // *Russ. J. Phys. Chem. B*. **14**. (4) 636 (2020)
<https://doi.org/10.1134/S1990793120040193>
28. C.N. Kozlov, A.M. Tereza, S.P. Medvedev, // *Russ. J. Phys. Chem. B*. **15**. (4) 659 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040205>

УДК 533.6.07

ТРЕХМЕРНОЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ ГАЗООБРАЗНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬ – КАПЛИ ЖИДКОГО ГОРЮЧЕГО

© 2024 г. В. С. Иванов¹, С. М. Фролов^{1,2*}

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

²Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 12.03.2024;

после доработки 16.04.2024;

принята в печать 22.04.2024

Приведены результаты трехмерного моделирования процесса распространения детонационных волн в двухфазной смеси воздух – капли жидкого изооктана. Методика расчета детонации основана на решении трехмерных уравнений двухфазного сжимаемого турбулентного реагирующего течения с учетом движения, дробления, нагрева и испарения капель и конечных скоростей смешения топливных компонентов и химических превращений. Достоверность методики проверена путем сравнения расчетных и измеренных скоростей гетерогенной детонации в вертикальном канале квадратного сечения. Рассмотрено влияние предыстории формирования двухфазной горючей смеси на скорость и структуру детонационной волны, в частности учтено влияние коагуляции капель. Получены новые данные о структуре детонационной волны в двухфазных системах.

Ключевые слова: гетерогенная детонация, трехмерное математическое моделирование, коагуляция капель, структура детонации, скорость детонации.

DOI: 10.31857/S0207401X24100054

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно разрабатываются новые системы реактивного движения, в том числе с импульсно-детонационными [1, 2] и непрерывно-детонационными [3–5] двигателями. Наиболее актуальная задача, требующая решения при разработке таких двигателей, – создание условий для распространения детонационной волны в гетерогенной смеси газообразный окислитель – капли жидкого горючего. В отличие от газовой детонации, в гетерогенной детонации энерговыделение за фронтом волны может лимитироваться процессами смесеобразования. Горючая смесь образуется вследствие аэродинамического дробления и испарения капель и их фрагментов. Энерговыделение начинается в локальных очагах самовоспламенения и распространяется в пространстве в зависимости от локальных распределений температуры и концентрации паров горючего. Фронт реакции за ударной волной может распространяться в режимах ламинарного или турбулентного гомогенного или диффузионного

пламени, пламени в частично перемешанном газе, пламени вокруг одиночных капель или ансамблей капель, а также в режиме волны самовоспламенения. Многомерное нестационарное численное моделирование таких процессов – очень сложная задача.

В связи с ростом вычислительных мощностей количество работ по многомерному численному моделированию гетерогенной детонации увеличивается с каждым годом. В литературе по гетерогенной детонации имеется множество работ по численному моделированию стационарного процесса распространения детонационной волны в смесях с каплями тяжелых углеводородных горючих, например н-декана [6], а также с твердыми частицами, например, с частицами алюминия [7]. Также есть ряд обзорных статей разных лет по этой тематике [8–11]. В расчетных работах течение дисперсной фазы рассматривается либо в эйлеровой, либо в лагранжевой постановках как без учета, так и с учетом конечной скорости процессов межфазного обмена и химических превраще-

ний. В подавляющем большинстве расчетных работ никак не учитывается предыстория смесеобразования: как правило, в качестве начальных условий принимаются пространственные равномерные распределения капель. Такие процессы смесеобразования, как коагуляция капель и образование жидких пленок на ограничивающих поверхностях, в литературе вообще не рассматриваются, а такой процесс, как дробление капель в ударной волне, либо вообще не рассматривается, либо описывается простейшими полуэмпирическими моделями одностадийного дробления, т.е. без учета вторичного распада фрагментов дробления. Очевидно, что такие модели не позволяют предсказывать значения характеристик гетерогенной детонации с крупными каплями горючего. В работе [12] описана феноменология сопутствующих физико-химических процессов в волне гетерогенной детонации жидких горючих и предложена модель детонации с конечными скоростями межфазного обмена и химических реакций. Модель показывает сильное влияние степени предварительного испарения жидкого горючего, начального давления, температуры, типа горючей жидкости и других определяющих параметров задачи на условия распространения стационарной детонационной волны. В недавних работах [13, 14] проведено численное моделирование структуры гетерогенной детонационной волны в смеси газообразного окислителя с каплями легко летучего жидкого горючего — н-гептана.

В лаборатории детонации ФИЦ ХФ РАН задача о переходе горения в детонацию и распространении детонации в газовых и двухфазных смесях решается в течение длительного времени. Для моделирования таких процессов предложено использовать комбинацию модели горения с явным выделением фронта пламени и метода частиц [15], которая позволяет одновременно отслеживать эволюцию фронта пламени и очагов предпламенного самовоспламенения. Например, в работе [16] проведено моделирование перехода горения в детонацию в газовой смеси, заполняющей полуограниченный щелевой канал. Эту работу можно рассматривать как первое приближение к решению задачи о переходе горения в детонацию в изначально расслоенной системе “газ — пленка жидкого горючего” [17]. Детонация в такой расслоенной системе может распространяться только при быстром турбулентно-молекулярном смешении

микрокапель и паров горючего, вызванном ударной волной, скользящей над пленкой, причем химические превращения протекают в условиях больших неоднородностей температуры и состава образующейся взрывчатой смеси. Цель данной работы — создание на основе подходов из работ [15, 16] физико-математической модели гетерогенной детонации для многомерных нестационарных расчетов с учетом коагуляции, испарения и дробления капель.

РАСЧЕТНАЯ МОДЕЛЬ МНОГОФАЗНОГО ТУРБУЛЕНТНОГО РЕАГИРУЮЩЕГО ТЕЧЕНИЯ

Базовая модель

Математическая модель многофазного многомерного сжимаемого турбулентного реагирующего течения основана на осредненных по Фавру дифференциальных уравнениях сохранения массы, количества движения и энергии, записанных для контрольного объема, с источниковыми членами, описывающими межфазный обмен и протекание химических реакций в газовой фазе [18, 19]. Межфазный обмен вызван разными скоростями и температурами фаз. При численной реализации алгоритма такой подход позволяет использовать неструктурированные расчетные сетки для пространственных областей сложной геометрии.

При расчете многофазного течения источники массы, количества движения и энергии в осредненных уравнениях течения газа определяются по изменению массы, количества движения и энергии в дисперсной жидкой фазе. Жидкая фаза представляется множеством распределенных жидких псевдочастиц (ЖП), каждая из которых содержит N идентичных капель диаметром d . Движение каждой ЖП описывается уравнениями движения одиночной капли под действием сил аэродинамического сопротивления, тяжести и давления. Нагрев и испарение капель горючего в ЖП описывается моделью [20], в которой предполагается, что на поверхности капли достигается фазовое равновесие. Движущаяся капля претерпевает дробление, когда ее число Вебера (We) превышает критическое значение $We_{cr} \approx 12$, где

$$We = \frac{d\rho U^2}{\sigma}. \quad (1)$$

Здесь σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, ρ — плотность газа, U — относи-

тельная скорость газа и капли. Дробление капель описывается моделью WAVE [21], согласно которой в течение характерного времени дробления τ_b радиус капли r непрерывно уменьшается до некоторого устойчивого значения r_s :

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{r - r_s}{\tau_b}, \quad (2)$$

где τ_b — характерное время дробления. В соответствии с изложенным в работе [12] за ударной волной, ведущей детонацию, $\tau_b \approx 10$ мкс и $r_s \approx 30$ мкм. Полученные изменения массы, количества движения и энергии одиночной капли в ЖП умножаются на N , берутся с обратным знаком и вносятся в виде источниковых членов в осредненные уравнения сохранения массы, количества движения и энергии для газовой фазы. Аналогичная процедура проводится для всех ЖП в потоке в каждый момент времени.

Для многомерных расчетов объемных химических источниковых членов, входящих в уравнения неразрывности химических компонентов и в уравнение энергии для газа, используется метод частиц [22–24], основанный на лагранжевом подходе к описанию переноса скалярных переменных (энергии и массовых долей химических компонентов). Этот метод заключается в том, что мгновенные локальные состояния турбулентного реагирующего течения представляются в виде большого набора взаимодействующих газовых псевдочастиц (ГП), обладающих индивидуальными свойствами (масса, скорость, энергия, концентрации компонентов и др.). Уравнения течения решаются численно с использованием метода Монте-Карло, причем пульсационная составляющая скорости каждой ГП рассчитывается с использованием генератора случайных чисел. Во время движения каждая ГП взаимодействует с окружающим газом. Обменные процессы каждой ГП (потоки массы и энергии) сосредоточены в локальной ячейке. Концентрация веществ и энергия в ГП изменяются за счет молекулярных диффузионных и тепловых потоков, а также за счет протекания химических реакций. Основные достоинства этого метода — возможность точного определения средних скоростей химических реакций с учетом конечных скоростей молекулярного смешения.

В расчетах используются глобальные кинетические схемы, описывающие окисление горючего; при этом параметры в законе Аррениуса зависят

от температуры, давления и состава смеси. Для расчета задержек самовоспламенения в заданном диапазоне параметров течения составлены таблицы с зависимостями кинетических параметров реакций от температуры, давления и состава смеси.

Система определяющих уравнений замыкается калорическим и термическим уравнениями состояния идеального газа с переменной теплоемкостью, а также начальными и граничными условиями. Также используется k – ε -модель турбулентности, модель явного выделения фронта пламени и метод частиц. В качестве граничных условий на ограничивающих твердых стенках используются стандартные пристеночные функции: стенки считаются непроницаемыми, изотермическими и некаталитическими. На входе расчетной области ставятся условия постоянного расхода двухфазной смеси. На выходе из расчетной области ставятся условия статического атмосферного давления. Все теплофизические параметры газа и жидкости считаются переменными. Уравнения осредненного течения в сочетании с k – ε -моделью турбулентности решаются методом контрольных объемов [19, 25], уравнения для ЖП решаются явным методом, уравнения для ГП —методом Монте-Карло по явной разностной схеме.

Модель коагуляции капель

Для учета коагуляции капель при смешении (например, при гравитационной седиментации капель) нами разработана модель коагуляции по турбулентному кинетическому механизму, который доминирует в течениях неплотных двухфазных смесей в каналах [26]. Согласно этому механизму в двухфазном течении может сохраняться различие между скоростями капель и газа, т.е. полного увлечения частиц турбулентными пульсациями не происходит. Математическая модель коагуляции основана на ряде упрощающих допущений, а именно: 1) течение газа в канале одномерное и квазистационарное; 2) средняя скорость частиц не отличается от средней скорости газа; 3) размер частиц изменяется только вследствие коагуляции; 4) вероятность коагуляции частиц разного размера при столкновении равна единице; 5) вероятность коагуляции частиц одинакового размера равна нулю; 6) начальное распределение частиц задано. Принятые допущения позволяют записать следующее уравнение для числовой концентрации частиц $n(D, x)$:

$$\frac{dn}{dt} = - \int_0^{\infty} n(D_2) \left(\int_0^{d_1} \beta(D_1, D_2) n(D_1) dD_1 \right) dD_2, \quad (3)$$

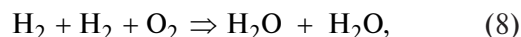
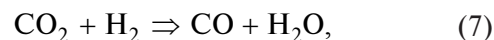
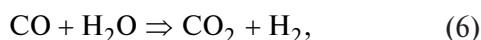
где β — скорость коагуляции по турбулентному кинетическому механизму [27]:

$$\beta(D_1, D_2) = S(D_1, D_2) w(D_1, D_2). \quad (4)$$

$S(D_1, D_2)$ — площадь эффективного сечения “трубки столкновений”; $w(D_1, D_2)$ — относительная скорость взаимодействующих частиц в турбулентном потоке.

Кинетика химических реакций

Для сокращения вычислительных ресурсов в расчетах, как правило, используются глобальные кинетические механизмы. В расчетах, обсуждаемых ниже, используется глобальный кинетический механизм окисления изооктана, состоящий из пяти реакций [28] с кинетическими параметрами, показанными в табл. 1:



Этот механизм удовлетворительно описывает задержки самовоспламенения [29] смесей углеводородных горючих с воздухом в интересном для практики диапазоне начальных давлений и температур.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Разработанная физико-математическая модель проверена путем сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными из работы [30] по распространению детонации в двухфазной смеси изооктан—воздух в вертикальном канале квадратного сечения 53×53 мм длиной 4 м (рис. 1а). Эксперименты в [30] проводились с мелкими каплями изооктана (диаметром от 10 до 70 мкм и средним диаметром 30 мкм (кривая 0 на рис. 1б), получаемыми с помощью ультразвукового генератора капель. В эксперименте вертикальный канал сначала медленно (со скоростью около 1 м/с) заполнялся двухфазной смесью, а

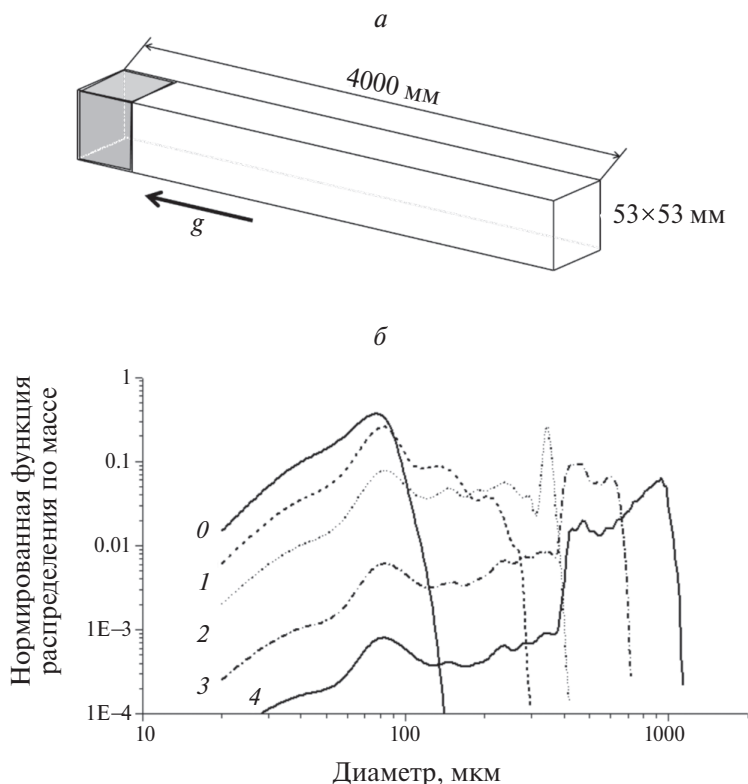


Рис. 1. а — Схематическое изображение расчетной области — вертикального канала с вектором ускорения силы тяжести, направленным сверху вниз; б — массовое распределение капель изооктана по размерам: кривая 0 — эксперимент, кривые 1–4 — расчет по модели коагуляции капель для разных сечений канала, цифры 1–4 соответствуют расстоянию от начала канала в метрах.

Таблица 1. Параметры реакций (5)–(9)

Номер реакции	A , моль, л, с	E , ккал/моль
(5)	$3.0 \cdot 10^{11}/P^{0.13}$ при $T < 840$ К $2.8 \cdot 10^{12} \cdot P^{0.31}$ при $T > 840$ К	28.5 45
(6)	$1 \cdot 10^{12}/P$	42
(7)	$3.1 \cdot 10^{13}/P$	50
(8)	$7 \cdot 10^{13}/P^{0.5}$	21
(9)	$8.5 \cdot 10^{12}/P^{1.5}$	21

Примечание: давление P – в атмосферах.

затем в него снизу перепускалась детонационная волна из трубы-предетонатора. Измеренное значение скорости детонации в стехиометрической двухфазной изоктано-воздушной смеси (1600–1700 м/с) оказалось существенно ниже термодинамической скорости детонации (1880 м/с).

В расчете для инициирования детонации у нижнего конца трубы размещается область длиной 140 мм, в которой задаются условия с повышенными давлением и температурой (выделена темным цветом на рис. 1а). Базовая расчетная сетка содержит 800 000 расчетных ячеек с характерным размером, равным 2 мм. В расчетах с более тонким пространственным разрешением используется расчетная сетка с характерным размером ячеек в 0.2 мм и общим количеством ячеек выше 20 млн.

Расчеты проводятся как для условий стационарной продувки канала гетерогенной смесью, так и для изначально покоящейся гетерогенной смеси. В первом случае через нижний конец канала подается смесь монодисперсных капель изоктана с воздухом. Время продувки канала – около 4 с, а общее время обеспечивает продувку канала не менее чем двукратным объемом смеси. В расчетах с продувкой канала начальное значение степени Ω предварительного испарения капель равно нулю по всей высоте канала, а конечное значение Ω изменяется по высоте канала и может достигать 60% вследствие испарения капель. Во втором случае, когда учитывается коагуляция частиц, полидисперсная капельная смесь изначально покоится, а значение Ω принимается постоянным по всей высоте канала.

В табл. 2 приведены значения параметров расчетов, проведенных в данной работе, где T_b – температура кипения, d – начальный диаметр капель, Φ – суммарный коэффициент избытка горючего (с учетом горючего в жидкой и газовой фазах) и Ω – степень предварительного испарения капель.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики исходной горючей смеси перед инициированием детонации

Исходная горючая смесь в расчетах с продувкой (№1 в табл. 2) формируется в процессе стационарной продувки вертикального канала капельно-воздушной смесью со скоростью 1 м/с при комнатной температуре, как и в работе [30], где на основе измерений утверждается, что средний размер капель на выходе из форсунки-распылителя в самом низу канала близок к 30 мкм. Однако результаты наших расчетов с продувкой канала газовзвесью из таких мелких капель изоктана показывают, что они успевают полностью испариться, не достигнув верхнего конца канала. Если бы в эксперименте капли полностью испарялись, измеренная скорость детонации должна была быть близкой к термодинамической скорости, составляющей 1880 м/с, а не отличаться от нее на 10%.

Наше объяснение полученного противоречия состоит в том, что в экспериментах продувка канала капельной газовзвесью, по-видимому, сопровождалась коагуляцией капель с образованием более крупных фракций. Наш расчет показывает, что без учета коагуляции даже капли изоктана с начальным диаметром 120 мкм успевают полностью испариться до достижения верхнего конца канала. Если же в канал подавать капли диаметром 150 мкм, то их размер в верхнем выходном сечении канала составит 30–40 мкм, т.е. они испарятся почти полностью. При подаче же в канал капель диаметром 400 мкм их конечный диаметр составит около 300 мкм, а доля испарившегося горючего, увеличиваясь по высоте канала, достигнет $\Omega = 60\%$. Таким образом, чтобы в канале перед инициированием детонации находилась двухфазная горючая смесь, характерный диаметр капель в смеси должен быть не меньше 150–400 мкм. Для дальнейшего анализа важно также отметить следующее. Расчеты продувки канала изначально монодисперсной двухфазной смесью с каплями размером 150–400 мкм показывают, что массовая концентрация горючего распределяется по сечению канала неравномерно: в окрестности стенок

Таблица 2. Значения параметров расчетов

№	T_b , °С	d , мкм	Φ	Ω , %	Примечание
1	99.3	150, 400	0.6–1.8	0	продувка
2	99.3	коагуляция	1,0	0–20%	смесь покоится

она выше, чем в центральной части канала. Этот эффект вызван неравномерными профилями скоростей газа и капель вследствие торможения потока на стенках канала.

Характеристики исходной горючей смеси в расчетах с изначально покоящейся двухфазной средой (№ 2 в табл. 2) задаются с использованием модели коагуляции капель (см. п. 2.2), примененной к условиям экспериментов [30]. В предварительном расчете продувки вертикального канала со скоростью 1 м/с определены средние значения кинетической энергии турбулентности и ее диссипации, необходимые для расчета коагуляции капель: $k = 0.01 \text{ м}^2/\text{с}^2$ и $\epsilon = 0.2 \text{ м}^2/\text{с}^3$. Далее проводится модельный (одномерный) расчет течения двухфазной смеси в канале с учетом коагуляции капель, причем начальное распределение капель по размерам у нижнего конца канала соответствует экспериментально измеренному распределению капель со средним диаметром 30 мкм и шириной от 10 до 70 мкм (см. кривую θ на рис. 1б). Затем полученные в модельном расчете распределения капель по размерам используются для формирования начальных условий для многомерного газодинамического расчета: вертикальный канал разбивается на конечное количество интервалов длины (в нашем случае 10) с разным начальным распределением капель по размерам. Наконец, вводится допущение, что при заполнении канала происходит частичное испарение капель, составляющее например, в среднем 10% от их первоначальной массы. Чтобы учесть такое предварительное испарение, на каждом интервале длины канала 10% массы жидкости переводится в паровую фазу, что приводит к появлению парциального давления пара в 30–50% от давления насыщения при заданной температуре. Отметим, что в расчетах с продувкой степень предварительного испарения увеличивается по высоте канала, т.е. не является заданной постоянной величиной.

Из рис. 1б следует, что при учете коагуляции максимальный диаметр капель может достигать 1000 мкм (см. кривую 4 на рис. 1б), а максимальная масса жидкости сосредоточена в каплях диаметром 80–90 мкм на высоте канала 1 м, 400 мкм на высоте 2 м, 500–600 мкм на высоте 3 м и 900–1000 мкм на высоте 4 м. Следует отметить, что максимальная числовая плотность на всех выделенных участках канала достигается для капель диаметром менее 100 мкм.

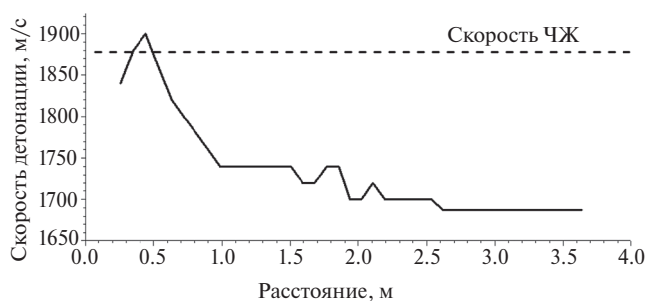


Рис. 2. Расчетное изменение скорости фронта детонационной волны вдоль вертикального канала, заполненного стехиометрической изооктано-воздушной смесью. Расчет проведен для условий, полученных путем продувки канала изначально монодисперсной двухфазной смесью с каплями диаметром 400 мкм. Горизонтальная штриховая линия соответствует термодинамической скорости детонации ЧЖ.

Иницирование детонации и выход на установившийся режим

После формирования в канале двухфазной капельной смеси проводится иницирование детонации. Расчетная процедура иницирования заключается в моментальном размещении ограниченной области с высокими значениями давления (10 МПа) и температуры (3000 К) вблизи нижнего закрытого конца канала. На рис. 2 показан пример расчетной зависимости скорости детонации от пройденного расстояния вверх по каналу для стехиометрической двухфазной изооктано-воздушной смеси с монодисперсными каплями начального диаметра 400 мкм. Видно, что после иницирования детонация распространяется в перескачком режиме с постепенным снижением скорости до стационарного значения ~1690 м/с. Эта скорость приблизительно на 200 м/с (на 10%) ниже, чем термодинамическая скорость Чепмена–Жуге (ЧЖ) для гомогенной изооктано-воздушной смеси ($D_{CJ} = 1880 \text{ м/с}$). Снижение скорости детонации по сравнению с термодинамическим значением связано с двухфазными потерями, вызванными значительной неоднородностью параметров в зоне реакции детонационной волны, недогоранием смеси, а также потерями количества движения и энергии на стенках канала [31].

Структура детонационной волны

На рис. 3 показаны мгновенные расчетные распределения массовой доли паров горючего, температуры и давления, а также условная зона реакции в установившейся детонационной волне,

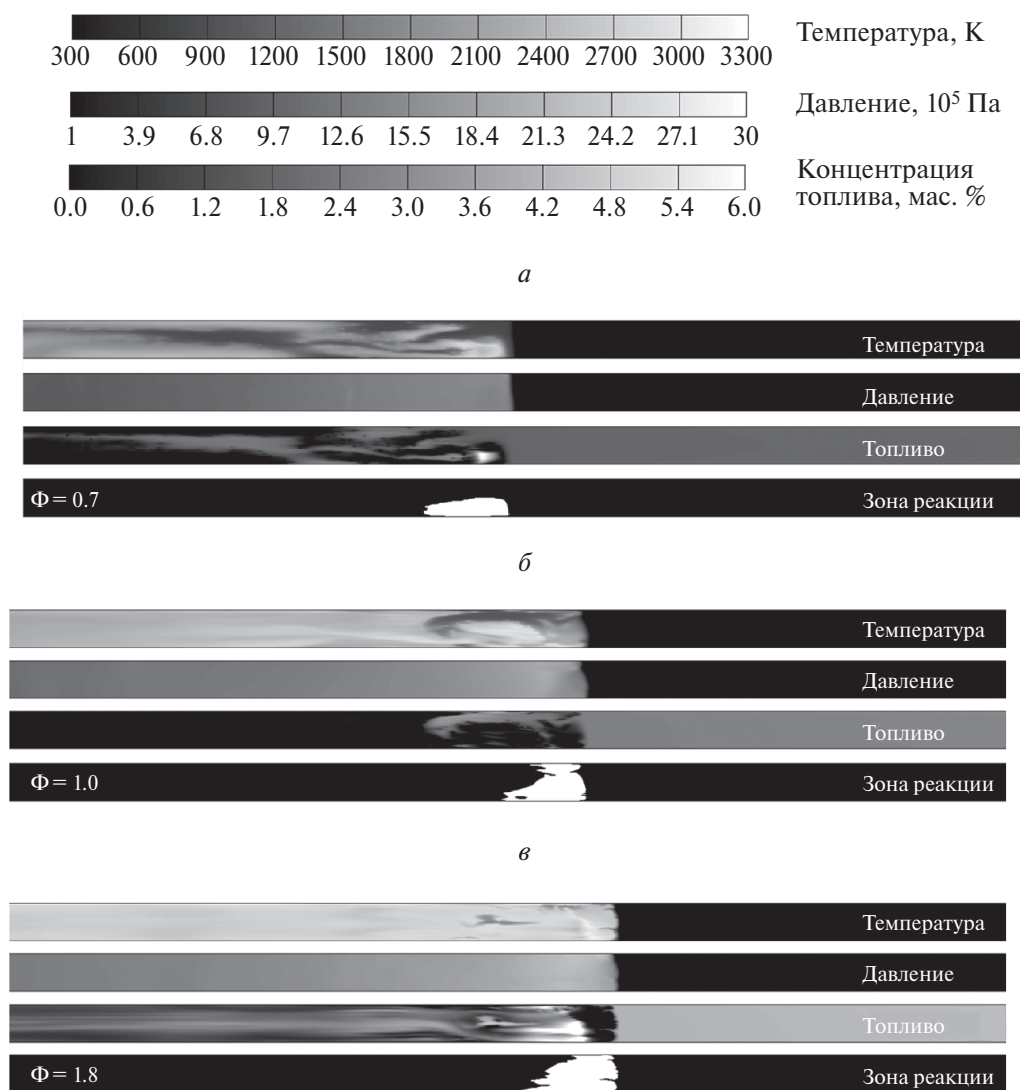


Рис. 3. Расчетные распределения температуры, давления и массовой доли паров горючего при распространении гетерогенной детонации снизу вверх в вертикальном канале при разном начальном составе смеси: *a* – $\Phi = 0.7$, *б* – $\Phi = 1.0$, *в* – $\Phi = 1.8$. Расчет проведен для условий, полученных продувкой канала изначально монодисперсной двухфазной смесью воздуха с каплями изооктана диаметром 400 мкм. Белым цветом на нижних рисунках условно показана зона реакции в детонационной волне, внутри которой разность скоростей детонации и спутного потока меньше местной скорости звука, а на краях выполняется условие ЧЖ.

бегущей по обедненной горючим ($\Phi = 0.7$, рис. 3*a*), стехиометрической ($\Phi = 1$, рис. 3*б*) и обогащенной горючим ($\Phi = 1.8$, рис. 3*в*) двухфазным смесям. Условная зона реакции и детонационной волны – это зона, внутри которой разность скоростей детонации и спутного потока меньше местной скорости звука, а на краях выполняется условие ЧЖ. Минимальный продольный размер зоны реакции достигается в детонационной волне, бегущей по смеси, обогащенной горючим, что хорошо согласуется с теорией [12]. Такая волна распространяется благодаря быстрому самово-

спламенению и выгоранию ударно-сжатой смеси предварительно испаренного горючего с воздухом почти равномерно по всему поперечному сечению канала: массовая доля паров горючего за фронтом детонационной волны быстро уменьшается практически до нуля, приводя к выполнению условия ЧЖ. В работе [12] такой механизм распространения гетерогенной детонации назван кинетическим. Далее оставшееся в жидкой фазе горючее испаряется в продуктах детонации и относительно медленно догорает в диффузионном режиме при смешении с оставшимся воздухом, приводя к не-

которому повышению температуры. Как и следовало ожидать, в продуктах реакции остается много непрореагировавшего горючего.

В смесях, обедненных горючим, зона реакции занимает только часть сечения канала. Ввиду повышенных концентраций паров горючего у стенок канала реакция протекает быстрее в пристеночных областях, где формируются лидирующие точки детонационной волны. В центральной части канала капли сгорают в относительно медленном диффузионном режиме. В работе [12] такой механизм распространения гетерогенной детонации назван диффузионным. Но несмотря на то, что суммарный состав смеси обеднен горючим, за лидирующим фронтом волны при этом формируются локальные области со смесью, обогащенной горючим.

По структуре зоны реакции смесь суммарного стехиометрического состава можно рассматривать как некоторую промежуточную между смесями, обедненными и обогащенными горючим. Так же как и в богатой смеси, здесь имеется область быстрого сгорания паров горючего за лидирующим фронтом волны, а так же, как в бедной смеси, имеются области с диффузионным горением капель внутри зоны реакции. Как и для смеси с составом, суммарно обедненным горючим, в суммарно стехиометрической смеси наблюдаются локальные области со смесью, обогащенной горючим. В работе [12] такой механизм распространения гетерогенной детонации назван диффузионно-кинетическим.

