



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 43, номер 9, 2024

Элементарные физико-химические процессы

Иванов С.В.

Метастабильные димеры метана в столкновениях с атомами инертных газов: исследование методом классических траекторий

3

Строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия

Сокуров А.А., Рехвишвили С.Ш.

Нековалентное взаимодействие атомов углерода, кремния и германия

19

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А.

Квантовохимическое моделирование реакций при электрическом стимулировании восстановления окисленных наночастиц никеля и меди окисью углерода

29

Рябкова В.А., Тихонов И.В., Плисс Е.М.

Антиоксидантная активность катехоламинов при окислении метиллинолеата в мицеллах Triton X-100

35

Юрьев Б.П., Дудко В.А.

Окисление гранул магнетитовых офлюсованных концентратов

42

Петров Л.В., Соляников В.М.

Окисление тройной системы эпоксид стирола – гидрохинон – хлорид Cu(II) в растворе метанола

53

Химическая физика биологических процессов

Жигачева И.В., Русина И.Ф., Крикунова Н.И., Вепринцев Т.Л., Кузнецов Ю.В., Расулов М.М.

Антирадикальная и биологическая активность карнитината 2-этил-6-метил-3-гидроксипиридина

61

Калинина И.Г., Иванов В.Б., Семенов С.А., Казарин В.В., Жданова О.А.

Адгезия к полимерным материалам спор плесневых грибов при осаждении в воздушной среде

69

Химическая физика полимерных материалов

Базунова М.В., Чернова В.В., Кулиш Е.И.

Стабилизация частиц зелей йодида серебра ацетатом и N-сукцинилом хитозана

75

Динамика транспортных процессов

Лебедь И.В.

Накопление неупорядоченных возмущений плотности, скорости и давления
в неустойчивой системе

84

Лебедь И.В.

Воздействие неупорядоченных возмущений на энтропию неустойчивой системы

95

УДК 539.196+ 547.211 + 544.147.5 + 544.435.2 + 544.431.12

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ДИМЕРЫ МЕТАНА В СТОЛКНОВЕНИЯХ С АТОМАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КЛАССИЧЕСКИХ ТРАЕКТОРИЙ

© 2024 г. С. В. Иванов^{1*}¹Институт фотонных технологий, Федерального Научно- Исследовательского Центр «Кристаллография и фотоника» Российской Академии Наук, Москва (Троицк), Россия

*E-mail: serg.ivanov.home@mail.ru

Поступила в редакцию 07.09.2023;

после доработки 09.11.2023;

принята в печать 20.11.2023

Образование столкновительных комплексов, также называемых квазикомплексами (QC), метастабильными димерами или резонансами Фешбаха, исследовано для систем $\text{CH}_4\text{--He}$, Ne , Ar методом классических траекторий. В расчетах использовались точные 3D классические уравнения Гамильтона в переменных действие–угол и точные неэмпирические поверхности потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия. Выбор параметров столкновений проводился методом Монте-Карло. Выполнен статистический анализ параметров QC, образующихся в столкновениях. Показано, что QC могут быть как короткоживущими, так и долгоживущими и характеризуются разнообразием межчастичных расстояний. Среди общего числа столкновений доля QC быстро растет с понижением температуры. Приводятся формулы, выявляющие вклад QC в сечения вращательной RT -релаксации CH_4 . Показано, что в рассмотренных смесях метана RT -релаксация в столкновениях с образованием QC оказывается гораздо более эффективной, чем в обычных неупругих соударениях.

Ключевые слова: квазисвязанные комплексы, метан, инертные газы, метод классических траекторий, метод Монте-Карло, столкновительный RT - обмен.

DOI: 10.31857/S0207401X24090013

1. ВВЕДЕНИЕ

Столкновительные комплексы

Столкновительные комплексы играют важную роль в динамике молекулярных реакций [1, 2], химических процессах в различных средах (атмосферных [3], горения [4], межзвездных [5]), транспортных свойствах газов [6], явлениях молекулярной спектроскопии [7–11]. Такие комплексы являются промежуточными [1] в процессе образования жестко связанных димеров в газофазных средах. Столкновительные комплексы влияют на колебательную и вращательную релаксацию [12–18], а также на уширение и сдвиг спектральных линий [10, 11], особенно при низких температурах.

Как правило, различают два типа столкновительных комплексов (резонансов) [19]. Это классически запрещенные резонансы формы (shape resonances), возникающие в результате поступательного туннелирования, и классически разре-

шенные комплексы. В квантовой механике нет точного различия между этими двумя типами резонансов, но в классической картине они определенно различны.

Классически разрешенные столкновительные комплексы обычно классифицируются как “orbiting” и резонансы Фешбаха [10, 19]. Резонансы Фешбаха также называются состояниями внутреннего возбуждения [20], квазисвязанными комплексами (Quasi-bound Complexes – (QC)), метастабильными комплексами (состояниями), или метастабильными димерами. Они могут образовываться при условии, что по крайней мере один из сталкивающихся партнеров обладает внутренней степенью свободы (например, вращательной) [19, 20]. Полученный энергетически нестабильный комплекс затем подвергается стабилизующему или разрушающему столкновению с третьей частицей, в противном случае он спонтанно распадается. Отметим, что вероятность

формирования столкновительного комплекса возрастает по мере увеличения числа внутренних степеней свободы системы [7–9].

Почти невозможно получить информацию о столкновительных комплексах в экспериментах, поэтому компьютерное моделирование является естественным и эффективным способом изучения их свойств. При этом следует использовать только хорошо обоснованные теоретические методы (квантовые или классические). К сожалению, точный, полностью квантовый подход не является иллюстративным и остается очень трудоемким, несмотря на современные вычислительные возможности. С другой стороны, классическое моделирование молекулярных столкновений (с применением принципа соответствия с квантовой механикой) является эффективным и наглядным инструментом для исследования свойств QC и их проявлений. При этом в таких расчетах следует использовать только надежные *ab initio* (неэмпирические) поверхности потенциальной энергии (ППЭ) межмолекулярного взаимодействия, которые сейчас доступны благодаря прогрессу вычислительной квантовой химии и компьютерной техники.

Классическое моделирование столкновительных комплексов проводилось во многих работах (см., например, работы [10–18] и ссылки в них). В то же время детальному анализу параметров QC, а также их газокинетических и спектроскопических проявлений в системах с вращательными степенями свободы посвящено относительно мало работ. В этой связи отметим работу [16], где динамику образования QC в молекулярном азоте исследовали полуклассическим методом с учетом *V-R-T* степеней свободы, включая столкновения колебательно-возбужденных молекул N_2 . В работе [16] рассчитаны и проанализированы различные характеристики, относящиеся к образованию комплексов, включая вероятности и сечения образования QC, распределения времен жизни и др. Была изучена роль, которую играют QC в стимулировании колебательно-колебательного обмена энергией в столкновениях $N_2(v_1)–N_2(v_2)$. В работах [17, 18] подчеркнута важность учета квазисвязанных состояний в *RT*-релаксации энергии в системах $CO_2–Ar$ и $CO_2–He$. В работе [18] на примере $CO_2–Ar$ подробно изучены общие закономерности образования/распада QC в столкновениях атома с жесткой двухатомной или линейной многоатом-

ной молекулой. Рассчитаны и проанализированы статистические распределения параметров, характеризующие образование/распад QC и их размеры. Показано, что использование упрощенной компланарной модели динамики столкновений ведет к неверному предсказанию практически всех характеристик QC, включая сечения *RT*-обмена. Долговечность метастабильных димеров CO_2 обсуждалась в работе [21] на основе измеренных спектров поглощения чистого CO_2 в ИК-области. О первом траекторном моделировании спектра вращательно-трансляционной полосы столкновительно-индуцированного поглощения в сжатых газовых смесях $CO_2–Ar$ и $CO_2–Xe$ сообщалось в работе [22]. В этой работе выполнено исследование роли стабильных и метастабильных димеров $CO_2–Ar$ и $CO_2–Xe$ в формировании поглощения такого типа, запрещенного для изолированных молекул, в микроволновой и дальней ИК-областях, что чрезвычайно важно для изучения планетных атмосфер. Развитию и совершенствованию данного классического моделирования на примере системы $CO_2–Ar$ посвящены работы [23, 24].

Об актуальности исследований молекулы метана

Метан (CH_4), наряду с H_2O и CO_2 является мощным парниковым газом. В настоящее время наблюдается очень высокая концентрация метана в атмосфере Земли по сравнению с предыдущими годами, что объясняется интенсивным его выделением из природных и антропогенных источников. К таким природным источникам относят газовые гидраты метана, или клатраты CH_4 – кристаллические соединения, образующиеся при высоком давлении и низкой температуре из воды и газа, например, на дне моря или в условиях вечной мерзлоты. Опасность заключается в том, что увеличение выбросов метана, особенно в результате таяния вечной мерзлоты, может значительно ускорить темпы глобального потепления со всеми вытекающими последствиями (“метановая катастрофа”). В этой связи любые исследования, связанные с метаном, сейчас имеют приоритетное значение [25–30].

Цель настоящей работы – исследование характеристик образования, распада и других свойств метастабильных димеров метана с помощью классического траекторного моделирования. Мы ограничимся рассмотрением относительно простых

бимолекулярных систем типа атом – жесткий сферический волчок (He, Ne, Ar – CH₄) и сосредоточились на статистическом анализе параметров QS и условий их образования в столкновениях. Рассчитаны функции распределения времен жизни QS, прицельных параметров столкновений, при которых они образуются, минимальных и максимальных размеров, сечений образования QS при разных температурах и др. Показана важность учета метастабильных димеров в прогнозировании сечений вращательно-поступательной релаксации энергии CH₄.

2. КЛАССИЧЕСКОЕ НЕРЕАКЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ В СИСТЕМЕ АТОМ–СН₄

Параметры молекулы метана

Молекула ¹²СН₄ является сферическим волчком и принадлежит к тетраэдрической группе симметрии T_d . Длина связей С–Н составляет 108.7 пм [31], угол между С–Н связями равен 109.471° [32]. Вращательные постоянные ¹²СН₄ одинаковы и равны $A = B = C = h^2/(8\pi^2 I) = 5.2412 \text{ см}^{-1}$ ($I = I_A = I_B = I_C$ – главные моменты инерции волчка), постоянные нежесткости – $D^J = 1.12 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $D^{J^2} = 0.30 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ [33, 34]. Из сравнения этих постоянных следует, что приближение жесткого волчка вполне оправдано для не слишком больших значений вращательного квантового числа J .

Уравнения Гамильтона для системы атом – сферический волчок в переменных действии – угол

В задачах классической динамики столкновений использование переменных действие – угол весьма эффективно, поскольку они обладают следующими удобными свойствами. В отсутствие межмолекулярных взаимодействий (свободно вращающаяся молекула и прямолинейное поступательное движение) переменные действия являются интегралами движения, а угловые переменные линейно растут со временем. Для тестирования вычислительных алгоритмов эти свойства весьма полезны.

В настоящей работе молекулярно-фиксированная система координат традиционно связана с главными осями (ГО) инерции СН₄. Ориентация молекулы СН₄ относительно вектора \mathbf{R} , соединяющего центры масс сталкивающихся частиц, определяется углами γ и ζ (γ – угол между \mathbf{R} и осью

z системы ГО, ζ – угол между \mathbf{R} и осью x системы ГО).

Гамильтониан для сталкивающейся пары атом – жесткий сферический волчок в переменных действие – угол имеет вид

$$H = T + V(R, \gamma, \zeta), \quad T = \frac{p_R^2}{2\mu} + \frac{\ell^2}{2\mu R^2} + \tilde{B}j^2, \quad (1)$$

где T – кинетическая энергия столкновения, $V(R, \gamma, \zeta) \equiv V(R, q_\ell, q_j, q_k, \ell, j, k, \tilde{J})$ – поверхность потенциальной энергии (ППЭ) межмолекулярного взаимодействия. В выражении (1) μ и ℓ – приведенная масса и орбитальный угловой момент пары, j – величина вращательного углового момента молекулы СН₄, k – компонента вращательного углового момента вдоль оси z молекулярно-фиксированной системы координат, \tilde{J} – полный угловой момент пары атом – сферический волчок, $\tilde{B} = (1/2)I$. В приведенных формулах q_ℓ, q_j, q_k, q_j – угловые переменные, а ℓ, j, k, \tilde{J} – соответствующие переменные действия.

Общие уравнения Гамильтона имеют стандартный вид [35]

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, \dots, i_{\max}. \quad (2)$$

Набор переменных в системе уравнений (2) для пары атом – сферический волчок ($i_{\max} = 5$) следующий. Для радиального относительного поступательного движения это межчастичное расстояние R и сопряженный импульс p_R . Как уже отмечалось, угловым переменным q_ℓ, q_j, q_k, q_j соответствуют переменные действия ℓ, j, k, J .

Подставляя гамильтониан (1) в общие уравнения (2), получаем 10 дифференциальных уравнений 1-го порядка для точной классической 3D-динамики столкновения атом – жесткий сферический волчок:

$$\begin{aligned} \dot{R} &= \frac{\partial H}{\partial p_R} = \frac{p_R}{\mu}, \quad \dot{p}_R = -\frac{\partial H}{\partial R} = \frac{l^2}{\mu R^3} - \frac{\partial V}{\partial R}, \\ \dot{q}_\ell &= \frac{\partial H}{\partial \ell} = \frac{l}{\mu R^2} + \frac{\partial V}{\partial \ell}, \quad \dot{\ell} = -\frac{\partial H}{\partial q_\ell} = -\frac{\partial V}{\partial q_\ell}, \\ \dot{q}_j &= \frac{\partial H}{\partial j} = 2Bj + \frac{\partial V}{\partial j} \frac{dj}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_j} = -\frac{\partial V}{\partial q_j}, \quad (3) \\ \dot{q}_k &= \frac{\partial H}{\partial k} = \frac{\partial V}{\partial k}, \quad \dot{k} = -\frac{\partial H}{\partial q_k} = -\frac{\partial V}{\partial q_k}, \end{aligned}$$

$$\dot{q}_J = \frac{\partial H}{\partial \tilde{J}} = \frac{\partial V}{\partial \tilde{J}}, \quad \dot{J} = -\frac{\partial H}{\partial q_J} = 0.$$

При этом полный угловой момент системы \tilde{J} является интегралом движения, что сокращает число дифференциальных уравнений до 9.

3. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Используемые в данной работе ППЭ имеют следующий вид

$$V(R, \gamma, \zeta) = V_0(R) \cdot T_0(\theta, \varphi) + V_3(R) \cdot T_3(\theta, \varphi) + V_4(R) \cdot T_4(\theta, \varphi), \quad (4)$$

$$T_0(\theta, \varphi) = 1, \quad T_3(\theta, \varphi) = i \cdot [Y_3^2(\theta, \varphi) - Y_3^{-2}(\theta, \varphi)],$$

$$T_4(\theta, \varphi) = \sqrt{5} [Y_4^4(\theta, \varphi) - Y_4^{-4}(\theta, \varphi)] + \sqrt{14} Y_4^0(\theta, \varphi).$$

В выражении (4) θ и φ – обычные полярные углы вектора межмолекулярной оси \mathbf{R} в системе ГО молекулы CH_4 . В этом случае $\gamma = \theta$ и $\cos \zeta = \sin \theta \cos \varphi$; $Y_i^m(\theta, \varphi)$ – сферические гармоники, i – мнимая единица. Радиальные функции $V_0(R)$, $V_3(R)$ и $V_4(R)$ взяты из следующих источников: $\text{He}-\text{CH}_4$ [36], $\text{Ne}-\text{CH}_4$ [37], $\text{Ar}-\text{CH}_4$ [38] и [39, 40] (простая эмпирическая ППЭ). Отметим, что для системы $\text{Ar}-\text{CH}_4$ $V_4 = 0$.

Простой эмпирический потенциал для $\text{Ar}-\text{CH}_4$ из работы [39, 40] имеет вид

$$V_0(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad V_3(R) = 4\beta\varepsilon \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12}, \quad (5)$$

где $\varepsilon = 128$ К, $\sigma = 3.65$ Å, $\beta = (4\pi/7)^{1/2} \cdot 0.3$.

Более совершенный потенциал для $\text{Ar}-\text{CH}_4$ представлен в работе [38]. Изотропная часть $V_0(R)$ записана в форме “Морзе-сплайн–Морзе-сплайн-ван дер Ваальс” с многочисленными подгоночными коэффициентами, а радиальная функция $V_3(R)$ анизотропной части представлена суммой члена в экспоненциальной форме и члена дальнего действия (оба также с подгоночными параметрами). Здесь эта ППЭ не приводится из-за ее сложности.

Для систем $\text{He}-\text{CH}_4$ и $\text{Ne}-\text{CH}_4$ радиальные функции имеют одинаковый и более простой вид, чем для $\text{Ar}-\text{CH}_4$:

$$V_\lambda(R) = V_\lambda^{\text{SCF}}(R) + V_\lambda^{\text{DISP}}(R) \cdot f_\lambda(R), \quad \lambda = 0, 3, 4, \quad (6)$$

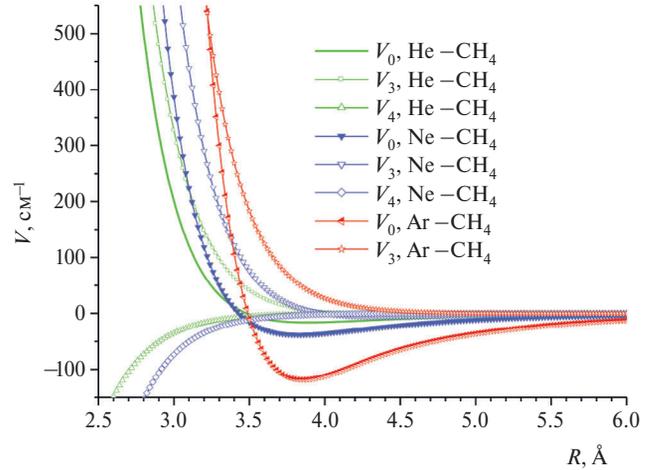


Рис. 1. Радиальные функции $V_0(R)$, $V_3(R)$, $V_4(R)$ для систем $\text{He}-\text{CH}_4$ [36], $\text{Ne}-\text{CH}_4$ [37], $\text{Ar}-\text{CH}_4$ [38].

$$V_\lambda^{\text{SCF}}(R) = A_\lambda R^{b_\lambda} \exp(-c_\lambda R),$$

$$V_0^{\text{DISP}}(R) = -\left(\frac{C_6^0}{R^6} + \frac{C_8^0}{R^8} + \frac{C_{10}^0}{R^{10}} \right),$$

$$V_3^{\text{DISP}}(R) = -C_7^3/R^7, \quad V_4^{\text{DISP}}(R) = -C_8^4/R^8.$$

Функция демпфирования $f_\lambda(R)$ в выражении (6) имеет стандартный вид:

$$f_\lambda(R) = \begin{cases} \exp[-p \cdot (D_\lambda/R - 1)^2], & \text{при } R \leq D_\lambda, \\ 1, & \text{при } R > D_\lambda. \end{cases}$$

Подгоночные коэффициенты, фигурирующие в формулах (6), приведены в работах [36, 37]. На рис. 1. показаны радиальные функции $V_0(R)$, $V_3(R)$, $V_4(R)$ для систем $\text{He}-\text{CH}_4$ [36], $\text{Ne}-\text{CH}_4$ [37], $\text{Ar}-\text{CH}_4$ [38].

4. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ И ВЕРИФИКАЦИЯ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ СХЕМЫ МЕТОДА КЛАССИЧЕСКИХ ТРАЕКТОРИЙ

Основные детали классического моделирования столкновений атом– CH_4 кратко описаны ниже.

Детали расчетов

Девять дифференциальных уравнений (3) численно интегрировались с помощью стандартной процедуры IMSL (неявный BDF-метод Гира [41]). Все вычисления выполнялись с использованием двойной точности с типичным параметром устойчивости $\text{TOL} = 10^{-9}$ и переменным шагом интегрирования в рамках фиксированных интервалов сетки по времени $\Delta t = 5$ фс. Столкновительные

траектории начинались и заканчивались при межчастичном расстоянии $R = 15 \text{ \AA}$. Максимальный прицельный параметр в расчетах был $b_{\max} = 10 \text{ \AA}$. Во всех расчетах применялось усреднение по распределению Максвелла начальной относительной скорости в интервале $v = (0.01 \div 3)v_p$, где $v_p = (2k_B T / \mu)^{1/2}$ – наиболее вероятная относительная скорость сталкивающейся пары атом– CH_4 (k_B – постоянная Больцмана, T – температура, μ – приведенная масса). В указанный диапазон входит подавляющая часть скоростей.

Во всех расчетах применялся эффективный алгоритм [42] для выбора прицельного параметра $b \in [0, b_{\max}]$. Сходимость метода Монте-Карло в этом случае оказывается примерно в два раза быстрее, чем при традиционном равномерном розыгрыше по b^2 .

В соответствии с традиционной формулой квантования модуля углового момента величина j определяется значениями $j = \hbar\sqrt{J(J+1)}$. Однако для большей точности при малых J вместо этой формулы в траекторных расчетах часто используется коррекция (“предписание”) Лангера [42, 43]: $j = \hbar(J+1/2)$. В работе [42] для столкновений линейная молекула – атом было показано, что коррекция Лангера обеспечивает лучшие значения сечения вращательного возбуждения молекулы для малых значений J , чем традиционная формула. С ростом J влияние коррекции быстро нивелируется.

Верификация вычислительной схемы

Прежде чем исследовать свойства столкновительных комплексов метана, следует убедиться в правильности используемой вычислительной процедуры метода классических траекторий. Сравним рассчитанные сечения вращательных переходов в столкновениях $\text{CH}_4 - \text{Ar}$, Ne с имеющимися результатами полностью квантовых расчетов по методу сильной связи (“Close Coupling” – CC) и методу связанных состояний (“Coupled States” – CS) [37, 44], а также с результатами расчетов Лиу и соавт. [45] методом классических траекторий, но выполненным по несколько иной схеме и гораздо меньшим, чем у нас общим числом траекторий (~ 10000).

Сечение вращательного перехода $J_0 = 1 \rightarrow J$ в столкновениях определялось стандартным образом:

$$\sigma_{J_0 \rightarrow J} = \pi b_{\max}^2 N_{J_0 \rightarrow J} / N_{\text{total}}, \quad (7)$$

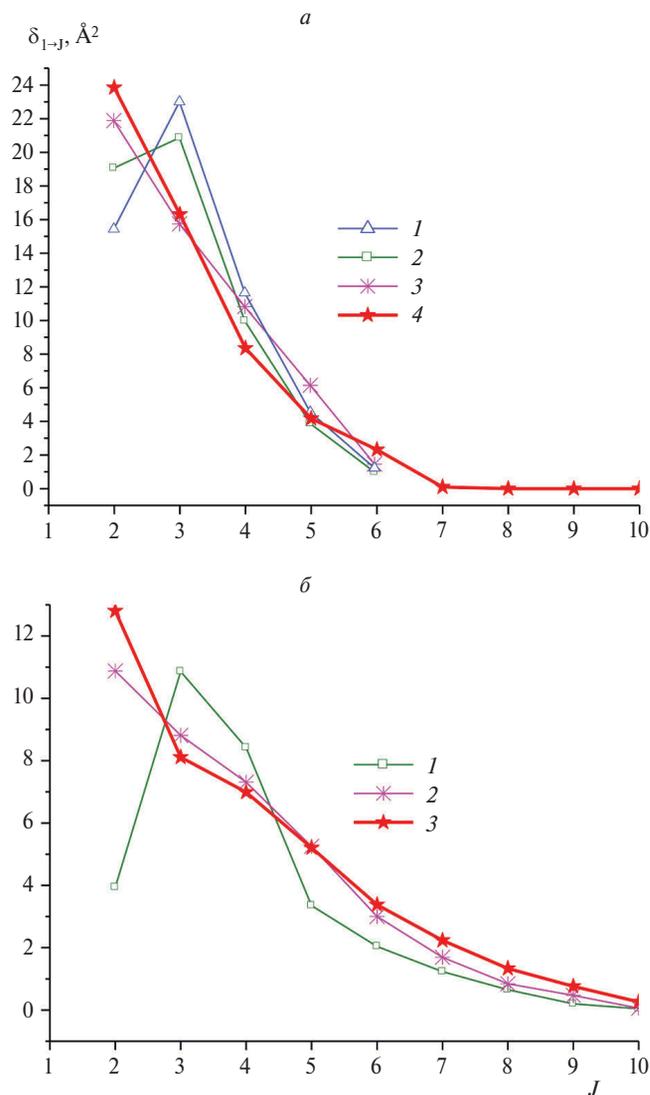


Рис. 2. Сравнение рассчитанных сечений вращательного перехода $J_0 = 1 \rightarrow J$ молекулы CH_4 в столкновениях с атомами Ar и Ne : *a* – система $\text{Ar}-\text{CH}_4$, кинетическая энергия столкновения $E_{\text{coll}} = 256.8 \text{ см}^{-1}$: 1 – квантовый CC-метод [44], 2 – квантовый CS-метод [44], 3 – классический траекторный метод [45], 4 – настоящий 3D расчет (общее число траекторий составляет 402000); *b* – система $\text{Ne}-\text{CH}_4$, кинетическая энергия столкновения $E_{\text{coll}} = 716.2 \text{ см}^{-1}$. 1 – квантовый CS-метод [37], 2 – классический траекторный метод [45], 3 – настоящий 3D-расчет (общее число траекторий составляет 1273750).

где $N_{J_0 \rightarrow J}$ – число столкновений, приводящих к переходу $J_0 \rightarrow J$; N_{total} – общее число столкновений. Процедура определения конечного (после столкновения) целого значения числа J – стандартная: округление конечного нецелого значения J до ближайшего целого. Если конечное значение J совпадает с начальным (J_0), то столкновение считается упругим (нет перехода), в противном случае происходит RT -обмен. Везде в расчетах данной

работы коррекция Лангера [42, 43] применялась как для расчета начального вращательного углового момента j из начального значения квантового числа J_0 , так и для определения конечного J из конечного значения углового момента j .

На рис. 2 приведены результаты сравнения имеющихся литературных данных с расчетами по формуле (7). Из рис. 2 следует, что для системы Ag–CH₄ наблюдается в целом хорошая корреляция результатов настоящей работы с предыдущими классическими и квантовыми расчетами. Максимальные отличия наблюдаются при $E_{coll} = 256.8 \text{ см}^{-1}$ при $J = 2, 3$. Детальному сравнению результатов квантовых СС-СS схем для системы Ag–CH₄ при малых энергиях столкновений посвящена работа [46]. Для Ne–CH₄ наблюдается хорошее согласие настоящих классических расчетов с расчетами Лиу и соавт. [45] почти для всех J , однако квантовый СS-метод дает заметно отличающиеся результаты (кроме переходов $J_0 = 1 \rightarrow J = 7, 8, 9, 10$).

Несмотря на полученные неплохие результаты, отметим, что недостатком настоящего классического метода (как, впрочем, и метода из работы [45]) является неспособность учесть правила отбора при RT -обмене в столкновениях, налагаемые соображениями симметрии в квантово-механической постановке задачи. Этим, по-видимому, и объясняются различия с квантовыми СС-СS-результатами.

5. МОДЕЛИРОВАНИЕ КВАЗИКОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ МЕТАН – ИНЕРТНЫЙ ГАЗ

Напомним, что обычным бинарным столкновением называется такое столкновение, при котором имеется единственное расстояние наибольшего сближения частиц (всего один минимум в зависимости межчастичного расстояния от времени $R(t)$). Столкновительные комплексы имеют два и более минимумов в $R(t)$ (более подробно см. работы [10, 17]). На рис. 3 приведены примеры траекторий с образованием столкновительного комплекса в системе Ag–CH₄.

На примере рис. 3 поясним используемые далее термины. Временем жизни t_{QC} квазикомплекса будем считать промежуток времени от первого минимума в зависимости межчастичного расстояния $R(t)$ до последнего. Точки поворота в QC – это расстояния максимального сближения частиц (соответствуют минимумам $R(t)$). Размеры

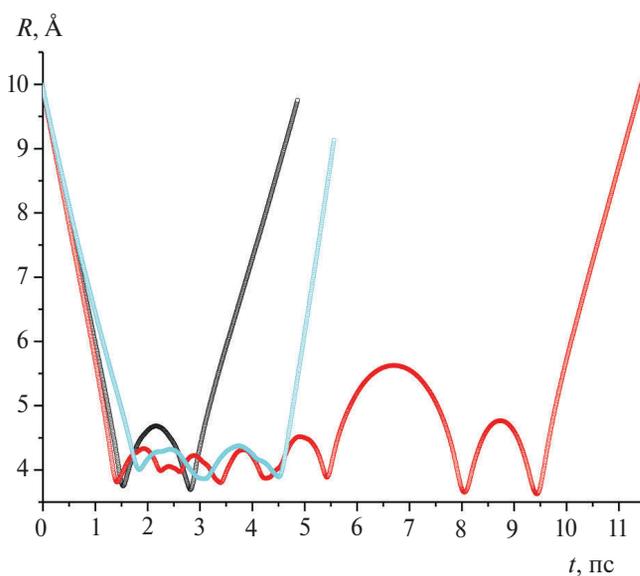


Рис. 3. Примеры трех траекторий с образованием квазикомплексов в столкновениях системы Ag–CH₄. Расчет с использованием средней тепловой скорости $\bar{v} = (8k_B T / \pi \mu)^{1/2}$ при $T = 100 \text{ К}$ для $J_0 = 5$. Зависимости $R(t)$ различаются прицельными параметрами и ориентациями углового момента молекулы CH₄.

комплексов определяются глобальными минимумами и максимумами функции $R(t)$ на интервале времени жизни t_{QC} .