Скорость распространения детонации

На рис. 4 приведено сравнение рассчитанных нами и измеренной в работе [30] зависимостей скорости стационарной гетерогенной детонации от суммарного коэффициента избытка горючего в двухфазной изооктано-воздушной смеси с разными исходными распределениями капель по размерам: получаемыми при продувке канала монодисперсными каплями начальных диаметров 150 и 400 мкм и по модели коагуляции полидисперсными каплями с условной степенью предварительного испарения $\Omega = 10\%$. Скорость детонационной волны определяется, начиная с расстояния, на котором она устанавливается на постоянном среднем уровне (см. рис. 2), а именно на расстоянии от 2.5 до 4 м от места инициирования.

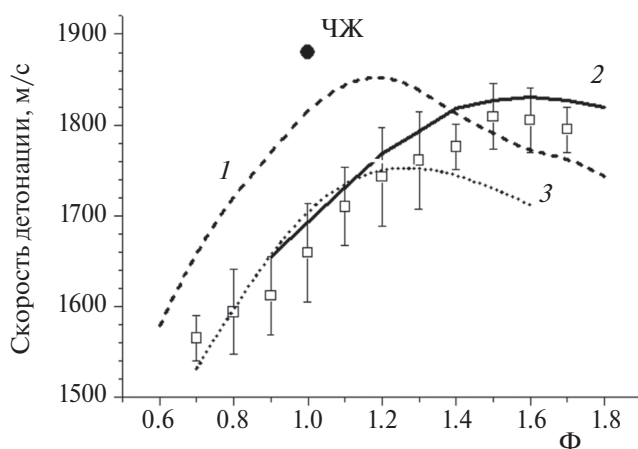


Рис. 4. Сравнение расчетных (кривые) и измеренной (квадраты) зависимостей скорости детонации в двухфазной изооктано-воздушной смеси от суммарного коэффициента избытка горючего. Расчеты проведены для условий, полученных путем продувки канала изначально монодисперсными двухфазными смесями с каплями диаметром 150 (кривая 1) и 400 мкм (кривая 2) и для условий с начальной полидисперсной двухфазной смесью, учитывающей коагуляцию капель при продувке канала (кривая 3). Черная точка соответствует термодинамической скорости детонации ЧЖ.

Из рис. 4 следует, что результаты расчетов с учетом коагуляции очень хорошо согласуются с экспериментальными данными до $\Phi = 1.3$, а с последующим увеличением Φ расчетная скорость детонации становится ниже измеренной. Последнее, по-видимому, связано с принятой низкой и постоянной степенью предварительного испарения жидкости ($\Omega = 10\%$), что косвенно подтверждается хорошим согласием расчета с экспериментом для капель начальным диаметром 400 мкм. Напомним, что для таких капель значение Ω получалось из расчета продувки канала и непрерывно увеличивалось по высоте канала, достигая 60%. Что касается расчета для капель с начальным диаметром 150 мкм, то, как отмечалось выше, для таких капель при продувке канала $\Omega \approx 100\%$. Поэтому неудивительно, что расчетная скорость детонации для двухфазной смеси с такими каплями оказывается выше измеренных значений и приближается к термодинамическому значению скорости детонации ЧЖ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика многомерного расчета гетерогенной детонации в системах жидкое горючее — газообразный окислитель. Методика основана на решении осредненных по Фавру уравне-

ний сохранения массы, количества движения и энергии для двухфазного двухскоростного и двухтемпературного течения. Течение дисперсной фазы моделируется с использованием лагранжева метода с учетом движения, дробления, нагрева и испарения капель жидкого горючего в турбулентном сжимаемом газовом потоке. Для моделирования вклада газофазных химических реакций с учетом конечных скоростей турбулентно-молекулярного смешения используется метод Монте-Карло с глобальным кинетическим механизмом окисления углеводородов. Достоверность методики проверена путем сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными по иницированию и распространению детонации в двухфазной изоктано-воздушной смеси в вертикальном канале квадратного сечения. Показано, что при моделировании эксперимента необходимо учитывать предысторию формирования горючей смеси, в частности возможность коагуляции капель при заполнении канала. Снижение скорости гетерогенной детонации по сравнению с ее термодинамическим значением связано с двухфазными потерями, вызванными значительной неоднородностью параметров в зоне реакции детонационной волны, недогоранием смеси, а также потерями количества движения и энергии на стенках канала. Получены данные о структуре фронта гетерогенной детонации. Показано, что детонация богатых двухфазных смесей более устойчива, чем детонация стехиометрических и бедных двухфазных смесей.

Работа выполнена при поддержке Российским научным фондом (проект № 23-23-00364).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Roy G.D., Frolov S.M., Borisov A.A., Netzer D.W. // *Progr. Energy Combust. Sci.* 2004. V. 30. Issue 6. P. 54.
- Фролов С.М., Аксёнов В.С., Иванов В.С., Шамшин И.О., Набатников С.А. // *Горение и взрыв*. 2019. Т. 12. №1. С. 63.
- Быковский Ф. А., Ждан С.А. Непрерывная спиновая детонация. Новосибирск: ИГиЛ СО РАН, 2013.
- Фролов С.М., Иванов В.С., Шамшин И.О. и др. // *Горение и взрыв*. 2022. Т. 15. №1. С.67.
- Фролов С.М., Иванов В.С. // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 4. С. 68.
- Smirnov N., Nikitin V., Dushin V.R. et al. // *Acta Astronautica*. 2015. V. 115. P. 94.
- Fedorov A., Khmel T.A. // *Combust. Explos. Shock Waves*. 2005. V. 41. P. 435.
- Dabora E.K., Weinberger L.P. // *Acta Astronautica*. 1974. V. 1. P. 361.
- Митрофанов В.В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. Новосибирск: Изд-во Ин-та гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 2003.
- Kailasanath K. // *AIAA J.* 2003. V. 41. №2. P. 145.
- Tangirala V., Dean A., Perroomian O., Palaniswamy S. // *Proc. 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. V. 24. Reno, NY, 2007. P. 1173. doi:10.2514/6.2007-1173
- Frolov S.M., Posvyanskii V.S. // *Explosion Dynamics and Hazardss* Eds. by Frolov S.M., Zhang F., Wolanski P. Moscow: Torus Press, 2010. P. 337.
- Meng Q., Zhao M., Xu Y., Zhang L., Zhang H. doi:10.48550/arXiv.2209.11913. 2022
- Jourdain N., Tsuboi N., Hayashi A.K. // *Combust. And Flame*. 2022. V. 244. P. 112278.
- Иванов В.С., Фролов С.М. // *Горение и взрыв*. 2010. № 3. С. 63–70.
- Ivanov V.S., Shamshin I.O., Frolov S.M. // *Energies*. 2023. V. 16. P. 7028.
- Фролов С.М., Аксёнов В.С., Шамшин И.О. // *Хим. физика*. 2017. Т. 36. № 6. С. 34.
- Tannehill J.C., Dale A.A., Pletcher R.H. *Computational fluid mechanics and heat transfer*. Washington DC: Taylor and Francis, 1997.
- Versteeg H.K., Malalasekera W. *An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method*. London: Longman Scientific and Technical, 2007.
- Dukowicz J. K. *Quasi-steady droplet change in the presence of convection* Los Alamos: University of California, 1979.
- Reitz R.D. // *Atomisation Spray Technology*. 1987. V. 3(4). P. 309.
- Pope S.B. // *Prog. Energy Combust. Sci.* 1985. V. 11. № 2. P. 119.
- Frolov S.M., Ivanov V.S., Basara B., Suffa M. // *J. Loss Prevention Process Industries*. 2013. V. 26. P. 302.
- Frolov S.M., Ivanov V.S. // *Deflagrative and detonative combustion* / Eds. Roy G., Frolov S. Moscow: Torus Press, 2010. P. 133.
- Mangani L., Bianchini C. // *Proc. OpenFOAM International Conference*. V. 1. 2007. P. 1; <https://flore.unifi.it/retrieve/handle/2158/418277/15222/OFIC-07.pdf>
- Авдеев К.А., Иванов В.С., Фролов С.М., Basara B., Priesching P., Suffa M. // *Горение и взрыв*. 2012. Т. 5. С. 91.
- Пискунов В.Н. Теоретические модели кинетики формирования аэрозолей. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2000.
- Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н., Посвянский В.С., Фролов С.М. // *Горение и взрыв*. 2015. Т. 8. № 1. С. 21.
- Naik C., Westbrook C.K., Herbinet O. Pitz W. Mehl M. // *Proc. Combust. Inst.* 2011 V. 33. P. 383.
- Wu Z., Mao Y., Yu L., Qian Y., Lu, X. // *Combust. and Flame*. 2021. V. 228. P. 302.
- Фролов С.М., Поленов А.Н., Гельфанд Б.Е., Борисов А.А. // *Хим. физика*. 1986. Т. 5. №7. С 978.

THREE-DIMENSIONAL MATHEMATICAL SIMULATION OF TWO-PHASE DETONATION IN THE SYSTEM OF GASEOUS OXYDIZER WITH FUEL DROPLETS

V. S. Ivanov¹, S. M. Frolov^{1, 2*}

¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia*

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

The results of a three-dimensional numerical study of the propagation of detonation waves in a two-phase mixture of liquid iso-octane with air are presented. The detonation calculation technique is based on Navier-Stokes equations with the simulation of liquid phase evolution using the Lagrangian formalism. Numerical models consider droplet movement, evaporation and breakup as well as finite-rate mixing and chemical transformations. The reliability of the method is confirmed by the comparison of predicted and measured velocities of heterogeneous detonation in a vertical channel of square cross-section. The influence of the prehistory on the formation of a two-phase detonable mixture in the channel on the propagation velocity and structure of detonation waves is considered. The influence of droplet coagulation is also taken into account. New data on the spatiotemporal structure of a two-phase detonation wave have been obtained.

Keywords: heterogeneous detonation, three-dimensional mathematical simulation, droplet coagulation, detonation structure, detonation velocity.

REFERENCES

1. G.D. Roy, S.M. Frolov, A.A. Borisov, D.W. Netzer, *Progr. Energy Combust. Sci.*, **30**, 545 (2004).
2. S.M. Frolov, V.S. Aksenov, V.S. Ivanov, I. O. Shamshin, S.A. Nabatnikov, *Gorenie Vzryv*, **12**, 63 (2019).
3. F.A. Bykovskiy, S.A. Zhdan, *Continuous spin detonation*. Novosibirsk: Lavrientev insitute SB RAS, 2013.
4. S.M. Frolov, V.S. Ivanov, I.O. Shamshin, *Gorenie Vzryv*, **15**, 67 (2022).
5. S.M. Frolov, V.S. Ivanov, *Russ. J. Phys. Chem. B.*, **15**(2), 318 (2021).
6. N. Smirnov, V. Nikitin, V.R. Dushin, Yu.G. Filippov, V. Nerchenko, J. Khadem, *Acta Astronautica*, **115**, 94 (2015).
7. A. Fedorov, T.A. Khmel, *Combust. Explos. Shock Waves*, **41**, 435 (2005).
8. E.K. Dabora, L.P. Weinberger, *Acta Astronautica*, **1**, 361 (1974).
9. V.V. Mitrofanov, *Homogenous and heterogenous detonation*. Novosibirsk: Lavrientev insitute SB RAS 2003.
10. K. Kailasanath, *AIAA J.*, **41**, 145 (2003).
11. V. Tangirala, A. Dean, O. Perroomian, S. Palaniswamy, *Proc. 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. Reno, NV, **24**, 1173 (2007).
12. S.M. Frolov, V.S. Posvyanskii // *Explosion Dynamics and Hazards*, Eds. S.M. Frolov, F. Zhang, and P. Wolanski. Moscow, Torus Press, (2010).
13. Q. Meng, M. Zhao, Y. Xu, L. Zhang, H. Zhang (2022). doi:10.48550/arXiv.2209.11913
14. N. Jourdain, N. Tsuboi, A. K. Hayashi, *Combust. Flame*, **244**, 112278 (2022).
15. V. S. Ivanov, S. M. Frolov, *Gorenie Vzryv*, **3**, 63 (2010).
16. V.S. Ivanov, I.O. Shamshin, S.M. Frolov, *Energies*, **16**, 7028 (2023).
17. S.M. Frolov, V.S. Aksenov, I.O. Shamshin, *Khim. Fizika, B.*, **36**, 34 (2017); in russian.
18. J.C. Tannehill, A.A. Dale, R.H. Pletcher, *Computational fluid mechanics and heat transfer*. Washington DC: Taylor and Francis, (1997).
19. H.K. Versteeg, W. Malalasekera, *An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method*. London: Longman Scientific and Technical (2007).
20. J.K. Dukowicz, *Quasi-steady droplet change in the presence of convection* Los Alamos: University of California (1979).
21. R.D. Reitz, *Atomisation Spray Technology*, **3**, 309 (1987).
22. S.B. Pope, *Progress in Energy and Combustion Science*. **11**, 119 (1985).
23. S.M. Frolov, V.S. Ivanov, B. Basara, M. Suffa, J. Loss Prevention Process Industries, **26**, 302 (2013).
24. S.M. Frolov, V.S. Ivanov, *Deflagrative and detonative combustion* / Ed. by G. Roy, S. Frolov. Moscow: Torus Press (2010).
25. L. Mangani, C. Bianchini // *Proc. OpenFOAM International Conference*, **1**, 1, (2007). <https://flore.unifi.it/retrieve/handle/2158/418277/15222/OFIG-07.pdf>
26. K.A. Avdeev, V.S. Ivanov, S.M. Frolov, B. Basara, P. Priesching, M. Suffa, *Gorenie Vzryv*, **5**, 91, (2012).
27. V.N. Piskunov, *Theoretical models of aerosols formation*. Sarov: VNIIEF (2000).
28. V.Ya. Basevich, A.A. Belyaev, S.N. Medvedev, V.S. Posvyanskiy, S.M. Frolov, *Gorenie Vzryv*, **8**, 21, (2015).
29. C. Naik, C.K. Westbrook, O. Herbinet, W. Pitz, M. Mehl, *Proc. Combust. Inst.* **33**, P. 383 (2011).
30. Z. Wu, Y. Mao, L. Yu, Y. Qian, X. Lu, *Combust. Flame*, **228**, 302, (2021).
31. S.M. Frolov, A.N. Polenov, B.E. Gelfand, A. A. Borisov, *Sov. J. Chem.* **5**, 7 (1986).

ДИСТАНЦИОННОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ АВАРИЙНЫХ ВЫБРОСОВ И УТЕЧЕК ГАЗОВ

© 2024 г. И. Д. Родионов¹, М. А. Гоморев^{2*}, И. П. Родионова¹,
А. И. Родионов^{1, 2}, В. Л. Шаповалов¹, Д. В. Шестаков¹, М. Г. Голубков¹

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

² ЗАО “Научно-технический центр “Реагент”, Москва, Россия

*E-mail: gomorevma@gmail.com

Поступила в редакцию 08.04.2024;

после доработки 16.04.2024;

принята в печать 22.04.2024

Существует множество причин для возникновения утечки природного газа (метана) в сети газораспределения. Одна из важнейших задач газораспределительных организаций — своевременно идентифицировать и устранить утечки газа до того, как они станут причиной аварийных и нештатных ситуаций. Скорейшее устранение утечек газа минимизирует негативное влияние на экологию. В настоящей работе предложена новая оригинальная методика по обнаружению аварийных выбросов газов в атмосферу и утечек в системах газопроводов. Методика предполагает одновременное использование как экспериментальных, так и расчетных данных для определения концентрации выбрасываемого газа и характерных линейных размеров газового облака. Аprobация методики проведена в лабораторных условиях с использованием баллона с пропаном и газовой горелки. В качестве регистрирующей аппаратуры применялся монофотонный сенсор “Скорпион”. В результате обработки данных эксперимента и математического моделирования с использованием методов вычислительной газовой динамики построена зависимость концентрации пропана от расстояния до горелки и определены характерные размеры газового облака.

Ключевые слова: атмосфера, аварийные выбросы газа, утечка на газопроводе, гиперспектрометр, монофотонный датчик, время задержки воспламенения, вычислительная газовая динамика.

DOI: 10.31857/S0207401X24100069

1. ВВЕДЕНИЕ

С ростом мирового спроса на энергию природный газ стал ключевым источником, обеспечивающим потребность в электроэнергии большинства промышленных производств. Несмотря на свою эффективность, процессы добычи, транспортировки и использования природного газа имеют значительные негативные последствия для окружающей среды. Одним из основных источников загрязнения являются неизбежные утечки газа при его добыче из месторождений. Другим значительным источником выбросов метана является сеть газопроводов, где утечки могут происходить из-за старения и износа инфраструктуры, а также вследствие техногенных катастроф.

Разработка и использование передовых систем мониторинга, таких как беспилотные летательные аппараты (дроны) и спутниковые технологии,

позволят оперативно обнаруживать и отслеживать утечки и аварийные газовые выбросы. Специализированные датчики и камеры могут эффективно сканировать газопроводы и места добычи, обеспечивая быструю реакцию на потенциальные проблемы.

Современные гиперспектральные средства (ГС) предоставляют возможность обнаружения аварийных выбросов газов в атмосферу и их утечек в системах газопровода. Основные принципы работы и преимущества ГС изложены в работах [1–11]. Как правило, выбор типа ГС осуществляется, исходя из оценок концентрации и линейных размеров выбросов.

Подобные оценки невозможно получить без применения современных методов вычислительной газовой динамики (ВГД), которые позволяют рассчитать основные параметры объекта

исследования: динамику формирования облака газа, его концентрацию, характерные линейные размеры. На малых масштабах программное обеспечение (ПО) ВГД успешно применяется для задач обтекания и внутренних течений. Математическое моделирование на более крупных масштабах (открытая атмосфера) является более сложным, но тоже имеет ряд разработанных подходов, о которых будет сказано ниже.

Цель настоящей работы заключалась в разработке новой методики по обнаружению аварийных выбросов газов в атмосферу и утечек в системах газопроводов. Поскольку такие утечки при определенных условиях могут привести к возгоранию и взрыву, то на первом этапе предполагалось провести ряд экспериментов в лабораторных условиях с использованием баллона с пропаном и газовой горелки. На втором этапе планировалось использовать трехмерную модель ВГД, адаптированную под указанный выше эксперимент и позволяющую находить пространственное распределение концентрации газа в условиях газового выброса. На заключительном этапе в результате обработки данных эксперимента и математического моделирования требовалось построить зависимость концентрации пропана от расстояния до горелки и определить характерные размеры газового облака.

2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫБРОСА ГАЗОВ

Математическое моделирование процессов выброса газов в данной работе проводилось методами ВГД, которые за последние тридцать лет получили широкое развитие благодаря появлению мощных вычислительных кластеров. В рамках используемой нами трехмерной математической модели описание протекающих процессов проводится с использованием системы нелинейных дифференциальных уравнений Навье—Стокса [12]. Эта модель хорошо зарекомендовала себя для описания реальных физических процессов при условии проверки подлинности данных, которая включает в себя исследование сходимости решения по сетке и сравнение с аналитическим решением для случаев, когда это возможно. Кроме того, предполагается сопоставление расчетных и экспериментальных данных. Конечным результатом моделирования является определение кон-

центрации и характерных размеров газового облака.

2.1. Распространение газовых выбросов на малых масштабах

Для моделирования течения на малых масштабах (задач обтекания и внутренних течений) в настоящее время успешно применяются следующие коммерческие программы: ANSYS Fluent [13], Star CCM [14] с реализацией метода конечных объемов либо COMSOL Multiphysics [15] с реализацией метода конечных элементов, а также российское ПО FlowVision [16] для многодисциплинарного моделирования и открытые исходные коды: SALOME [17] и OpenFOAM [18]. В указанных программных продуктах применяются подходы, основанные на использовании уравнений Навье—Стокса, осредненных по Рейнольдсу [12], а также замыкающие модели турбулентности (например, k — ε -модель) [19, 20], уравнения переноса, метод крупных вихрей [21] и др.

Для определения основных параметров турбулентного течения и выбора соответствующего метода проводится предварительный расчет, предшествующий ВГД-моделированию. Первоначально определяются входные данные: плотность ρ , динамическая вязкость μ , число Рейнольдса

$$Re = \rho U_{cp} D / \mu = U_{cp} D / \nu, \quad (1)$$

где U_{cp} — средняя скорость по сечению трубы, D — гидравлический диаметр трубы, а ν — коэффициент кинематической вязкости. Отметим, что величины ρ и μ в выражении (1) являются функциями давления и температуры:

$$\rho = \rho(p, T), \quad \mu = \mu(p, T). \quad (2)$$

Данные параметры рассчитываются согласно табличным данным и/или методикам расчета [22, 23], реализованным в ПО NIST [24].

Для труб круглого сечения турбулентный режим начинается при $Re > 2300$ [25]. Расчет коэффициента трения λ осуществляется по закону трения Колбрука:

$$\lambda_K = \lambda(Re, \varepsilon), \quad (3)$$

где λ является функцией числа Рейнольдса и шероховатости ε , и находится методом итераций из уравнения:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = -2 \lg \left(\frac{\varepsilon}{3.7D} + \frac{2.51}{Re \sqrt{\lambda}} \right). \quad (4)$$

Далее рассчитываются физические параметры пристеночного слоя. Скорость трения U_τ на стенке выражается в виде

$$U_\tau = U_{cp} \left(\frac{\lambda}{8} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Величина U_τ в (5) является мерой касательного напряжения τ_w на стенке. При этом коэффициент вязкого трения определяется как

$$c_f = \frac{1}{2} \frac{\tau_w}{\rho U^2}, \quad (6)$$

Фактически величина τ_w — это сила, действующая со стороны потока на единицу площади поверхности. Выражение для толщины вязкого пристеночного слоя δ принимает вид [26]

$$\delta = \frac{\nu}{U_\tau} = \frac{D}{\text{Re}} \left(\frac{8}{\lambda} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

На заключительной стадии рассчитывается безразмерное расстояние y^+ до стенки:

$$y^+ = \frac{y U_\tau}{\nu} = \frac{y}{\delta}, \quad (8)$$

которое представляет собой некоторое подобие числа Рейнольдса, где в качестве масштаба скорости принята величина U_τ , а в качестве масштаба длины — расстояние y от центра расчетной ячейки до стенки. Аналогично вводится понятие скорости u^+ как динамической переменной:

$$u^+ = U/U_\tau \quad (9)$$

Величина u^+ в (9) определяется коэффициентом вязкого трения:

$$u^+ = (2c_f)^{1/2}, \quad (10)$$

где c_f — коэффициент вязкого трения.

Зависимость $u^+(y^+)$ является локальным аналогом зависимости коэффициента сопротивления от числа Рейнольдса. Расчет толщины первого слоя расчетной сетки, $y = \delta$, осуществляется по известному значению y^+ (см. выражение (8)). В этом случае для разрешения вязкого подслоя рассчитываются параметры призматического слоя сетки.

Многие сеточные генераторы ПО ГВД позволяют задавать различные прогрессии, связывающие толщину первого слоя ($y = \delta$), толщину последнего слоя и коэффициент растяжения. Это,

в свою очередь, приводит к плавному изменению размера ячейки сетки от пристеночного слоя к ядру потока.

Модели турбулентности в основном делятся на две категории: низкорейнольдсовые ($y^+ \approx 1$) и высокорейнольдсовые ($11.5 \leq y^+ \leq 200$). Как правило, у низкорейнольдсовых моделей требования по сетке очень жесткие, поэтому их целесообразно применять только на малых масштабах.

Для нахождения распределения давления и плотности по длине рабочей области следует решить уравнения неразрывности и изменения количества движения, имеющие вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho x_i) = 0, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} (\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) = \\ = \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[m \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \right) \right] + \\ + \frac{\partial}{\partial x_j} (-\rho \overline{u' u'}_j). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь x_i и x_j — декартовы координаты ($i, j = 1, 2, 3$), $u'_i = u_i - \bar{u}_i$ — пульсации скорости (горизонтальная черта сверху означает осреднение по Рейнольдсу), δ_{ij} — дельта-символ Кронекера, $\overline{u'_i u'_j}$ — корреляция пульсаций случайных величин. Замыкающей для системы уравнений (11), (12) является к-ε-модель турбулентности с пристеночными функциями на высокорейнольдсовой сетке ($y^+ < 200$).

Решая далее уравнение переноса для фаз:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho_q} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q) + \nabla (\alpha_q \rho_q v_q) \right] = \\ = S_{\alpha_q} + \sum_{p=1}^n (\dot{m}_{pq} - \dot{m}_{qp}), \end{aligned} \quad (13)$$

можно определить объемные доли фазы α_q . Индексы p и q в формуле (13) принимают значения 1 и 2, α_1 — объемная доля фазы 1 (выбрасываемый газ), α_2 — объемная доля фазы 2 (воздух), v_q — вектор скорости, S_{α_q} — источниковый член, $\dot{m}_{pq}$ — расход вытекающего газа через грань расчетного домена, n — временной шаг.

Искомая массовая концентрация s , характеризующая облако выбрасываемого газа, следующим образом выражается через объемную долю

α_1 , полученную в результате решения уравнения (13) с использованием ПО ВГД:

$$c = \frac{\alpha_1 M}{V_m z}. \quad (14)$$

Здесь M — молярная масса выбрасываемого газа, V_m — молярный объем выбрасываемого идеального газа при 20 °С, z — фактор сжимаемости. По значениям концентрации в узлах сетки (по скалярной сцене распределения концентрации облака) могут быть найдены характерные размеры выброса газа.

Среднее значение концентрации вдоль оптического пути c_c , рассчитывается следующим образом:

$$c_{cp} = \frac{1}{L} \int_{H-h_{шл}}^{H+h_{шл}} c(z) dz, \quad (15)$$

где L — длина оптического пути, H — высота источника выброса, $h_{шл}$ — высота шлейфа выброса.

2.2. Распространение газовых выбросов на крупных масштабах

Численное моделирование процессов распространения выбросов газов на крупных масштабах, т.е. в пограничном слое атмосферы, уже достаточно затруднительно, поэтому здесь используются упрощенные модели дрейфа облака газовой смеси, представленные в работах [27, 28], а также модель FLACS (Gexcon) [29]. Кроме того, применяются модели на основе теории подобия Момина—Обухова [30].

Для моделирования течений на крупных масштабах подходят высокорейнольдсовы модели. Высокое значение y^+ означает большое значение y (размера первой ячейки) и меньшее количество элементов сетки в пристеночной области, что позволяет относительно быстро проводить расчет. В этом случае используются пристеночные функции, которые удовлетворяют универсальному логарифмическому закону распределения скоростей вблизи стенки (закон стенки). Одна из модификаций закона стенки выглядит следующим образом:

$$u^+ = \begin{cases} y^+, & \text{при } 0 < y^+ \leq 11.5; \\ \frac{1}{k} \ln(y^+) + 5.1, & \text{при } y^+ \geq 11.5. \end{cases} \quad (16)$$

Логарифмический закон включает слагаемое, содержащее коэффициент шероховатости, определяемый высотой деревьев. В этом случае необ-

ходимо, чтобы первая расчетная ячейка сетки вблизи стенки удовлетворяла следующим условиям: 1) $11.5 < y^+ < 500$; 2) $y_p > y_0$ (y_p — расстояние от стенки до центра расчетной ячейки, ближайшей к стенке). Расчет концентрации c и длины оптического пути L проводится здесь аналогично случаю газовых выбросов на малых масштабах с использованием формул (14) и (15).

2.3. Утечка газа в системе газопровода

Утечки на системах газопровода расположенного под землей включают физический процесс фильтрации: просачивание газа при низких скоростях течения через грунт или другую пористую среду [31]. В подземной гидродинамике для моделирования процессов фильтрации применяется закон Дарси, который в общем случае для анизотропных пористых сред имеет вид [32, 33]

$$u_i = -\frac{k_{ij}}{\mu} (\nabla^j p - \rho g^j), \quad (17)$$

где k_{ij} — симметричный положительно определенный тензор проницаемости, g^j — компонента вектора силы тяжести.

Простейшая оценка массового расхода Q_M для облака газа при утечке в системе газопровода, расположенного над землей, может быть получена на основе формулы для скорости истечения сжатого газа из баллона малого отверстия при допущении, что газ — идеальный [34]:

$$Q_M = \rho S \left\{ 2 \frac{\gamma}{\gamma - 1} R T_0 \left[1 - \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\gamma/\gamma - 1} \right] \right\}^{1/2}, \quad (18)$$

где S — площадь сечения отверстия, γ — показатель адиабаты, R — универсальная газовая постоянная, T_0 — температура окружающей среды, p_0 — атмосферное давление.

2.4. Истечение пропана из горелки

Целью математического моделирования здесь было получение распределения концентрации пропана вдоль продольной и поперечной осей вне области горелки. Входные параметры для ВГД-моделирования были следующими: массовый расход $Q_M = 1$ г/с, скорость истечения $U = 0.2$ м/с, число Рейнольдса $Re = 2744$, что соответствует турбулентному режиму течения. Геометрические параметры цилиндрической части: длина $L = 100$ мм, диаметр $D = 58$ мм. При давлении



Рис. 1. Фотография экспериментальной установки.

$p = 0.101325$ МПа и температуре $T = 20$ °С плотность пропана составляет $\rho = 1.87$ кг/м³. Были рассмотрены варианты газовой горелки с отверстиями и без них с различной ориентацией относительно поля тяжести.

В качестве физической модели рассматривался вязкий газ (смесь пропана с воздухом) с постоянной плотностью при нормальных условиях ($p = 0.101325$ МПа $T = 20$ °С). Расчеты проводились по алгоритму, описанному в п.2.1 с использованием ПО RANS, основу которого составляют уравнения Навье–Стокса для движения вязкой жидкости, осредненные по Рейнольдсу [12].

3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Утечки на объектах газопровода при определенных условиях могут приводить к возгоранию и взрыву. Поэтому на первом этапе было принято решение всесторонне исследовать в лабораторных условиях утечку газа из пропановой горелки при атмосферном давлении.

Перед проведением эксперимента было сделано предположение, что концентрация пропана при удалении от горелки уменьшается. Это, в свою очередь, должно приводить к увеличению времени задержки воспламенения. Поэтому целью эксперимента было определение зависимости времени задержки воспламенения газовой смеси от рас-

стояния до газовой горелки. Для построения зависимости концентрации пропана от расстояния предполагалось использовать результаты численного моделирования.

В качестве экспериментальной установки (рис. 1) рассматривался баллон, наполненный пропаном и соединенный с редуктором к выпускной трубке с горелкой. Массовый расход пропана составил 1 г/с. Эксперимент проводился при нормальных условиях ($p = 0.101325$ МПа $T = 20$ °С). Использовалась газовая горелка наподобие паяльной лампы.