Статистический анализ QC в столкновениях CH₄ с He, Ne, Ar

Результаты статистических расчетов функций распределения вероятностей для столкновений типа QC приведены на рис. 4–9. Показаны: время жизни комплекса, количество максимальных сближений (точек поворота), расстояния между центрами масс для ближайшего “подхода” R_{min} и самого дальнего “отхода” R_{max} , прицельные параметры b , при которых формируются QC. Функции распределения расстояний R_{min} и R_{max} интересны тем, что они характеризуют размер формирующихся QC. Распределение прицельных параметров выявляет предельные, наиболее благоприятные и неблагоприятные значения b для формирования QC. При построении распределений применялся гистограммный метод. Вероятность $p_i = p(x_i)$ для параметра x (время жизни t_{QC} , количество точек поворота N , размеры R_{min} и R_{max} , прицельный параметр b) определялась как $p(x_i) = NQ_i(x) / KQ$. Здесь $NQ_i(x)$ – количество QC, попадающих в ячейку $x_i + \Delta x$ гистограммы (i – номер ячейки); Δx – шаг сетки для параметра x (ширина ячейки гистограммы), KQ – общее ко-

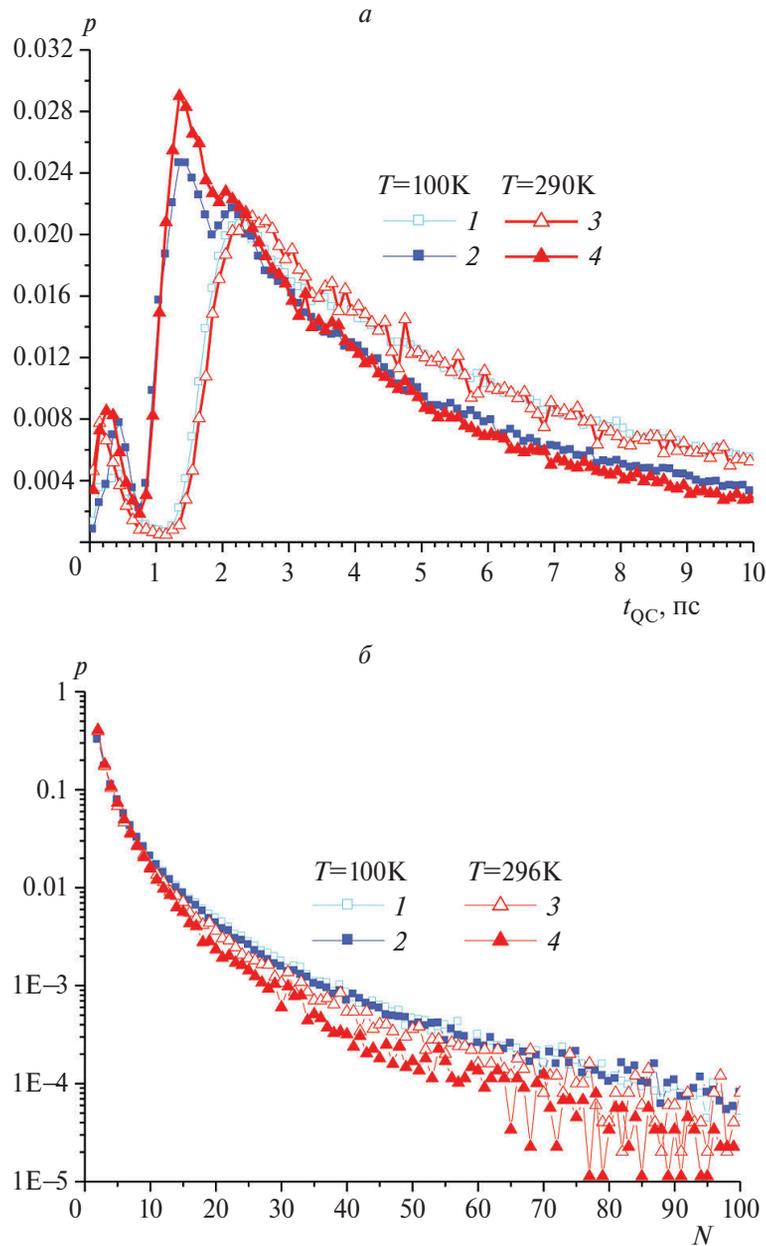


Рис. 4. Функции распределения вероятностей времен жизни t_{QC} (а) и числа точек поворота N (б) для системы $Ar-CH_4$. Роль потенциала взаимодействия при разных температурах: 1, 3 – простой эмпирический потенциал [39, 40]; 2, 4 – более точный потенциал [38].

личество образовавшихся квазикомплексов.
Условие

$$\sum_i^{KQ} p_i = 1,$$

очевидно, выполнено, так как

$$\sum_i^{KQ} Nq_i(x) = KQ.$$

Ширины ячеек для гистограмм были следующими: время жизни $\Delta t_{QC} = 10^{-13}$ с; точки пово-

рота $\Delta N = 1$; расстояния $\Delta R = 0.024 \text{ \AA}$; прицельный параметр $\Delta b = 0.02 \text{ \AA}$. Наблюдаемый на некоторых рисунках статистический “шум” происходит из-за недостаточного числа QC в данной ячейке (исправляется усреднением, либо дальнейшим накоплением статистики).

Влияние потенциала взаимодействия на время жизни комплексов $Ar-CH_4$ и число точек поворота иллюстрирует рис. 4. Количество QC в статистической обработке было следующим: при $T = 100 \text{ K}$ для кривой 1 (условный номер ППЭ –

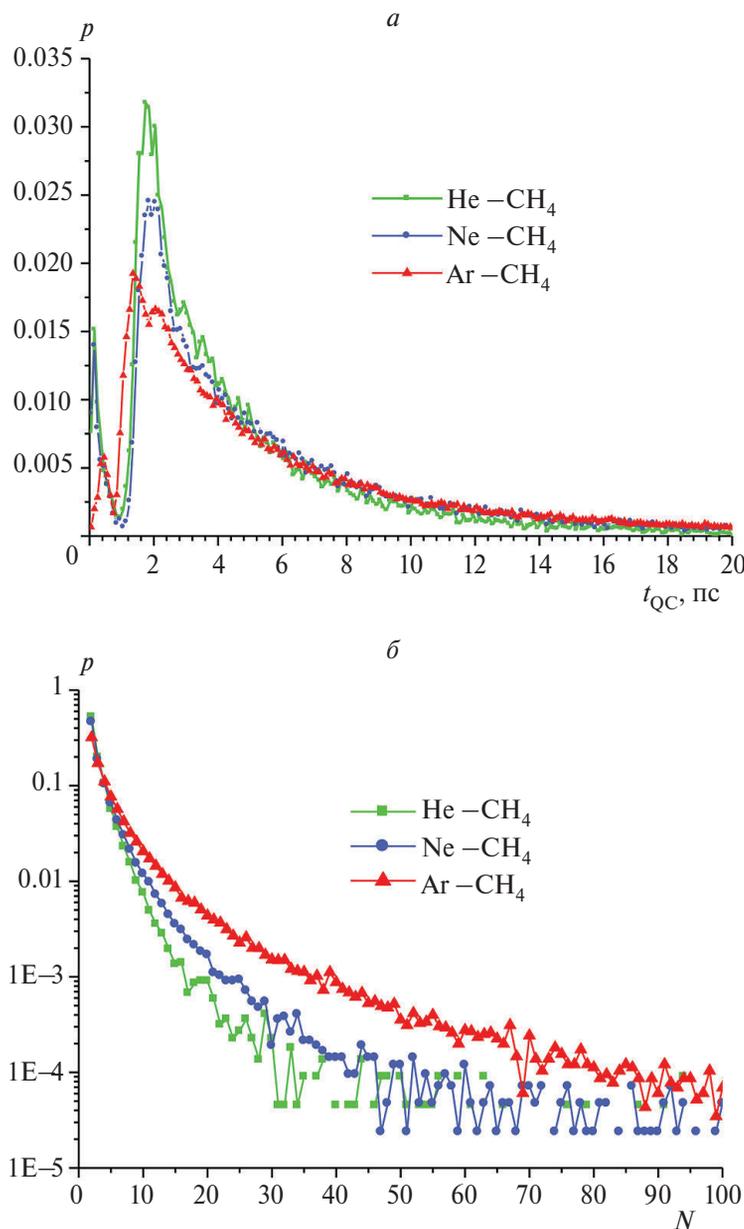


Рис. 5. Распределения времен жизни QC (а) и точек поворота (б) в столкновениях He-CH₄, Ne-CH₄, Ar-CH₄. $T = 100$ К.

IPES = 11) $KQ = 229\,800$, для кривой 2 (IPES = 12) $KQ = 261\,000$; при $T = 296$ К для кривой 3 (IPES = 11) $KQ = 49\,800$, для кривой 4 (IPES = 12) $KQ = 88\,400$.

Из рис. 4а видно, что распределения времен жизни QC t_{QC} очень чувствительны к виду ППЭ (ср. кривые 1, 2 и 3, 4) и слабо зависят от температуры (ср. кривые 1, 3 и 2, 4). Что касается распределения числа точек поворота N (рис. 4б), то влияние вида ППЭ практически отсутствует, однако более выражена зависимость от температуры (большее число N характерно для $T = 100$ К).

Результаты, представленные на рис. 5–9, соответствуют $T = 100$ К. При этом значения KQ обработанных в статистическом анализе комплексов составил: для He-CH₄ – $KQ = 22\,200$, для Ne-CH₄ – $KQ = 42\,000$, для Ar-CH₄ – $KQ = 115\,600$.

На рис. 5 показаны распределения времен жизни метастабильных димеров CH₄ – He, Ne, Ar и точек поворота. Диапазон времен жизни QC довольно широк – от долей пикосекунды до десятков пикосекунд. При этом наиболее вероятное время жизни комплексов составляет $t_{QC} \sim 1\text{--}2$ пс. Наиболее вероятным значением числа точек по-

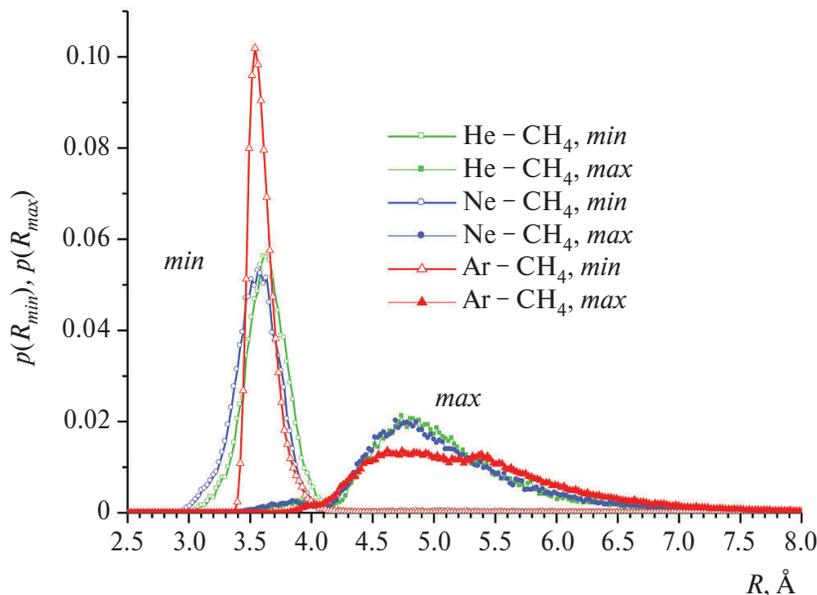


Рис. 6. Распределения минимальных размеров QC (расстояний наибольшего сближения R_{min}) и максимальных размеров QC (наибольших расстояний между частицами R_{max}) в столкновениях He-CH₄, Ne-CH₄, Ar-CH₄. $T = 100$ К.

ворота в QC для всех пар является $N = 2$. Большое число точек поворота ($N > 10$) характерно для CH₄-Ar. Комплексы CH₄-He, Ne “склонны” иметь меньшее число N .

Представляет интерес вопрос: как времена жизни QC соотносятся со средним временем столкновений и средним временем свободного пробега? Среднее время столкновения [47, 48] обычно определяется как $\tau_c \approx l_c/\bar{v}$, где l_c – характеристическое расстояние взаимодействия частиц “1” – “2”. Оценка средней длительности столкновений для систем CH₄ – He, Ne, Ar в предположении $l_c \approx d_{12}$ с использованием значений номинальных диаметров твердых сфер, полученных из данных о вязкости [47] дает при $T = 100$ К следующие значения $\tau_c = 0.392$ пс для CH₄-He, 0.698 пс для CH₄-Ne, 0.913 пс для CH₄-Ar. Таким образом, время жизни QC в рассматриваемых смесях метана может быть как короче τ_c , так и в десятки раз превышать его.

Среднее время свободного пробега между столкновениями составляет [48]

$$\tau_0 = \frac{l_0}{\bar{v}}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}, \quad l_0 = \sqrt{\frac{\mu}{m}} \cdot \frac{1}{\pi d^2 n_p}. \quad (8)$$

Значение средней длины свободного пробега l_0 в формуле (8) обычно оценивается в простейшем случае жестких сфер в рамках кинетической теории газов для малой примеси активных молекул в буферном газе. Здесь m – масса активной

Таблица 1. Среднее время свободного пробега τ_0 CH₄ в смесях с He, Ne, Ar как функция давления, $T = 100$ К

P , атм	τ_0 , пс		
	CH ₄ -He	CH ₄ -Ne	CH ₄ -Ar
0.02	1170.32333	2873.03695	2753.86836
0.04	585.16166	1436.48961	1376.90531
0.1	234.06467	574.60162	550.7679
0.3	78.01963	191.5358	183.59122
0.5	46.81236	114.91917	110,15589
0.8	29.25751	71.82448	68.84527
1.0	23.40647	57.46016	55.07679
2.0	11.70323	28.73037	27.53868
3.0	7.80196	19.15358	18.35912
5.0	4.68124	11.49192	11.01559
8.0	2.92575	7.18245	6.88453
10.0	2.34065	5.74602	5.50768

молекулы (CH₄), $d = d_{12} = (d_1 + d_2)/2$ – номинальный диаметр (модель жестких сфер) сталкивающейся пары 1 и 2, n_p – числовая плотность (концентрация) буферных частиц.

В табл. 1 приведены значения τ_0 для систем CH₄-He, Ne, Ar в зависимости от полного давления. Сравнение распределений вероятностей времен жизни QC на рис. 5а и значений среднего времени свободного пробега $\tau_0(P)$, приведенных в табл. 1, позволяет выяснить следующий важный вопрос: в каком диапазоне давлений образование

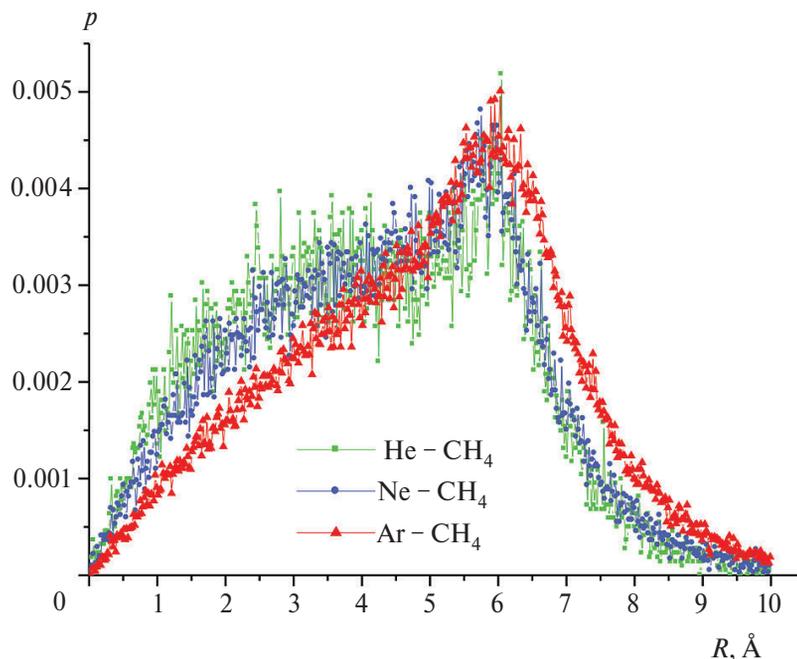


Рис. 7. Распределения прицельного параметра, при котором образуются QC в столкновениях He–CH₄, Ne–CH₄, Ar–CH₄. $T = 100$ К.

метастабильных димеров CH₄–He, Ne, Ar можно рассматривать как бимолекулярный процесс? Ясно – что в случае, когда QC “живет” дольше чем $\tau_0(P)$, на него с большой вероятностью воздействует третья частица. Следовательно, при любом заданном давлении P только те QC, которые имеют время жизни $\tau_{QC} < \tau_0(P)$, могут рассматриваться как “истинно” бимолекулярные. Из табл. 1 видно, что для $P < 1$ атм это условие хорошо выполняется. К тому же вероятность времени жизни комплексов с $\tau_{QC} > 20$ пс очень мала. Проблемы начинаются при давлениях выше ~ 5 атм. Образование квазисвязанных комплексов в этом случае вряд ли можно рассматривать как бимолекулярный процесс. Отметим, что наиболее “плохая” ситуация имеет место для системы CH₄–Ne, в то время как времена τ_0 в случае CH₄ в смесях Ne и Ar примерно одинаковы и более чем вдвое превышают τ_0 для CH₄–He.

Следует признать, что метод бинарных классических траекторий непригоден для моделирования долгоживущих QC в рассмотренных смесях метана при давлениях выше 5 атм. В этом случае следует использовать более общий (хотя и значительно более вычислительно затратный) метод классической молекулярной динамики многих частиц.