В качестве регистрирующей аппаратуры применялся монофотонный сенсор “Скорпион” [10, 35–37] (рис. 2). По экспериментальным данным, полученным при помощи монофотонных датчиков, осуществлялась раскадровка и строился график зависимости интенсивности сигнала от времени. Первый пик на временной шкале соответствовал искровому поджигу, а второй пик — возгоранию смеси. Разность между пиками определяла время задержки воспламенения. Камера “Скорпиона”, работающая в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне, позволяет определить характерное время задержки воспламенения, которое составляет около 1 мс. Точность измерения указанного выше метода составляет величину порядка 10 нс.



Рис. 2. Фотография монофотонного УФ–С-сенсора “Скорпион”.

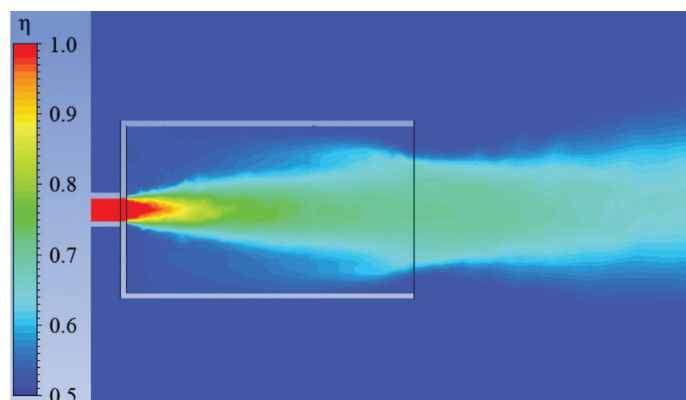


Рис. 3. Скалярная сцена концентрации пропана. Величина η – объемная доля пропана в смеси “пропан+воздух”.

За момент воспламенения принимались кадры с первыми признаками инициирования горения. Система искрового поджига включала повышающий трансформатор. Длительность искры была менее 0.5 мс. Частота кадров соответствовала периоду дискретизации в 0.5 мс. Время воспламенения составляло 34 мс.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлена скалярная сцена концентрации пропана, рассчитанная методами ВГД с использованием данных эксперимента. Видно, что максимальное значение объемной доли пропана, η , наблюдается в подводящем патрубке. На близком расстоянии к патрубку η спадает до 80% и на достаточно протяженном расстоянии держится в интервале 65–80%. Сам след газового

выброса является сильно вытянутым вдоль оси горелки (направления истечения газа).

Определенные сложности, с которыми пришлось столкнуться в ходе проведения эксперимента, не позволили получить график зависимости времени воспламенения от расстояния до газовой горелки. Основными причинами являются: малый масштаб установки, быстрое падение концентрации выбрасываемого газа, неравномерность потока газа, сложность контроля заданного расхода, обугливание системы поджига и последующая ее чистка после каждого воспламенения. Тем не менее, с помощью математического моделирования методами ВГД поставленную задачу удалось решить: была построена зависимость концентрации от расстояния до горелки и определены характерные размеры газового облака.

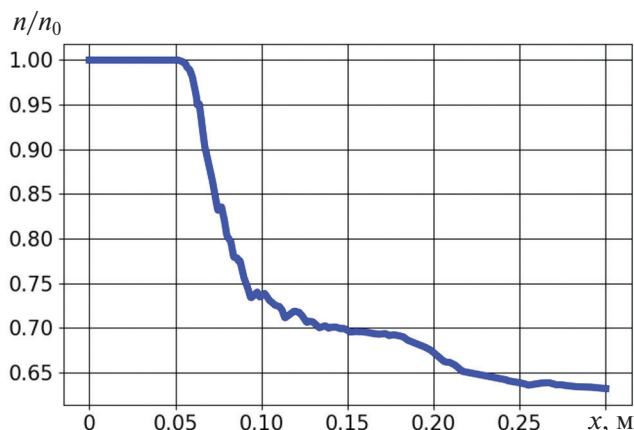


Рис. 4. Зависимость относительной концентрации пропана n/n_0 от расстояния x до патрубка. Здесь n_0 – концентрация пропана в патрубке.

Продольное распределение концентрации пропана вдоль оси горелки (см. рис. 4), нормированное на максимальное значение концентрации газа в подводящем патрубке: $n_0 = 2.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, подтверждает справедливость высказанного ранее предположения о падении концентрации с увеличением расстояния до горелки. Так, расчеты показали, что уже на расстоянии 25 см от горелки концентрация газа уменьшается почти в два раза.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложена новая оригинальная методика по обнаружению аварийных выбросов газов в атмосферу и утечек на объектах газопроводов. Методика предполагает одновременное использование как экспериментальных, так и расчетных данных для определения концентрации и характерных размеров газового облака. Апробация методики проведена в лабораторных условиях с использованием баллона с пропаном и газовой горелки. В качестве регистрирующей аппаратуры применялся монофотонный сенсор “Скорпион”. В результате обработки данных эксперимента и математического моделирования с использованием методов вычислительной газовой динамики построена зависимость концентрации пропана от расстояния до горелки и определены характерные размеры газового облака.

Дальнейшее развитие методики по обнаружению утечек газов предполагает использование ГС-технологий [10]. На основе ГС-измерений по экспериментально полученным спектрам и резонансным линиям поглощения планируется определять глубину спектра поглощения. Согласно

закону Бугера–Ламберта–Бера концентрацию газа можно рассчитать при известных значениях глубины поглощения, сечения рассеяния и длины оптического пути. Последняя величина представляет собой линейный размер шлейфа облака выбросов, которые могут быть получены на основе ВГД-моделирования и различных моделей шлейфа газового облака. Кроме того, для обнаружения аварийных выбросов газов в атмосферу возможно применение и других современных технологий [38–40].

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060-4), частично финансово поддержана грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075–15–2021–1362.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van der Werff H.M.A., Noomen M.F., van der Meijde M. et al. // New Developments and Challenges in Remote Sensing / Ed. Bochenek. Z. /Rotterdam: Millpress, 2007. P. 707.
2. Sabbah S., Rusch P., Gerhard J.H. et al. // Electro-Optical Remote Sensing, Photonic Technologies, and Applications V / Eds. Kamerman G.W., Steinvall O., Bishop G.J., et al. Proc. SPIE. 2011. V. 8186. 81860S; <https://doi.org/10.1117/12.899687>
3. Ma P., Mondal T.G., Shi Z. et al. // Environ. Sci. Technol. 2024. V. 58. P. 12018; <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c03345>
4. Gagnon M.A., Tremblay P., Savary S. et al. // Advanced Environmental, Chemical, and Biological Sensing Technologies XI / Eds. Vo-Dinh T., Lieberman R.A., Gauglitz G.G. . Proc. SPIE. 2014. V. 9106. 91060C; <https://doi.org/10.1117/12.2050588>
5. Tratt D.M., Buckland K.N., Keim E.R. et al. // Proc. 8th Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing: Evolution in Remote Sensing (WHISPERS). Los Angeles: IEEE, 2016. P. 1; <https://doi.org/10.1109/WHISPERS.2016.8071711>
6. Xavier W., Labat N., Audouin G. et al. // Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference (16ADIP). Abu Dhabi: SPE, 2016. SPE-183527-MS; <https://doi.org/10.2118/183527-MS>
7. Scafutto R.P.M., De Souza Filho C.R. // Remote Sens. 2018. V. 10. № 8. 1237; <https://doi.org/10.3390/rs10081237>
8. Xiao C., Fu B., Shui H. et al. // Remote Sens. 2020. V. 12. № 3. 537; <https://doi.org/10.3390/rs12030537>
9. Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 53; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040101>

10. Родионов А.И., Родионов И.Д., Родионова И.П. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 61; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21100113>
11. Rubtsov N., Alymov M., Kalinin A. et al. Remote studies of combustion and explosion processes based on optoelectronic methods. Melbourne: AUS PUBLISHERS, 2022; https://doi.org/10.26526/monography_62876066a124d8.04785158
12. Роуч П. Вычислительная гидродинамика. М.: Мир, 1980.
13. ANSYS Fluent Theory Guide. Canonsburg: SAS Inc., 2013.
14. Star-CCM+. <https://star-ccm.com/>
15. Введение в COMSOL Multiphysics; <https://www.comsol.com/>
16. Flow Vision; <https://flowvisioncfd.com/en/>
17. SALOME version 9.12.0; <https://www.salome-platform.org/?p=2657>
18. Schwarz J., Axelsson K., Anheuer D. et al. // SoftwareX. 2023. V. 22. 101378; <https://doi.org/10.1016/j.softx.2023.101378>
19. Белов И.А., Исаев С.А. Моделирование турбулентных течений. Санкт-Петербург: Изд-во Балтийского ГТУ, 2001.
20. Wilcox D.C. Turbulence modelling for CFD. San Diego: Birmingham Press, 2006.
21. Волков К.Н., Емельянов В.Н. Моделирование крупных вихрей в расчетах турбулентных течений. М.: Физматлит, 2008.
22. Leachman J.W., Jacobsen R.T., Lemmon E.W. et al. Thermodynamic properties of cryogenic fluids / Eds. Van Sciver S.W., Jeong S.. Cham: Springer International Publishing, 2017; <https://doi.org/10.1007/978-3-319-57835-4>
23. Span R. Multiparameter equations of state. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000; <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04092-8>
24. Lemmon E.W., Bell I.H., Huber M.L. et al. NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP) Ver. 10.0. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2018.
25. Гольдштик М.А., Штерн В.Н. Гидродинамическая устойчивость и турбулентность. Новосибирск: Наука, 1977.
26. Schlichting H., Gersten K. Boundary-layer theory. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017; <https://doi.org/10.1007/978-3-662-52919-5>
27. Приказ Ростехнадзора от 28.11.2022 № 415 “Об утверждении Руководства по безопасности “Методика оценки последствий аварий на взрывопожароопасных химических производствах”. 2022; https://set.rk.gov.ru/uploads/txteditor/set/attachments/d4/1d/8c/d98f00b204e9800998ecf8427e/php1W8esL_1.pdf
28. Руководство по безопасности “Методика моделирования распространения аварийных выбросов опасных веществ”. М.: ЗАО НТЦ ПБ, 2015.
29. FLACS-CFD Release 24.1; <https://www.gexcon.com/software/flacs-cfd/>
30. Монин А.С., Обухов А.М. // Тр. Геофиз. Инст-та АН СССР. 1954. Т. 24. № 151. С. 163.
31. Tiab D., Donaldson E.C. Petrophysics: theory and practice of measuring of reservoir rock and fluid transport properties. Oxford: Gulf Professional Publishing, 2004.
32. Басниев К.С., Кочина И.Н., Максимов В.М. Подземная гидромеханика. М.: Недра, 1993.
33. Басниев К.С., Дмитриев Н.М., Розенберг Г.Д. Нефтегазовая гидромеханика. М.—Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2005.
34. Yuhu D., Huilin G., Jingen Z. et al. // Chem. Eng. J. 2003. V. 92. № 1–3. Р. 237; [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00259-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00259-0)
35. Белов А.А., Калинин А.П., Крысюк И.В. и др. // Датчики и системы. 2010. № 1. С. 47.
36. Калинин А.П., Егоров В.В., Родионов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 17; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23070087>
37. Родионов А.И., Родионов И.Д., Родионова И.П. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 96; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23100138>
38. Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 26; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22090047>
39. Голяк Ил.С., Анфимов Д.Р., Винтайкин И.Б. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23040088>
40. Морозов А.Н., Табалин С.Е., Анфимов Д.Р. и др. // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 6.

REMOTE DETECTION OF EMERGENCY EMISSIONS AND GAS LEAKS

I. D. Rodionov¹, M. A. Gomorev^{2*}, I. P. Rodionova¹, A. I. Rodionov^{1, 2},
V. L. Shapovalov¹, D. V. Shestakov¹, M. G. Golubkov¹

¹ *Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

² *AO Scientific and Technical Center Reagent, Moscow, Russia*

*E-mail: gomorevma@gmail.com

There are many reasons for natural gas (methane) leaks in gas distribution networks. One of the most important tasks of gas distribution organizations is to promptly identify and eliminate gas leaks before they cause emergency situations. Eliminating gas leaks as soon as possible will minimize the negative impact on the environment. This paper proposes a new original method for detecting emergency gas emissions into the atmosphere and leaks on gas pipeline systems. The technique involves the simultaneous use of both experimental and calculated data to determine the concentration and characteristic sizes of gas emissions. The methodology was tested at laboratory conditions using a propane cylinder and a gas burner. The Scorpion monophotonic sensor was used as recording equipment. As a result of processing experimental data and mathematical modeling using computational fluid dynamics methods, the dependence of propane concentration on the distance to the burner was constructed and the characteristic dimensions of the gas cloud were determined.

Keywords: atmosphere, emergency gas releases, gas pipeline leak, hyperspectrometer, monophotonic sensor, ignition delay time, computational gas dynamics.

REFERENCES

1. H.M.A. van der Werff, M.F. Noomen, M. van der Meijde, J.F. Kooistra, and F.D. van der Meer, in: *New Developments and Challenges in Remote Sensing*, Ed by Z. Bochenek (Millpress, Rotterdam, 2007), p. 707.
2. S. Sabbah, P. Rusch, J. H. Gerhard, et al., in: *Proceedings of Electro-Optical Remote Sensing, Photonic Technologies, and Applications V*, Ed by G.W. Kamerman, O. Steinvall, G.J. Bishop, J.D. Gonglewski, K.L. Lewis, R.C. Hollins, and T.J. Merlet, Proc. SPIE **8186**, 81860S (2011).
<https://doi.org/10.1117/12.899687>
3. P. Ma, T.G. Mondal, Z. Shi, et al., Environ. Sci. Technol. **58**, 12018 (2024).
<https://doi.org/10.1021/acs.est.4c03345>
4. M.A. Gagnon, P. Tremblay, S. Savary, et al., in: *Proceedings of Advanced Environmental, Chemical, and Biological Sensing Technologies XI*, Ed by T. Vo-Dinh, R. A. Lieberman, and G. G. Gauglitz, Proc. SPIE **9106**, 91060C (2014).
<https://doi.org/10.1117/12.2050588>
5. D.M. Tratt, K.N. Buckland, E.R. Keim, and P. D. Johnson, in: *Proceedings of 2016 8th Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing: Evolution in Remote Sensing (WHISPERS)* (IEEE, Los Angeles, 2016), p. 1.
<https://doi.org/10.1109/WHISPERS.2016.8071711>
6. W. Xavier, N. Labat, G. Audouin, et al., in: *Proceedings of Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference (16ADIP)* (SPE, Abu Dhabi, 2016), SPE-183527-MS;
<https://doi.org/10.2118/183527-MS>
7. R.P.M. Scafutto and C. R. De Souza Filho, Remote Sens. **10**, 1237 (2018).
<https://doi.org/10.3390/rs10081237>
8. C. Xiao, B. Fu, H. Shui, Z. Guo, and J. Zhu, Remote Sens. **12**, 537 (2020).
<https://doi.org/10.3390/rs12030537>
9. N. M. Rubtsov, A. N. Vinogradov, A. P. Kalinin, et al., Russ. J. Phys. Chem. B **13**, 305 (2019).
<https://doi.org/10.1134/S1990793119020210>
10. A.I. Rodionov, I.D. Rodionov, I.P. Rodionova, et al., Russ. J. Phys. Chem. B **15**, 904 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121050201>
11. N. Rubtsov, M. Alymov, A. Kalinin, et al., *Remote studies of combustion and explosion processes based on opto-electronic methods* (AUS PUBLISHERS, Melbourne, 2022).
https://doi.org/10.26526/monography_62876066a124d8.04785158
12. P.J. Roache, *Computational fluid dynamics* (Mir, Moscow, 1980).
13. ANSYS Fluent Theory Guide. Canonsburg: SAS Inc., 2013.
14. Star-CCM+. <https://star-ccm.com/>
15. Introduction to COMSOL Multiphysics. <https://www.comsol.com/>
16. Flow Vision. <https://flowvisioncfd.com/en/>
17. SALOME version 9.12.0. <https://www.salome-platform.org/?p=2657>
18. J. Schwarz, K. Axelsson, D. Anheuer, et al., SoftwareX **22**, 101378 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.softx.2023.101378>
19. I.A. Belov and S. A. Isaev, *Simulation of turbulent flows* (Publishing House of Baltic State Technical University, St. Petersburg, 2001).
20. D.C. Wilcox, *Turbulence modelling for CFD* (Birmingham Press, San Diego, 2006).

21. K.N. Volkov and V.N. Emelyanov, Large eddy simulation in calculations of turbulent flows (Fizmatlit, Moscow, 2008).
22. J.W. Leachman, R.T. Jacobsen, E. W. Lemmon, and S.G. Penoncello, *Thermodynamic properties of cryogenic fluids*, Ed by S. W. Van Sciver and S. Jeong (Springer International Publishing, Cham, 2017).
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-57835-4>
23. R. Span, *Multiparameter equations of state* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2000).
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-04092-8>
24. E.W. Lemmon, I.H. Bell, M.L. Huber, and M. O. McLinden, *NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP), Version 10.0* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2018).
25. M. A. Goldshtik and V. N. Stern, *Hydrodynamic Stability and Turbulence* (Nauka, Novosibirsk, 1977).
26. H. Schlichting and K. Gersten, *Boundary-layer theory* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017).
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-52919-5>
27. Rostekhnadzor Order No. 415 dated 11/28/2022 “On Approval of the Safety Manual “Methodology for assessing the consequences of accidents at explosive and flammable chemical industries”. 2022. https://set.rk.gov.ru/uploads/txteditor/set/attachments/d4/1d/8c/d98f00b204e9800998ecf8427e/phpIW8esL_1.pdf
28. Safety manual “Methodology for modeling the spread of accidental emissions of hazardous substances”. (Moscow: 2015). <https://meganorm.ru/Data2/1/4293763/4293763998.pdf>
29. FLACS-CFD Release 24.1. <https://www.gexcon.com/software/flacs-cfd/>
30. A.S. Monin and A. M. Obukhov, Trudy geofiz. Inst. Akad. Nauk U.R.S.S. **24**, 163 (1954).
31. D. Tiab and E. C. Donaldson, *Petrophysics: theory and practice of measuring of reservoir rock and fluid transport properties* (Gulf Professional Publishing, Oxford, 2004).
32. K.S. Basniev, I.N. Kochina, and V.M. Maksimov, *Underground hydromechanics* (Nedra, Moscow, 1993).
33. K. S. Basniev, N. M. Dmitriev, and G. D. Rozenberg, *Oil and gas hydromechanics* (Institute for Computer Research, Moscow, Izhevsk, 2005).
34. D. Yuhu, G. Huilin, Z. Jingen, and F. Yaorong, Chem. Eng. J. **92**, 237 (2003).
[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00259-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00259-0)
35. A. A. Belov, A. P. Kalinin, I. V. Krysyuk, et al., Sensors and Systems **1**, 47 (2010).
36. A. P. Kalinin, V. V. Egorov, A. I. Rodionov, et al., Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 796 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040085>
37. A. I. Rodionov, I. D. Rodionov, I. P. Rodionova, et al., Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 1246 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123050275>
38. P.V. Kozlov, I.E. Zabelinsky, N.G. Bykova, et al., Russ. J. Phys. Chem. B **16**, 883 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050049>
39. I.I. S. Golyak, D.R. Anfimov, I.B. Vintaykin, et al., Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 320 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020264>
40. A.N. Morozov, S.E. Tabalin, D.R. Anfimov, et al., Russ. J. Phys. Chem. B **18**, 763 (2024).
<https://doi.org/10.1134/S1990793124700234>

УДК 533.95

СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕТОНАЦИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПЛАЗМОИДОВ, СОЗДАННЫХ ПЛАЗМЕННЫМ ЭРОЗИОННЫМ ГЕНЕРАТОРОМ И МАГНИТОПЛАЗМЕННЫМ КОМПРЕССОРОМ

© 2024 г. А. И. Климов^{1*}, В. Г. Бровкин¹, А. С. Пашина¹¹Объединенный институт высоких температур Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: klimov.anatoly@gmail.com

Поступила в редакцию 12.04.2024;
после доработки 13.05.2024;
принята в печать 20.05.2024

Изучение физических свойств долгоживущих плазменных образований может приблизить нас к пониманию природы электрофизических явлений в грозовых облаках, нижней ионосфере, торнадо, вулканической активности и появлением связанных с ними природных плазмоидов (таких как шаровые молнии, спрайты, джеты и др.). В работе представлены результаты изучения стимулированной детонации долгоживущих энергоемких плазмоидов, получаемых в лабораторных условиях с помощью плазмогенератора комбинированного типа, состоящего из эрозионного плазмотрона и магнитоплазменного компрессора. Обнаружено, что необходимым условием детонации является превышение некоторых пороговых величин давления и температуры. Установлено существование режима направленного взрыва, который реализуется только при оптимальных временах задержки (порядка $t_d \sim 2000$ мкс) между моментами запусков импульсного эрозионного плазмотрона и магнитоплазменного компрессора. Измерены параметры ударных волн, а также оптические и рентгеновские спектры долгоживущих энергоемких плазмоидов в режиме стимулированной детонации.

Ключевые слова: плазма, магнитоплазменный компрессор, эрозионный разряд, детонация, ударная волна.

DOI: 10.31857/S0207401X24100074

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитоплазменный компрессор (МПК) находит широкое применение в исследованиях по физике плазмы и плазменной аэродинамике [1, 2]. В этом устройстве геометрия электродов и параметры электрического разряда позволяют получать локальную зону кумуляции плазменной энергии, названную “плазменным фокусом” [3], с экстремально высокими плазменными параметрами. В настоящее время такие устройства используются для получения нейтронных пучков малых энергий в исследованиях по физике плазмы, дефектоскопии, на таможне и в других областях [4–7].

Ранее в работе [2] сообщалось о впервые разработанном и испытанном новом комбинированном генераторе плазмы, состоящем из магнитоплазменного компрессора (МПК) [1–3] и эрозионного плазмотрона (ЭП) на основе импульсного

разряда в капилляре с испаряющейся стенкой [8–11]. При этом вместо традиционного металлического анода в МПК было предложено использовать эрозионную плазменную струю, созданную ЭП [2, 8]. Такая комбинация (МПК–ЭП) позволила расширить рабочий диапазон давлений устойчивой работы МПК вплоть до атмосферного давления и выше. На первой стадии ЭП создает долгоживущий энергоемкий плазмоид (ДЭП), включающий в себя гетерофазу, состоящую из металлических и углеродных наноразмерных кластеров, а также атомов и ионов водорода. На второй стадии происходит зажигание разряда МПК, обеспечивающего магнитное обжатие ДЭП и инициацию детонационных процессов в нем. В работе [2] было обнаружено, что при определенных параметрах плазмы и электрического разряда внутри ДЭП может реализоваться стимулированная детонация. Отметим, что эта работа вызвала широ-

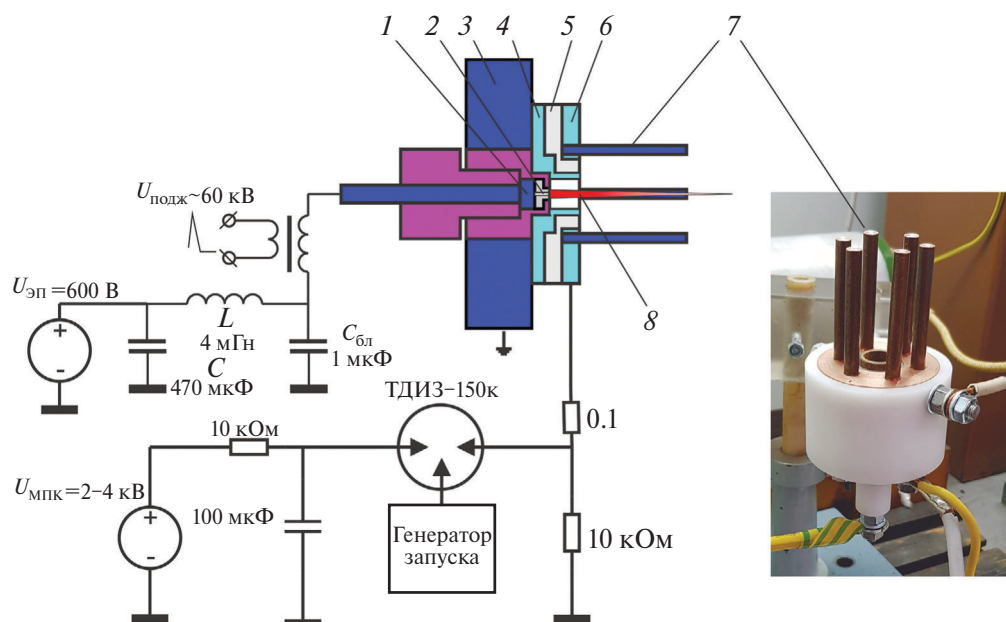


Рис. 1. Электрическая схема и общий вид комбинированного разрядника МПК-ЭП: 1 – внутренний электрод (анод) ЭП; 2 – капиллярный разрядный канал ЭП; 3 – корпус разрядника; 4 – катод ЭП / анод МПК; 5 – изолятор; 6 – катодный фланец МПК, 7 – катодные стержни МПК; 8 – гетерогенная плазменная струя (ДЭП).

кий резонанс среди специалистов физиков. По данным исследовательского портала Research Gate ее прочитали более 200 ученых за один только прошедший год.

Настоящая работа является продолжением исследований, начатых ранее [2, 8–13] и посвящена дальнейшему изучению процесса стимулированной детонации ДЭП в зависимости от временной задержки t_d между моментами запусков ЭП и МПК, а также поиску оптимального режима такой детонации.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Электрическая схема и общий вид комбинированного разрядника МПК-ЭП представлены на рис. 1. В этой установке на первой стадии с помощью ЭП (1–4) формируется эрозионная плазменная струя (8). При этом она выполняет роль плазменного анода МПК, срабатывание которого происходит на второй стадии разряда с некоторой задержкой t_d относительно момента запуска ЭП. Катодами МПК служат шесть медных стержней (7), расположенных на окружности радиуса 16 мм и смонтированных на катодном фланце (6). Эрозионная плазменная струя, формируемая ЭП, по существу, представляет собой ДЭП с заданным химическим составом. Типичные значения концентрации и температуры электронов в ДЭП, соответ-

ственно, составляют $n_e \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $T_e \approx 2\text{--}3 \text{ эВ}$ [8, 10]. Плазмохимический состав ДЭП зависит от эродирующего рабочего материала, используемого в разрядном промежутке ЭП (2), и материала эродирующих электродов (1, 4). В качестве испытуемых рабочих материалов использовали полиметилметакрилат (ПММА), из которого изготовлен капилляр ЭП (2 на рис. 1), а также гидрид титана (TiH_x) и гидрид никеля (NiH_x), которые в виде порошка или предварительно спрессованных шайб могли размещаться непосредственно за выходным отверстием капилляра ЭП. В качестве материала внутреннего электрода ЭП (анода, 1 на рис. 1) использовали никель. Наружный электрод (катод) ЭП (он же является анодом МПК, 4 на рис. 1), а также катоды МПК (7) были изготовлены из меди.

Вторая стадия комбинированного разряда включает в себя сжатие и разогрев плазмы ДЭП с помощью разряда МПК, инициируемого с определенной временной задержкой ($t_d \sim 0.1\text{--}3 \text{ мс}$) относительно момента зажигания разряда ЭП. В этом эксперименте реализуется направленная стимулированная детонация ДЭП. Отметим, что направленный взрыв ДЭП при оптимальном значении t_d был реализован и изучен в наших экспериментах впервые. В данной работе изучаются параметры ударных волн, создаваемых направленным взрывом ДЭП.

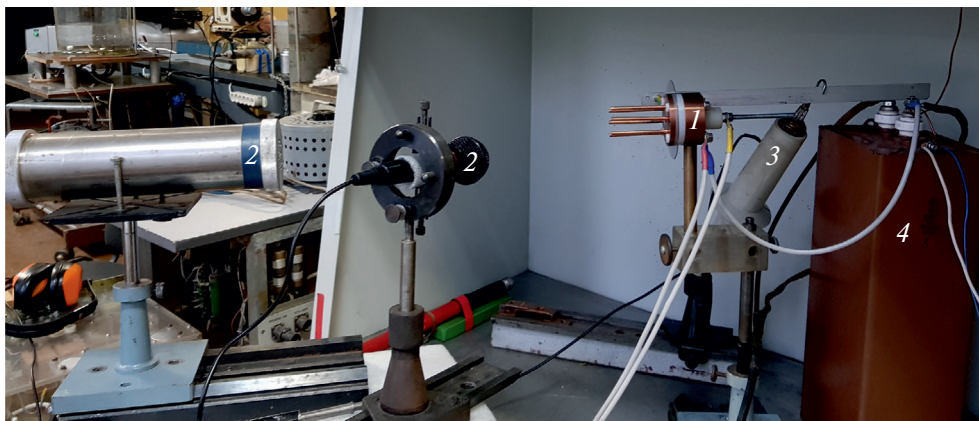


Рис. 2. Общий вид лабораторного стенда: 1 – комбинированный разрядник МПК-ЭП; 2 – датчики давления; 3 – высоковольтный пробник P6015; 4 – емкостной накопитель.

3. УДАРНАЯ ВОЛНА СОЗДАННАЯ С ПОМОЩЬЮ МПК-ЭП. РЕЖИМ ОПТИМАЛЬНЫХ ВРЕМЕН ЗАДЕРЖКИ

$T_d \sim 2000$ мкс

Общий вид лабораторного стенда представлен на рис. 2. Для изучения параметров ударных волн использовались датчики давления (2), размещаемые на заданных расстояниях от комбинированного разрядника МПК-ЭП (1). В ходе экспериментов измерены распределение давления $P_2(X)$ за фронтом ударной волны (УВ), создаваемой МПК-ЭП, и средняя скорость УВ $V_{УВ}(X)$.

Для изучения структуры, а также пространственной и временной эволюции комбинированного разряда МПК-ЭП использовали высокоскоростную видеокамеру Photron FASTCAM Nova S9 (Photron, USA), (рис. 3). В ходе экспериментов было обнаружено, что в определенном диапазоне времен задержки включения МПК возникает направленное движение ДЭП вдоль оси разрядника, которое можно охарактеризовать как движение “плазменного поршня”, форма которого близка к цилиндрической (см. рис. 3). Измерения, проведенные с помощью датчиков давления, выявили сильную анизотропию распределения давления на фронте УВ вблизи границы “плазменного поршня”, что принципиально отличается от картины распределения давления, измеренной в работе [2] для случая сферической стимулированной детонации ДЭП. Этот результат был также подтвержден с помощью оптического теневого метода. При оптимальном времени задержки включения МПК $t_d \sim 2000$ мкс средняя скорость переднего фронта плазменной струи (“плазменного поршня”) достигает $V_{p2} \sim 1000$ –1200 м/с (здесь и

далее индекс “p” означает, что переменная относится к плазменному поршню). Эта величина значительно превышает скорость переднего фронта плазменной струи $V_{p1} \sim 450$ –600 м/с, зарегистрированной в работе [2] при малых временах задержки $t_d \sim 50$ мкс.

Установлено, что при использовании в качестве рабочего тела ЭП одних лишь продуктов эрозии ПММА число Маха, определенная на расстоянии $X_1 = 30$ см от выходной плоскости МПК-ЭП, (где расположены торцы катодных стержней (7 на рис. 1), не превышает величины, равной $M_{УВ} \sim 1.46$. Таким образом, на расстояниях $X > 30$ см формировалась и распространялась довольно слабая УВ. Этот результат был получен как путем измерения амплитуды УВ с помощью калиброванного пьезодатчика давления, так и путем измерения скорости ее распространения (по времени прихода УВ к измерительному датчику давления). Разница в определении чисел Маха перечисленными методами не превышает 3%.

Как указывалось выше, средняя скорость “плазменного поршня” достигает значений $V_{p2} \sim 1000$ –1200 м/с. Ее величина была оценена в результате обработки отдельных кадров высокоскоростной видеосъемки (рис. 3). Из проведенного анализа была получена также величина максимального объема “плазменного поршня”, которая составила $W_p \sim 130$ см³.

Чтобы оценить величину давления P_2 за фронтом УВ с числом Маха $M_{УВ} \sim 1.46$ на расстоянии $X_1 = 30$ см, воспользуемся известным соотношением на фронте УВ:

$$P_2 = P_1 \left(\frac{2\gamma}{\gamma + 1} M^2 + \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \right). \quad (1)$$

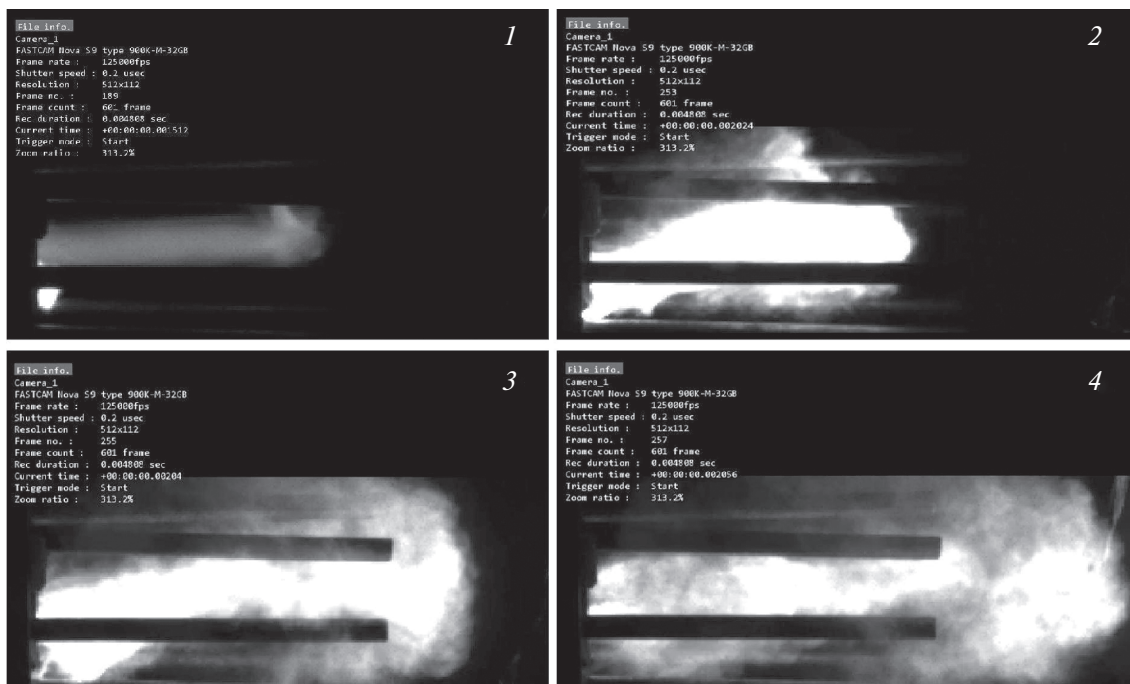


Рис. 3. Кадры высокоскоростной видеосъемки эволюции “плазменного поршня”, созданного МПК-ЭП: время задержки между включением ЭП и МПК - $t_d \sim 2000$ мкс, частота кадров – 125 000 кадр/с, время экспозиции кадра – 0.2 мкс. Кадры 1 соответствует состоянию плазменной струи ЭП до момента включения МПК; кадры 2–4 эволюция плазменной струи после включения МПК. Моменты времени t относительно начала разряда ЭП: 1 – 1512 мкс, 2 – 2024 мкс, 3 – 2040 мкс, 4 – 2056 мкс.

Здесь индексы “1” и “2” соответствуют параметрам перед и за ударной волной. Из выражения (1) получаем, что $P_2 = 2.5P_1$ (при $\gamma = 1.4$), а перепад давления на фронте УВ составляет $\Delta P_2 = P_2 - P_1 = 1.5P_1 = 1.5$ бар.

В рамках приближения слабой ударной волны можно оценить перепад давления на фронте УВ вблизи границы “плазменного поршня” для $X_2 \sim 10$ см (см. рис. 3):

$$\Delta P_2 \approx \left(\frac{30}{10}\right)^2 \cdot 1.5 = 13.5 \text{ бар.} \quad (2)$$

Тогда детонационная энергия, запасенная в “плазменном поршне”, может быть определена как произведение перепада давлений (2) в УВ на объем плазменного поршня $W_p \sim 130 \text{ см}^3$:

$$E_d = \Delta P_2 \cdot W_p = 175 \text{ Дж.} \quad (3)$$

Близкие значения величин перепада давления ΔP_2^* и энергии детонации E_d^* получаются на основе данных измерений скорости “плазменного поршня” $V_p \sim 1100$ м/с (см. выше) при использовании известной формулы для УВ:

$$V_p = M_{UB} C_s (1 - \rho_1 / \rho_2), \quad (4)$$

где C_s – скорость звука, ρ_1, ρ_2 – соответственно плотность газа перед и за фронтом УВ.

Из формулы (4) можно получить искомое число Маха $M_{UB} \sim 3.8$, а отношение давлений достигает величины $(P_2/P_1)^* \sim 17$ на фронте УВ при ее положении, близком к границе “плазменного поршня”. Тогда перепад давления $\Delta P_2^* = P_2^* - P_1^*$ составляет величину порядка $\Delta P_2^* \sim 16$ бар, что достаточно близко к величине $\Delta P_2 = 13.5$ бар, полученной по формуле (2).

Также было обнаружено, что интенсивность УВ в значительной мере зависит от состава рабочей смеси. В случае, когда состав рабочей смеси определяется исключительно продуктами абляции стенки капилляра (ПММА), перепад давления на фронте УВ оказывается минимальным. Добавление к этой смеси примесей TiH_x или NiH_x приводит к росту давления за фронтом УВ примерно в $P_2^*/P_2^* \sim 1.3$ раза (рис. 4). Предположим, что дополнительная величина давления связана с дополнительным выделением тепловой энергии δE_{ch} (индекс “ch” означает химический источник энерговыделения), первоначально запасенной во внутренних степенях свободы молекул активированных рабочих химических веществ, за счёт проте-

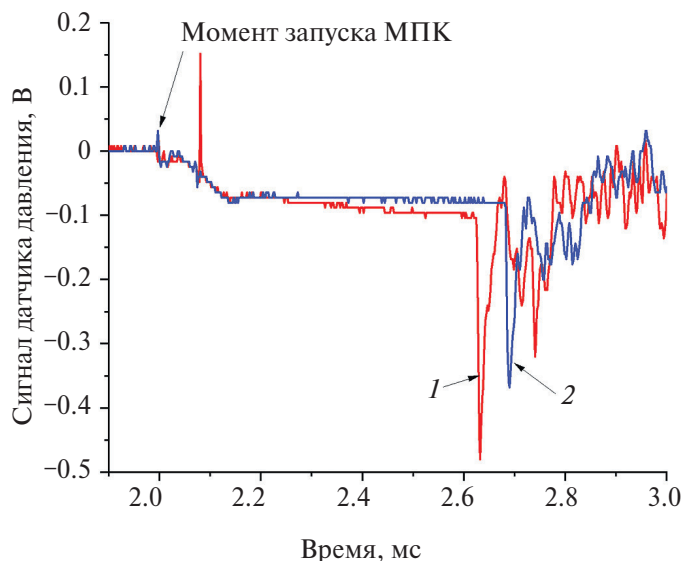


Рис. 4. Временная эволюция давления $P_2(t)$ за фронтом УВ, зарегистрированная датчиком давления: 1 – рабочая смесь ПММА + TiH_x , 2 – рабочая смесь ПММА. Время задержки между включением ЭП и МПК – $t_d \sim 2000$ мкс.

кания в них специфических плазмохимических реакций [9–13]. Тогда эту величину можно оценить с помощью следующего соотношения:

$$\delta E_{ch} = 0.3 \cdot E_d \approx 0.3 \cdot 175 \text{ Дж} = 52 \text{ Дж}.$$

Согласно результатам измерений, масса примеси TiH_x , поступающая в объем плазменной струи в течение разрядного импульса, составляет $\delta M_{er} = 1.2$ мг/импульс. Поэтому величина удельной дополнительной энергии может быть оценена с помощью следующей формулы

$$q_x = \frac{\delta E_{ch}}{\delta M_{er}} = \frac{52 \text{ Дж}}{1.2 \text{ мг}} = 43 \text{ кДж/г}.$$

Отметим, что величина q_x превышает величину удельной энергоемкости тротилового эквивалента (эквивалента тринитролуола (ТНТ)) в 10 раз:

$$K = \frac{q_x}{q_{\text{ТНТ}}} = \frac{43 \text{ кДж/г}}{4.2 \text{ кДж/г}} \approx 10.$$

Таким образом, оценки показывают, что энергосодержание ДЭП может достигать больших величин.

4. ОПТИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ДЭП

Оптические спектры ДЭП были зарегистрированы волоконно-оптическим спектрометром AvaSpec-ULS 2048 (Avantes BV, Netherlands). В представленных на рис. 5 спектрах излучения наблюдаются линии возбужденных атомов H, K, Ni, Na, Li, а также достаточно интенсивное не-

прерывное излучение. Наличие последнего обусловлено образованием внутри ДЭП металлических и углеродных нанокластеров [2, 14]. Оценка температуры металлических нанокластеров по непрерывному излучению в приближении Вина приводит к значениям $T \sim 3000\text{--}4000$ К.

Обнаружено, что дополнительное инжектирование частиц TiH_x в разрядную область МПК-ЭП приводит к появлению в оптических спектрах интенсивных линий Li I: 610.35 нм и 670.78 нм (кривая 1 на рис. 5). Обращает на себя внимание отсутствие названных линий в исходном спектре

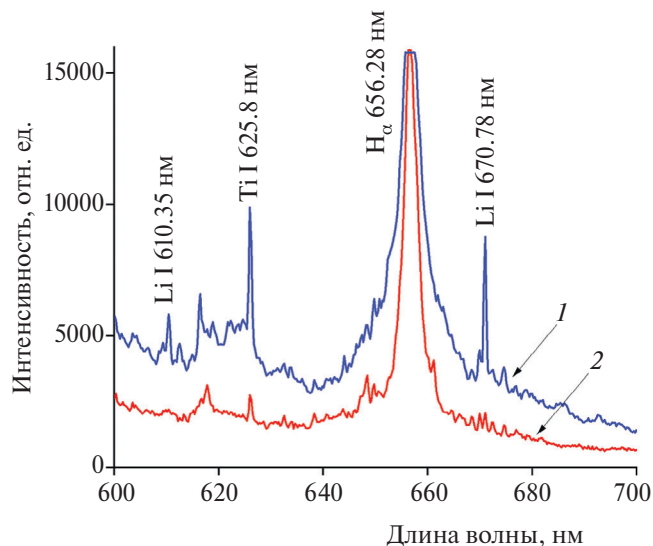


Рис. 5. Оптические спектры излучения ДЭП: 1 – спектр излучения при инжекции примеси TiH_x , 2 – исходный спектр излучения при отсутствии инжекции примеси.

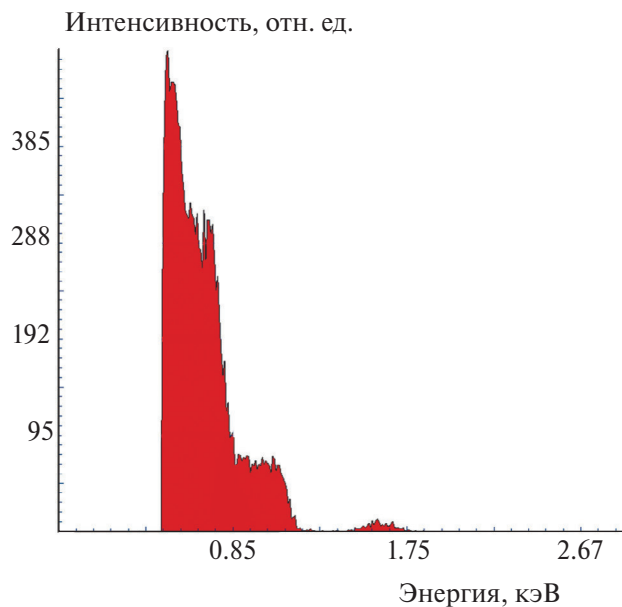


Рис. 6. Типичный спектр излучения ДЭП в рентгеновском диапазоне.

излучения ДЭП, зарегистрированном без инъекции такой примеси (кривая 2 на рис. 5). Этот результат не совсем понятен и требует детального изучения в будущих экспериментах.

Спектротромом Х-123 было зафиксировано интенсивное мягкое рентгеновское излучение с энергией квантов порядка $E_x \sim 1$ кэВ (рис. 6). В этом же эксперименте, с помощью радиометра-спектрометра МКС-А03-1 (НПЦ “АСПЕКТ”, Дубна), зарегистрированы сигналы, которые могут трактоваться как поток холодных нейтронов из пространственной области, занимаемой ДЭП (см. также [2, 14]). Этот результат также требует дальнейшего анализа и экспериментальной проверки.

5. ВЫВОДЫ

1. Впервые был спроектирован, изготовлен и испытан комбинированный разрядник на основе магнитоплазменного компрессора и импульсного эрозионного плазмотрона — МПК-ЭП. Этот МПК-ЭП был использован для изучения физических свойств высокоэнергетического долгоживущего гетерогенного плазменного образования в широких диапазонах давлений и температур.

2. Определены давление $P_2(t)$ за фронтом ударной волны, создаваемой МПК-ЭП, и средняя скорость ударной волны $V_{ув}(t)$, возникающей в результате стимулированной детонации ДЭП.

Обнаружено, что при оптимальной временной задержке $t_d \sim 2000\text{--}4000$ мкс между моментами зажигания разрядов ЭП и МПК возможна реализация режима направленного взрыва ДЭП. Измерения выявили сильную анизотропию распределения давления за фронтом УВ. Оптическим теневым методом было подтверждено, что в этом режиме формируется искривленный фронт УВ, близкий к цилиндрическому.

3. Обнаружено, что в диапазоне оптимальных времен задержки срабатывания МПК средняя скорость фронта “плазменного поршня” составляет $V_{p2} \sim 1000\text{--}1200$ м/с, что значительно превышает значения $V_{p1} \sim 450\text{--}500$ м/с, зарегистрированные в режиме малых временных задержек ($t_d \sim 50$ мкс) [2].

4. Выявлена зависимость перепада давления на фронте УВ от состава тестируемых эродирующих материалов (таких как, $C_5H_8O_2$, TiH_x , NiH_x), заполняющих разрядный промежуток МПК-ЭП при прочих равных параметрах электрического разряда. Предполагая, что дополнительное выделение энергии за фронтом УВ связано высокопороговыми плазмохимическими реакциями с участием электронов внутренних электронных оболочек, протекающими внутри ДЭП, можно определить величину удельного выделения энергии реакции $q_x \sim 43$ кДж/г. Такое предположение подтверждается спектрами излучения ДЭП, зарегистрированными в оптическом и рентгеновском диапазонах длин волн. Отметим, что эта выделенная в результате детонации ДЭП удельная дополнительная энергия q_x значительно превышает удельную энергию тротила более чем в 10 раз: $K = q_x/q_{тнт} \approx 10$. При этом значение K значительно превышает таковое, измеренное в работе [2] при малых временах задержки ($K^* = 2\text{--}4$ при $t_d \sim 50$ мкс).

5. Авторы предполагают, что полученные в работе экспериментальные результаты будут способствовать развитию представлений о природе электрофизических явлений в грозовой атмосфере, нижней ионосфере, торнадо, вулканической активности и связанных с ними появлением природных плазмоедов (таких как шаровые молнии, спайты, джеты и др.) [15].

Авторы выражают благодарность Н.М. Рязанскому за помощь в проведении экспериментальных исследований.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание № 075-01129-23-00). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mashek I.C., Lashkov V.A., Kolesnichenko Y.F., Brovkin V.G.* // AIAA 2011-1274; <https://doi.org/10.2514/6.2011-1274>
2. *Klimov A.I., Belov N.K., Brovkin V.G., Pashchina A.S.* // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2100. P. 012006; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2100/1/012006>
3. Физика и применение плазменных ускорителей / Под ред. Морозова А.И., Минск: Наука и техника, 1974. С. 103.
4. *Rout R.K., Mishra P., Rawool A.M. et al.* // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2008. V. 41. № 20. P. 205211. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/20/205211>
5. *Shumlak U.* // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. № 20. P. 200901; <https://doi.org/10.1063/5.0004228>
6. *Soto L., Pavéz C., Moreno J. et al.* // Phys. Plasma. 2017. V. 24. № 8. P. 082703; <https://doi.org/10.1063/1.4989845>
7. *Verma R., Rawat R.S., Lee P. et al.* // Plasma Phys. Controlled Fusion. 2009. V. 51. № 7. P. 075008; <https://doi.org/10.1088/0741-3335/51/7/075008>
8. *Pashchina A.S., Efimov A.V., Chinnov V.F.* // High Temp. 2017. V. 55. № 5. P. 650; <https://doi.org/10.1134/S0018151X17040174>
9. *Пащина А.С., Климов А.И.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 2. С. 78; <https://doi.org/10.7868/S0207401X14020083>
10. *Авраменко Р.Ф., Бахтин Б.И., Николаева В.И. и др.* // ЖТФ. 1990. Т. 60. № 12. С. 57.
11. *Климов А.И.* // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 3. С. 104.
12. *Емелин С.Е., Пирозерский А.Л.* // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 3. С. 7.
13. Шаровая молния в лаборатории. Сб. статей. М.: Химия, 1994.
14. *Klimov A.I., Belov N.K., Tolkunov B.N.* // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1698. P. 012034; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1698/1/012034>
15. *Наливкин Д.В.* Ураганы, бури и смерчи. Л.: Наука, 1969.

STIMULATED DETONATION OF A HIGH-ENERGY HETEROGENEOUS PLASMA FORMATION CREATED BY CAPILLARY EROSION PLASMA GENERATOR AND MAGNETO- PLASMA COMPRESSOR

A. I. Klimov^{1*}, V. G. Brovkin¹, A. S. Pashchina¹

¹Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*E-mail: klimov.anatoly@gmail.com

Studying the physical properties of long-lived plasma formations can help us to understanding the nature of electro-physical phenomena in thunder clouds, the lower ionosphere, tornadoes, volcanic activity and the associated appearance of natural plasmoids (such as ball lightning, sprites, jets, etc.). The study of the stimulated detonation of long-lived energy-consuming plasmoids obtained in laboratory using a combined type plasma generator consisting of an erosive plasma generator and a magnetoplasma compressor is presented in this paper. It was found that a necessary condition for detonation is the excess of certain threshold values of pressure and temperature. The existence of a directed explosion mode has been established, which is realized only at optimal delay times (of the order of $t_d \sim 2000$ μ s) between the beginning of a pulsed erosion discharge and the discharge of a magnetoplasma compressor. The parameters of shock waves, as well as the optical and X-ray spectra of long-lived energy-consuming plasmoids in the stimulated detonation mode were measured.

Keywords: plasma, magneto-plasma compressor, erosive discharge, detonation, shock wave.

REFERENCES

1. Mashek I.C., Lashkov V.A., Kolesnichenko Y.F., Brovkin V.G. AIAA paper 2011-1274. <https://doi.org/10.2514/6.2011-1274>
2. Klimov A.I., Belov N.K., Brovkin V.G., Pashchina A.S., J. Phys. Conf. Ser., **2100**, 012006 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2100/1/012006>
3. Vinogradova A.K. and Morozov A.I., in *Physics and Application of the Plasma Accelerators*, edited by A.I.Morozov (Nauka i Technika, Minsk, 1974), pp. 103–141. [In Russian].
4. Rout R.K., Mishra P., Rawool A.M., Kulkarni L.V., Gupta Satish C., J. Phys. D: Appl. Phys. **41**(20), 205211 (2008). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/20/205211>
5. Shumlak U., J. Appl. Phys. **127**(20), 200901 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0004228>
6. Soto L., Pavéz C., Moreno J., Altamirano L., Huerta L., Barbaglia M., Clausse A., Mayer R.E., Phys. Plasmas **24**(8), 082703 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4989845>
7. Verma R., Rawat R.S., Lee P., Krishnan M., Springham S.V., Tan T.L., Plasma Phys. Controlled Fusion **51**(7), 075008 (2009). <https://doi.org/10.1088/0741-3335/51/7/075008>
8. Pashchina A.S., Efimov A.V., Chinnov V.F., High Temp., **55** (5), 650 (2017). <https://doi.org/10.1134/S0018151X17040174>
9. Pashchina A.S., Klimov A.I., Khim. Fizika, **33** (2), 78 (2014). [In Russian]. <https://doi.org/10.7868/S0207401X14020083>
10. Avramenko R.F., Bahtin B.I., Nikolaeva V.I., Poskacheva L.P., Shirokov N.N., Sov. Tech. Phys., **60** (12), 57 (1990). [In Russian].
11. Klimov A.I., Khim. Fizika, **25** (3), 104 (2006). [In Russian].
12. Emelin S.E., Pirozersky A.L., Khim. Fizika, **25** (3), 7 (2006). [In Russian].
13. *Ball lightning in laboratory* (Chemistry, Moscow, 1994). [In Russian].
14. Klimov A.I., Belov N.K., Tolkunov B.N., J. Phys. Conf. Ser., **1698**, 012034 (2020). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1698/1/012034>
15. Nalivkin D.V., Hurricanes, storms and tornadoes (Nauka, Leningrad, 1969). [In Russian].

УДК 504.3.054; 541.124; 541.124.7

ОБРАЗОВАНИЕ НИТРАТОВ В ЧАСТИЦАХ АТМОСФЕРНОЙ ДЫМКИ

© 2024 г. Г. Б. Прончев^{1*}, А. Н. Ермаков¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: pronchev@rambler.ru

Поступила в редакцию 12.04.2024;
после доработки 03.05.2024;
принята в печать 20.05.2024

В работе рассматриваются данные мониторинга в зимнее время ионного состава аэрозольных частиц и малых газовых составляющих в приземной атмосфере Антверпена и Пекина. По результатам их сравнения показано, что быстрое накопление NO_3^- над Пекином в частицах дымки происходит в результате жидкофазной каталитической реакции образования сульфатов с участием ионов Mn/Fe , протекающей в быстром вырожденно-разветвленном режиме. Цикл этих превращений сопровождается в частицах попутной наработкой нитратных радикалов. Их выход в газовую фазу приводит к увеличению концентрации молекул N_2O_5 и быстрому накоплению нитратов. Сопряжение процессов каталитической (не фотохимической) конверсии диоксида серы в сульфаты и наработки нитратов над Пекином играет, таким образом, решающую роль в формировании минерального состава частиц дымки в атмосфере.

Ключевые слова: аэрозольная дымка, нитраты и сульфаты, катализ, вырожденно-разветвленный режим, ионы переходных металлов.

DOI: 10.31857/S0207401X24100089

1. ВВЕДЕНИЕ

Аэрозоли играют важную роль в атмосфере. Эти мельчайшие взвешенные частицы воздействуют на радиационный режим атмосферы [1, 2], а также влияют на концентрации газовых примесей [3–6] и здоровье людей [7, 8]. Внимание при этом привлекают аномально высокие массовые концентрации нитратов ($[\text{NO}_3^-]_{\text{аэп}}$) — до $\approx 10^2 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ в аэрозольных частицах в участвовавших плотных дымках над Пекином и другими городами юго-восточного Китая в зимнее время [9–11]. И это несмотря на низкий уровень инсоляции, практически исключаящий фотохимическое окисление микропримесей NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) даже в дневное время. Над Пекином, например, доля нитратов в минеральной части аэрозоля заметно выше, чем сульфатов или хлоридов [12, 13]. В 2018 г., например, концентрация $[\text{NO}_x]$ была $\approx 10^2 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$, а содержание диоксида серы не превышало $\sim 30 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ [10, 13]. При этом причина накопления высоких $[\text{NO}_3^-]_{\text{аэп}}$ в дымке над Пекином и другими городами заключается не только в высоком уровне содержания NO_x . Данные контроля изотопов кислорода ($\Delta^{18}\text{O}$) и азота ($\Delta^{15}\text{N}$) в

нитратах частиц дымки показывают, что высокий уровень $[\text{NO}_3^-]_{\text{аэп}}$ достигается лишь в сильно загрязненной твердыми частицами размером $\leq 2.5 \text{ мкм}$ (PM2.5) атмосфере [13]. Косвенно об этом свидетельствует и совпадение по времени пиковых массовых концентраций нитратов и PM2.5 в атмосфере. Такую корреляцию $[\text{NO}_3^-]_{\text{аэп}}$ и PM2.5 в литературе квалифицируют как самоускоряющийся механизм (“self accelerating mechanism”) с участием “ночных” радикалов $\text{NO}_3(\text{газ})$ и молекул $\text{N}_2\text{O}_5(\text{газ})$ [14–17]. Вызванное реакциями этих нестойких микрокомпонентов образование NO_3^- сопровождается ростом массовой концентрации частиц, оборачивающимся, в свою очередь, ускорением наработки нитратов. При этом из виду упускается, что динамику образования N_2O_5 , а вместе с этим и нитратов ограничивает медленная стадия генерации нитратных радикалов: $\text{NO}_2(\text{газ}) + \text{O}_3(\text{газ}) \rightarrow \text{NO}_3(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ})$. Даже в загрязненной атмосфере над Пекином (концентрация NO_x — до $\approx 1.5 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-3}$) скорость образования $\text{NO}_3(\text{газ})$ составит не более: $10^7 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ [18], а максимальная скорость наработки нитратов не превысит $6 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$, что уступает наблюда-

емой изменчивости $[\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]$, составляющей десятки $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$ [9]. При этом в ряде работ отмечалось также, что в период дымки наблюдается “выедание” озона: $\text{NO}_{(\text{газ})} + \text{O}_{3(\text{газ})} \rightarrow \text{NO}_{2(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})}$, участвующего в генерации $\text{NO}_{3(\text{газ})}$ [10]. Сомнения вызывает также рассматриваемый самоускоряющийся механизм накопления нитратов. Ранее о похожем эффекте по данным экспериментов в смоговой камере, вызванном наработкой сульфатов в частицах в каталитической реакции $\text{SO}_{2(\text{газ})} \xrightarrow{\text{Mn/Fe, O}_2} \text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}$, сообщалось в работах [9, 19, 20]. Цель настоящей работы — по результатам сравнения данных мониторинга газового и аэрозольного составов чистой и загрязненной дымкой атмосферы проследить за возможным влиянием процесса наработки сульфатов на накопление нитратов в частицах.

МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование динамики и механизма образования нитратов и сульфатов в частицах дымки базировалось в настоящей работе на результатах сравнения данных мониторинга в зимнее время над Антверпеном [21] и Пекином [22] с не слишком разнящимися метеоусловиями и уровнями загрязнения приземной атмосферы. Детальное описание методов контроля содержания в приземном воздухе над Антверпеном в 2001–2003 гг. газовых ($\text{NO}_{(\text{газ})}$, $\text{NO}_{2(\text{газ})}$, $\text{SO}_{2(\text{газ})}$, $\text{NH}_{3(\text{газ})}$, $\text{HNO}_{2(\text{газ})}$ и $\text{HNO}_{3(\text{газ})}$) и аэрозольных микропримесей (ионов щелочных металлов, ионов $\text{NH}_{4(\text{аэп})}^+/\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-/\text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}$) и других ионов приводится в работе [21]. Контроль массового содержания и ионного состава частиц дымки над Пекином в ноябре–декабре 2016 проводился на станции мониторинга окружающей среды, расположенной в кампусе Пекинского Университета [9, 22]. Наряду с этим ежедневно проводился мониторинг газов-предшественников частиц — $\text{SO}_{2(\text{газ})}$, $\text{NO}_{2(\text{газ})}$, $\text{NH}_{3(\text{газ})}$, $\text{HCl}_{(\text{газ})}$ и $\text{HNO}_{3(\text{газ})}$. В сравнении с Антверпеном важной особенностью метеорологии над Пекином (19–21 декабря 2016 г.) является температурная инверсия, длившаяся почти все время наблюдений. Инверсионные слои при этом достигали высот 500–1000 м, а скорость ветра была не выше $\sim 3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. На пике загрязненности атмосферы содержание частиц дымки превысило $250 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$! Усредненное по отдельным эпизодам общее содержание сульфатов и нитратов в частицах близко к 50 (мас. %). Данные о содержании Mn в частицах

дымки ($> 70 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-3}$) заимствованы из работы [9]. Общее содержание ионов $\text{Na}_{(\text{аэп})}^+$, $\text{K}_{(\text{аэп})}^+$, $\text{Ca}_{(\text{аэп})}^{2+}$, $\text{Mg}_{(\text{аэп})}^{2+}$ не превысило 1%, тогда как в частицах над Антверпеном их доля заметно выше: ($\approx 20\%$).