Дополнительные расчеты показали, что влияние параметров ППЭ на функции распреде-

ления прицельного параметра и минимального размера состоит в сдвиге функций $p(b)$ и $p(R_{min})$ для простого потенциала (IPES = 11) в сторону больших b и R (вид функций распределения при этом не меняется). Так, в случае Ar–CH₄ при $T = 296$ К максимум функции $p(b)$ для IPES = 12 соответствует 5.85 Å, а для IPES = 11 – 6.76 Å. Максимум распределения $p(R_{min})$ для IPES = 12 достигается при 3.54 Å, а для IPES = 11 – при 3.78 Å. При $T = 100$ К наблюдается аналогичная картина.

Обратим внимание еще на одно обстоятельство. По оценкам работы [47], полученным из коэффициента вязкости газа, состоящего из молекул – жестких сфер, номинальные диаметры CH₄, He, Ne, Ar составляют: $d_{CH_4} = 4.19$ Å, $d_{He} = 2.19$ Å, $d_{Ne} = 2.60$, $d_{Ar} = 3.66$ Å. При этом “размер” такого идеализированного столкновения составляет $d_{12} = (d_{CH_4} + d_{He,Ne,Ar})/2$ и равен 3.19 , 3.4 , 3.93 Å, соответственно. Сравнивая эти значения с результатами расчетов минимального и максимального размеров QC, приведенными на рис. 6, можно видеть, что указанные значения примерно соответствуют лишь R_{min} , в то время как предельные размеры комплексов R_{max} в рассмотренных случаях превышают их, более, чем в 1.5 раза. Данное обстоятельство следует учитывать при моделировании межмолекулярных взаимодействий метана.

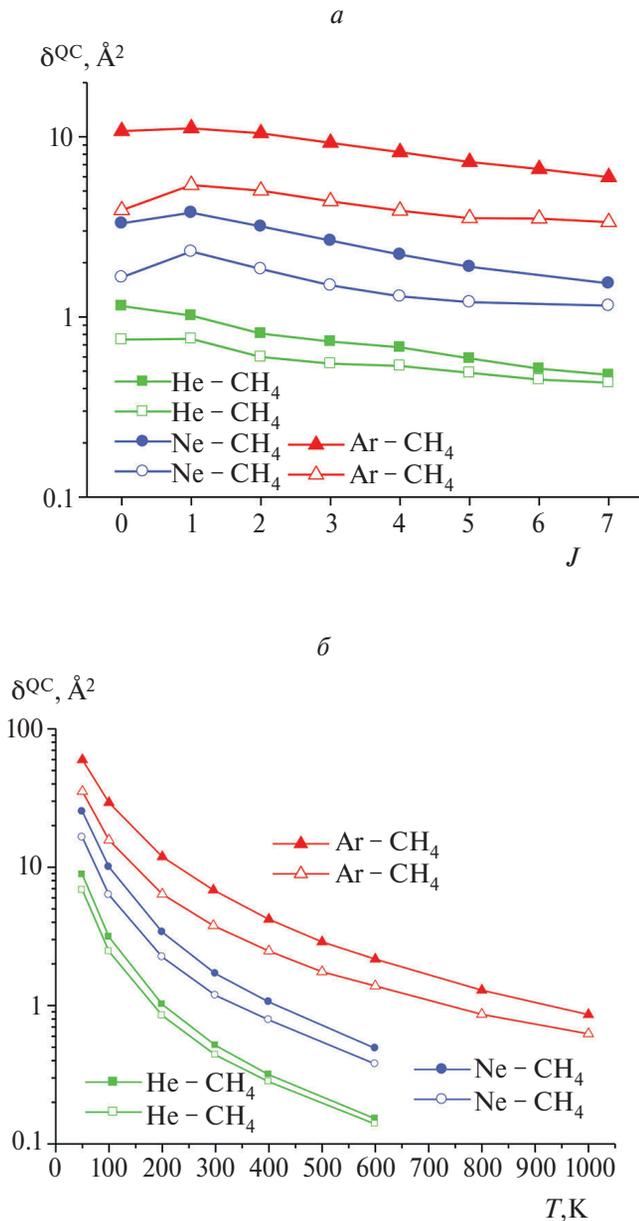


Рис. 8. Сечения образования QC: а – сечение образования QC при $T = 296$ К как функция вращательного числа J ; б – температурная зависимость сечения $\sigma^{QC}(T)$ (результаты усреднены по всем значениям J в условиях распределения Больцмана), $b_{max} = 10 \text{ \AA}$. Темные символы – все QC, светлые символы – только упругие QC.

Отметим заметное превышение вероятности образования QC в столкновениях He и Ne с CH_4 при прицельных параметрах $b < 4 \text{ \AA}$ в сравнении с $\text{Ar} - \text{CH}_4$ (рис. 7). Оно обусловлено членом, описывающим потенциал притяжения V_4 в ППЭ, при этом для $\text{Ar} - \text{CH}_4$ $V_4 = 0$, а V_3 дает большее отталкивание, чем для He и Ne (см. рис. 1). Зато при $b > 5 \text{ \AA}$ наблюдается заметно бóльшая вероятность образования QC именно для Ar, поскольку

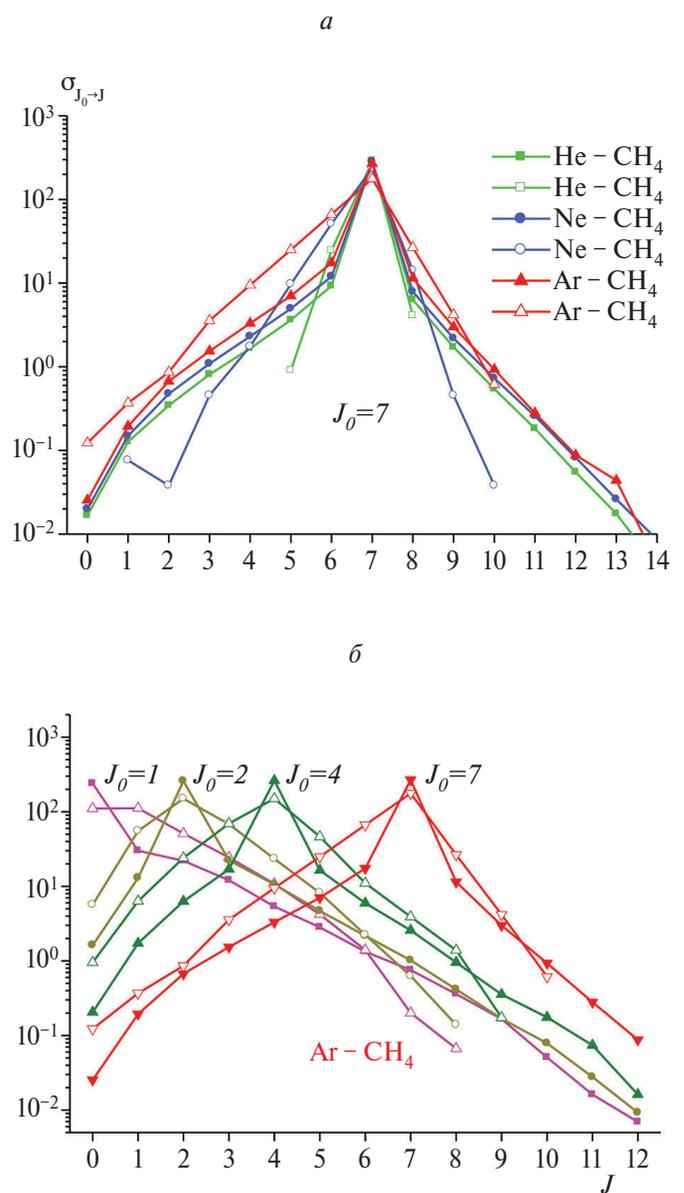


Рис. 9. а – сечения вращательных переходов $J_0 = 7 \rightarrow J$ молекулы CH_4 в столкновениях с He, Ne, Ar при $T = 296$ К; б – сечения вращательных переходов $J_0 \rightarrow J$ молекулы CH_4 в столкновениях с Ar для разных J_0 . $T = 296$ К. Сплошные символы – все столкновения, светлые символы – только QC. Переходы $J_0 \rightarrow J = J_0$ соответствуют упругим столкновениям.

притяжение за счет V_0 больше, чем за счет V_3 (отталкивание). По той же причине для системы $\text{Ar} - \text{CH}_4$ нет комплексов с размером менее 3.4 \AA (так как $V > 0$), в то время как для He и Ne их вероятность заметна (рис. 6). Наиболее вероятный минимальный размер QC во всех случаях составляет $3.5 - 3.7 \text{ \AA}$, а максимальный $4.7 - 4.9 \text{ \AA}$.

Доля квазикомплексов KQ в общем числе столкновений (KC) $\text{Ar} - \text{CH}_4$ при $T = 296$ К мала и

уменьшается с ростом J . Так, при $J = 0$ она составляет 3.4%, а при $J = 7$ всего 1.9%. Аналогичную информацию для других молекулярных пар при $T = 296$ К можно найти в работе [10]. Усреднение по всем значениям J по распределению Больцмана при $T = 296$ К для Ag–CH₄ дает 2.8%. С понижением температуры доля QC заметно увеличивается. Так, при $T = 100$ К она составляет уже 9.4% (среднее по J).

Сечения образования QC

Отметим, что доля QC в общем числе столкновений (KQ/KC) не является надежной количественной характеристикой эффективности образования QC, поскольку она зависит от максимального прицельного параметра, используемого в расчетах. Она уменьшается с увеличением параметра b_{max} за счет увеличения числа дальних (“скользящих”) пролетов, не приводящих к образованию QC. Надежной количественной характеристикой эффективности любого процесса является его сечение [1].

Сечение образования QC (аналогично сечению вращательного перехода (7) в столкновениях) рассчитывалось стандартным образом: $\sigma^{QC} = \pi b_{max}^2 \text{KQ/KC}$, где KC – общее число столкновений, KQ – число столкновений типа QC. На рис. 8а приведены сечения образования QC как функции вращательного числа J при $T = 296$ К, а на рис. 8б – сечения, усредненные по вращательному больцмановскому распределению, при различных температурах.

Из данных рис. 8 можно сделать следующие выводы. Сечение образования QC в столкновениях для всех трех пар слабо зависит от J : наибольшее значение σ^{QC} имеет место для Ag–CH₄, а наименьшее для – He–CH₄. При этом упругие столкновения дают заметный вклад в сечение образования QC, особенно для He–CH₄. Неупругие столкновения увеличивают значения σ^{QC} , особенно при малых J для Ag–CH₄ и He–CH₄. С ростом величины J влияние неупругих соударений уменьшается, поскольку из-за вращения молекулы CH₄ роль анизотропии потенциала снижается. Из рис. 8б видно, что эффективность образования QC быстро растет с понижением температуры.

Формулы, определяющие вклад QC в сечения RT-обмена

Сечение перехода в столкновениях с вращательного состояния J_0 на $J \neq J_0$ можно представить в виде суммы вкладов обычных (ordinary) столкновений $\sigma_{J_0 \rightarrow J}^{ORD}$ и столкновений типа QC, $\sigma_{J_0 \rightarrow J}^{QC}$:

$$\sigma_{J_0 \rightarrow J} = \sigma_{J_0 \rightarrow J}^{ORD} + \sigma_{J_0 \rightarrow J}^{QC} = \pi b_{max}^2 \frac{N_{J_0 \rightarrow J}}{N_{total}}. \quad (9)$$

Для обычных столкновений имеем:

$$\begin{aligned} \sigma_{J_0 \rightarrow J}^{ORD} &= \pi b_{max}^2 P_{J_0 \rightarrow J}^{ORD}, \\ P_{J_0 \rightarrow J}^{ORD} &= \frac{N_{J_0 \rightarrow J}^{ORD}}{N_{total}} = \frac{N_{J_0 \rightarrow J}}{N_{total}} \langle (1 - P_{QC}) \rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

Аналогично для столкновений типа QC:

$$\begin{aligned} \sigma_{J_0 \rightarrow J}^{QC} &= \pi b_{max}^2 P_{J_0 \rightarrow J}^{QC}, \\ P_{J_0 \rightarrow J}^{QC} &= \frac{N_{J_0 \rightarrow J}^{QC}}{N_{total}} = \frac{N_{J_0 \rightarrow J}}{N_{total}} \langle P_{QC} \rangle. \end{aligned} \quad (11)$$

В формулах (9)–(11) b_{max} – максимальное значение прицельного параметра в расчетах; $N_{J_0 \rightarrow J}$ – общее число столкновений, приводящих к вращательному переходу $J_0 \rightarrow J$; $N_{J_0 \rightarrow J}^{ORD}$ и $N_{J_0 \rightarrow J}^{QC}$ – число обычных столкновений и столкновений типа QC, приводящих к переходу $J_0 \rightarrow J$; $N_{total} = \text{KC}$ – общее число столкновений; $P_{J_0 \rightarrow J}^{ORD}$ и $P_{J_0 \rightarrow J}^{QC}$ – вероятности столкновений соответствующих типов. Вероятность (индекс) образования QC в данном конкретном столкновении определяется по алгоритму нет/да ($P_{QC} = 0$ – нет, $P_{QC} = 1$ – да). Напомним, что обычное столкновение имеет всего одну точку поворота, в то время как столкновение типа QC – две и более. Именно этот критерий использовался для регистрации QC в траекторных расчетах. Усреднение $\langle \dots \rangle$ проводится по начальным условиям столкновений и, таким образом, $\langle P_{QC} \rangle = \text{KQ/KC}$, есть средняя вероятность образования QC в ансамбле из KC столкновений (доля QC в общем числе столкновений).

Вращательная релаксация CH₄ в столкновениях с He, Ne, Ar

На рис. 9 приведены зависимости сечения вращательных переходов $J_0 = 7 \rightarrow J$ в столкновениях CH₄ с He, Ne, Ar (а) и сечения переходов $J_0 \rightarrow J$ для системы CH₄–Ag для разных J_0 (б).

Из рисунка 9 следует, что столкновения типа QC в большинстве случаев оказываются гораздо более эффективными в процессах RT-релаксации, чем обычные неупругие соударения. Особенно это проявляется в переходах с $J < J_0$ (энергетически более выгодное “скачивание” вращательной энергии в поступательную). Главным образом, это происходит в одноквантовых переходах. В случае $\text{CH}_4\text{—Ar}$ превышение сечения в столкновениях типа QC достигает четырех и более раз. Заниженные значения $\sigma_{J_0 \rightarrow J}$ для QC на рис. 9а (см. системы $\text{CH}_4\text{—He}$, Ne) вплоть до $\sigma_{J_0 \rightarrow J} = 0$ объясняются не физикой процесса, а недостаточной статистикой многоквантовых $J_0 \rightarrow J$ переходов в столкновениях с образованием QC.

6. ВЫВОДЫ

1. Столкновительные комплексы (метастабильные димеры, квазикомплексы, QC) представляют собой нетипичные “запутанные” траектории в молекулярных столкновениях. Формирование QC и их характеристики, включая сечения RT-релаксации и спектральные проявления, должны моделироваться только в рамках точной 3D динамики с использованием надежной ППЭ межмолекулярного взаимодействия. В настоящей работе проведено такое моделирование QC для систем $\text{CH}_4\text{—He}$, Ne , Ar с использованием метода классических траекторий.

2. Исследование статистических распределений характеристик QC имеют важное значение для анализа их разнообразных проявлений, в том числе газокинетических и спектроскопических. Метастабильные димеры, образующиеся в столкновениях CH_4 с атомами He , Ne и Ar , могут быть как короткоживущими ($t_{\text{QC}} < \tau_c$), так и весьма долгоживущими по сравнению с средним временем столкновений τ_c и иметь разные размеры ($\sim 3\text{--}7 \text{ \AA}$). Распределения прицельных параметров выявили предельные и наиболее благоприятные значения b для формирования QC. В рассмотренных случаях наиболее благоприятные значения соответствуют $b \sim 6 \text{ \AA}$. Сравнение распределений времен жизни QC со средним временем свободного пробега τ_0 показало, что образование и распад QC в рассмотренных смесях метана можно рассматривать как бимолекулярный процесс лишь при давлениях менее ~ 3 атм.