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ДАННЫХ МОНИТОРИНГА

Антверпен

На рис. 1 приводится выявленная нами по данным мониторинга (19–21.12.2003 г.) над Антверпеном изменчивость соотношения концентраций нитратных и сульфатных анионов в аэрозольных частицах ($\delta = [\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]/[\text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}]$) при колебаниях относительной влажности RH (серые кружки) [22]. Здесь и ниже $[i_{(\text{аэп})}]$ — концентрация нитратов и сульфатов в $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Данные рис. 1 указывают на монотонный спад δ по мере возрастания RH. Так, при RH = 0.6, например, $\delta \approx 6$, а при RH ≈ 0.8 величина δ не превышает 0.1. При этом содержание сульфатов в аэрозоле при обоих значениях RH (0.6 и 0.8) остается близким к постоянному значению: $\approx 2 \times 10^{-2} \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ ($\approx 2 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$). Сказанное говорит об отсутствии какой-либо связи между процессами накопления в PM_{2.5} нитратов и сульфатов в свободной от дымки атмосфере, а также указывает на относительно медленную наработку сульфатов в атмосфере в таких условиях, несмотря на достаточно высокий уровень содержания $\text{SO}_{2(\text{газ})}$.

Отмеченный спад δ с ростом RH в частицах над Антверпеном, вызванный снижением $[\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]$, указывает на исчерпание источника нитратов в атмосфере по мере роста влажности воздуха. Причиной служит перераспределение между газовой и аэрозольной фазами паров азотной кислоты. Об этом говорят наблюдаемые изменения $[\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]/[\text{HNO}_{3(\text{газ})}]$ по мере увеличения содержания влаги в частицах (L , м^3 влаги/ м^3 воздуха), см. серые точки на вставке рис. 1. Несмотря на разброс данных отчетливо видно, что рост L сопровождается увеличением $[\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]/[\text{HNO}_{3(\text{газ})}]$, т.е. смещением вправо межфазового равновесия $\text{HNO}_{3(\text{газ})} \leftrightarrow \text{HNO}_{3(\text{аэп})}$. При $L \geq 10^{-11}$, например, $[\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]/[\text{HNO}_{3(\text{газ})}] \geq 10$, (см. точечную линию, на вставке рис. 1), что демонстрирует почти полный переход паров кислоты в аэрозольную фазу, т.е. исчерпание $\text{HNO}_{3(\text{газ})}$, образование которого в свободной от дымки атмосфере обусловлено в основном фотохимическими процессами $\text{OH}_{(\text{газ})} + \text{NO}_{2(\text{газ})}$ [2].

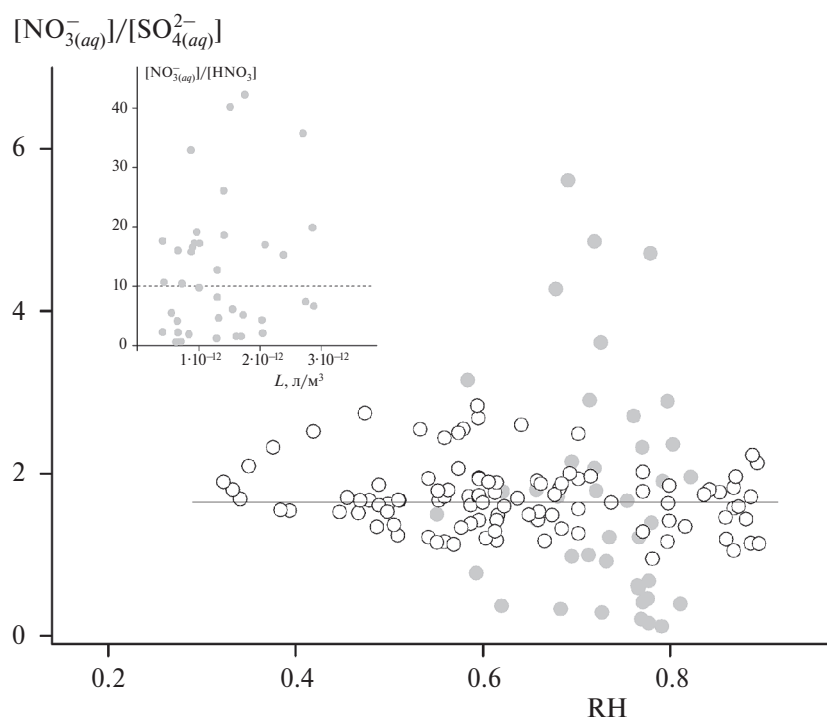


Рис. 1. Зависимость соотношения массовых концентраций (мкмоль · м⁻³) нитратов и сульфатов в аэрозольных частицах над Антверпеном (серые кружки) и в частицах дымки над Пекином (светлые кружки) от относительной влажности воздуха. На вставке показано изменение соотношения содержания нитратов и паров азотной кислоты над Антверпеном в зависимости от содержания влаги в частицах.

В равновесных условиях для соотношения массовых концентраций $\text{HNO}_3(\text{газ})$ и нитратов в частицах над Антверпеном будем иметь $[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]/[\text{HNO}_3(\text{газ})] = H_{\text{HNO}_3, \text{ef}}RTL$ [23]. Здесь и ниже $H_{\text{HNO}_3, \text{ef}} = H_{\text{HNO}_3}(1 + K_{\text{HNO}_3}/10^{-\text{pH}})$, где $H_{\text{HNO}_3} = 2.1 \cdot 10^5$ моль · (л $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{атм}$)⁻¹ — коэффициент Генри для паров азотной кислоты при $T = 298$ К [24], $R = 0.082$ л · атм · моль⁻¹ · град⁻¹ — газовая постоянная, а $K_{\text{HNO}_3} = 12.1 \cdot \exp(29.17(T_0/T - 1) + 16.83[1 + \ln(T_0/T) - T_0/T])$ моль · л⁻¹ [24] — константа диссоциации азотной кислоты в водной фазе частиц, где $T_0 = 298$ К.

На рис. 2 приводится сравнение рассчитанных концентраций “фотохимических” нитратов ($[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]_{\text{расч}}$) в аэрозольных частицах над Антверпеном с их значениями, найденными по данным мониторинга ($[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]_{\text{изм}}$). При вычислениях $[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]_{\text{расч}} = H_{\text{HNO}_3, \text{ef}}P_{\text{HNO}_3}L$, где P_{HNO_3} — парциальное давление паров азотной кислоты в атм, принимали во внимание температурные зависимости H_{HNO_3} и K_{HNO_3} , а также данные о рН влаги в частицах [22, 24]. Сплошной линией на рис. 2 показана взаимосвязь $[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]_{\text{расч}}$ и $[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]_{\text{изм}}$, отвечающая коэффициенту корреляции, равному единице. Приведенные данные указывают

на неплохую корреляцию между $[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]_{\text{расч}}$ и $[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]_{\text{изм}}$, подтверждая этим, что основным источником нитратов в частицах над Антверпеном действительно служат фотохимические процессы накопления паров азотной кислоты [2].

Пекин

В загрязненной дымкой атмосфере над Пекином вид зависимости δ от RH разительно отличается от наблюдаемого над Антверпеном (см. светлые точки на рис. 1). Это указывает на изменение механизма наработки нитратов в частицах. Об этом говорит и различие массовых концентраций нитратов и сульфатов над этими городами. Над Пекином $[i_{\text{аэп}}]$ в период дымки, по крайней мере, на порядок выше, чем над Антверпеном. И это несмотря на не слишком большие различия массовых концентраций NO_x и SO_2 в атмосфере над этими городами.

Из данных рис. 1 следует, что соотношение концентраций нитратных и сульфатных ионов в частицах дымки в широком диапазоне изменений RH (от ≈ 0.3 до ≈ 0.85) остается близким к постоянному значению (≈ 1.7). И это вопреки тому, что при $\text{RH} \geq 0.6$ в работах [9, 22] отмечался

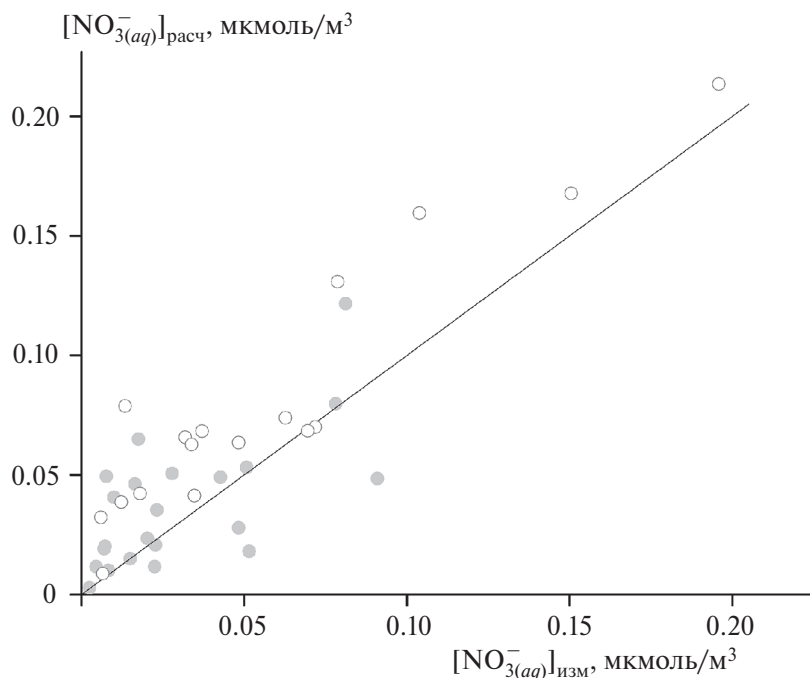
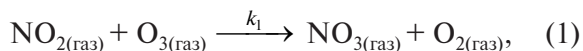


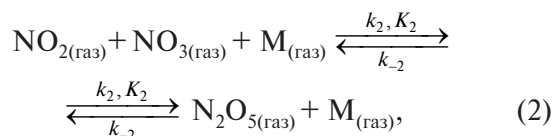
Рис. 2. Соответствие рассчитанных ($[\text{NO}_3(\text{аэп})]_{\text{расч}}$) и измеренных ($[\text{NO}_3(\text{аэп})]_{\text{изм}}$) концентраций нитратов серые точки в частицах аэрозоля над Антверпеном (19–21.12.2003 г.) [21]. Светлые точки – расчеты $[\text{NO}_3(\text{аэп})]_{\text{изм}}$ с использованием усредненной по всем эпизодам концентрации паров азотной кислоты. Сплошная линия – соответствие данных с коэффициентом корреляции, равным единице.

быстрый подъем скорости наработки сульфатов в частицах. Выявленное при этом постоянство значений, δ означает, что в частицах дымки в таких условиях ускоряется и наработка нитратов. Сказанное не только свидетельствует о наличии связи между процессами наработки сульфатов и нитратов в частицах дымки над Пекином, но позволяет объяснить также схожий вид зависимостей $[\text{NO}_3(\text{аэп})]$ и $[\text{SO}_4^{2-}(\text{аэп})]$ от содержания влаги в частицах над Пекином. Из данных рис. 3 видно, что при низком влагосодержании в частицах подъем $[i_{(\text{аэп})}]$ с увеличением L сменяется тенденцией к замедлению роста $[i_{(\text{аэп})}]$.

В характерных условиях дымки, т.е. при низкой инсоляции и невысоких концентрациях радикалов OH ($\sim 10^5 \text{ см}^{-3}$ [9, 25, 26]) фотохимическим образованием нитратов в аэрозольных частицах дымки можно, по-видимому, пренебречь. Происхождение нитратов в атмосфере в таких условиях связывают с генерацией нестойких на свету “ночных” радикалов NO_3 [2, 14] –

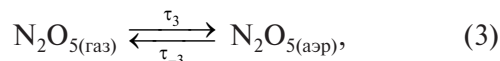


и образованием с их участием также нестойких молекул N_2O_5 – предшественников нитратов в аэрозольных частицах:

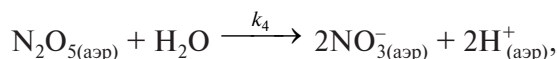


Здесь k_1 , k_2 , k_{-2} и K_2 – константы скорости реакций (1) и (2), а K_2 – константа равновесия реакции (2). Используемые ниже абсолютные значения этих констант рассчитывались для характерной в зимнее время температуры над Пекином ($T \approx 275 \text{ К}$).

Возникающие в реакции (2) молекулы N_2O_5 захватываются далее частицами аэрозоля:



Здесь τ_3 и τ_{-3} – характерные времена захвата/выхода молекул N_2O_5 с участием аэрозольных частиц. Их величины, зависящие от размеров частиц, определяются также динамикой процессов их захвата или диффузионного транспорта, которые чувствительны к колебаниям содержания массовой концентрации частиц [23]. Захваченные в частицы молекулы $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})}$ подвергаются затем быстрому гидролизу, что и ведет в конечном итоге к образованию нитратов в частицах:



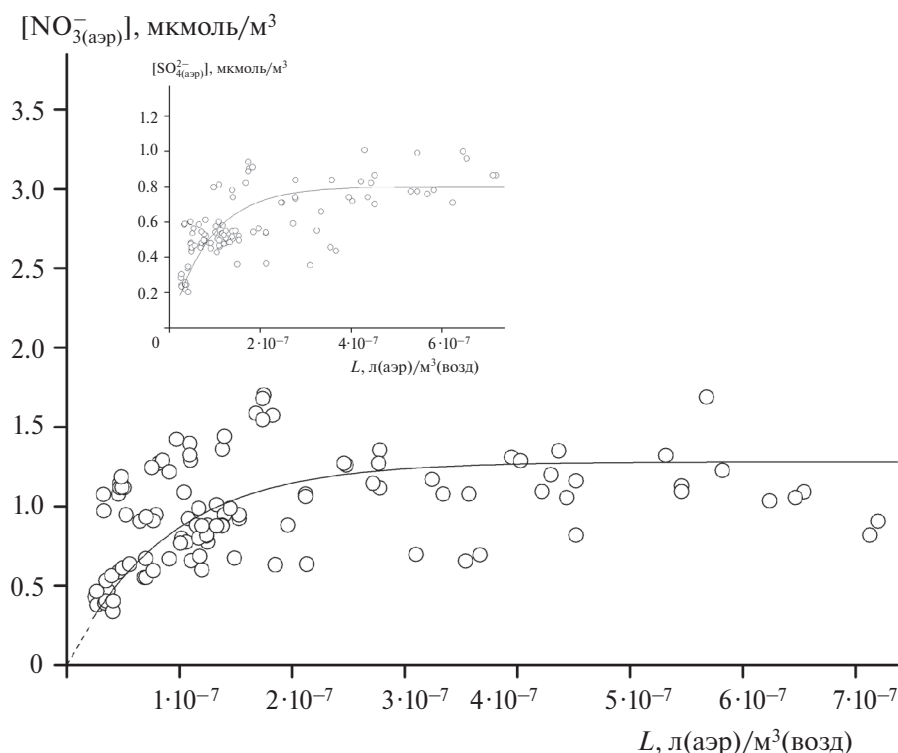


Рис. 3. Зависимость массовых концентраций нитратов (основное поле рисунка) и сульфатов (на вставке) в частицах дымки над Пекином от содержания в них влаги.

где $k_4 = 5 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ — константа скорости гидролиза [27]. С учетом отмеченной чувствительности τ_3 и τ_{-3} к изменениям L следует ожидать корреляции между содержанием нитратов и влаги в частицах. На это вопреки высказываемым нами сомнениям (см. выше) указывалось в работах [14, 16, 17] при обсуждении самоускоряющегося механизма наработки нитратов в аэрозоле над Пекином. Из данных рис. 3 следует, однако, что невыраженная взаимосвязь между $[\text{NO}_3(\text{аэр})^-]$ и L над Пекином прослеживается, возможно, лишь при низком влагосодержании в аэрозольных частицах.

В противовес к сказанному выше, наблюдаемый по данным мониторинга прирост массовой концентрации $\text{SO}_4(\text{аэр})^{2-}$ в частицах сопровождается хорошо выраженным наращиванием количества влаги, а вместе с этим и массовой концентрации $\text{PM}_{2.5}$ (см. рис. 3). Данный факт подтверждает существование корреляции массовых концентраций $\text{SO}_4(\text{аэр})^{2-}$ и $\text{PM}_{2.5}$ не только в лабораторных опытах [9], но и в реальной атмосфере. О не случайности такой корреляции свидетельствуют и приводимые ниже результаты расчетов ожидаемого прироста содержания влаги при возрастании RH , выполненные в пренебрежении генера-

ции каталитических сульфатов. Эти расчеты применительно к равновесным условиям базировались на известном уравнении: $a_w^{-1} = 1 + \kappa \Sigma n_i / n_w$ [28]. Здесь a_w — активность воды в частицах (безразмерная величина), численное значение которой принимали равным RH ; Σn_i — сумма концентраций нитратов и сульфатов аммония, $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; n_w — содержание воды в частицах, $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, а κ — так называемый параметр гигроскопичности солей. При расчетах использовали найденное по данным мониторинга над Пекином значение $\Sigma n_i \approx 1.1 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ при $\text{RH} < 0.6$, а также оцененное значение $k \approx 0.7$. Последнее рассчитывали по соотношению концентраций нитратов и сульфатов в частицах при $\text{RH} < 0.6$ с учетом парциальных значений κ_i (≈ 1 и 0.33) [28]. Проведенные расчеты приводят к выводу, что найденное таким образом содержание воды в частицах при заданных значениях RH многократно уступает приводимому в работе в [22]. Но это означает, что наблюдаемый рост содержания влаги в частицах дымки, а вместе с этим и содержания нитратов обеспечивается именно наработкой сульфатов. В пользу этого свидетельствует также то, что приводимые в [22] величины L оказываются тем большими, чем ниже кислотность

влаги в частицах (см. черные кружки и треугольники внутри светлых кружков на рис. 2). Отметим при этом, что захват N_2O_5 (реакция (3)) к изменениям pH влаги не чувствителен. В то же время скорость наработки нефотохимических сульфатов $SO_{2(газ)} \xrightarrow{Mn/Fe, O_2} SO_{4(аэп)}^{2-}$, напротив, нарастает с уменьшением кислотности влаги: $w_{(аэп)} \sim 1/10^{-2pH}$ (!) [20]. Причина — переход реакции в быстрый (вырожденно-разветвленный) режим, обеспечивающий быструю наработку сульфатов и подъем влагосодержания в частицах, способствующий также наращиванию содержания нитратов.

Этот переход реакции в быстрый режим критически зависит от соотношения $\alpha_{кр} = [Mn^{2+}_{(аэп)}]/[S(IV)]$ и pH влаги [20], где $[S(IV)] \approx [SO_{2(аэп)}] + [HSO_{3(аэп)}^-]$. При этом, чем выше pH влаги, тем ниже $([Mn^{2+}_{(аэп)}]/[S(IV)])_{кр}$. При $\alpha < \alpha_{кр}$ промежуточный продукт наработки сульфатов — HSO_5^- , участвующий в реакции разветвления цепи с ионами $Mn^{2+}_{(аэп)}$, расходуется в основном в параллельной реакции $HSO_{5(аэп)}^- + HSO_{3(аэп)}^-$. Так, при pH 3.7, например, как в частицах аэрозоля над Антверпеном $\alpha_{кр} \approx 130$ [20]. Это выше, чем в увлажненных частицах над Антверпеном, что исключает переход каталитической реакции в быстрый режим и объясняет на порядки меньшие концентрации $[SO_{4(аэп)}^{2-}]$ и $[NO_{3(аэп)}^-]$ над Антверпеном, чем над Пекином. Напротив, над Пекином $\alpha > \alpha_{кр}$ и расходование $HSO_{5(аэп)}^-$ смещается в большей мере к разветвлению цепи $HSO_{5(аэп)}^- + Mn^{2+}_{(аэп)}$. В этой реакции взамен расходуемого $HSO_{5(аэп)}^-$ возникает два новых переносчика цепи: $SO_{4(аэп)}^{2-}$ и $Mn^{3+}_{(аэп)}$ [19, 20]. Их быстрый рост по ходу реакции обеспечивает быструю наработку сульфатов и поглощение паров воды из воздуха. О быстром росте содержания влаги, сопровождаемом ростом размеров аэрозольных частиц, вызванном каталитическим накоплением сульфатов, сообщалось по данным опытов в смоговой камере в работе [9]. При этом отмечалось, что отсутствие диоксида серы или замена азотом кислорода в воздухе, оставляет размеры частиц без изменений и при возрастании RH.

ДИНАМИКА НАРАБОТКИ НИТРАТОВ НАД ПЕКИНОМ

Принимая, что рост содержания влаги в частицах дымки обеспечивает наработка сульфатов, для времени их образования будем иметь:

$\tau = [SO_{2(газ)}]/w_{SO_4^{2-}} \cdot L \cdot 10^3$. Здесь $w_{SO_4^{2-}}$ — скорость наработки сульфатов в водной фазе частиц дымки в $моль \cdot л^{-1} \cdot с^{-1}$, а 10^3 — размерный коэффициент в $л \cdot м^{-3}$. При этом $w_{SO_4^{2-}} = k_{набл} [Mn^{2+}_{(аэп)}] H_{SO_2} P_{SO_2}$, где $k_{набл}$ — наблюдаемая константа скорости реакции, зависящая от pH влаги ($\sim 1/10^{-2pH}$ [20]), $л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$, а H_{SO_2} и P_{SO_2} — соответственно константа Генри, $моль \cdot л^{-1} \cdot атм^{-1}$ и парциальное давление диоксида серы в атм. При pH = 4.25, например, для времени накопления сульфатов ($[SO_{2(газ)}] \approx 20 мкг \cdot м^{-3}$) с учетом кратности потребления диоксида серы в каталитической реакции ($[SO_{4(аэп)}^{2-}]/[SO_{2(газ)}]$) находим $\tau \approx 1.3 \cdot 10^3 с$. С учетом рассчитанного содержания влаги в частицах: $1.5 \cdot 10^{-7} л \cdot м^{-3}$ [22] (термодинамическая модель ISORROPIA-II [29]), для скорости наработки нитратов в этом эпизоде в пересчете на газовую фазу будем иметь $w_{NO_3(аэп)} \approx \Delta[NO_{3(аэп)}^-]/\tau \approx 4 \cdot 10^{-16} моль \cdot см^{-3} \cdot с^{-1}$ ($\approx 2.5 \cdot 10^8 см^{-3} \cdot с^{-1}$). Здесь $\Delta[NO_{3(аэп)}^-]$ — прирост содержания нитратов, вызванный увеличением содержания в частицах “каталитических” сульфатов и влаги (см. рис. 4). С учетом “начального” содержания нитратов в частицах: $[NO_3]_0 \approx 0.4 мкмоль \cdot м^{-3}$ (см. рис. 4), для их содержания в рассматриваемом эпизоде будем иметь

$$[NO_{3(аэп)}^-] = [NO_{3(аэп)}^-]_0 + (2\tau_3^{-1} k_1 [NO_{2(газ)}] [O_{3(газ)}] \times \\ \times \tau / (k_{-2} [M] + \tau_3^{-1})) \cdot 10^6 \cdot 10^6 / N_a \approx [NO_{3(аэп)}^-]_0.$$

Здесь коэффициент “2” учитывает образование двух нитратных анионов при поглощении одной молекулы $N_2O_{5(газ)}$, $10^6 см^3 \cdot м^{-3}$ и $10^6 моль \cdot мкмоль^{-1}$ — размерные коэффициенты и N_a — число Авогадро. Повторяя расчет для других эпизодов, приходим к аналогичным результатам: динамика генерации радикалов NO_3 по реакции (1) при временах экспозиции τ не обеспечивает наблюдаемых массовых концентраций нитратов в частицах дымки.

Для концентрации $N_2O_{5(газ)}$ попутно находим $[N_2O_{5(газ)}] = w_{NO_3} \tau_3 / 2 \approx 3 \cdot 10^{10} см^{-3}$ ($\approx 1 ppb$). Это значение почти на порядок превосходит результаты прямых измерений $[N_2O_{5(газ)}]$ над Пекином зимой в ночное время, но в отсутствие дымки. При этом в данной оценке учитывалось участие в захвате $N_2O_{5(газ)}$ лишь крупных частиц ($\approx 1 мкм$), являющихся носителями ионов марганца [9] и, как результат, местом протекания каталитической реакции. В расчетах нами принималось поэтому, что захват молекул $N_2O_{5(газ)}$ лимитируется их диф-

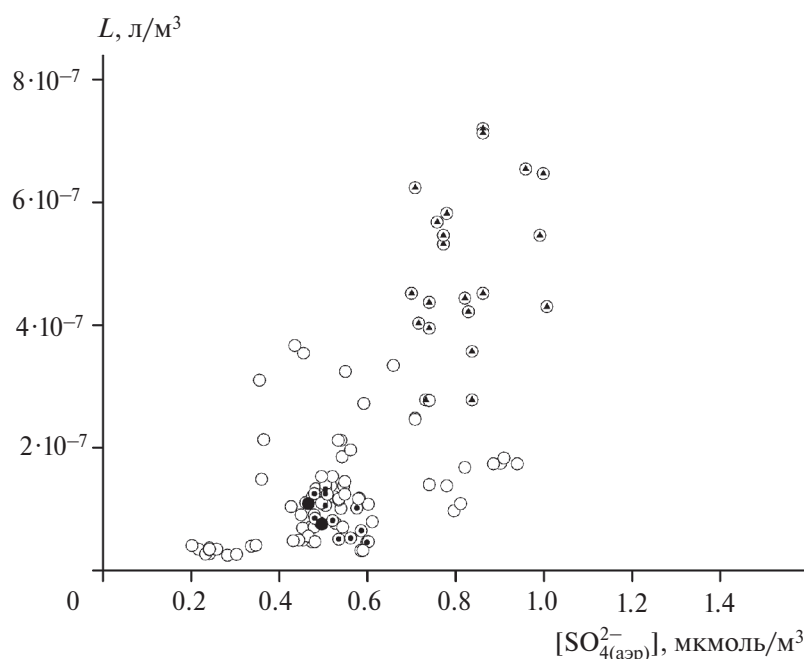


Рис. 4. Влияние содержания сульфатов на объемное содержание влаги в частицах дымки (Пекин, декабрь 2016 г.) – данные мониторинга и термодинамических расчетов [22]. Черные кружки в светлых кружках – выборка эпизодов с $\text{pH} < 3.5$, черные треугольники в светлых кружках – выборка с $\text{pH} > 4.3$ (см. текст).

фузией в воздухе ($\tau_3 = r^2/3DL$ [23]), где $D = 0.11 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ – коэффициент диффузии молекул $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})}$ [25].

Подытоживая вышесказанное, приходим к заключению, что в рамках механизма (1)–(4) не удастся найти объяснение наблюдаемым высоким концентрациям нитратов в частицах дымки и темпам их изменчивости в атмосфере. Отметим в этой связи, что приводимые выше оценки w_{NO_3} , сделанные с учетом динамики наработки сульфатов, приводят к неожиданно высоким концентрациям $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})}$. Их уровень указывает на высокие концентрации нитратных радикалов в межчастичном пространстве. В рассматриваемом выше эпизоде ($\text{pH} 4.25$ и $L \cdot 10^3 = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{м}^{-3}$ [22]), например, для их концентрации будем иметь

$$[\text{NO}_{3(\text{газ})}] = (k_{-2}[\text{M}] + \tau_3^{-1})[\text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})}]/k_2[\text{NO}_{2(\text{газ})}] \approx 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3},$$

что, по крайней мере, на порядок выше опытного значения, полученного в зимнее время в отсутствие дымки ($\approx 10^7 \text{ см}^{-3}$). Здесь $[\text{M}]$ – концентрация молекул в воздухе в см^{-3} . Столь высокие концентрации $\text{NO}_{3(\text{газ})}$ в условиях дымки обусловлены иным источником, нежели газофазная реакция (1). Их генерация в атмосфере в условиях дымки осуществляется главным образом в жидкофазной обратимой реакции



с последующим выходом нитратных радикалов в газовую фазу: $\text{NO}_{3(\text{аэп})} \rightleftharpoons \text{NO}_{3(\text{газ})}$. Быстрое протекание прямой и обратной реакций (5) вызвано переходом каталитической реакции в вырожденно-разветвленный режим, сопровождаемым резким ростом концентрации сульфатных радикалов, участвующих в цикле превращений диоксида серы в сульфаты. Эти реакции с участием радикалов $\text{SO}_{4(\text{аэп})}^-$ и $\text{NO}_{3(\text{аэп})}$ и отмеченные выше критические условия для перехода каталитической реакции в вырожденно-разветвленный режим, вместе взятые раскрывают природу выявленного в работе сопряжения процессов образования нитратов и сульфатов в частицах дымки. Быстрое накопление сульфатов в результате перехода каталитической реакции в вырожденно-разветвленный режим индуцирует быстрые процессы накопления нитратов, в том числе в атмосфере, не содержащей озона.

Для скорости появления нитратных радикалов в газовой фазе в результате их быстрой генерации по реакции (5) и последующего выхода в газовую фазу будем иметь $w_{\text{NO}_{3(\text{газ})}}^* = k_2[\text{NO}_{2(\text{газ})}][\text{NO}_{3(\text{аэп})}] \approx 2.5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, что выше, чем по реакции (1). В пересчете на конденсированную фазу это приводит к выражению: $w_{\text{NO}_{3(\text{аэп})}}^* = w_{\text{NO}_{3(\text{газ})}}^* \cdot 10^6 / (L \cdot 10^3 N_a)$. При $L = 1.5 \cdot 10^{-10}$, см. выше, находим:

$w_{\text{NO}_3(\text{аэп})}^* \approx 3 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, что отвечает значению скорости жидкофазной реакции наработки нитратных радикалов по реакции (5), а также близко по абсолютной величине к скорости наработки сульфатов. Проведенное рассмотрение показывает, что минеральный состав частиц дымки формируется как с участием газовых, так и гетерофазных реакций. При этом решающую роль в формировании нитратов в частицах дымки, а вместе с этим и всего их минерального состава в атмосфере играет каталитическая реакция образования сульфатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам сравнения данных мониторинга аэрозоля в атмосфере в присутствии и в отсутствие дымки выявлен новый процесс генерации нитратов в частицах дымки. Этот быстро протекающий процесс в увлажненных частицах не требует присутствия в воздухе озона, рассматриваемого в качестве неотъемлемой части механизма образования нитратов в аэрозольной частицах в ночное время с участием нитратных радикалов. Рассматриваемый канал наработки нитратных радикалов связан с жидкофазной реакцией: $\text{SO}_{4(\text{аэп})}^- + \text{NO}_{3(\text{газ})}^- \rightarrow \text{NO}_{3(\text{аэп})} + \text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}$. Осуществление этого процесса в атмосфере индуцирует каталитическая конверсия диоксида серы в сульфаты, протекающая в быстром вырожденно-разветвленном режиме. Каталитическая наработка сульфатов над Пекином играет, таким образом, решающую роль в формировании нитратов в частицах дымки, а вместе с этим и их минерального состава в целом.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семёнова (тема 1.1_2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andreae M.O., Jones C.D., Cox P.M.* // Nature. 2005. V. 435. Issue 7046. P. 1187; <https://doi.org/10.1038/nature03671>
2. *Seinfeld J. H., Pandis S.N.* Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2016.
3. *Зеленов В.В., Апарина Е.В.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 81; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22120111>
4. *Зеленов В.В., Апарина Е.В.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 73; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23010144>
5. *Еганов А.А., Кардонский Д.А., Сулименков И.В. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 81; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23040064>
6. *Ларин И.К., Прончев Г.Б., Ермаков А.Н.* // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 6. С. 64; <https://doi.org/10.31857/S0207401X24060074>
7. *Clark C.M., Tilman D.* // Nature. 2008. V. 451. Issue 7179. P. 712, <https://doi.org/10.1038/nature06503>
8. *Zhang Q., Jiang X., Tong D., et al.* // Nature. 2017. V. 543. Issue 7647. P. 705. <https://doi.org/10.1038/nature21712>
9. *Wang G.H., Zhang R.Y., Gomes M.E. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2016. V. 113. Issue 48. P. 13630; <https://doi.org/10.5194/acp-23-3015-2023>
10. *Liu P., Ye C., Xue Ch. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2020. V. 20 № 7. P. 4153; <https://doi.org/10.5194/acp-20-4153-2020>
11. *Zheng G.J., Duan F.K., Su H. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15. № 6. P. 2969; <https://doi.org/10.5194/acp-15-2969-2015>
12. *Pan Y., Wang Y., Zhang J. et al.* // Atmos. Environ. 2016. V. 141. P. 197; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.035>
13. *Fan M-Y., Zhang Y-L., Lin Y-Ch. et al.* // Ibid. 2019. V. 212. P. 96; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.020>
14. *Wang H., Lu K., Chen X., et al.* // Environ. Sci. Technol. Lett. 2017. V. 4. № 10. P. 416; <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00341>
15. *Wang H.* The chemistry of nitrate radical (NO_3) and denitrogen pentoxide (N_2O_5) in Beijing. Springer Theses. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2021.
16. *Sun Y., Jiang Q., Wang Z. et al.* // J. Geophys. Res. 2014. V. 119. № 7. P. 4380; <https://doi.org/10.1002/2014JD021641>
17. *Zheng G.J., Duan F.K., Su H. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2015. V.15. P. 2969; <https://doi.org/10.5194/acp-15-2969-2015>
18. *Sander S. P., Friedl R.R., Golden D.M. et al.* Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation Number 15. JPL Publication 06-2. Jet Propulsion Laboratory. Pasadena. CA, 2006.
19. *Ермаков А.Н., Алоян А.Е., Арутюнян В.О., Прончев Г.Б.* // Оптика атмосферы и океана. 2023. Т. 36. № 12. С. 975; <https://doi.org/10.15372/AOO20231203>
20. *Yermakov A.N.* // Kinet. Catal. 2023. V. 64. № 1. P. 74; <https://doi.org/10.1134/S0023158423010019>
21. *Grieken R.V.* Optimization and environmental application of TW-EPMA for single particle analysis., Antwerpen: Antwerpen University 2005.
22. *Liu M., Song Y., Zhou T., et al.* // Geophys. Res. Lett. 2017. V. 44. № 10. P. 5213; <https://doi.org/10.1002/2017GL073210>
23. *Schwartz S.E.* // SO_2 , NO and NO_2 Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations. Ed. Calvert, J.G. Butterworth, Boston, 1984. P. 173.

24. *Jacobsen M. Z., Tabazadeh A., Turco R.P.* // J. Geophys. Res. Atm. 1996. V. 101. Issue D4. P. 9079;
<https://doi.org/10.1029/96JD00348>
25. *Liu T., Clegg S.L., Abbatt J.P.D.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2020. V. 117. № 3. P. 1354;
<https://doi.org/10.1073/pnas.1916401117>
26. *Cheng Y., Zheng G., Wei C. et al.* // Sci. Adv. 2016. V. 2. Issue 12. e1601530;
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1601530>
27. *Herrmann H., Ervens B., Jacobi H.-W. et al.* // J. Atmos. Chem. 2000. V. 36. № 3. P. 231;
<https://doi.org/10.1023/A:1006318622743>
28. *Petters M.D., Kreidenweis S.M.* // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. № 8. P. 1961;
<https://doi.org/10.5194/acp-7-1961-2007>
29. *Fountoukis C., Nenes A.* // Ibid. 2007. V. 7. Issue 17. P. 4639;
<https://doi.org/10.5194/acp-7-4639-2007>

MECHANISM OF NITRATE FORMATION IN ATMOSPHERIC HAZE PARTICLES

G. B. Pronchev^{1*}, A. N. Yermakov¹

¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: pronchev@rambler.ru

The paper considers data on winter monitoring of the ionic composition of aerosol particles and small gas components in the surface atmosphere of Antwerp and Beijing. According to the results of their comparison, it is shown that the rapid accumulation of NO_3^- over Beijing in haze particles is triggered by a liquid-phase catalytic reaction of sulfate formation involving Mn/Fe ions, which proceeds in a fast degenerate branched mode. The cycle of these transformations is accompanied by the associated production of nitrate radicals in the particles. Their release into the gas phase leads to an increase in the concentration of N_2O_5 molecules, and a rapid accumulation of nitrates. The coupling of the catalytic (petrochemical) conversion of sulfur dioxide into sulfates and the nitrate production process over Beijing thus plays a crucial role in the formation of the mineral composition of haze particles in the atmosphere.

Keywords: aerosol haze, nitrates and sulfates, catalysis, degenerate-branched mode, transition metal ions.

REFERENCES

1. M.O. Andreae, C.D. Jones, P.M. Cox, *Nature*. **435(7046)**, 1187 (2005).
<https://doi.org/10.1038/nature03671>
2. J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change* (John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2016).
3. V.V. Zelenov, E.V. Aparina, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16(6)**, 1182 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122060239>
4. V.V. Zelenov, E.V. Aparina, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17(1)**, 234 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123010141>
5. A.A. Eganov, D.A. Kardonsky, I.V. Sulimenkov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17(2)**, 503 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020240>
6. I.K. Larin, G.B. Pronchev, A.N. Yermakov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **18(3)**, 675 (2024).
7. C.M. Clark, D. Tilman, *Nature*. **451(7179)**, 712 (2008).
<https://doi.org/10.1038/nature06503>
8. Q. Zhang, X. Jiang, D. Tong, et al., *Nature*. **543(7647)**, 705 (2017).
<https://doi.org/10.1038/nature21712>
9. G. H. Wang, R. Y. Zhang, M. E. Gomes, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113(48)**, 13630 (2016).
<https://doi.org/10.5194/acp-23-3015-2023>
10. P. Liu, C. Ye, Ch. Xue, et al., *Atmos. Chem. Phys.* **20(7)**, 4153 (2020).
<https://doi.org/10.5194/acp-20-4153-2020>
11. G. J. Zheng, F. K. Duan, H. Su, et al., *Atmos. Chem. Phys.* **15(6)**, 2969 (2015).
<https://doi.org/10.5194/acp-15-2969-2015>
12. Y. Pan, Y. Wang, J. Zhang, et al., *Atmospheric Environment*. **141**, 197 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.035>
13. M.-Y. Fan, Y.-L. Zhang, Y.-Ch. Lin, et al., *Atmospheric Environment*. **212**, 96 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.020>
14. H. Wang, K. Lu, X. Chen, et al., *Environ. Sci. Technol. Lett.* **4(10)**, 416 (2017).
<https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00341>
15. H. Wang, *The chemistry of nitrate radical (NO_3) and denitrogen pentoxide (N_2O_5) in Beijing*. Springer Theses (Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2021).
16. Y. Sun, Q. Jiang, Z. Wang, et al., *J. Geophys. Res.* **119(7)**, 4380 (2014).
<https://doi.org/10.1002/2014JD021641>
17. G.J. Zheng, F.K. Duan, H. Su, et al., *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 2969 (2015).
<https://doi.org/10.5194/acp-15-2969-2015>
18. S.P. Sander, R.R. Friedl, D.M. Golden, et al., *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*. Evaluation Number 15. JPL Publication 06-2 (Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 2006).
19. A.N. Yermakov, A.E. Aloyan, V.O. Arutyunyan, G. B. Pronchev, *Atmos Ocean Opt.* **37**, (2024). (in press)
20. A.N. Yermakov, *Kinet. Catal.* **64(1)**, 74 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S0023158423010019>
21. R.V. Grieken, *Optimization and environmental application of TW-EPMA for single particle analysis* (Antwerpen University, Antwerpen, 2005).
22. M. Liu, Y. Song, T. Zhou, et al., *Geophys. Res. Lett.* **44(10)**, 5213 (2017).
<https://doi.org/10.1002/2017GL073210>
23. S. E. Schwartz, *Gas-aqueous reactions of sulfur and nitrogen oxides in liquid-water clouds // SO_2 , NO and NO_2 Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations*. Ed. by J. G. Calvert (Butterworth, Boston, 1984). p. 173.

24. M. Z. Jacobsen, A. Tabazadeh, R. P. Turco, J. Geophys. Res. Atm. **101(D4)**, 9079 (1996).
<https://doi.org/10.1029/96JD00348>
25. T. Liu, S. L. Clegg, J. P. D. Abbatt, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **117(3)**, 1354 (2020).
<https://doi.org/10.1073/pnas.1916401117>
26. Y. Cheng, G. Zheng, C. Wei, et al., Sci. Adv. **2(12)**, e1601530 (2016).
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1601530>
27. H. Herrmann, B. Ervens, H. - W. Jacobi, et al., J. Atmos. Chem. **36(3)**, 231 (2000).
<https://doi.org/10.1023/A:1006318622743>
28. M. D. Petters, S. M. Kreidenweis, Atmos. Chem. Phys. **7(8)**, 1961 (2007).
<https://doi.org/10.5194/acp-7-1961-2007>
29. C. Fountoukis, A. Nenes, Atmos. Chem. Phys. **7(17)**, 4639 (2007).
<https://doi.org/10.5194/acp-7-4639-2007>

УДК 539.196

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ НАТРИЯ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ АЗОТОМ В ВЕРХНЕЙ АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

© 2024 г. С. Я. Уманский¹, С. О. Адамсон¹, А. С. Ветчинкин¹,
Г. В. Голубков^{1,2}, М. А. Деминский³, О. А. Ольхов¹, И. Г. Степанов¹,
Ю. А. Чайкина¹, А. И. Шушин¹, М. Г. Голубков^{1*}

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

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

³ ООО “Кинтех Лаб”, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 05.03.2024;
после доработки 16.04.2024;
принята в печать 22.04.2024

В последние годы в большом объеме стали доступны спутниковые данные по желтому свечению натриевого слоя, находящегося на высоте 85–95 км от поверхности Земли. Исследования оптической активности на частотах D-линий натрия необходимы для лучшего понимания плазмохимических процессов, протекающих в мезосфере. Следует учитывать, что эти процессы протекают в нейтральной среде, основным компонентом которой является молекулярный азот. В данной работе получены аналитические численные аппроксимации для элементов 3×3 -матрицы взаимодействия между $\text{Na}(^2P_j)$ и $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ и потенциала взаимодействия между $\text{Na}(^2S_{1/2})$ и $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ на больших и средних расстояниях между частицами, которые определяют столкновительное уширение спектральных линий. Учтены обменное, квадруполь-квадрупольное, дисперсионное и спин-орбитальное взаимодействия. Обменное взаимодействие между валентным электроном Na и $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ описано локальным псевдопотенциалом Гельмана. При расчете дальнедействующих квадруполь-квадрупольного и дисперсионного взаимодействий учитывался эффект перекрытия электронных плотностей $\text{Na}(^2S_{1/2}, ^2P_j)$ и $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$.

Ключевые слова: натриевый слой, уширение, симметрия, электронная плотность, обменное взаимодействие, квадруполь-квадрупольное взаимодействие, дисперсионное взаимодействие.

DOI: 10.31857/S0207401X24100094

1. ВВЕДЕНИЕ

В атмосфере Земли на высотах 85–95 км имеется так называемый натриевый слой толщиной 10 км и концентрацией атомов Na порядка нескольких тысяч атомов в 1 см^3 . Эти величины могут достаточно сильно варьироваться в зависимости от времени года, географической широты и текущей геомагнитной обстановки [1–4]. При этом температура газа в натриевом слое составляет около 200 К, а полная концентрация молекул лежит в интервале 10^{11} – 10^{14} см^{-3} [5–9]. Исследования оптической активности на частотах D-линий натрия позволяет идентифицировать новые и уточнить уже известные механизмы плазмохимических реакций в мезосфере. Эта оптическая активность традиционно измеряется различными методами [10–14], однако интерпретация экспе-

риментальных данных требует информации об уширении D-линий натрия.

Центральная часть контуров линий в мезосфере формируется в основном за счет доплеровского механизма уширения [15], при этом крылья контуров линий определяются столкновительным механизмом. Экспериментальные данные о крыльях контуров D-линий натрия при характерных для мезосферы температурах в литературе отсутствуют. В связи с этим несомненный интерес представляют расчеты крыльев контуров D-линий натрия, обусловленных столкновениями атомов Na с наиболее распространенными в атмосфере молекулами N_2 . Крылья столкновительных контуров спектральных линий определяются поверхностями потенциальной энергии (ППЭ) сталкивающихся частиц [16–18]. Поэтому для таких

Таблица 1. Параметры Ar и $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ [40]

Газ	Конфигурация	Потенциал ионизации I , а.е.	Поляризуемость α , а.е.
N_2	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2 3\sigma_g^2$	0.573	11.74 ($\bar{\alpha}$)
Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	0.579	11.08

Примечание: $\bar{\alpha}$ — средняя поляризуемость.

расчетов требуется информация о ППЭ $X^1\Sigma_g^+$ -состояний квазимолекулы Na— N_2 , коррелирующих на больших расстояниях между атомом Na и молекулой N_2 с диссоциативными пределами, соответствующими энергии разведенных фрагментов: $Na(^2S_{1/2}) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $Na(^2P_{1/2}) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ и $Na(^2P_{3/2}) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$.

Поверхности потенциальной энергии квазимолекулы Na— N_2 неоднократно рассчитывались различными методами [19–26], однако из указанных работ практически невозможно извлечь информацию, которая необходима для расчета столкновительных контуров D-линий натрия. Это связано с тем, что столкновительное уширение контуров спектральных линий атомов Na с молекулами N_2 определяется теми “средними” расстояниями между сталкивающимися частицами, на которых обменное, квадруполь-квадрупольное, дисперсионное и спин-орбитальное взаимодействия сравнимы. На таких расстояниях расчеты ППЭ стандартными квантовохимическими методами весьма трудоемки.

В то же время имеется достаточно простой метод расчета атомно-молекулярных взаимодействий именно на таких расстояниях. Это метод эффективного гамильтониана [27], который первоначально был развит в рамках теории медленных атомных столкновений для расчета взаимодействия атомов с открытыми электронными оболочками. Впоследствии он был модифицирован и использован для расчетов взаимодействий с участием двухатомных молекул [28–30]. Метод эффективного гамильтониана позволяет одновременно учесть обменное, дисперсионное, квадруполь-квадрупольное и спин-орбитальное взаимодействия и требует теоретической или экспериментальной информации только об электронной структуре взаимодействующих атомов и молекул. В работах [28–30] обменное взаимодействие рассчитывалось асимптотическим методом [31], который применим только в том случае,

когда потенциалы ионизации сталкивающихся частиц мало различаются.

В случае, рассматриваемом в данной работе, потенциалы ионизации сталкивающихся молекул $Na(^2S_{1/2})$, $Na(^2P_{1/2})$, $Na(^2P_{3/2})$ и $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ различаются сильно. Поэтому расчеты ППЭ квазимолекулы Na— N_2 проведены методом эффективного гамильтониана, но с использованием другого подхода к расчету обменного взаимодействия. Здесь обменное взаимодействие между валентным электроном атома Na и замкнутой электронной оболочкой молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ описывается локальным псевдопотенциалом Гельмана [32–34]. Этот псевдопотенциал определяется статистически с использованием представлений теории Томаса—Ферми и выражается через распределение электронной плотности в молекуле $N_2(X^1\Sigma_g^+)$. Псевдопотенциал Гельмана использовался ранее при расчетах потенциалов взаимодействия атомов щелочных металлов с атомами инертных газов [35–39]. В частности, удовлетворительные результаты были получены для потенциальных кривых пары Na + Ar [35, 38, 39], которая близка по своей электронной структуре к рассматриваемой паре Na + $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ см. табл. 1.

Применение метода эффективного гамильтониана с псевдопотенциалом Гельмана требует информации о следующих электронных характеристиках изолированных частиц: распределение электронной плотности, квадрупольный момент и поляризуемость молекулы N_2 ; 3s- и 3p-атомные орбитали, постоянная спин-орбитального взаимодействия в 3p-состоянии внешнего электрона и распределение электронной плотности остова атома Na. Достоинство этого метода заключается в том, что он позволяет достаточно легко получить явные выражения для ППЭ при всех представляющих интерес геометрических конфигурациях трехатомной квазимолекулы Na— N_2 .

Далее статья организована следующим образом. Раздел 2 посвящен обсуждению общей постановки задачи о построении адиабатических

ППЭ квазимолекулы $\text{Na}(^2S_{1/2}, ^2P_{1/2}, ^2P_{3/2})-\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ при больших и средних расстояниях между частицами. Решение задачи включает построение электронных волновых функций правильной симметрии и соответствующих матриц эффективного электронного гамильтониана для взаимодействующих частиц.

В разд. 3 получены аналитические численные аппроксимации для матричных элементов эффективного взаимодействия атомов $\text{Na}(^2S_{1/2}, ^2P_{1/2}, ^2P_{3/2})$ с молекулами $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$, включающего обменное, квадруполь-квадрупольное и дисперсионное взаимодействия.

Раздел 4 посвящен обсуждению полученных результатов с точки зрения их использования при расчете контуров D-линий натрия, обусловленных столкновениями атомов Na с молекулами N_2 . Кроме того, даются рекомендации по совместному использованию результатов настоящей работы и более строгих квантовохимических расчетов.

Все электронные характеристики молекулы $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ взяты из монографии [40] при равновесном межъядерном расстоянии $R_e = 1.00 \text{ \AA}$. Далее всюду, если не оговорено особо, используется атомная система единиц, т.е.

$$m_e = e = \hbar = 1, \quad (1)$$

где m_e и e — масса и заряд электрона, $\hbar$ — постоянная Планка.

2. АДИАБАТИЧЕСКИЕ ППЭ КВАЗИМОЛЕКУЛЫ Na–N₂

Как показано в работах [27, 28], при больших и средних расстояниях R между атомом и центром масс двухатомной молекулы достаточно учесть связь сравнительно небольшого числа вырожденных или почти вырожденных электронных состояний невзаимодействующих частиц. Под почти вырожденными состояниями здесь понимаются различные состояния тонкой структуры, принадлежащие одному электронному терму атома или молекулы. Набор подобных учитываемых состояний ниже будем называть базисом **LM**.

В конкретном случае взаимодействия атома Na в состояниях $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$ с молекулой $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ набор **LM** включает шесть электронных состояний свободного атома Na, а в состоянии $^2S_{1/2}$ — два. Электронные волновые функции базиса **LM** составной системы можно аппроксимировать ан-

тисимметризованными произведениями волновых функций невзаимодействующих частиц. Однако антисимметризация и, соответственно, обменное взаимодействие будут описываться включением в эффективный гамильтониан системы локального псевдопотенциала Гельмана. Поэтому молекула $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ может рассматриваться как бесструктурный источник силового поля, действующего на валентный электрон атома Na в дополнение к полю, создаваемому атомным остовом Na^+ , что позволяет оперировать с неантисимметризованными произведениями. Таким образом, задача построения ППЭ квазимолекулы $\text{Na}(^2S_{1/2}, ^2P_{1/2}, ^2P_{3/2})-\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ сводится к решению задачи о нахождении уровней энергии в базисе **LM** одного электрона с эффективным гамильтонианом

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_{\text{Na}} + \hat{V}_{eff}. \quad (2)$$

Здесь $\hat{H}_{\text{Na}}$ — гамильтониан внешнего связанного электрона свободного атома Na, включающий спин-орбитальное взаимодействие, а $\hat{V}_{eff}$ — оператор не зависящего от спиновых переменных эффективного взаимодействия этого электрона с молекулой $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$. В соответствии с изложенным в работах [27, 28] можно записать

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ex} + \hat{V}_q + \hat{V}_d, \quad (3)$$

где $\hat{V}_{ex}$, $\hat{V}_q$ и $\hat{V}_d$ — операторы соответственно обменного, квадруполь-квадрупольного и дисперсионного взаимодействия внешнего связанного электрона атома Na с молекулой $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$. Оператор эффективного взаимодействия $\hat{V}_{eff}$ является функцией координат валентного электрона в пространстве, модуля вектора **R** между центром масс молекулы N_2 и ядром атома Na, а также угла Θ между вектором **R** и осью молекулы N_2 .

2.1. Волновые функции $^2S_{1/2}, ^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ состояний атома Na во внешнем поле симметрии C_s

Первым шагом при расчете элементов матрицы эффективного гамильтониана, определяющей ППЭ, является построение таких электронных волновых функций набора **LM**, которые правильным образом преобразуются под действием операций из группы симметрии системы.

Рассмотрение задачи о построении матрицы эффективного гамильтониана $\hat{H}_{eff}$ в базисе функций набора **LM** потребует использования

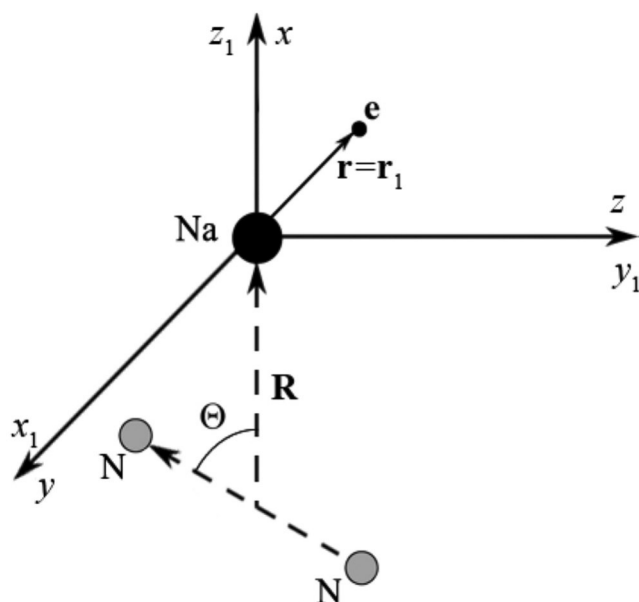


Рис. 1. Системы координат $K(xyz)$ и $K_1(x_1y_1z_1)$, используемые при построении отвечающих набору **ЛМ** волновых функций правильной симметрии системы $\text{Na}-\text{N}_2$. Здесь $\mathbf{R}$ – вектор между центром масс молекулы N_2 и ядром атома Na , $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}_1$ – радиус-векторы валентного электрона атома Na в системах координат K и K_1 соответственно; Θ – угол между вектором $\mathbf{R}$ и направлением оси молекулы N_2 .

систем координат $x_1y_1z_1$ (система K_1), представленных на рис. 1. При произвольной конфигурации трех ядер рассматриваемой трехатомной системы $\text{Na}-\text{N}_2$ группа симметрии C_s гамильтониана $\hat{H}_{\text{eff}}$ включает тождественное преобразование и отражение в плоскости трех ядер (плоскость x_1y_1 в системе координат K и x_1z_1 в системе координат K_1).

В случае, когда можно пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, адиабатические электронные волновые функции могут быть четными (неприводимое представление A') или нечетными (неприводимое представление A'') относительно отражения в плоскости трех ядер. В этом случае спин электрона несуществен, и входящие в набор **ЛМ** волновые функции валентного электрона атома Na зависят только от $\mathbf{r}_1$ и имеют следующий вид [41, 42]:

$$|s, K_1\rangle = R_{3s}(r_1)Y_{00}(\beta_1, \alpha_1), \quad (4)$$

где

$$R_{3s}(r_1) = 0.702244(r_1 - 0.961)[\exp(-0.71r_1) - 14(0.34 - r_1)\exp(-3.6r_1)], \quad (5)$$

и

$$|p, m, K_1\rangle = R_{3p}(r_1)Y_{1m}(\beta_1, \alpha_1), \quad (6)$$

где

$$R_{3p}(r_1) = 0.148743r_1[25.4\exp(-3.8r_1) - \exp(-0.44r_1)]. \quad (7)$$

Здесь $Y_{lm}(\beta_1, \alpha_1)$ – сферические функции, $m = 0, \pm 1$ – квантовое число проекции углового момента электрона e на ось z_1 , β_1 и α_1 – полярный и азимутальный углы вектора $\mathbf{r}_1$ (см. рис. 1). Энергии уровней и соответствующие волновые функции валентного электрона рассчитываются методом псевдопотенциала: его взаимодействие с остовом описывается локальным потенциалом. Примеры применения метода псевдопотенциала к расчетам квантовых состояний валентных электронов в атомах и молекулах и их энергий можно найти в работах [43–48].

Волновая функция $|s, K_1\rangle$ преобразуется по неприводимому представлению A' . Для функций $|p, m, K_1\rangle$ реализуется следующая ситуация: по неприводимому представлению A' преобразуются функции $|p, z_1\rangle = |p, 0, K_1\rangle$ и

$$|p, x_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|p, 1, K_1\rangle - |p, -1, K_1\rangle),$$

лепестки которых направлены по осям x_1 и z_1 , а по неприводимому представлению A'' преобразуется функция

$$|p, y_1\rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}}(|p, 1, K_1\rangle + |p, -1, K_1\rangle),$$

лепесток которой направлен по оси y_1 .

При учете спин-орбитальной связи в волновые функции валентного электрона вводится зависимость от спиновой переменной $\mu = \pm 1/2$ – квантового числа проекции спина электрона на ось z выбранной системы координат. Для нечетного числа электронов группа симметрии C_s имеет единственное неприводимое двузначное представление E'' (крамерсовское вырождение [49]). Вследствие сферической симметрии волновой функции $|s\rangle$ обе волновые функции

$$|^2S_{1/2, \pm 1/2}\rangle = |s, K_1\rangle\chi(\pm 1/2; K_1), \quad (8)$$

где $\chi(\pm 1/2; K_1)$ – спиновая волновая функция в системе координат K_1 , принадлежат неприводимому двузначному представлению E'' .

Однако рассчитанная в системе координат K_1 матрица эффективного взаимодействия V_{eff} элект-

рона атома Na с молекулой $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ в базисе **LM**, отвечающем уровням энергии $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ и состоящем из функций, зависящих от спиновой переменной μ , имеет достаточно сложный вид. Здесь матрица 6×6 не распадается на две матрицы 3×3 , отвечающие существованию крамерсовского двукратного вырождения для систем с полуцелым спином. Оказывается, что такая распадающаяся матрица получается в системе координат K (см. рис. 1), ось z которой направлена перпендикулярно плоскости трех ядер.

В случае атома Na для состояний 2P_j отвечающие определенным значениям квантовых чисел j полного электронного углового момента и его проекции m_j на ось z волновые функции $|j, m_j\rangle$ задаются следующим выражением [49]:

$$|j, m_j\rangle = \sum_{\mu=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} C_{1, m_j-\mu; \frac{1}{2}, \mu}^{j, m_j} |p, m_j - \mu; K\rangle \chi(\mu; K). \quad (9)$$

Здесь $C_{1, m_j-\mu; \frac{1}{2}, \mu}^{j, m_j}$ — коэффициенты Клебша—Гордана (см. [50]), а функции $|p, m; K\rangle$ имеют вид

$$|p, m; K\rangle = R_{3p}(r) Y_{lm}(\beta, \alpha). \quad (10)$$

Здесь $R_{3p}(r)$ — радиальная волновая функция, определенная в (7), $m = 0, \pm 1$ — квантовое число проекции углового момента электрона e на ось z , β и α — полярный и азимутальный углы вектора $\mathbf{r}$ (см. рис. 1).

Если построение правильно преобразующихся, зависящих от спиновой переменной волновых функций удобно проводить в системе координат K , то для расчета матричных элементов независимого от спиновой переменной оператора эффективного взаимодействия V_{eff} лучше использовать систему координат K_1 , ось z_1 которой направлена по вектору $\mathbf{R}$ между центром масс молекулы N_2 и ядром атома Na (см. рис. 1). Поэтому для последующего расчета матричных элементов в учитываемом спиновую переменную базисе **LM** в системе координат K следует выразить не учитывающие спин-орбитальной связи волновые функции $|p, m; K\rangle$ через определенные выше волновые функции $|p, m; K_1\rangle$.

Переход в систему координат K_1 из системы K осуществляется поворотом с углами Эйлера $\varphi = 0$ вокруг оси z , $\theta = \pi/2$ вокруг оси y и $\psi = \pi/2$ вокруг оси z_1 (см. рис. 1). Углы Эйлера здесь определены так же, как и в монографии [50]. При таком соот-

ношении между системами координат K и K_1 волновые функции $|p, m; K\rangle$ выражаются через волновые функции $|p, m; K_1\rangle$ следующим образом:

$$|p, m; K\rangle = \sum_{m_1=-1}^1 D_{m, m_1}^{1*}(0, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}) |p, m_1; K_1\rangle, \quad (11)$$

где $D_{m, m_1}^1(0, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ — D -функция Вигнера, определенная в [50].