3. Сечение σ^{QC} образования QC в столкновениях сильно зависит от молекулярной пары и

быстро растет с понижением температуры. При этом $\sigma^{\text{QC}}(J)$ для всех трех рассмотренных пар $\text{CH}_4\text{—He}$, Ne , Ar медленно уменьшается с ростом вращательного квантового числа J .

4. Столкновения типа QC оказываются в целом гораздо более эффективными при RT-релаксации энергии молекул метана, чем обычные неупругие соударения.

5. Результаты данной работы с точки зрения приложений к проблеме “метановой катастрофы” являются предварительными. Следующим шагом должно быть моделирование столкновительных комплексов $\text{CH}_4\text{—CH}_4$, $\text{CH}_4\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_4\text{—CO}_2$.

Автор благодарит А.К. Курносова за полезные обсуждения и замечания.

Работа выполнена в рамках гос. задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нукунин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970.
2. Levine R.D., Bernstein R.B. Molecular reaction dynamics. Oxford (Engl.) Clarendon Press; NY: Oxford University Press, 1974.
3. Heicklen J. Atmospheric chemistry. New York: Academic Press, 1976.
4. Bradley J.N. Flame and combustion phenomena. London: Chapman and Hall, 1972; <https://www.eolss.net/sample-chapters/c09/e4-14-03-01.pdf>
5. Watson W.D. // Acc. Chem. Res. 1977. V. 10. № 6. P. 221.
6. Hirschfelder J.O., Curtiss Ch.F., Bird R.B. Molecular theory of gases and liquids. New York: Wiley and Sons. London: Chapman and Hall, 1954.
7. Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere. Proc conf., Dordrecht, Springer: 2003. P. 23; <https://doi.org/10.1007/978-94-010-0025-3>
8. Vigasin A.A. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 117. № 1. P. 85; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)80410-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)80410-3)
9. Molecular complexes in Earth's, planetary, cometary, and interstellar atmospheres. Eds. Vigasin A.A., Slanina Z., Singapore: World Scientific Publ, 1998, P. 60.
10. Ivanov S.V. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2016. V. 177. P. 269; <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.01.034>
11. Иванов С.В. // Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130. № 12. С. 1778; <https://10.21883/OS.2022.12.54081.4144-22>
12. Nesbitt D.J. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 9. P. 5062.

13. *Flatin D.C., Goyette T.M., Beaky M.M. et al.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 4. P. 2087.
14. *Billing G.D.* // Chem. Phys. 1980. V. 50. № 2. P. 165; [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)87036-4](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)87036-4)
15. *Cacciatore M., Billing G.D.* // Ibid. 1981. V. 58. № 3. P. 395; [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)80074-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)80074-2)
16. *Kurnosov A., Cacciatore M., Napartovich A.* Chem. Phys. Lett. 2021. V. 775. P. 138680; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138680>
17. Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere, edited by C. Camy-Peyret and A.A. Vigasin. Springer, Dordrecht, 2003, P. 49.
18. *Ivanov S.V.* // Mol. Phys. 2004. V. 102. № 16–17. P. 1871; <https://doi.org/10.1080/0026897042000274766>
19. *Miller W.H.* Eds. Alder B., Fernbach S., Rotenberg M. Methods in computational physics. Advances in research and applications. V. 10: Atomic and molecular scattering. New York, London: Academic Press, 1971.
20. *Levine R.D.* // Acc. Chem. Res. 1970. V. 3. P. 273.
21. *Asfin R.E., Buldyreva J.V., Sinyakova T.N et al.* // J. Chem. Phys. 2015. V. 142. № 85. P. 051101; <http://dx.doi.org/10.1063/1.4906874>
22. *Oparin D.V., Filippov N.N., Grigoriev I.M. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 196. P. 87; <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.04.002>
23. *Chistikov D.N., Finenko A.A., Lokshtanov S.E. et al.* // J. Chem. Phys. 2019. V. 151, № 19. P. 194106.
24. *Chistikov D.N., Finenko A.A., Kalugina Yu.N. et al.* // Ibid. 2021. V. 155. № 6. P. 064301; <https://doi.org/10.1063/5.0060779>
25. *Голяк И.С., Анфимов Д.Р., Винтайкин И.Б. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401x23040088>
26. *Винтайкин И. Б., Голяк И. С., Королев П. А и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 9.
27. *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>
28. *Зеленов В.В., Апарина Е.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 76.
29. *Дьяков Ю.А., Адамсон С.О., Ванг П.К и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 22.
30. *Ларин И.К.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 85; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030085>
31. *Hirota E.* // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 77. P. 213.
32. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. Москва: Наука, 1974.
33. *Herranz J., Stoicheff B.P.* // J. Mol. Spectrosc. 1963. V. 10. P. 448.
34. *Herzberg G.* Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. 1991.
35. *Голдстейн Г.* Классическая механика. Пер. с англ. М.: ГИТТЛ, 1957.
36. *Buck U., Kohl K.H., Kohlhase A. et al.* // Mol. Phys. 1985. V. 55. № 6. P. 1255.
37. *Buck U., Kohlhase A., Secrest D. et al.* // Mol. Phys. 1985. V. 55. № 6. P. 1233.
38. *Buck U., Schleusener J., Malik D.J., et al.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 3. P. 1707.
39. *Armstrong R.L., Blumenfeld S.M., Gray C.G.* // Can. J. Phys. 1968. V. 46. № 11. P. 1331.
40. *Gray C.G.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 549; <https://doi.org/10.1063/1.1670844>
41. *Gear C.W.* Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations. Englewood Cliffs №3: Prentice-Hall, 1971.
42. *Chapman S., Green S.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 5. P. 2317; <https://doi.org/10.1063/1.435067>
43. *Langer R.E.* // Phys. Rev. 1937. V. 51. P. 669; <https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.669>
44. *Smith L.N., Secrest D.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 7. P. 3882.
45. *Liu W.-K., Zhang Q., Lin S. et al.* // Chin. J. Phys. 1994. V. 32. № 3. P. 269.
46. *Heil T.G., Secrest D.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 69. № 1. P. 219.
47. *Бёрд Г.* Молекулярная газовая динамика. Пер. с англ. М.: Мир, 1981.
48. *Hartmann J.-M., Boulet C., Robert D.* Collisional effects on molecular spectra: Laboratory experiments and models, consequences for applications. Amsterdam: Elsevier Science, 2008; <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52017-3.X0001-5>

METASTABLE METHANE DIMERS IN COLLISIONS WITH INERT GAS ATOMS: STUDY BY THE METHOD OF CLASSICAL TRAJECTORIES

S. V. Ivanov^{1*}

¹*Institute of Photon Technologies of Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences, Moscow, Troitsk, Russia*

*E-mail: serg.ivanov.home@mail.ru

The formation of collision complexes, also called quasi-complexes (QC), metastable dimers or Feshbach resonances, has been studied for CH₄ – He, Ne, Ar systems by the method of classical trajectories. The calculations used exact 3D classical Hamilton equations in the action–angle variables and non-empirical surfaces of the interaction potential energy. The selection of collision parameters was carried out by the Monte Carlo method. A statistical analysis of the QCs parameters is performed. It is shown that QCs can be both short-lived and long-lived and are characterized by a variety of interparticle separations. Among the total number of collisions, the fraction of QCs increases rapidly with a decrease of temperature. Formulas are given that reveal the contribution of QCs to the cross sections of the rotational *RT*-relaxation of CH₄. It is shown that in methane mixtures considered *RT*-relaxation in QC-type collisions is much more effective than in ordinary inelastic collisions.

Keywords: quasi-bound complexes, methane, inert gases, classical trajectory method, Monte Carlo method, collisional *RT*-exchange.

REFERENCES

1. E.E. Nikitin, *Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases* (Oxford University Press, Oxford, 1974).
2. R.D. Levine and R.B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics* (Clarendon Press, New York, Oxford University Press Oxford, 1974).
3. J. Heicklen, *Atmospheric Chemistry* (Academic Press, New York, 1976).
4. J.N. Bradley, *Flame and Combustion Chemistry* (Chapman and Hall, London, 1969).
5. W.D. Watson, *Interstellar Chemistry*, *Acc. Chem. Res.* **10**, 221 (1977).
6. J.O. Hirschfelder, Ch.F. Curtiss, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley and Sons, New York, Chapman and Hall, London, 1954).
7. A.A. Vigasin, in *Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere*, Ed. by C. Camy-Peyret and A.A. Vigasin (Springer, Dordrecht, 2003), p. 23.
<https://doi.org/10.1007/978-94-010-0025-3>
8. A.A. Vigasin, *Chem. Phys. Lett.* **117**, 85 (1985).
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)80410-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)80410-3)
9. A.A. Vigasin, in *Molecular complexes in Earth's, planetary, cometary, and interstellar atmospheres*, Ed. by A.A. Vigasin and Z. Slanina (World Scientific, Singapore, 1998), p. 60.
10. S.V. Ivanov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **177**, 269 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.01.034>
11. S.V. Ivanov, *Optics and Spectroscopy.* **130**, 1508 (2022).
<https://doi.org/10.21883/EOS.2022.12.55235.4144-22>
12. D.J. Nesbitt, *Chem. Rev.* **112**, 5062 (2012).
13. D.C. Flatin, T.M. Goyette, M.M. Beaky, C.D. Ball, F.C. De Lucia, *J. Chem. Phys.* **110**, 2087 (1999).
14. G.D. Billing, *Chem. Phys.* **50**, 165 (1980).
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)87036-4](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)87036-4)
15. M. Cacciatore, G. D. Billing // *Chem. Phys.* **58**, 395 (1981).
[http://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)80074-2](http://doi.org/10.1016/0301-0104(81)80074-2)
16. Kurnosov A., Cacciatore M., Napartovich A. *Chem. Phys. Lett.* **775**, 138680 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138680>
17. S.V. Ivanov, in *Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere*, Ed. by C. Camy-Peyret and A.A. Vigasin (Springer, Dordrecht, 2003), p. 49.
18. S.V. Ivanov, *Mol. Phys.* **102**, 1871 (2004).
<https://doi.org/10.1080/0026897042000274766>
19. W.H. Miller, in: *Methods in computational physics. Advances in research and applications atomic and molecular scattering*, V. 10, Atomic and molecular scattering, Ed. by B. Alder, S. Fernbach, M. Rotenberg (Academic Press, New York and London, 1971), p. 320.
20. R.D. Levine, *Acc. Chem. Res.* **3**, 273 (1970).
21. R.E. Asfin, J.V. Buldyreva, T.N. Sinyakova, D.V. Oparin, N.N. Filippov // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 142. P. 051101;
<https://doi.org/10.1063/1.4906874>
22. D.V. Oparin, N.N. Filippov, I.M. Grigoriev, A.P. Kouzov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **196**, 87 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.04.002>
23. D.N. Chistikov, A.A. Finenko, S.E. Lokshtanov, S.V. Petrov, and A.A. Vigasin, *J. Chem. Phys.* **151**, 194106 (2019).
24. D.N. Chistikov, A.A. Finenko, Yu.N. Kalugina, S.E. Lokshtanov, S.V. Petrov, and A.A. Vigasin, *J. Chem. Phys.* **155**, 064301 (2021).
<https://doi.org/10.1063/5.0060779>

25. I.I. Golyak, D.R. Anfimov, I.B. Vintaykin, I.G. Golyak, M.S. Drozdov, A.N. Morozov, S.I. Svetlichnyi, S.E. Tabalin, L.N. Timashova, and I.L. Fufurin, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**(2), 320 (2023).
26. I.B. Vyntaykin, I.S. Golyak, P.A. Korolev, A.N. Morozov, S.E. Tabalin, and L.N. Timashova, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**(3), 413 (2021).
27. A.I. Rodionov, I.D. Rodionov, I.P. Rodionova, S.Ya. Umanskii, D.V. Shestakov, V.V. Egorov, and A.P. Kalinin, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**(5), 904 (2021).
28. V.V. Zelenov and E.V. Aparina, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**(5), 919 (2021).
29. Yu.A. Dyakov, S.O. Adamson, P.K. Wang, A.S. Vetchinkin, G.V. Golubkov, I.I. Morozov, S.Ya. Umanskii, Yu.A. Chaikina, and M.G. Golubkov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**(5), 782 (2021).
30. I.K. Larin, *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**(2), 336 (2020).
31. E. Hirota, *J. Mol. Spectr.* **77**, 213 (1979).
32. L.M. Sverdlov, M.A. Kovner, E. P. Krainov, *Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules* (Wiley and Sons, New York, 1974).
33. J. Herranz, B.P. Stoicheff, *J. Molec. Spectr.* **10**, 448 (1963).
34. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1991).
35. H. Goldstein, *Classical Mechanics* (Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1950).
36. U. Buck, K.H. Kohl, A. Kohlhase, M. Faubel, and V. Staemmler, *Mol. Phys.* **55**, 1255 (1985).
37. U. Buck, A. Kohlhase, D. Secret, T. Phillips, G. Scoles, and F. Grein, *Mol. Phys.* **55**, 1233 (1985).
38. U. Buck, J. Schleusener, D.J. Malik, D. Secret, *J. Chem. Phys.* **74**, 1707 (1981).
39. R.L. Armstrong, S.M. Blumenfeld, C.G. Gray, *Can. J. Phys.* **46**, 1331 (1968).
40. C.G. Gray, *J. Chem. Phys.* **50**, 549 (1969).
<https://doi.org/10.1063/1.1670844>
41. C.W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations* (Englewood Cliffs, Prentice-Hall, N.J., 1971).
42. S. Chapman, S. Green, *J. Chem. Phys.* **67**, 2317 (1977).
<https://doi.org/10.1063/1.435067>
43. R.E. Langer, *Phys. Rev.* **51**, 669 (1937).
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.669>
44. L.N. Smith, D. Secret, *J. Chem. Phys.* **74**, 3882 (1981).
45. W.-K. Liu, Q. Zhang, S. Lin, X. Yu, Y. Zhang, *Chin. J. Phys.* **32**, 269 (1994).
46. T.G. Heil, D. Secret, *J. Chem. Phys.* **69**, 219 (1981).
47. G.A. Bird, *Molecular Gas Dynamics* (Clarendon Press, Oxford, 1976).
48. J.-M. Hartmann, C. Boulet, D. Robert, *Collisional Effects on Molecular Spectra: laboratory experiments and models, consequences for applications* (Elsevier Science, Amsterdam, 2008).
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52017-3.X0001-5>

НЕКОВАЛЕНТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ УГЛЕРОДА, КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

© 2024 г. А. А. Сокуров, С. Ш. Рехвиашвили^{1*}

¹Институт прикладной математики и автоматизации – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения “Федеральный научный центр “Кабардино-Балкарский научный центр Российской академии наук”, Нальчик, Россия

*E-mail: rsergo@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2023;
после доработки 14.10.2023;
принята в печать 20.10.2023

Из первых принципов (приближение электронного газа) проведен расчет потенциалов нековалентного взаимодействия для гомо- и гетероатомных пар углерода, кремния и германия без образования валентных химических связей. В расчетах учитывались кулоновский, кинетический, обменный и корреляционный вклады в энергию взаимодействия. Электронная плотность задавалась с учетом оболочечной структуры атомов в приближении Хартри–Фока. Для всех случаев вычислены параметры потенциалов Леннарда–Джонса и Морзе, а также константы дисперсионного взаимодействия. Показано, что для нековалентного взаимодействия известные эмпирические правила комбинирования Лоренца–Бертло для параметров потенциалов не всегда выполняются. На основе расчетов предложен новый обобщенный потенциал, который может использоваться в моделировании методами молекулярной динамики и Монте-Карло, а также при построении уравнений состояния. Проведены расчеты второго вириального коэффициента для пара одноатомного углерода.

Ключевые слова: нековалентное взаимодействие, метод функционала электронной плотности, метод Хартри–Фока, приближение электронного газа, парный потенциал взаимодействия, параметры парных потенциалов, второй вириальный коэффициент.