При отражении в плоскости трех атомов одинаковый фазовый множитель i приобретают функции $|1/2, 1/2\rangle, |3/2, 1/2\rangle, |3/2, -3/2\rangle$ (обозначим их как набор $\{+\}$), а множитель $-i$ — функции $|1/2, -1/2\rangle, |3/2, -1/2\rangle, |3/2, 3/2\rangle$ (набор $\{-\}$). Соответственно, матричные элементы оператора V_{eff} между функциями из наборов $\{+\}$ и $\{-\}$ равны нулю, а наборы собственных значений матриц 3×3 , построенных в базисах $\{+\}$ и $\{-\}$, одинаковы, поскольку имеет место двукратное крамерсово вырождение. Далее по тексту всюду используется только набор функций $\{+\}$.

2.2. Матрицы эффективного гамильтониана в базисе набора **LM** для $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ состояний атома Na

Поверхности потенциальной энергии системы атом—двухатомная молекула при больших и средних расстояниях между ними могут быть построены путем диагонализации матрицы $\hat{H}_{LM}$ эффективного гамильтониана (2) в базисе из электронных волновых функций, принадлежащих набору **LM**. Если за нуль отсчета принять энергию состояния $^2P_{1/2}$ свободного атома Na, то эта матрица принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{LM} = & \begin{pmatrix} \delta\epsilon + \langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle \\ \langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle^* & \delta\epsilon + \langle \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle \\ \langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle^* & \langle \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle^* \\ \langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle \\ \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь $\delta\epsilon = 17.196 \text{ см}^{-1}$ [40] — энергия спин-орбитального расщепления между уровнями $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$ в свободном атоме Na.

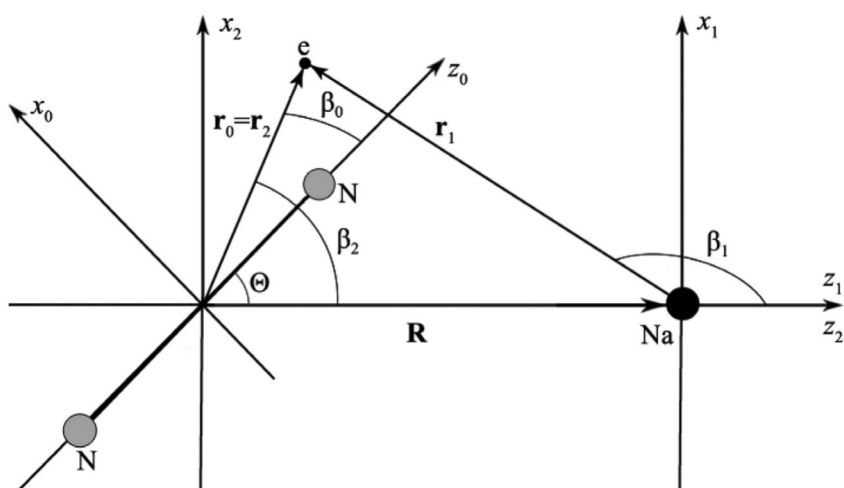


Рис. 2. Системы координат $K_0(x_0y_0z_0)$, $K_1(x_1y_1z_1)$ и $K_2(x_2y_2z_2)$, используемые при расчете матричных элементов $\langle s|\hat{V}_{eff}|s\rangle$ и $\langle p, m_1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, m_2; K_1\rangle$. Здесь $\mathbf{R}$ — вектор между центром масс молекулы N_2 и ядром атома Na; $\mathbf{r}_0$, $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ — радиус-векторы валентного электрона атома Na в системах координат K_0 , K_1 и K_2 соответственно; Θ — угол между вектором $\mathbf{R}$ и направлением оси молекулы N_2 .

Как отмечалось выше, расчет матричных элементов независимого от спиновой переменной оператора эффективного взаимодействия $\hat{V}_{eff}$ удобно проводить в системе координат K_1 . В силу симметрии C_s трехатомной системы, симметрии $D_{\infty, h}$ молекулы N_2 , а также эрмитовости оператора $\hat{V}_{eff}$, соответствующие матричные элементы $\langle p, m_1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, m_2; K_1\rangle$ действительны и удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\langle p, -1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, -1; K_1\rangle = \langle p, 1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 1; K_1\rangle, \quad (13)$$

$$\langle p, 0; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 1; K_1\rangle = \langle p, 1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 0; K_1\rangle, \quad (14)$$

$$\langle p, -1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 0; K_1\rangle = -\langle p, 1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 0; K_1\rangle, \quad (15)$$

$$\langle p, -1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 1; K_1\rangle = \langle p, 1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, -1; K_1\rangle. \quad (16)$$

Поэтому для расчета собственных значений оператора $\hat{H}_{LM}$ и ППЭ системы $Na(2S_{1/2}, 2P_j) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ достаточно иметь явные выражения для четырех матричных элементов: $\langle p, 0; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 0; K_1\rangle$, $\langle p, 1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 1; K_1\rangle$, $\langle p, 1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 0; K_1\rangle$ и $\langle p, 1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, -1; K_1\rangle$. В Приложении приведены входящие в матрицу эффективного гамильтониана $\hat{H}_{LM}$ матричные элементы $\langle j_1, m_{j1}|\hat{V}_{eff}|j_2, m_{j2}\rangle$, выраженные через матричные элементы $\langle p, m_1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, m_2; K_1\rangle$. Эти результаты получены с учетом соотношений (9), (11), (13)–(16), а также того, что $\hat{V}_{eff}$ не зависит от спиновых переменных.

3. МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПЕРАТОРА ЭФФЕКТИВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

3.1. Матричные элементы оператора обменного взаимодействия

Локальный псевдопотенциал Гельмана [33–35], описывающий обменное отталкивание между валентным электроном атома Na и замкнутой электронной оболочкой молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ определяется электронной плотностью последней в точке нахождения этого электрона. Известно, что распределение электронной плотности молекул с замкнутыми электронными оболочками достаточно хорошо описывается в рамках метода Хартри–Фока. Это подтверждается, в частности, результатами расчетов этим методом таких определяемых электронной плотностью молекулярных характеристик, как квадрупольный момент и поляризуемость $N_2(X^1\Sigma_g^+)$; см., например, [51, 52]. В работе [53] имеются аналитические выражения для рассчитанных методом Хартри–Фока при равновесном межъядерном расстоянии $R_e = 2.068$ молекулярных орбиталей $\Phi_i(\mathbf{r}_0)$ основной конфигурации ($1\sigma_g^2, 1\sigma_u^2, 2\sigma_g^2, 2\sigma_u^2, 1\pi_u^4, 3\sigma_g^2$) молекулы N_2 в системе координат $x_0y_0z_0$ (система K_0 на рис. 2), ось z_0 которой направлена по оси молекулы. В системе K_0 выражение для электронной плотности молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ имеет вид

$$\rho_{K_0}(\mathbf{r}_0) = 2\left(\Phi_{1\sigma_g}^2(\mathbf{r}_0) + \Phi_{1\sigma_u}^2(\mathbf{r}_0) + \Phi_{2\sigma_g}^2(\mathbf{r}_0) + \Phi_{2\sigma_u}^2(\mathbf{r}_0) + |\Phi_{1\pi_u, +1}(\mathbf{r}_0)|^2 + |\Phi_{1\pi_u, -1}(\mathbf{r}_0)|^2 + \Phi_{3\sigma_g}^2(\mathbf{r}_0)\right). \quad (17)$$

Вследствие инвариантности электронной волновой функции состояния $X^1\Sigma_g^+$ относительно вращений вокруг оси z_0 электронная плотность $\rho_{K_0}(\mathbf{r}_0)$ в сферических координатах $(r_0; \beta_0; \alpha_0)$ — см. рис. 2, зависит только от r_0 и β_0 :

$$\rho_{K_0}(\mathbf{r}_0) = \rho_{K_0}(r_0, \beta_0). \quad (18)$$

Если бы $\rho_{K_0}(r_0; \beta_0)$ представляла интерес сама по себе, например, для расчета квадрупольного момента $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, то положение начала координат системы K_0 и ее ориентация в пространстве могли бы быть произвольными. Однако в нашем случае рассматривается взаимодействие молекулы N_2 с атомом Na, и поэтому плоскость x_0z_0 совпадает с плоскостью x_1z_1 , а расстояние между началами координат систем K_0 и K_1 равно R .

В системе координат K_0 локальный псевдопотенциал Гельмана [33–35] в точке пространства со сферическими координатами $(r_0; \beta_0; \alpha_0)$ записывается как

$$V_{ex, K_0} = \frac{1}{2} [3\pi^2 \rho_{K_0}(r_0, \beta_0)]^{2/3}. \quad (19)$$

Расчеты матричных элементов $\langle s; K_1 | \hat{V}_{eff} | s; K_1 \rangle$ и $\langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, m_2; K_1 \rangle$ удобно проводить в системе координат K_2 (см. рис. 2), оси $x_2y_2z_2$ которой параллельны осям $x_1y_1z_1$ системы K_1 , а начало координат совпадает с началом координат системы K_0 . Поскольку волновые функции $|s; K_1\rangle$ и $|p, m; K_1\rangle$ определены в системе K_1 (см. (4)–(7)), а электронная плотность $\rho_{K_0}(r_0, \beta_0)$ — в системе K_0 , то для проведения расчетов необходимо выразить полярный угол β_0 и сферические координаты r_1, β_1, α_1 вектора $\mathbf{r}_1$ в системе K_1 через сферические координаты r_2, β_2, α_2 вектора $\mathbf{r}_2$ в системе K_2 . Соответствующие выражения для $\beta_{0, K_2}(\beta_2, \alpha_2, \Theta)$, $r_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R)$, $\beta_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R)$ и α_{1, K_2} имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \beta_{0, K_2}(\beta_2, \alpha_2, \Theta) &= \\ &= \arccos(\cos \beta_2 \cos \Theta + \sin \beta_2 \cos \alpha_2 \sin \Theta), \end{aligned} \quad (20)$$

$$r_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R) = \sqrt{R^2 + r_2^2 - 2Rr_2 \cos \beta_2}, \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \beta_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R) &= \\ &= \arccos[(r_2 \cos \beta_2 - R)/r_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R)], \end{aligned} \quad (22)$$

$$\alpha_{1, K_2} = \alpha_2, \quad (23)$$

где Θ — угол между вектором $\mathbf{R}$ и направлением оси молекулы N_2 .

В системе координат K_2 локальный псевдопотенциал Гельмана представляется как

$$V_{ex, K_2} = \frac{1}{2} \left\{ 3\pi^2 \rho_{K_0} [r_2, \beta_{0, K_2}(\beta_2, \alpha_2, \Theta)] \right\}^{2/3}. \quad (24)$$

Окончательные расчетные выражения для искомых матричных элементов $\langle s; K_1 | \hat{V}_{ex} | s; K_1 \rangle$ и $\langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_{ex} | p, m_2; K_1 \rangle$ имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle s; K_1 | \hat{V}_{ex} | s; K_1 \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \sin \beta_2 d\beta_2 \times \\ &\times \int_0^{2\pi} d\alpha_2 V_{ex, K_2} R_{3s}^2 [r_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R)], \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_{ex} | p, m_2; K_1 \rangle &= \\ &= \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \sin \beta_2 d\beta_2 \int_0^{2\pi} d\alpha_2 V_{ex, K_2} \times \\ &\times R_{3p}^2 [r_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R)] J(m_1, m_2; r_2, \beta_2, \alpha_2), \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} J(m_1, m_2; r_2, \beta_2, \alpha_2) &= Y_{1m_1}^* [\beta_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R); \alpha_2] \times \\ &\times Y_{1m_2} [\beta_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R); \alpha_2]. \end{aligned} \quad (27)$$

В силу симметрии C_s трехатомной системы и симметрии $D_{\infty h}$ молекулы N_2 матричные элементы $\langle s; K_1 | \hat{V}_{ex} | s; K_1 \rangle$, $\langle p, 0; K_1 | \hat{V}_{ex} | p, 0; K_1 \rangle$, $U_{ex}(p, 0, 0; R, \Theta)$, $\langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{ex} | p, 1; K_1 \rangle$, $U_{ex}(p, 1, 1; R, \Theta)$ и $\langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{ex} | p, -1; K_1 \rangle$, $U_{ex}(p, 1, -1; R, \Theta)$ как функции угла Θ симметричны относительно $\Theta = \pi/2$. Поэтому они аппроксимировались функциями

$$U_{ex}(s; R, \Theta) = \sum_{n=0}^2 U_{ex, n}(s) \exp[-\gamma_n(s)R] Y_{2n, 0}(\Theta, 0), \quad (28)$$

$$\begin{aligned} U_{ex}(p, m_1, m_2; R, \Theta) &= \sum_{n=0}^2 U_{ex, n}(p, m_1, m_2) \times \\ &\times \exp[-\gamma_n(p, m_1, m_2)R] Y_{2n, 0}(\Theta, 0). \end{aligned} \quad (29)$$

Матричный элемент $\langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{ex} | p, 0; K_1 \rangle$ как функция угла Θ в силу тех же свойств симметрии системы антисимметричен относительно $\Theta = \pi/2$. Поэтому он аппроксимировался функцией

$$\begin{aligned} U_{ex}(p, 1, 0; R, \Theta) &= \\ &= \sum_{n=0}^2 U_{ex, n}(p, 1, 0) \exp[-\gamma_n(p, 1, 0)R] Y_{2n+1, 0}(\Theta, 0). \end{aligned} \quad (30)$$

Параметры, входящие в аппроксимационные функции (28)–(30), приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры аппроксимации матричных элементов обменного взаимодействия функциями

 $U_{ex}(p, m_1, m_2; R, \Theta)$ и $U_{ex}(s; R, \Theta)$, в см^{-1}

$m_1; m_2$	$U_{ex,0}$	$U_{ex,1}$	$U_{ex,2}$	γ_0	γ_1	γ_2
0; 0	$5.8994 \cdot 10^6$	$0.3200 \cdot 10^6$	$6.8753 \cdot 10^3$	0.66	0.62	0.63
1; 1	$0.5338 \cdot 10^6$	$1.1817 \cdot 10^3$	$-3.9810 \cdot 10^3$	0.82	0.69	0.82
1; -1	$-0.1252 \cdot 10^6$	$4.8019 \cdot 10^4$	$5.6007 \cdot 10^3$	0.83	0.83	0.83
1; 0	$0.1403 \cdot 10^6$	$-4.8871 \cdot 10^4$	$-1.2118 \cdot 10^4$	0.67	0.67	0.67
s	$1.7586 \cdot 10^7$	$1.9681 \cdot 10^6$	$4.8339 \cdot 10^4$	1.06	1.00	0.97

3.2. Матричные элементы оператора квадруполь-квадрупольного взаимодействия

Расчеты матричных элементов оператора квадруполь-квадрупольного взаимодействия $\hat{V}_q$ (так же как и оператора дисперсионного взаимодействия $\hat{V}_d$ в следующем подразделе) удобно проводить с использованием неприводимых тензорных операторов. Неприводимый тензорный оператор $\mathfrak{Z}(\zeta, \lambda)$ ранга ζ , где $\lambda = \zeta, \zeta - 1, \dots, -\zeta$ — это совокупность $2\zeta + 1$ операторов, которые при вращениях системы координат преобразуются так же, как и сферические функции $Y_{\zeta\lambda}(\beta, \alpha)$. Подробно свойства неприводимых тензорных операторов изложены в работах [50, 54]. В терминах этих операторов квадруполь-квадрупольное взаимодействие V_q валентного электрона атома Na с квадрупольным моментом молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ имеет следующий вид [27, 55, 56]:

$$V_q = \frac{24}{R^5} \sum_{\lambda=-2}^2 \frac{1}{(2-\lambda)!(2+\lambda)!} \times Q_{N_2, K_2}(2, \lambda) Q_{Na, K_1}(2, -\lambda). \quad (31)$$

Здесь $Q_{N_2, K_2}(2, \lambda)$ — компоненты неприводимого тензорного оператора квадрупольного момента $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ в системе K_2 , а $Q_{Na, K_1}(2, -\lambda)$ — компоненты неприводимого тензорного оператора квадрупольного момента Na в системе K_1 (см. рис. 2).

В силу инвариантности электронной волновой функции молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ относительно вращений вокруг межъядерной оси (ось z_0 системы K_0 на рис. 2) можно записать, что

$$Q_{N_2, K_0}(2, \lambda) = q_{N_2} \cdot \delta_{\lambda, 0}. \quad (32)$$

Здесь $q_{N_2} = -1.13$ — скалярный квадрупольный момент молекулы N_2 [40]. Поскольку неприводимые тензорные операторы при повороте системы координат преобразуются так же, как собственные функции оператора углового момента, а система K_0 получается из системы K_2 поворотом с углами

Эйлера $\varphi = 0$ вокруг оси z_2 , $\theta = \Theta$ вокруг оси y_2 и $\psi = 0$ вокруг оси z_0 , то с учетом (32) имеем

$$Q_{N_2, K_2}(2, \lambda) = \sum_{\lambda_0=-2}^2 D_{\lambda_0, \lambda}^2(0, \Theta, 0) Q_{N_2, K_2}(2, \lambda_0) = (-1)^\lambda \sqrt{\frac{4\pi}{5}} q_{N_2} Y_{2, \lambda}(\Theta, 0). \quad (33)$$

Неприводимый тензорный оператор атома Na представляется в виде

$$Q_{Na, K_1}(2, -\lambda) = -\sqrt{\frac{4\pi}{5}} r_1^2 Y_{2, -\lambda}(\beta_1, \alpha_1). \quad (34)$$

Следует отметить, что выражение (31) для V_q корректно только при таких больших R , на которых электронные плотности взаимодействующих частиц существенно не перекрываются. В работах [57, 58] был предложен и апробирован простой полуэмпирический метод коррекции матричных элементов по их электронным волновым функциям операторов мультипольных взаимодействий типа (31) при достаточно небольших расстояниях между частицами. В рассматриваемом здесь случае квадруполь-квадрупольного взаимодействия эти скорректированные матричные элементы $U_q(p, m_1, m_2; R, \Theta)$ записываются как

$$U_q(p, m_1, m_2; R, \Theta) = F_{d, q}(m_1, m_2; R) \langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_q | p, m_2; K_1 \rangle. \quad (35)$$

Рассчитанное с использованием формул (31), (33), (34) и теоремы Вигнера—Эккарта [49] явное выражение для $\langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_q | p, m_2; K_1 \rangle$ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_q | p, m_2; K_1 \rangle &= \\ &= \frac{48}{5R^5} \frac{(-1)^{m_2 - m_1}}{(2 + m_1 - m_2)!(2 + m_2 - m_1)!} \times \\ &\times q_{N_2} \sqrt{2\pi} \langle r_{3p}^2 \rangle C_{1, m_2; 2, m_1 - m_2}^{1, m_1} Y_{2, m_2 - m_1}(\Theta, 0), \end{aligned} \quad (36)$$

где $\langle r_{3p}^2 \rangle = 38.9528$ — средний квадрат r_1 в состоянии $|p, m; K_1\rangle$ (см. (6), (7)). Учитывающий перекрытие электронных плотностей молекулы N_2 и атома Na демпфирующий множитель записывается как

$$F_{d,q}(m_1, m_2; R) = 1 - \exp[-\gamma_0(m_1, m_2)R] \sum_{k=0}^5 \frac{[\gamma_0(m_1, m_2)R]^k}{k!}. \quad (37)$$

Здесь $\gamma_0(m_1, m_2)$ — параметры, характеризующие скорость спада силы обменного взаимодействия, обязанного перекрытию электронных плотностей (см. (28)–(30)), значения которых приведены в табл. 2. Численное выражение для $U_q(p, m_1, m_2; R, \Theta)$ в см⁻¹ имеет следующий вид:

$$U_q(p, m_1, m_2; R, \Theta) = 2.3246 \cdot 10^8 \frac{F_{d,q}(m_1, m_2; R)}{R^5} \times \frac{(-1)^{m_2-m_1+1}}{(2+m_1-m_2)!(2+m_2-m_1)!} C_{1,m_2;2,m_1-m_2}^{1,m_1} Y_{2,m_2-m_1}. \quad (38)$$

3.3. Матричные элементы оператора дисперсионного взаимодействия

Пропорциональное R^{-6} дисперсионное взаимодействие обусловлено диполь-дипольным взаимодействием во втором порядке теории возмущений (постоянных дипольных моментов у Na и N_2 нет). Поэтому в терминах неприводимых тензорных операторов диполь-дипольное взаимодействие имеет следующий вид [27, 55, 56]:

$$V_{d-d} = -\frac{2}{R^3} \sum_{\lambda=-1}^1 \frac{1}{(1-\lambda)!(1+\lambda)!} D_{N_2, K_2}(1, \lambda) \times D_{Na, K_1}(1, -\lambda). \quad (39)$$

Здесь

$$D_{N_2, K_2}(1, \lambda) = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{k=1}^{14} r_{k2} Y_{1\lambda}(\beta_{k2}, \alpha_{k2}) \quad (40)$$

— компоненты неприводимого тензорного оператора дипольного момента молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ в системе K_2 , а

$$D_{Na, K_1}(1, -\lambda) = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} r_1 Y_{1,-\lambda}(\beta_1, \alpha_1) \quad (41)$$

— компоненты неприводимого тензорного оператора дипольного момента Na в системе K_1 . Во втором порядке теории возмущений по V_{d-d} матричные элементы оператора V_d определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \langle s; K_1 | V_d | s; K_1 \rangle = & -\frac{4}{R^6} \sum_{\lambda_1=-1}^1 \sum_{\lambda_2=-1}^1 \sum_{k^*} \sum_{n^*} \frac{1}{(U_{k^*} - U_{X^1\Sigma_g^+}) + (\epsilon_{n^*} - \epsilon_{3s})} \times \\ & \times \langle X^1\Sigma_g^+ | D_{N_2, K_2}(1, \lambda_1) | \Psi_{N_2, k^*} \rangle \\ & \langle \Psi_{N_2, k^*} | D_{N_2, K_2}(1, \lambda_2) | X^1\Sigma_g^+ \rangle \times \\ & \times \langle s; K_1 | D_{Na, K_1}(1, -\lambda_1) | \Psi_{Na, n^*} \rangle \times \\ & \times \langle \Psi_{Na, n^*} | D_{Na, K_1}(1, -\lambda_2) | s; K_1 \rangle, \end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_d | p, m_2; K_1 \rangle = & -\frac{4}{R^6} \sum_{\lambda_1=-1}^1 \sum_{\lambda_2=-1}^1 \sum_{k^*} \sum_{n^*} \frac{1}{(U_{k^*} - U_0) + (\epsilon_{n^*} - \epsilon_{3p})} \times \\ & \times \langle X^1\Sigma_g^+ | D_{N_2, K_2}(1, \lambda_1) | \Psi_{N_2, k^*} \rangle \times \\ & \times \langle \Psi_{N_2, k^*} | D_{N_2, K_2}(1, \lambda_2) | X^1\Sigma_g^+ \rangle \times \\ & \times \langle p, m_1; K_1 | D_{Na, K_1}(1, -\lambda_1) | \Psi_{Na, n^*} \rangle \times \\ & \times \langle \Psi_{Na, n^*} | D_{Na, K_1}(1, -\lambda_2) | p, m_2; K_1 \rangle. \end{aligned} \quad (43)$$

В формулах (42) и (43) штрих у знака суммы означает, что при суммировании и интегрировании по всем электронным состояниям k^* и n^* необходимо опустить члены с энергиями, совпадающими с ϵ_{3s} , ϵ_{3p} или $U_{X^1\Sigma_g^+}$.

Для системы Na + $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ энергии возбуждения $U_{k^*} - U_{X^1\Sigma_g^+}$ существенно превышают величины $|\epsilon_{n^*} - \epsilon_{3p}|$ и $\epsilon_{n^*} - \epsilon_{3s}$ для переходов в состояния системы, вносящих основной вклад в суммы по электронным состояниям k^* и n^* в (42). Как отмечалось выше, электронная структура рассматриваемой системы Na + $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ достаточно близка к электронной структуре системы Na + Ar (см. табл. 1). При этом соотношение энергий переходов в Na и Ar примерно такое же, как и в Na и N_2 . В работах [59, 60] было предложено учесть это соотношение при расчете постоянных дисперсионного взаимодействия атомов щелочных металлов с атомами инертных газов и обнулить энергии переходов в атомах щелочных металлов в формулах, аналогичных (42), (43). Рассчитанная в таком приближении постоянная дисперсионного взаимодействия Na(²S_{1/2}) с Ar отличается от экспериментальной величины всего на 10%.

В предложенном в работах [59, 60] приближении выражения (42), (43) принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle s; K_1 | \hat{V}_d | s; K_1 \rangle &= \\ &= -\frac{2}{R^6} \sum_{\lambda_1=-1}^1 \sum_{\lambda_2=-1}^1 P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2) \times \\ &\times \langle s; K_1 | DD_{Na, K_1}(1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2) | s; K_1 \rangle, \end{aligned} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_d | p, m_2; K_1 \rangle &= \\ &= -\frac{2}{R^6} \sum_{\lambda_1=-1}^1 \sum_{\lambda_2=-1}^1 P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2) \times \\ &\times \langle p, m_1; K_1 | DD_{Na, K_1}(1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2) | p, m_2; K_1 \rangle. \end{aligned} \quad (45)$$

Здесь

$$\begin{aligned} P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2) &= \\ &= 2 \sum_{k^*} \frac{\langle X^1 \Sigma_g^+ | D_{N_2, K_2}(1, \lambda_1) | \Psi_{N_2, k^*} \rangle}{U_{k^*} - U_0} \times \\ &\times \frac{\langle \Psi_{N_2, k^*} | D_{N_2, K_2}(1, \lambda_2) | X^1 \Sigma_g^+ \rangle}{U_{k^*} - U_0} \end{aligned} \quad (46)$$

— тензор поляризуемости молекулы $N_2(X^1 \Sigma_g^+)$, а

$$\begin{aligned} DD_{Na, K_1}(1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2) &= \\ &= D_{Na, K_1}(1, -\lambda_1) \times D_{Na, K_1}(1, -\lambda_2). \end{aligned} \quad (47)$$

Поляризуемости $P_{N_2, K_0}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ молекулы $N_2(X^1 \Sigma_g^+)$ рассчитываются и измеряются в системе координат K_0 . В силу инвариантности электронной волновой функции молекулы $N_2(X^1 \Sigma_g^+)$ относительно вращений вокруг межъядерной оси (ось z_0 системы K_0) компоненты тензора поляризуемости $P_{N_2, K_0}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ не равны нулю только при $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$. Ненулевые компоненты этого тензора были рассчитаны в работе [51]:

$$\begin{aligned} P_{N_2, K_0}(1, 0; 1, 0) &= 14.8425, \\ P_{N_2, K_0}(1, 1; 1, -1) &= P_{N_2, K_0}(1, -1; 1, 1) = -10.2351. \end{aligned} \quad (48)$$

Для расчета матричных элементов $\langle s; K_1 | \hat{V}_d | s; K_1 \rangle$ и $\langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_d | p, m_2; K_1 \rangle$ необходимо знание тензора поляризуемости $P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ в системе координат K_2 . Определить его можно с учетом того факта, что поляризуемости $P_{N_2, K_0}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ и $P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ переходят друг в друга при вращении системы координат. Причем они преобразуются как прямое произведение неприводимых тензоров первого ранга. Для того чтобы реализовать это преобразование и выразить $P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ через $P_{N_2, K_0}(1, 0; 1, 0)$ и $P_{N_2, K_0}(1, 1; 1, -1)$, следует ввести не равные нулю только при $\Upsilon = 0, 2$ и $\Lambda = 0, 2$ компоненты неприводимого тензора:

зуются как прямое произведение неприводимых тензоров первого ранга. Для того чтобы реализовать это преобразование и выразить $P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ через $P_{N_2, K_0}(1, 0; 1, 0)$ и $P_{N_2, K_0}(1, 1; 1, -1)$, следует ввести не равные нулю только при $\Upsilon = 0, 2$ и $\Lambda = 0, 2$ компоненты неприводимого тензора:

$$PIr_{N_2, K_0}(\Upsilon, 0) = \sum_{\lambda=-1}^1 C_{1, \lambda; 1, -\lambda}^{\Upsilon, 0} P_{N_2, K_0}(1, \lambda; 1, -\lambda). \quad (49)$$

Соответствующие $PIr_{N_2, K_0}(\Upsilon, 0)$ -компоненты неприводимых тензоров поляризуемости $PIr_{N_2, K_2}(\Upsilon, \Lambda)$ в системе K_2 выражаются через $PIr_{N_2, K_0}(\Upsilon, 0)$ следующим образом:

$$PIr_{N_2, K_2}(0, 0) = PIr_{N_2, K_0}(0, 0), \quad (50)$$

$$\begin{aligned} PIr_{N_2, K_2}(2, \Lambda) &= \\ &= (-1)^\Lambda \sqrt{\frac{4\pi}{5}} PIr_{N_2, K_0}(2, 0) Y_{2\Lambda}(\Theta, 0). \end{aligned} \quad (51)$$

В соответствии со свойствами прямых произведений неприводимых тензорных операторов $P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ имеем

$$\begin{aligned} P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2) &= \\ &= C_{1, \lambda_1; 1, \lambda_2}^{0, \lambda_1 + \lambda_2} PIr_{N_2, K_2}(0, \lambda_1 + \lambda_2) + C_{1, \lambda_1; 1, \lambda_2}^{2, \lambda_1 + \lambda_2} \times \\ &\times PIr_{N_2, K_2}(2, \lambda_1 + \lambda_2). \end{aligned} \quad (52)$$

Рассчитанные с использованием выражения (47) и теоремы Вигнера—Эккарта [49] явные выражения для $\langle s; K_1 | DD_{Na, K_1}(1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2) | s; K_1 \rangle$ и $\langle p, m_1; K_1 | DD_{Na, K_1}(1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2) | p, m_2; K_1 \rangle$ представляются как

$$\begin{aligned} \langle s; K_1 | DD_{Na, K_1}(1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2) | s; K_1 \rangle &= \\ &= -\langle r_{3s}^2 \rangle \sqrt{\frac{1}{3}} C_{1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2}^{0, -\lambda_1 - \lambda_2}, \end{aligned} \quad (53)$$

где $\langle r_{3s}^2 \rangle = 18.63$ — средний квадрат величины r_1 в состоянии $|s; K_1\rangle$ и

$$\begin{aligned} \langle p, m_1; K_1 | DD_{Na, K_1}(1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2) | p, m_2; K_1 \rangle &= \\ &= -4\pi \langle r_{3p}^2 \rangle \left(\sqrt{\frac{1}{12\pi}} C_{1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2}^{0, -\lambda_1 - \lambda_2} \times C_{1, m_2; 0, -\lambda_1 - \lambda_2}^{1, m_1} + \right. \\ &\left. + \sqrt{\frac{1}{15\pi}} C_{1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2}^{2, -\lambda_1 - \lambda_2} \times C_{1, m_2; 2, -\lambda_1 - \lambda_2}^{1, m_1} \right). \end{aligned} \quad (54)$$

Как и в рассмотренном выше случае квадруполь-квадрупольного взаимодействия выражение (31) для V_q корректно только при таких больших

Таблица 3. Параметры аппроксимации матричных элементов дисперсионного взаимодействия функциями $U_d(p, m_1, m_2; R, \Theta)$ и $U_d(s; R, \Theta)$, см⁻¹

m_1, m_2	A_0	A_2
0; 0	$4.9941 \cdot 10^8$	$1.6233 \cdot 10^8$
1; 1	$2.8538 \cdot 10^8$	$2.9514 \cdot 10^7$
1; -1	0	$3.6148 \cdot 10^7$
1; 0	0	$5.1120 \cdot 10^7$
s	$4.8132 \cdot 10^7$	$9.9558 \cdot 10^6$

R , на которых электронные плотности взаимодействующих частиц существенно не перекрываются. В случае дисперсионного взаимодействия скорректированные, как и в [57, 58], матричные элементы оператора дисперсионного взаимодействия представляются как

$$U_d(s; R, \Theta) = F_{d,d}(s; R) \langle s; K_1 | \hat{V}_d | s; K_1 \rangle, \quad (55)$$

$$U_d(p, m_1, m_2; R, \Theta) = F_{d,d}(m_1, m_2; R) \langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_d | p, m_2; K_1 \rangle, \quad (56)$$

где демпфирующий множитель

$$F_{d,d}(v; R) = 1 - \exp[-\gamma_0(v)R] \sum_{k=0}^6 \frac{[\gamma_0(v)R]^k}{k!}; \quad v \rightarrow m_1, m_2; s. \quad (57)$$

Здесь $\gamma_0(v)$ — параметры, характеризующие скорость спада силы обменного взаимодействия, значения которых приведены в табл. 2. Численные выражения для $U_d(p, m_1, m_2; R, \Theta)$, выраженные в см⁻¹, имеют следующий вид:

$$U_d(s; R, \Theta) = -R^{-6} F_{d,d}(s; R) [A_0(s) + A_2(s) Y_{20}(\Theta, 0)], \quad (58)$$

$$U_d(p, m_1, m_2; R, \Theta) = -R^{-6} F_{d,d}(m_1, m_2; R) [A_0(m_1, m_2) + A_2(m_1, m_2) Y_{2, m_2 - m_1}(\Theta, 0)] \quad (59)$$

В табл. 3 приведены параметры $A_0(v)$ и $A_2(v)$, входящие в выражения (58) и (59).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены аналитические численные выражения для ППЭ системы $\text{Na}(^2S_{1/2}) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ и 3×3 -матрицы эффективного гамильтониана $\hat{H}_{\text{LM}}$ системы $\text{Na}(^2P_j) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ — см. (12). В случае $\text{Na}(^2S_{1/2}) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ вся необходимая для расчетов информация содержится в табл. 2 и 3. В случае системы

$\text{Na}(^2P_j) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ эта информация содержится в Приложении, табл. 2 и 3. Что касается трех двукратно вырожденных адиабатических ППЭ, коррелирующих при $R \rightarrow \infty$ с уровнями энергии невзаимодействующих $\text{Na}(^2P_j)$ и $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$, то они легко могут быть рассчитаны диагонализацией матрицы (12) при любых представляющих интерес значениях R и Θ .