DOI: 10.31857/S0207401X24090029

1. ВВЕДЕНИЕ

Нековалентные взаимодействия проявляются в газах и жидкостях, а также при их взаимодействиях с поверхностями твердых тел [1]. Кроме того, нековалентные взаимодействия имеют решающее значение в образовании супрамолекулярных структур, которые встречаются в химии, биологии и нанотехнологиях [2]. Эти взаимодействия характеризуются малыми значениями энергии и времени образования ассоциатов, что обеспечивает возможность эффективного управления их структурой и физическими свойствами.

Для описания физических свойств газовых и конденсированных сред, например с помощью уравнений состояния, требуется знание сил межатомных и межмолекулярных взаимодействий. В различных теориях и практических приложениях наиболее часто используются парные межатомные потенциалы, которые суммируются или

интегрируются для вычисления потенциальной энергии вещества. Данный подход позволяет решать многие актуальные материаловедческие задачи на современных компьютерах методами молекулярной динамики и Монте-Карло [3, 4]. К таким задачам, в частности, относятся моделирование структуры нанокластеров и наночастиц [5–7], атомистическое моделирование флюидных систем [8, 9], моделирование взаимодействия газов с поверхностями твердых тел [10] и др.

К настоящему времени накоплен достаточно обширный материал по эмпирическим парным потенциалам [11]. Параметры этих потенциалов оцениваются по вириальным коэффициентам, температурам и теплотам фазовых переходов, модулям упругости, коэффициентам диффузии, вязкости, теплопроводности и теплового расширения, а также по данным измерений такими методами, как атомно-силовая спектроскопия, аппарат поверхностных сил и спектроскопия ядер-

ного магнитного резонанса. Выбор того или иного способа оценки параметров диктуется специфической решаемой задачей. При этом численные значения параметров парных потенциалов для одних и тех же систем могут существенно различаться.

Среди теоретических *ab initio* методов расчета потенциалов взаимодействия на сегодняшний день центральную позицию занимают методы, основанные на теории функционала электронной плотности [12]. К ним относятся такие приближения, как Томаса–Ферми (Thomas–Fermi (TF)), Томаса–Ферми–Дирака (Thomas–Fermi–Dirac (TFD)), Гордона–Кима (Gordon–Kim (GK)), Кона–Шэма (Kohn–Sham (KS)), Пердью–Бурка–Эрнзерхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)). Широко также применяется модифицированный метод погруженного атома (modified embedded-atom method (MEAM)). Основная задача всех этих методов заключается в получении надежно охарактеризованных межатомных потенциалов.

Расчетам потенциалов ковалентного взаимодействия для элементов подгруппы углерода (C, Si, Ge) посвящено большое количество работ, среди которых можно отметить работы [13–15]. Нековалентное взаимодействие, представляющее собой дисперсионное взаимодействие Ван-дер-Ваальса, для данной подгруппы в рамках метода функционала электронной плотности изучалось в работах [16, 17]. Были определены константы взаимодействия C_6 только для взаимодействия одинаковых атомов. В работе [17] расчеты проведены как для свободных атомов, так и для атомов в составе твердого вещества. В отличие от [16, 17], целями настоящей статьи были: 1) расчет из первых принципов потенциалов нековалентного взаимодействия свободных атомов углерода, кремния и германия во всевозможных сочетаниях; 2) вычисление параметров потенциалов Леннарда-Джонса и Морзе; 3) проверка эмпирических правил комбинирования параметров потенциалов Лоренца–Бертло; 4) расчет констант дисперсионного взаимодействия и вириальных коэффициентов. Хорошо известно, что действие дисперсионных сил притяжения предшествует ковалентному связыванию атомов. По этой причине в реальных системах на потенциальных кривых могут наблюдаться несколько минимумов, которые отвечают нековалентному и ковалентному типам взаимодействий. Основным результатом статьи заключается в расчете именно дисперсионного

взаимодействия, которое имеет место при больших расстояниях между атомами, т.е. когда это расстояние, во всяком случае, превышает сумму ковалентных радиусов атомов. В расчетах используется метод функционала электронной плотности, а выражения для электронных плотностей берутся в приближении Хартри–Фока с учетом оболочечной структуры взаимодействующих атомов.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В данном разделе во всех формулах используется атомная система единиц ($\hbar = e = m_e = 1$). В качестве теоретической модели для нековалентного взаимодействия двух атомов примем приближение Гордона–Кима [18, 19]. В рамках приближения предполагается, что результирующая электронная плотность равна алгебраической сумме плотностей отдельных атомов. Кулоновская составляющая потенциала взаимодействия включает в себя отталкивание между ядрами, отталкивание между электронными облаками и притяжение между ядрами и электронными облаками атомов. Все эти части группируются в одно выражение:

$$U_1(r) = 16\pi^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \rho_a(x) \rho_b(y) I(r, x, y) x^2 y^2 dx dy, \quad (1)$$

$$I(r, x, y) = \frac{1}{r} + F(r, x, y) - \frac{2}{r+x+|r-x|} - \frac{2}{r+y+|r-y|}, \quad (2)$$

$$F(r, x, y) = \begin{cases} \frac{2}{r+x+|r-x|}, & y < |r-x|, \\ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{y} \right) - \frac{r}{4xy} - \frac{(x-y)^2}{4rxy}, & |r-x| < y < |r+x|, \\ \frac{1}{y}, & y > r+x, \end{cases} \quad (3)$$

где r – расстояние между атомами, $\rho_{a,b}$ – электронные плотности атомов, индексы “ a ” и “ b ” обозначают взаимодействующие атомы. Квантостатистическая составляющая, относящаяся к электронному газу, вычисляется с помощью интеграла

$$U_{II}(r) = \frac{\pi r^3}{4} \int_{-1}^1 [(\rho_a + \rho_b)E(\rho_a + \rho_b) - \rho_a E(\rho_a) - \rho_b E(\rho_b)] d\mu d\lambda, \quad (4)$$

$$E(\rho) = \frac{3}{10}(3\pi^2\rho)^{2/3} - \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho\right)^{1/3} + E_c(\rho), \quad (5)$$

$$E_c(\rho) = \begin{cases} 2.711816\rho^{1/2} - 0.706052\rho^{1/3} - \\ - 3.819822\rho^{2/3} - 1.319676\rho^{5/6}, & \rho < \eta_1, \\ -0.7062 - 0.00633\ln(\rho), & \eta_1 \leq \rho \leq \eta_2, \\ -0.010367\ln(\rho) - (0.001861\ln(\rho) + \\ + 0.008869)\rho^{-1/3} - 0.062849, & \rho > \eta_2, \end{cases}$$

$$\rho_a(r; \lambda, \mu) = \rho_a \left[\frac{r(\lambda + \mu)}{2} \right],$$

$$\rho_b(r; \lambda, \mu) = \rho_b \left[\frac{r(\lambda - \mu)}{2} \right],$$

где отдельные слагаемые в (5) отвечают кинетическому, обменному и корреляционному вкладам, соответственно; $\eta_1 = 2.387325 \cdot 10^{-4}$ и $\eta_2 = 0.696013$ – параметры шивки в корреляционном вкладе. Двойной интеграл в (4) выражен через эллипсоидальные координаты (λ, μ) . При его вычислении с учетом (5) под ρ понимаются электронные плотности взаимодействующих атомов $\rho_{a,b}$ и их сумма $\rho_a + \rho_b$. В настоящей работе было найдено, что для корреляционной энергии вполне применима полупирическая (второй сомножитель воспроизводит правильную асимптотику по $\rho^{-1/3}$ [18, 19]) функция вида

$$E_c(r_s) = \left[1 - \exp(-0.0662r_s^{2.123}) \right] \times \left(-\frac{0.438}{r_s} + \frac{1.325}{r_s^{1.5}} - \frac{1.47}{r_s^2} - \frac{0.4}{r_s^{2.5}} \right),$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3},$$

где r_s – радиус Вигнера–Зейтца. По отношению к выражению (20) из работы [18] ошибка данной аппроксимации при $0.01 \leq r_s \leq 10$ не превышает 5%, а при $r_s > 10$ она фактически равна нулю. Результирующая потенциальная энергия взаимодействия двух атомов есть

$$U(r) = U_I(r) + U_{II}(r). \quad (6)$$

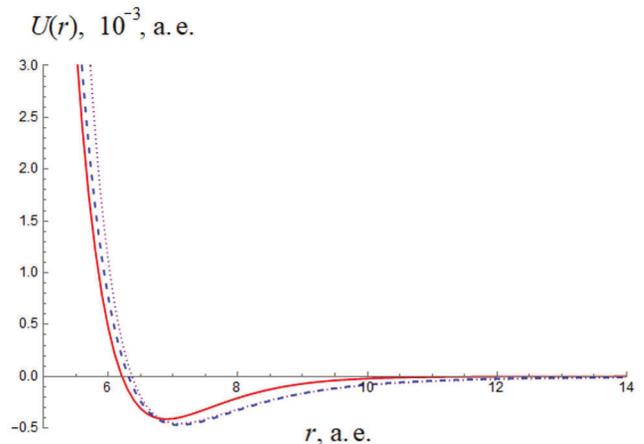


Рис. 1. Потенциал взаимодействия для системы Ag–Ag: сплошная кривая – настоящая работа, штриховая – работа [23], точечная – работа [24].

В модели (1)–(6) требуется задать $\rho_{a,b}$. Наиболее корректно с физической точки зрения это можно сделать [20], если использовать в расчетах квантовомеханические электронные плотности атомов, вычисленные методом Хартри–Фока. В работе [21] получена формула

$$\rho(\xi) = \frac{Z}{4\pi} \times \left[\sum_i A_i \exp(-\alpha_i \xi) + \sum_j B_j (\beta_j \xi - 2) \exp(-\beta_j \xi) \right], \quad (7)$$

где Z – заряд ядра атома; A_i , α_i , B_j и β_j – числовые коэффициенты, которые определяются по данным из [21]; ξ – координата, отсчитываемая от ядра атома. Отметим, что формула (7) успешно применялась для расчета диамагнитной восприимчивости и атомных факторов рассеяния рентгеновского излучения.

Численные расчеты по формулам (1)–(7) проводились следующим образом. Обычно для приближенного вычисления несобственных интегралов с одним бесконечным пределом применяется метод Гаусса–Лагерра [22, стр. 890]. В нашем случае подынтегральные функции в формулах (1) и (4) имеют сложный осциллирующий характер поведения на коротких расстояниях, вследствие чего достижение приемлемой точности требует вычисления порядка ста и более корней полиномов Лагерра. Вдобавок большая часть из них приходится на участки, где значения функций ничтожно малы и поэтому не привносят ощутимого вклада в результирующую сумму. В связи с этим метод Гаусса–Лагерра оказывается не столь результативным, несмотря на рекомендацию из

работы [18]. Нами интегрирование проводилось в ограниченных областях, но в пределах которых располагаются “эффективные” части функций. Область интегрирования для (1) представляла собой квадрат размером 60×60 , а для (4) – прямоугольник размером 2×60 . При этом расстояния в 40–60 а.е. уже достаточно велики, чтобы служить хорошим приближением к бесконечности. Расстояние между атомами во всех расчетах изменялось в широком интервале: от 0.5 до 20 а.е. с шагом 0.05 а.е.

Численное интегрирование проводилось методом трапеций [22, стр. 885], который наиболее устойчив к накоплению локальных ошибок. Расчетная сетка состояла из $\approx 5 \cdot 10^8$ точек, что в итоге гарантировало 4–6 верных знаков после запятой. Сам алгоритм был распараллелен для проведения вычислений на графическом процессоре и реализован в программной среде CUDA C++. Это позволило уменьшить время работы программы на порядки. Разработанный численный алгоритм и программа тестировались путем сравнения расчетов потенциала межатомного взаимодействия с данными из работ [23, 24] для системы Ag–Ag (рис. 1).

Параметры модельных парных потенциалов определялись по табулированным кривым зависимости $U(r)$. Минимумы потенциальных функций находились напрямую из табличных данных посредством их перебора. При этом погрешность по расстоянию соответствует шагу разбиения и в нашем случае не превышает 0.05 а.е. Показатели экспонент также оценивались численно по графикам функций $U(r)$ в точках минимума с приближенным согласованием по жесткости межатомной связи k_a , т.е. через вторые производные функций в точках минимума. Данный способ оказался более эффективным по сравнению с такими опробованными нами оптимизационными методами, как методы Ньютона, Левенберга–Марквардта и сопряженных градиентов, реализация которых критически зависит от начальных условий и не всегда обеспечивает единственное решение.

3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты проведенных расчетов в виде графиков представлены на рис. 2–4. Расчеты позволяют идентифицировать параметры модельных парных потенциалов, а также проверить правила

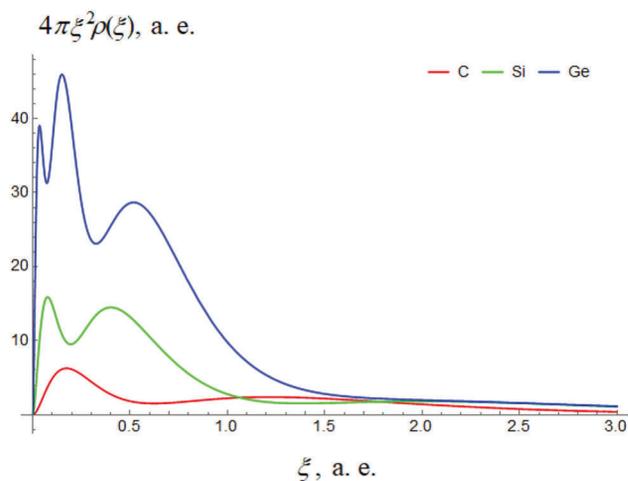


Рис. 2. Распределение радиальных электронных плотностей атомов.

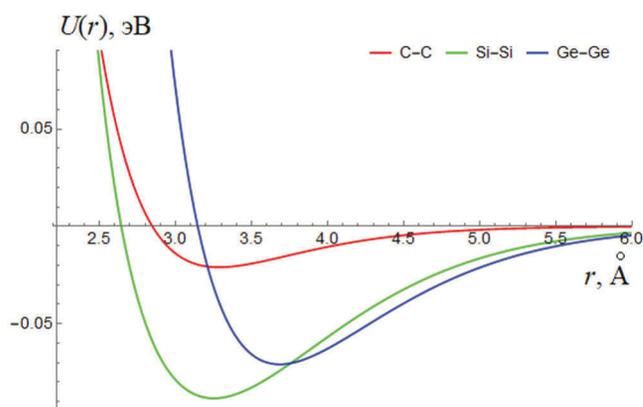


Рис. 3. Потенциалы взаимодействия гомоатомных пар.