Следует отметить, что расчеты процесса уширения D-линий атома натрия при столкновениях с молекулой $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ удобно проводить в диабатическом электронно-вращательном базисе (см. [61–63]. Это набор диабатических электронно-вращательных волновых функций, отвечающих определенным значениям полного электронно-вращательного углового момента и его проекции на направление, перпендикулярное плоскости столкновения атома Na с молекулой $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$. Поэтому с практической точки зрения интерес представляют именно входящие в матрицу (12) сами матричные элементы $\langle j_1, m_{j1} | \hat{V}_{\text{eff}} | j_2, m_{j2} \rangle$.

Отметим, что в данной работе был использован приближенный метод расчета соответствующих матричных элементов. Поэтому в дальнейшем желательно провести уточнение полученных результатов. Причем наиболее перспективным представляется следующий подход. Сначала без учета спин-орбитального взаимодействия с использованием квантовохимического метода достаточно высокого уровня следует рассчитать три адиабатических электронных состояния симметрии A' и A'' и соответствующие потенциальные кривые, коррелирующие с состояниями невзаимодействующих $\text{Na}(^2P)$ и $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ при $R \rightarrow \infty$. Затем, следуя подходу из работ [64, 65], произвести переход от адиабатических состояний к диабатическим и использовать полученные диабатические матричные элементы для корректировки параметров, рассчитанных в данной работе для нахождения матричных элементов $\langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_{\text{eff}} | p, m_2; K_1 \rangle$, через которые выражаются матричные элементы $\langle j_1, m_{j1} | \hat{V}_{\text{eff}} | j_2, m_{j2} \rangle$.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060-4).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Входящие в матрицу эффективного гамильтониана $\hat{H}_{\text{LM}}$ матричные элементы

$\langle j_1, m_{j1} | \hat{V}_{eff} | j_2, m_{j2} \rangle$, выраженные через матричные элементы $\langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, m_2; K_1 \rangle$, имеют вид:

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{V}_{eff} \middle| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \\ & = \frac{1}{3} \left(\langle p, 0; K | \hat{V}_{eff} | p, 0; K \rangle + 2 \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, 1; K \rangle \right), \\ & \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{V}_{eff} \middle| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \\ & = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, 1; K \rangle - \langle p, 0; K | \hat{V}_{eff} | p, 0; K \rangle \right), \\ & \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{V}_{eff} \middle| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, 1; K \rangle, \\ & \left\langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{V}_{eff} \middle| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \\ & = \frac{1}{3} \left(2 \langle p, 0; K | \hat{V}_{eff} | p, 0; K \rangle + \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, 1; K \rangle \right), \\ & \left\langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{V}_{eff} \middle| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, -1; K \rangle, \\ & \left\langle \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{V}_{eff} \middle| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, 1; K \rangle. \end{aligned}$$

В свою очередь,

$$\begin{aligned} & \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, 1; K \rangle = \frac{1}{2} \left(\langle p, 0; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, 0; K_1 \rangle + \right. \\ & \left. + \langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, 1; K_1 \rangle - \langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, -1; K_1 \rangle \right), \\ & \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, -1; K \rangle = -\frac{1}{2} \left(\langle p, 0; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, 0; K_1 \rangle + \right. \\ & \left. + i2\sqrt{2} \langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, 0; K_1 \rangle - \right. \\ & \left. - \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, 1; K \rangle + \langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, -1; K_1 \rangle \right), \\ & \langle p, 0; K | \hat{V}_{eff} | p, 0; K \rangle = \langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, 1; K_1 \rangle + \\ & + \langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, -1; K_1 \rangle. \end{aligned}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубков М.Г., Дмитриев А.В., Суворова А.В. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 84; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050065>
2. Фролов В.Л., Куликов Ю.Ю., Троицкий А.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 38; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22100053>
3. Голубков Г.В., Адамсон С.О., Борчевкина О.П. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050053>
4. Бахметьева Н.В., Жемаков И.Н. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 65; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2210003X>
5. Clemesha B.R. // Adv. Sp. Res. 1990. V. 10. № 10. P. 59; [https://doi.org/10.1016/0273-1177\(90\)90010-W](https://doi.org/10.1016/0273-1177(90)90010-W)
6. Clemesha B.R., Batista P.P., Simonich D.M. et al. // J. Geophys. Res. Atmos. 2004. V. 109. D11306; <https://doi.org/10.1029/2003JD004496>
7. Marsh D.R., Janches D., Feng W. et al. // J. Geophys. Res. Atmos. 2013. V. 118. № 19. P. 11442; <https://doi.org/10.1002/jgrd.50870>
8. Plane J.M.C., Feng W., Dawkins E.C.M. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 10. P. 4497; <https://doi.org/10.1021/cr500501m>
9. Langowski M.P., von Savigny C., Burrows J.P. et al. // Atmos. Meas. Tech. 2016. V. 9. № 1. P. 295; <https://doi.org/10.5194/amt-9-295-2016>
10. Kumar Y.B., Prasanth P.V., Rao D.N. et al. // Earth, Planets Sp. 2007. V. 59. № 6. P. 601; <https://doi.org/10.1186/BF03352722>
11. Gardner C.S., Liu A.Z. // J. Geophys. Res. Atmos. 2010. V. 115. D20302; <https://doi.org/10.1029/2010JD014140>
12. Moussaoui N., Clemesha B.R., Holzlohner R. et al. // Astron. Astrophys. 2010. V. 511. № 3. A31; <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200913281>
13. Xun Y., Yang G., Wang J. et al. // Atmosphere. 2020. V. 11. № 3. 284; <https://doi.org/10.3390/atmos11030284>
14. Cheng X., Yang G., Yuan T. et al. // Remote Sens. 2020. V. 12. № 22. 3678; <https://doi.org/10.3390/rs12223678>
15. Clemesha B.R., Martins Jorge M.P.P., Simonich D.M. et al. // Adv. Sp. Res. 1997. V. 19. № 4. P. 681; [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(97\)00163-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(97)00163-4)
16. Allard N., Kielkopf J. // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. № 4. P. 1103; <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.54.1103>
17. Demura A.V., Umanskii S.Y., Scherbinin A.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2012. V. 397. № 1. 012033; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/397/1/012033>
18. Уманский С.Я., Адамсон С.О., Ветчинкин А.С. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 31; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23040143>
19. Bottcher C. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. № 3. P. 367; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)85621-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85621-1)
20. Habitz P. // Chem. Phys. 1980. V. 54. № 1. P. 131; [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)80043-7](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)80043-7)
21. Archirel P., Habitz P. // Chem. Phys. 1983. V. 78. № 2. P. 213; [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(83\)85108-8](https://doi.org/10.1016/0301-0104(83)85108-8)
22. Poppe D., Papierowska-Kaminski D., Bonačić-Koutecký V. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 2. P. 822; <https://doi.org/10.1063/1.452761>
23. Goldstein R., Grosser J., Hoffmann O. et al. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 5. P. 2144; <https://doi.org/10.1063/1.1337060>
24. Jungen M. // Helv. Chim. Acta. 2001. V. 84. № 6. P. 1459; [https://doi.org/10.1002/1522-2675\(20010613\)84:6<1459::AID-HLCA1459>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1522-2675(20010613)84:6<1459::AID-HLCA1459>3.0.CO;2-J)
25. Figl C., Goldstein R., Grosser J. et al. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. № 22. P. 11068; <https://doi.org/10.1063/1.1818121>

26. *Rebentrost F., Figl C., Goldstein R. et al.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 22. P. 1;
<https://doi.org/10.1063/1.2928716>
27. *Nikitin E.E., Umanskii S.Y.* Theory of slow atomic collisions. V.30. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984;
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-82045-8>
28. *Nikitin E.E., Umanskii S.Y.* // Theor. Chim. Acta. 1973. V. 28. № 2. P. 121;
<https://doi.org/10.1007/BF00528656>
29. *Reznikov A.I., Umanskii S.Y.* // Russ. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. № S1. P. S13.
30. *Резников А.И., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 7. С. 14.
31. *Галицкий В.М., Никитин Е.Е., Смирнов Б.М.* Теория столкновений атомных частиц. М: Наука, 1981.
32. *Hellmann H.* // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. № 1. P. 61;
<https://doi.org/10.1063/1.1749559>
33. *Гельман Г.* Квантовая химия. М.-Л: Гостехтеоретиздат, 1937.
34. *Гомбаш П.* Проблема многих частиц в квантовой механике. М: Изд-во иностр. лит., 1952.
35. *Baylis W.E.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 6. P. 2665;
<https://doi.org/10.1063/1.1672393>
36. *Pascale J., Vandeplanque J.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 6. P. 2278;
<https://doi.org/10.1063/1.1681360>
37. *Wahlstrand K.J., Numrich R.W., Dahler J.S. et al.* // J. Phys. B At. Mol. Phys. 1977. V. 10. № 9. P. 1687;
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/10/9/019>
38. *Czuchaj E., Sienkiewicz J.* // Z. Naturforsch. A. 1979. V. 34. № 6. P. 694;
<https://doi.org/10.1515/zna-1979-0604>
39. *Düren R., Moritz G.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 10. P. 5155;
<https://doi.org/10.1063/1.439994>
40. *Khristenko S. V., Maslov A.I., Shevelko V.P.* Molecules and Their Spectroscopic Properties. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998;
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-71946-2>
41. *Rapp D., Chang C.M.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 10. P. 4283;
<https://doi.org/10.1063/1.1678060>
42. *Rapp D., Chang C.M.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 6. P. 2657;
<https://doi.org/10.1063/1.1679551>
43. *Burke P.G., Chandra N.* // J. Phys. B: At., Mol. Phys. 1972. V. 5. № 9. P. 1696;
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/5/9/013>
44. *Kahn L.R., Baybutt P., Truhlar D.G.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 10. P. 3826;
<https://doi.org/10.1063/1.432900>
45. *Czuchaj E., Sienkiewicz J., Miklaszewski W.* // Chem. Phys. 1987. V. 116, № 1. P. 69;
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(87\)80069-1](https://doi.org/10.1016/0301-0104(87)80069-1)
46. *Trail J.R., Needs R.J.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. № 20. 204107;
<https://doi.org/10.1063/1.4984046>
47. *Адамсон С.О., Харлампиди Д.Д., Голубков Г.В. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 11;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20040020>
48. *Адамсон С.О., Харлампиди Д.Д., Голубков Г.В. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 9;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20100027>
49. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Курс теоретической физики: Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М: Физматлит, 2004.
50. *Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л: Наука, 1975.
51. *Maroulis G.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 6. P. 2673;
<https://doi.org/10.1063/1.1535443>
52. *Kobus J.* // Phys. Rev. A. 2015. V. 91. № 2. 022501;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.91.022501>
53. *Ransil B.J.* // Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32. № 2. P. 245;
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.32.245>
54. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963.
55. *Carlson B.C., Rushbrooke G.S.* // Math. Proc. Camb. Philos. Soc. 1950. V. 46. № 4. P. 626;
<https://doi.org/10.1017/S0305004100026190>
56. *Gray C.G.* // Can. J. Phys. 1968. V. 46. № 2. P. 135;
<https://doi.org/10.1139/p68-020>
57. *Tang K.T., Toennies J.P.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 12. P. 5501;
<https://doi.org/10.1063/1.435678>
58. *Tang K.T., Toennies J.P.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 8. P. 3726;
<https://doi.org/10.1063/1.447150>
59. *Mahan G.D.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 2. P. 950;
<https://doi.org/10.1063/1.1668749>
60. *Mahan G.D.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 6. P. 2755;
<https://doi.org/10.1063/1.1671441>
61. *Amaee B., Bottcher C.* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1978. V. 11. № 7. P. 1249;
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/11/7/022>
62. *Резников А.И., Уманский С.Я.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 10. С. 5.
63. *Weeks D.E., Niday T.A., Yang S.H.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 16. P. 1;
<https://doi.org/10.1063/1.2222369>
64. *Rebentrost F., Lester W.A.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 9. P. 3879;
<https://doi.org/10.1063/1.432705>
65. *Alexander M.H., Yang M.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 18. P. 7956;
<https://doi.org/10.1063/1.470213>

INTERACTION OF SODIUM ATOMS WITH MOLECULAR NITROGEN IN THE UPPER ATMOSPHERE OF THE EARTH

S. Y. Umanskii¹, S. O. Adamson¹, A. S. Vetchinkin¹, G. V. Golubkov^{1,2}, M. A. Deminskii³,
O. A. Olkhov¹, I. G. Stepanov¹, Y. A. Chaikina¹, A. I. Shushin¹, M.G. Golubkov^{1*}

¹ *Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

² *National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

³ *Kintech Lab, Moscow, Russia*

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

In recent years numerous satellite data on the yellow glow of the sodium layer (located at an altitude of 85–95 km from the Earth's surface) have become available. Studies of optical activity at sodium D-line frequencies are necessary for a better understanding of the plasma-chemical processes occurring in the mesosphere. It should be taken into account that these processes occur in a neutral environment, where the molecular nitrogen is general component. In this work the analytical numerical expressions for the elements of 3 × 3 matrix of interaction between Na(²P_j) and N₂(X¹Σ_g⁺) and interaction potential between Na(²S_{1/2}) and N₂(X¹Σ_g⁺) were obtained at medium and large interpartical distances that determine radiation lines collisional broadening. The exchange, quadrupole–quadrupole, dispersion, and spin–orbit interactions were taken into account. Exchange interaction between the valence Na electron and N₂(X¹Σ_g⁺) molecule was described by the local Hellman pseudopotential. The effect of the overlap between Na(²S_{1/2}, ²P_j) and N₂(X¹Σ_g⁺) electron densities was taken into account evaluating long-range quadrupole–quadrupole and dispersion interactions.

Keywords: sodium layer, broadening, symmetry, electron density, exchange interaction, irreducible quadrupole–quadrupole interaction, dispersion interaction.

REFERENCES

1. M.G. Golubkov, A.V. Dmitriev, A.V. Suvorova, and G.V. Golubkov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 537 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S199079312203006X>
2. V.L. Frolov, Y.Y. Kulikov, and A.V. Troitsky, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 965 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050190>
3. G.V. Golubkov, S.O. Adamson, O.P. Borchevkina, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 508 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030058>
4. N.V. Bakhmetieva and I.N. Zhemyakov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 990 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050177>
5. B.R. Clemesha, *Adv. Sp. Res.* **10**, 59 (1990).
[https://doi.org/10.1016/0273-1177\(90\)90010-W](https://doi.org/10.1016/0273-1177(90)90010-W)
6. B.R. Clemesha, P.P. Batista, D. M. Simonich, and I.S. Batista, *J. Geophys. Res. Atmos* **109**, D11306 (2004).
<https://doi.org/10.1029/2003JD004496>
7. D.R. Marsh, D. Janches, W. Feng, and J. M. C. Plane, *J. Geophys. Res. Atmos.* **118**, 11442 (2013).
<https://doi.org/10.1002/jgrd.50870>
8. J.M.C. Plane, W. Feng, and E. C. M. Dawkins, *Chem. Rev.* **115**, 4497 (2015).
<https://doi.org/10.1021/cr500501m>
9. M.P. Langowski, C. von Savigny, J. P. Burrows, et al., *Atmos. Meas. Tech.* **9**, 295 (2016).
<https://doi.org/10.5194/amt-9-295-2016>
10. Y.B. Kumar, P.V. Prasanth, D.N. Rao, et al., *Earth, Planets Sp.* **59**, 601 (2007);
<https://doi.org/10.1186/BF03352722>
11. C.S. Gardner and A.Z. Liu, *J. Geophys. Res. Atmos.* **115**, D20302 (2010).
<https://doi.org/10.1029/2010JD014140>
12. N. Moussaoui, B.R. Clemesha, R. Holzlohner, et al., *Astron. Astrophys.* **511**, A31 (2010).
<https://doi.org/10.1051/0004-6361/200913281>
13. Y. Xun, G. Yang, J. Wang, et al., *Atmosphere* **11**, 284 (2020);
<https://doi.org/10.3390/atmos11030284>
14. X. Cheng, G. Yang, T. Yuan, et al., *Remote Sens.* **12**, 3678 (2020).
<https://doi.org/10.3390/rs12223678>
15. B.R. Clemesha, M.P.P. Martins Jorge, D. M. Simonich, and P.P. Batista, *Adv. Sp. Res.* **19**, 681 (1997).
[https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(97\)00163-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(97)00163-4)
16. N. Allard and J. Kielkopf, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1103 (1982).
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.54.1103>
17. A.V. Demura, S.Y. Umanskii, A.V. Scherbinin, and A.V. Zaitsevskii, *J. Phys. Conf. Ser.* **397**, 012033 (2012).
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/397/1/012033>
18. S.Y. Umanskii, S. O. Adamson, A. S. Vetchinkin, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 346 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S199079312302032X>
19. C. Bottcher, *Chem. Phys. Lett.* **35**, 367 (1975).
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)85621-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85621-1)
20. P. Habitz, *Chem. Phys.* **54**, 131 (1980).
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)80043-7](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)80043-7)
21. P. Archirel and P. Habitz, *Chem. Phys.* **78**, 213 (1983).
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(83\)85108-8](https://doi.org/10.1016/0301-0104(83)85108-8)
22. D. Poppe, D. Papierowska-Kaminski, and V. Bonačić-Koutecký, *J. Chem. Phys.* **86**, 822 (1987).
<https://doi.org/10.1063/1.452761>

23. R. Goldstein, J. Grosser, O. Hoffmann, et al., *J. Chem. Phys.* **114**, 2144 (2001).
<https://doi.org/10.1063/1.1337060>
24. M. Jungen, *Helv. Chim. Acta* **84**, 1459 (2001).
[https://doi.org/10.1002/1522-2675\(20010613\)84:6<1459::AID-HLCA1459>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1522-2675(20010613)84:6<1459::AID-HLCA1459>3.0.CO;2-J)
25. C. Figl, R. Goldstein, J. Grosser, O. Hoffmann, and F. Rebentrost, *J. Chem. Phys.* **121**, 11068 (2004).
<https://doi.org/10.1063/1.1818121>
26. F. Rebentrost, C. Figl, R. Goldstein, et al., *J. Chem. Phys.* **128**, 1 (2008).
<https://doi.org/10.1063/1.2928716>
27. E. Nikitin and S. Y. Umanskii, *Theory of slow atomic collisions* (Springer, Heidelberg, 1984).
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-82045-8>
28. E. E. Nikitin and S. Y. Umanskii, *Theor. Chim. Acta.* **28**, 121 (1973).
<https://doi.org/10.1007/BF00528656>
29. A. I. Reznikov and S. Y. Umanskii, *Russ. J. Phys. Chem.* **76**, S13 (2002).
30. A. I. Reznikov, S. Y. Umanskii, and Y. A. Chaikina, *Russ. J. Phys. Chem. B* **1**, 435 (2007).
<https://doi.org/10.1134/S1990793107050016>
31. V. M. Galitsky, E. E. Nikitin, and B. M. Smirnov, *Theory of atomic particles collisions* (Nauka, Moscow, 1981).
32. H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* **3**, 61 (1935).
<https://doi.org/10.1063/1.1749559>
33. H. Hellmann, *Quantum chemistry* (State Publication of technical and Theoretical literature, Moscow, Leningrad, 1937).
34. P. Gombash, *Many-particle problem in quantum mechanics* (Inostrannaya Literatura, Moscow, 1952).
35. W.E. Baylis, *J. Chem. Phys.* **51**, 2665 (1969).
<https://doi.org/10.1063/1.1672393>
36. J. Pascale and J. Vandeplanque, *J. Chem. Phys.* **60**, 2278 (1974).
<https://doi.org/10.1063/1.1681360>
37. K.J. Wahlstrand, R.W. Numrich, J.S. Dahler, and S.E. Nielsen, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **10**, 1687 (1977).
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/10/9/019>
38. E. Czuchaj and J. Sienkiewicz, *Z. Naturforsch. A* **34**, 694 (1979).
<https://doi.org/10.1515/zna-1979-0604>
39. R. Düren and G. Moritz, *J. Chem. Phys.* **73**, 5155 (1980).
<https://doi.org/10.1063/1.439994>
40. S.V. Khristenko, A.I. Maslov, and V. P. Shevelko, *Molecules and Their Spectroscopic Properties* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998).
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-71946-2>
41. D. Rapp and C.M. Chang, *J. Chem. Phys.* **57**, 4283 (1972).
<https://doi.org/10.1063/1.1678060>
42. D. Rapp and C.M. Chang, *J. Chem. Phys.* **58**, 2657 (1973).
<https://doi.org/10.1063/1.1679551>
43. P.G. Burke and N. Chandra, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **5**, 1696 (1972).
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/5/9/013>
44. L.R. Kahn, P. Baybutt, and D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **65**, 3826 (1976).
<https://doi.org/10.1063/1.432900>
45. E. Czuchaj, J. Sienkiewicz, and W. Miklaszewski, *Chem. Phys.* **116**, 69 (1987).
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(87\)80069-1](https://doi.org/10.1016/0301-0104(87)80069-1)
46. J.R. Trail and R.J. Needs, *J. Chem. Phys.* **146**, 204107 (2017).
<https://doi.org/10.1063/1.4984046>
47. S.O. Adamson, D.D. Kharlampidi, G. V. Golubkov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 235 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120020165>
48. S.O. Adamson, D.D. Kharlampidi, G.V. Golubkov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 742 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120050164>
49. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Quantum mechanics* (Pergamon Press, Oxford, New York, Frankfurt, 1977).
50. D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, and V.K. Kher-sonskii, *Quantum theory of angular momentum* (Nauka, Leningrad, 1975).
51. G. Maroulis, *J. Chem. Phys.* **118**, 2673 (2003).
<https://doi.org/10.1063/1.1535443>
52. J. Kobus, *Phys. Rev. A* **91**, 022501 (2015).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.91.022501>
53. B. J. Ransil, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 245 (1960).
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.32.245>
54. I. I. Sobelman, *Introduction to the theory of atomic spectra* (Pergamon press, Oxford, 1972).
<https://doi.org/10.1016/C2013-0-02394-8>
55. B.C. Carlson and G.S. Rushbrooke, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **46**, 626 (1950).
<https://doi.org/10.1017/S0305004100026190>
56. C.G. Gray, *Can. J. Phys.* **46**, 135 (1968).
<https://doi.org/10.1139/p68-020>
57. K.T. Tang and J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **68**, 5501 (1978).
<https://doi.org/10.1063/1.435678>
58. K.T. Tang and J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **80**, 3726 (1984).
<https://doi.org/10.1063/1.447150>
59. G.D. Mahan, *J. Chem. Phys.* **48**, 950 (1968).
<https://doi.org/10.1063/1.1668749>
60. G.D. Mahan, *J. Chem. Phys.* **50**, 2755 (1969).
<https://doi.org/10.1063/1.1671441>
61. B. Amaee and C. Bottcher, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **11**, 1249 (1978).
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/11/7/022>
62. A.I. Reznikov and S.Y. Umanskii, *Khim. Fiz.* **23**, 5 (2004).
63. D.E. Weeks, T.A. Niday, and S.H. Yang, *J. Chem. Phys.* **125**, 1 (2006).
<https://doi.org/10.1063/1.2222369>
64. F. Rebentrost and W.A. Lester, *J. Chem. Phys.* **64**, 3879 (1976).
<https://doi.org/10.1063/1.432705>
65. M.H. Alexander and M. Yang, *J. Chem. Phys.* **103**, 7956 (1995).
<https://doi.org/10.1063/1.470213>

ГОЛУБКОВ ГЕННАДИЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ



(29.05.1946–22.10.2024)

22 октября 2024 года ушел из жизни Голубков Геннадий Валентинович, главный научный сотрудник лаборатории химической физики наноструктур, доктор физико-математических наук, известный специалист по теории ридберговских состояний атомов и молекул и элементарных процессов с их участием.

Г.В. Голубков родился в пос. Пролетарский Серпуховского района Московской области. После окончания школы в 1963 году он поступил на факультет экспериментальной и теоретической физики Московского инженерно-физического института (МИФИ), который окончил в 1969 году по специальности теоретическая ядерная физика. С 1969 по 1976 г. работал в должности младшего научного сотрудника в НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

В Институте химической физики (позднее ФИЦ ХФ РАН) Геннадий Валентинович работал с 1976 года и прошел путь от инженера до главного научного сотрудника. В 1978 году он защитил кандидатскую диссертацию, а в 1996 году — док-

торскую. Является автором более 200 научных публикаций.

Вся жизнь Геннадия Валентиновича — яркий пример беззаветного служения науке, избранному делу, верности своим идеалам и убеждениям. В последние годы его научные интересы были связаны с химической физикой атмосферы. Так, например, ему впервые удалось объяснить причину задержки спутниковых сигналов в нижней ионосфере Земли в периоды сильных геомагнитных возмущений.

Обладея удивительной способностью сочетать научную деятельность с приятным отдыхом в кругу своих друзей и коллег, Геннадий Валентинович принимал активное участие в работе Всероссийских Симпозиумов “Современная химическая физика” (проходивших в Туапсе), где сначала занимал должность ученого секретаря, а затем и заместителя председателя Оргкомитета. В 2008 году под его руководством был открыт новый цикл Международных конференций “Атмо-

сфера, ионосфера, безопасность” (проводившихся в г. Зеленоградске Калининградской области), где вплоть до настоящего времени он был бессменным председателем Программного комитета.

Геннадий Валентинович активно участвовал в работе журнала “Химическая физика”. В 2002 году он вошел в состав редколлегии журнала, а в период с 2018 по 2021 год был заместителем главного редактора журнала. Кроме того, с 2015 по 2023 год он был членом экспертного совета ВАК по физике.

Мы потеряли доброго, общительного, жизнерадостного человека с высоким профессионализмом, активной жизненной позицией, обладающим добрым и внимательным отношением к людям. Он снискал заслуженное уважение всего научного сообщества. Прожил яркую жизнь, имел четкую и активную позицию. Его всегда отличали высокий профессионализм, чрезвычайное остроумие, жизнелюбие и оптимизм.

Светлая память о Геннадии Валентиновиче навсегда останется в сердцах коллег и друзей.