комбинирования Лоренца–Бертло, которые широко используются на практике [5]. Параметры этих потенциалов всегда определяются *ad hoc* и зависят от особенностей той или иной задачи (см., например, [25–28]). В простейшем случае для парного межатомного потенциала взаимодействия имеем аппроксимацию [10]

$$U(r) = D(X^2 - 2X), \quad (8)$$

где D – глубина потенциальной ямы, $X = X(r)$ – функция, которая задает зависимость от расстояния между атомами. Если принять $X = (r_0/r)^6$ и $X = \exp\{\alpha(r_0 - r)\}$, то из (8) получим соответственно потенциалы Леннарда–Джонса и Морзе:

$$U(r) = D \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (9)$$

$$k_a = U''(r_0) = \frac{72D}{r_0^2},$$

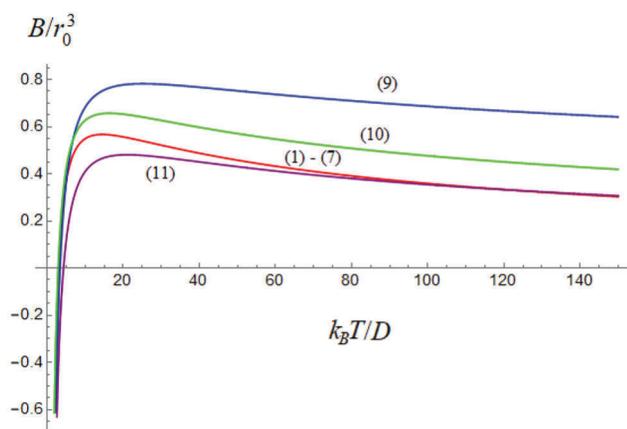


Рис. 4. Потенциалы взаимодействия гетероатомных пар.

$$U(r) = D \left[\exp\{2\alpha(r_0 - r)\} - 2\exp\{\alpha(r_0 - r)\} \right], \quad (10)$$

$$k_a = U''(r_0) = 2D\alpha^2,$$

где r_0 — равновесное расстояние между атомами, α определяет кривизну потенциальной функции в области минимума. Потенциал (9) при $r \rightarrow \infty$ имеет физически правильную степенную асимптотику, свойственную силам Ван-дер-Ваальса. Однако наши расчеты показывают, что расчет по формуле (9) дает слишком крутой рост энергии отталкивания при уменьшении межатомного расстояния. В этом отношении более оправданным оказывается потенциал (10), в котором учитывается плавность силы отталкивания за счет параметра α . Но недостатком формулы (10) является отсутствие особенности при $r \rightarrow 0$. В определенной мере положительные свойства потенциалов (9) и (10) можно объединить, если в (8) принять функцию вида $X = (r_0/r)^m \exp\{\alpha(r_0 - r)\}$, где $m \geq 0$. В итоге находим

$$U(r) = D \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{2m} \exp\{2\alpha(r_0 - r)\} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \exp\{\alpha(r_0 - r)\} \right], \quad (11)$$

Таблица 1. Параметры модельных потенциалов

Атомная пара	D , эВ	r_0 , Å	r_c , Å	α , Å ⁻¹		m
				(10)	(11)	
C–C	0.021	3.286	1.50	1.473	1.219	1/2
Si–Si	0.088	3.250	2.32	1.458	1.204	1/2
Ge–Ge	0.071	3.685	2.42	1.402	1.165	1/2
C–Si	0.035	3.467	1.91	1.394	1.148	1/2
C–Ge	0.035	3.540	1.96	1.45	1.206	1/2
Si–Ge	0.078	3.491	2.37	1.413	1.166	1/2

$$k_a = U''(r_0) = \frac{2D}{r_0^2} (\alpha r_0 + m)^2.$$

При $m=0$ из (11) следует формула (10) для потенциала Морзе. Экранированный кулоновский потенциал для энергии отталкивания отвечает значению $m=1/2$. При $m=1$ из (11) получается потенциал, предложенный ранее одним из авторов для моделирования силовых сигналов в атомно-силовом микроскопе в работе [28]; в области межатомного притяжения здесь возникает потенциал типа потенциала Юкавы. Таким образом, формула (11) более гибко описывает расчеты в приближении электронного газа во всем диапазоне расстояний (при $r \in (0, \infty)$), чем формулы (9) и (10) и может быть полезной при исследовании свойств реальных газов и жидкостей методами молекулярной динамики и Монте-Карло. Кроме того, потенциал (11) представляется перспективным для создания упрощенных численных моделей адсорбционных явлений в наноразмерных системах, которые эффективно изучаются с применением теории функционала электронной плотности [29–33].

В табл. 1 приведены параметры потенциалов (9)–(11), вычисленные по (1)–(7) в заданном интервале межатомных расстояний. Обращает на себя внимание то, что параметр α в выражениях (10), (11) слабо изменяется и имеет приблизительно одно и то же значение для различных атомов — соответственно 1.4 и 1.2 Å⁻¹. Для сравнения приведены также суммы ковалентных радиусов r_c для взаимодействующих атомов [34]. Их значения задают расстояния, на которых образуются ковалентные неполярные связи. При таких расстояниях (~0.2 нм) для атомов подгруппы углерода использованное приближение уже не работает.

Наиболее часто параметры взаимодействия разнородных атомов оцениваются по параметрам взаимодействия одинаковых атомов согласно правилам комбинирования Лоренца–Бертло [5]:

$$D_{ab} = (D_a D_b)^{1/2}, \quad r_{ab} = \frac{r_a + r_b}{2}. \quad (12)$$

Из теории функционала электронной плотности следует, что правила комбинирования (12) не могут считаться универсальными. Так, в нашем случае для системы C–Si эти правила не выполняются даже качественно. Расчеты из первых принципов дают $r_{ab} > r_a, r_b$, что не согласуется с (12). Это объясняется электронным строением взаимодействующих атомов. Вдали от ядер имеется область пространства, в которой электронная плотность атома углерода превышает электронную плотность атома кремния (см. рис. 1), что приводит к изменению энергии отталкивания.

Расчеты потенциальных функций по формулам (1)–(7) в области действия сил притяжения позволяют провести оценки дисперсионных констант C_6 с помощью метода наименьших квадратов и функции $U(r) = -C_6/r^6$. С другой стороны, имеет место формула Слэтера–Кирквуда, которая получена вариационным методом [1, стр.36]:

$$C_6 = \frac{3}{2} \frac{\alpha_a \alpha_b}{(\alpha_a/N_a)^{1/2} + (\alpha_b/N_b)^{1/2}}, \quad (13)$$

где $\alpha_{a,b}$ и $N_{a,b}$ – статические поляризуемости и валентности атомов. В нашем случае были приняты следующие значения: $\alpha_C = 12$ а.е., $\alpha_{Si} = 34.6$ а.е., $\alpha_{Ge} = 41.7$ а.е. [16] и $N_a = N_b = 4$. В табл. 2 приведены результаты наших расчетов в сравнении с данными из работ [16, 17]. Можно видеть, что все значения согласуются друг с другом по порядку величины.

Полученными результатами можно воспользоваться для расчета второго вириального коэффициента [35, 36]:

$$B(T) = -2\pi \int_0^\infty \left[\exp\left(-\frac{U(r)}{k_B T}\right) - 1 \right] r^2 dr, \quad (14)$$

где T – температура, k_B – постоянная Больцмана, потенциал $U(r)$ определяется по (1)–(7) или (9)–

Таблица 2. Константы дисперсионного взаимодействия

Атомная пара	C_6 , а.е.			
	(1)–(7)	(13)	[16]	[16, 17]
C–C	42.3	62.4	42.7	46.6
Si–Si	340	305	317	305
Ge–Ge	452	404	359	354
C–Si	128	133	–	–
C–Ge	147	151	–	–
Si–Ge	394	351	–	–

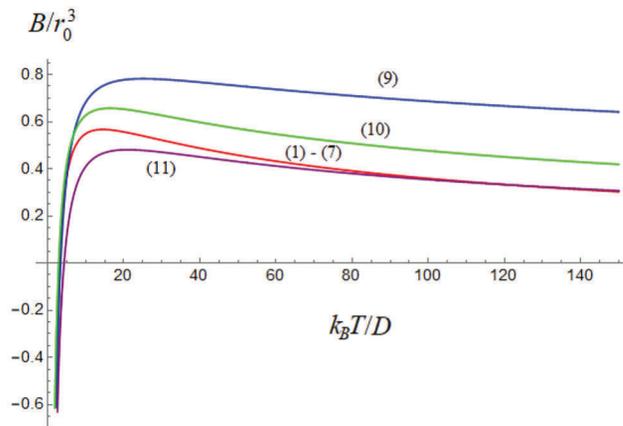


Рис. 5. Температурная зависимость второго вириального коэффициента для углерода.

(11). С физико-химической точки зрения данный расчет не столь информативен по отношению к газообразным фазам углерода, кремния и германия в широком температурном диапазоне, но позволяет осуществить выбор модельного потенциала применительно к вириальному уравнению состояния, т.е. к моделированию термодинамических свойств газов Ван-дер-Ваальса.

Реперный расчет функции $B(T)$ для системы Ag–Ag демонстрирует удовлетворительное совпадение с литературными данными. Для глубины потенциальной ямы и равновесного расстояния в нашем случае имеем $D/k_B = 129.51$ К и $r_0 = 3.649$ Å. В [18] были найдены значения $D/k_B = 126.752$ и $r_0 = 3.63$ Å. Некоторое несоответствие между нашими расчетами и расчетами из [18] по системе Ag–Ag обусловлено выбором функции электронной плотности. Оптимизация согласно экспериментальным данным и формуле (8) из [36], которая получается путем интегрирования (14) с учетом потенциала Леннарда–Джонса (9), дает значения того же порядка: $D/k_B = 119$ К и $r_0 = 3.859$ Å. Разница между нашими расчетами функции $B(T)$ и расчетами по формуле (8) из [36] в небольшой окрестности точки Бойля и ниже этой точки не превышает 10%. Расчеты с потенциалом из [24] с экспериментальными данными для аргона согласуются хуже (см. [37]).

На рис. 5 представлены результаты расчета функции $B(T)$ для газа Ван-дер-Ваальса атомов углерода. Во всех случаях интеграл (14) рассчитывался в интервале, в котором табулировалась функция $U(r)$ в приближении электронного газа (1)–(7). Численное вычисление интеграла (14) проводилось методом трапеций. Как и ожидалось,

наиболее близкими к модели электронного газа оказываются потенциалы (10) и (11). Если же варьировать параметры модельных потенциалов (9)–(11), то во всех случаях можно добиться лучшего совпадения с расчетами из первых принципов или экспериментальными данными по второму вириальному коэффициенту, как это сделано, например, в работе [36]. Но тогда сами потенциальные функции будут заметно отличаться друг от друга и от фундаментальной зависимости, которая строится по формулам (1)–(7).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе построены зависимости потенциальной энергии нековалентного взаимодействия от расстояния для атомов углерода, кремния и германия во всех сочетаниях. В известных нам монографиях и статьях, посвященных этим и другим близким вопросам, подобные зависимости отсутствуют. Использовалась теория электронного газа [18–20], в которой электронная плотность атомов учитывалась в приближении Хартри–Фока [21]. Определены параметры модельных межатомных потенциалов, которые могут использоваться в различных статистических и термодинамических теориях. Показано, что широко используемые правила комбинирования Лоренца–Бертло для параметров взаимодействия не всегда работают. Правила, в частности, дают ошибочные результаты для системы C–Si. В качестве примера проведены модельные расчеты второго вириального коэффициента для пара атомов углерода. Эти расчеты, разумеется, нельзя считать физически приемлемыми в широком температурном диапазоне, особенно в области низких температур, соответствующих конденсации пара, но они формально подтверждают применимость с почти одинаковым успехом всех проанализированных модельных потенциалов для построения уравнений состояния.

Авторы искренне признательны Рецензенту за высказанные замечания, устранение которых позволило улучшить статью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бараиш Ю.С.* Силы Ван-Дер-Ваальса. М.: Наука, 1988.
2. *Матиенко Л.И., Миль Е.М., Бинюков В.И.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 87; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20060084>
3. *Rapaport D.C.* The Art of Molecular Dynamics Simulation. N.Y.: Cambridge University Press, 2004.
4. *Помттер Д.* Вычислительные методы в физике. М.: Мир, 1975.
5. *Рум М.* Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета. Ижевск: РХД, 2005.
6. *Суздалев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006.
7. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007.
8. *Kadau K., Barber J.L., Germann T.C. et al.* // Philos. Trans. R. Soc., A. 2010. V. 368. P. 1547; <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0218>
9. *Cosden I.A., Lukes J.R.* // Comput. Phys. Commun. 2013. V. 184. № 8. P. 1958; <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.03.009>
10. *Гудман Ф., Вахман Г.* Динамика рассеяния газа поверхностью. М.: Мир, 1980.
11. *Каплан И.Г.* Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2017.
12. *Parr R.G., Yang W.* Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford University Press, 1989.
13. *Balamane H., Halicioglu T., Tiller W.A.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 4. P. 2250; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.2250>
14. *Erhart P., Albe K.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 035211; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035211>
15. *Kim E.H., Shin Y.H., Lee B.J.* // Calphad. 2008. V. 32. № 1. P. 34; <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.12.003>
16. *Chu X., Dalgarno A.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. № 9. P. 4083; <https://doi.org/10.1063/1.1779576>
17. *Zhang G.X., Tkatchenko A., Paier J. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 245501; <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.245501>
18. *Gordon R.G., Kim Y.S.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 6. P. 3122; <https://doi.org/10.1063/1.1677649>
19. *Waldman M., Gordon R.G.* // Ibid 1972. V. 71. № 3. P. 1325; <https://doi.org/10.1063/1.438433>
20. *Дедков Г.В.* // УФН 1995. Т. 165. № 8. С. 919; <https://doi.org/10.3367/UFNr.0165.199508c.0919>
21. *Strand T.G., Bonham R.A.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 6. P. 1686; <https://doi.org/10.1063/1.1725380>
22. *Abramowitz M., Stegun I.A.* Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables. N. Y.: Dover Publications, 1972.
23. *Barker J.A., Pompe A.* // Aust. J. Chem. 1967. V. 21 №7. P. 1683; <https://doi.org/10.1071/CH9681683>

24. Tang K. T., Toennies J. P. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P.4976;
<https://doi.org/10.1063/1.1543944>
25. Магомедов М.Н. // *ФТТ* 2020. Т. 62. № 7. С. 998;
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2020.07.49462.026>
26. Шарафутдинов Г.З. // *Вестн. МГУ. Сер. 1, Математика, Механика.* 2017. № 6. С. 34;
<https://doi.org/10.3103/S0027133017060012>
27. Рехвиашвили С.Ш., Бухурова М.М., Сокуров А.А. // *ЖНХ.* 2020. Т. 65. № 9. С. 1229;
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20090135>
28. Рехвиашвили С.Ш. // *Мат. моделирование.* 2003. Т. 15. № 2. С. 62.
29. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 7. С. 67;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070025>
30. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 4. С. 72;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22040021>
31. Дохликова Н.В., Озерин С.А., Доронин С.В. и др. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 6. С. 72;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060024>
32. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 7. С. 76;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22070044>
33. Руденко Е.И., Дохликова Н.В., Гатин А.К. и др. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 7. С. 70;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23070166>
34. Ruukkö P., Atsumi M. // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. P. 186;
<https://doi.org/10.1002/chem.200800987>
35. Мейсон Э., Сперлинг Т. *Вириальное уравнение состояния.* М.: Мир, 1972.
36. Edalat M., Lan S.S., Pang F., Mansoori G.A. // *Intern. J. Thermophys.* 1980. V. 1. № 2. P. 177;
<https://doi.org/10.1007/BF00504519>
37. Nitzke I., Pohl S., Thol M., Span R., Vrabec J. // *Mol. Phys.* 2022. V. 120. № 11. P. 1;
<https://doi.org/10.1080/00268976.2022.2078240>

NON-COVALENT INTERACTION OF CARBON, SILICON AND GERMANIUM ATOMS

A. A. Sokurov, S. S. Rekhviashvili^{1*}

¹*Institute of Applied Mathematics and Automation – the filial branch of Federal State Budgetary Scientific Establishment
“Federal Scientific Center “Kabardin-Balkar Scientific Center of Russian Academy of Sciences”, Nalchik, Russia*

*E-mail: rsergo@mail.ru

From first principles (electron gas approximation) the calculation of non-covalent interaction potentials for homo- and heteroatomic pairs of carbon, silicon and germanium without the formation of valence chemical bonds was carried out. The calculations took into account the coulomb, kinetic, exchange, and correlation contributions to the interaction energy. The electron density was set taking into account the shell structure of atoms in the Hartree-Fock approximation. The parameters of the Lennard-Jones and Morse potentials and the constants of the dispersion interaction are calculated for all cases. It is shown that for non-covalent interaction the known empirical rules of Lorentz-Berthelot combination for potential parameters are not always fulfilled. Based on the calculations a new generalized potential is proposed that can be used in molecular dynamics and Monte Carlo simulations, as well as in constructing equations of state. Calculations of the second virial coefficient for monoatomic carbon vapor are carried out.

Keywords: non-covalent interaction, electron density functional method, Hartree-Fock method, electron gas approximation, pair interaction potential, parameters of pair potentials, second virial coefficient.

REFERENCES

1. Yu.S. Barash, Van Der Waals forces. M.: Nauka, 1988. (In Russian)
2. L.I. Matienko, E.M. Mil, V.I. Binyukov, Russ. J. Phys. Chem. B **14**, 559 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120030227>
3. D.C. Rapaport, The Art of molecular dynamics simulation. N.Y.: Cambridge University Press, (2004).
4. D. Potter, Computational Physics. N.Y.: J. Wiley, (1973).
5. M. Rieth, Nano-engineering in science and technology: An introduction to the world of nano-design. Singapore: World Scientific, (2003).
6. I.P. Suzdalev, Nanotechnology: physical chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials. M.: KomKniga, (2006). (In Russian)
7. A.I. Gusev, Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies. M.: Fizmatlit., (2007). (In Russian)
8. K. Kadau, J.L. Barber, T.C. Germann et al., Philos. Trans. R. Soc., A **368**, 1547 (2010).
<https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0218>
9. I.A. Cosden, J.R. Lukes, Comput. Phys. Commun. **184**, 1958 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.03.009>
10. F.O. Goodman, H. Y. Wachman, Dynamics of Gas-surface Scattering. Elsevier Science: Academic Press, (2012).
11. I.G. Kaplan, Intermolecular interactions. Physical interpretation, computer calculations and model potentials. Chichester: John Wiley & Sons, (2006).
12. R.G. Parr, W. Yang, Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford: Oxford University Press, (1989).
13. H. Balamane, T. Halicioglu, W.A. Tiller, Phys. Rev. B **46**, 2250 (1992).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.2250>
14. P. Erhart, K. Albe, Phys. Rev. B **71**, 035211 (2005).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035211>
15. E.H. Kim, Y.H. Shin, B. J. Lee, Calphad **32**, 34 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.12.003>
16. X. Chu, A. Dalgarno, J. Chem. Phys. **121**, 4083 (2004).
<https://doi.org/10.1063/1.1779576>
17. G.X. Zhang, A. Tkatchenko, J. Paier, et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 245501 (2011).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.245501>
18. R.G. Gordon, Y.S. Kim, J. Chem. Phys. **56**, 3122 (1972).
<https://doi.org/10.1063/1.1677649>
19. M. Waldman, R. G. Gordon, J. Chem. Phys. **71**, 1325 (1972).
<https://doi.org/10.1063/1.438433>
20. G.V. Dedkov, Phys.-Usp. **38**, 877 (1995).
<https://doi.org/10.1070/PU1995v038n08ABEH000100>
21. T.G. Strand, R.A. Bonham, J. Chem. Phys. **40**, 1686 (1964).
<https://doi.org/10.1063/1.1725380>
22. M. Abramowitz, I. A. Stegun, Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables. N.Y.: Dover Publications, (1972).
23. J.A. Barker, A. Pompe, Aust. J. Chem. **21** (7), 1683 (1967).
<https://doi.org/10.1071/CH9681683>
24. K.T. Tang, J. P. Toennies, J. Chem. Phys. **118** (11), 4976 (2003).
<https://doi.org/10.1063/1.1543944>
25. M.N. Magomedov, Phys. Solid State **62** (7), 1126 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1063783420070136>
26. G.Z. Sharafutdinov, Moscow Univ. Mech. Bull. **72** (6), 129 (2017).
<https://doi.org/10.3103/S0027133017060012>
27. S.S. Rekhviashvili, M.M. Bukhurova, A.A. Sokurov, Russ. J. Inorg. Chem. **65**, 1373 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090132>

28. *S.S. Rekhviashvili*, *Matem. Mod.* **5** (2), 62 (2003). (In Russian)
29. *N.V. Dokhlikova, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadiy et al.*, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 732 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040023>
30. *N.V. Dokhlikova, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadiy et al.*, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 361 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020166>
31. *N.V. Dokhlikova, S.A. Ozerin, S.V. Doronin et al.*, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 461 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030137>
32. *N.V. Dokhlikova, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadiy, et al.*, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 772 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040042>
33. *E.I. Rudenko, N.V. Dohlikova, A.K. Gatin, et al.*, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 845 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040164>
34. *P. Pyykkö, M. Atsumi*, *Chem. Eur. J.* **15**, 186 (2009).
<https://doi.org/10.1002/chem.200800987>
35. *E.A. Mason, T.H. Spurling*, *The virial equations of state*. Oxford: Pergamon Press, (1969).
36. *M. Edalat, S. S. Lan, F. Pang, G. A. Mansoori*, *Int. J. Thermophys.* **1**, 177 (1980).
<https://doi.org/10.1007/BF00504519>
37. *I. Nitzke, S. Pohl, M. Thol, R. Span, J. Vrabec*, *Mol. Phys.* **120** (11), 1 (2022).
<https://doi.org/10.1080/00268976.2022.2078240>

УДК 544.47+544.02

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СТИМУЛИРОВАНИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ И МЕДИ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

© 2024 г. М. В. Гришин^{1*}, А. К. Гатин, С. Ю. Сарвадий,
В. Г. Слуцкий, В. А. Харитонов

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

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

Поступила в редакцию 21.08.2023;
после доработки 07.09.2023;
принята в печать 20.09.2023

Выполнены квантовохимические расчеты теплот восстановления окисью углерода простейших электронейтральных или электрически заряженных окисей и закисей никеля Ni_2O_2 и Ni_2O , а также окисей и закисей меди Cu_2O_2 и Cu_2O . Также рассчитаны теплоты превращения нейтральных или заряженных окисей и закисей меди в активные изомеры с O-радикалом. По результатам расчетов предложено объяснение экспериментальных результатов по изменению скоростей восстановления окисленных наночастиц никеля и меди окисью углерода при подаче на них электрического напряжения.

Ключевые слова: оксиды никеля и меди, электрическое напряжение, восстановление оксидов, окись углерода, квантовохимическое моделирование, реакции электрически заряженных оксидов.

DOI: 10.31857/S0207401X24090037

1. ВВЕДЕНИЕ

Работоспособность метода электрического стимулирования для увеличения скорости гетерофазных реакций на границе раздела газ – электропроводящая поверхность была установлена ранее в наших экспериментах [1–3]. При работе по этому методу на поверхность подается напряжение, приводящее к образованию на ней заряда. Заряд меняет электронную конфигурацию поверхности, что приводит к изменению реакционных свойств поверхности. Так, при 250–430 °С увеличение скорости каталитического окисления окиси углерода (СО) на поверхности наноразмерных покрытий из благородных металлов (Pt, Pd, Au) составляет 14–28% при подаче на покрытия положительного напряжения +10 В. В то же время подача отрицательного напряжения приводит к значительно меньшему эффекту.

В работах [1–3] предложено объяснение обнаруженных эффектов, основанное на квантовохимических расчетах теплот ассоциации СО и O_2 с простейшими электронейтральными и заряженными кластерами Pt, Pd и Au, а также расчетах

энергетики некоторых других реакций. В случае платины и палладия, когда образование CO_2 происходит при взаимодействии адсорбированных на поверхности металлов СО и O_2 , появление заряда приводит к увеличению поверхностной концентрации O_2 . С учетом дефицита кислорода на поверхности это вызывает увеличение скорости окисления СО на заряженных кластерах Pt и Pd. Причем увеличение концентрации O_2 при положительном заряде превышает аналогичное увеличение при отрицательном, чем объясняется больший эффект увеличения скорости реакции при подаче на платину или палладий положительного напряжения по сравнению с подачей аналогичного отрицательного напряжения.

В случае золотых наноразмерных покрытий, нанесенных на окисленную металлическую поверхность, образование CO_2 происходит при взаимодействии адсорбированных на покрытии из золота молекул СО с поверхностными оксидами металлов или с адсорбированными на оксидах молекулами O_2 . Как показали расчеты, появление на комплексах золото – СО заряда увеличивает

энергетику указанного взаимодействия, что и вызывает увеличение скорости каталитического окисления СО на заряженных наноразмерных покрытиях из золота. При этом положительное зарядение приводит к большему тепловому эффекту, чем отрицательное. Этим объясняется большее увеличение скорости окисления СО при подаче на наноразмерное покрытие из золота положительного напряжения по сравнению с подачей отрицательного.

В отличие от экспериментов [1–3], в работах [4, 5] экспериментально определялось увеличение скоростей гетерофазных реакций методом электрического стимулирования для случая, когда реакции сопровождаются изменением химического состава конденсированной фазы. В этих работах изучалось восстановление окисью углерода окисленных на воздухе наночастиц никеля и меди размером 2–4 нм. Окисленные частицы находились на электропроводящей подложке – высокоориентированном пиролитическом графите. Подложка с частицами размещалась в камере сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), где на нее подавалось напряжение и в течение 20 мин при комнатной температуре окисленные частицы подвергались воздействию СО при давлении 10^{-6} Торр. После этого давление в камере СТМ понижалось до 10^{-10} Торр и с помощью туннельной спектроскопии определялась доля поверхности частиц, восстановленная до чистого металла. В контрольных опытах напряжение на подложку не подавалось.

В [4, 5] установлено, что в случае наночастиц никеля наибольшая скорость восстановления оксидов наблюдалась при подаче положительного напряжения: при +5 В происходило восстановление 90% окисленной поверхности, в то время как при отсутствии напряжения или подаче напряжения –5 В восстановление оксидов не происходило [4]. Однако в случае наночастиц меди наибольшая эффективность для восстановления оксидов наблюдалась при подаче отрицательного напряжения: при –5 В восстанавливалось 86% оксидов, а при +5 В восстановление оксидов до металла не наблюдалось [5].

Цель настоящей работы – объяснение обнаруженных в работах [4, 5] эффектов по влиянию подаваемого на окисленные наночастицы никеля или меди напряжения на скорость их восстановления окисью углерода. Объяснение основывается

на квантовохимических расчетах энергетики взаимодействия СО с электронейтральными и заряженными оксидами указанных металлов. В силу малого размера наночастиц оксиды обладают электропроводностью, и подача на них напряжения приводит к их зарядению благодаря взаимодействию с проводящей подложкой. В качестве оксидов в расчетах использовались простейшие окиси и закиси никеля и меди, такие как Ni_2O_2 и Ni_2O , Cu_2O_2 и Cu_2O . Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программного пакета OpenMX-3.7 [6, 7] (приближение PBE13, базис s3p2d2f1 для Ni и Cu и s3p2d2 для C и O). Также рассчитывалась энергетика прерращения электронейтральных и заряженных оксидов Cu_2O_2 и Cu_2O в активные изомеры с O-радикалом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанные структуры электронейтральных и заряженных оксидов никеля Ni_2O_2 и Ni_2O приведены на рис. 1, а оксидов меди Cu_2O_2 и Cu_2O – на рис. 2. Рассчитанные теплоты реакций восстановления окиси никеля до закиси и закиси до чистого металла Ni_2 с окисью углерода в зависимости от заряда оксидов приведены в табл. 1, а теплот аналогичных реакций для случая меди – в табл. 2.

Известно, что при использовании окиси углерода восстановление оксидов никеля происходит при ее взаимодействии с атомами O в исходных оксидах [8, 9]. При этом скорость восстановления должна расти с ростом энергетики взаимодействия. Как следует из табл. 1, при восстановлении окисью углерода как окиси никеля, Ni_2O_2 , так и его закиси Ni_2O , наибольшее энерговыделение имеет место в случае, когда исходные оксиды заряжены положительно. Именно этим обстоятельством и объясняется наблюдаемая в экспериментах максимальная скорость восстановления наночастиц оксидов никеля при подаче на них положительного напряжения.

Однако в случае меди наблюдается обратная корреляция между энерговыделением и скоростью восстановления оксидов. Из табл. 2 следует, что при переходе от отрицательно к положительно заряженным оксидам энерговыделение восстановления растет, в то время как экспериментальная скорость восстановления при таком переходе падает [5]. Это означает, что механизм восстанов-

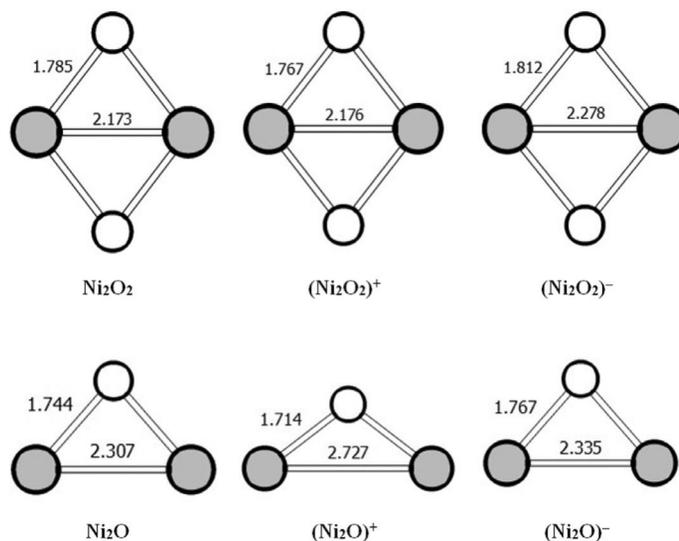


Рис. 1. Структуры электронейтральных, а также положительно и отрицательно заряженных окиси никеля Ni_2O_2 и закиси никеля Ni_2O : серые кружки – Ni, белые – O. Числа – расстояния в ангстремах.

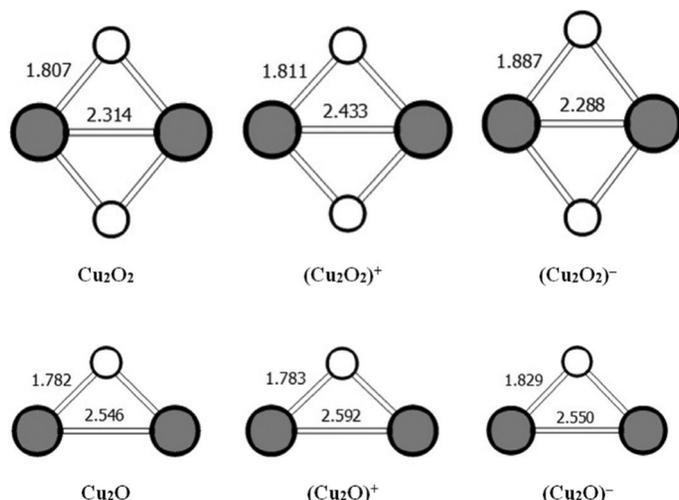


Рис. 2. Структуры электронейтральных, а также положительно и отрицательно заряженных окиси меди Cu_2O_2 и закиси меди Cu_2O : серые кружки – Cu, белые – O. Числа – расстояния в ангстремах.

ления оксидов меди отличен от механизма восстановления оксидов никеля.

Мы предположили, что в случае меди СО реагирует не с атомами О в исходных оксидах, а с О-радикалами, образующимися при изомеризации оксидов. Рассчитанные структуры активных изомеров с О-радикалами для Cu_2O_2 и Cu_2O приведены на рис. 3, а значения теплот изомеризации – в табл. 3. На рис. 3 также указаны рассчитанные спины О-радикалов в активных изомерах в диапазоне значений от 0.37 до 0.82. Для сравнения рассчитанные спины радикала О в таких известных агентах окисления СО, как HO_2 и OH , составляют 0.37 и 0.53 соответственно. Скорость

окисления СО растет с увеличением концентрации О-радикалов. Из табл. 3 следует, что образование О-радикалов энергетически наиболее выгодно для отрицательно заряженных оксидов меди. Вследствие этого концентрация О-радикалов максимальна на поверхности отрицательно заряженных оксидов, чем и объясняется максимальная скорость восстановления оксидов меди при подаче на них отрицательного напряжения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе квантовохимических расчетов предложено объяснение полученных нами ранее экспериментальных данных по влиянию подава-

Таблица 1. Рассчитанные значения теплот (в ккал/моль) реакций восстановления окиси никеля до закиси и закиси до чистого металла Ni₂ с использованием СО в зависимости от заряда оксидов

Реакция	Заряд		
	0	+	–
Ni ₂ O ₂ + CO → Ni ₂ O + CO ₂	33.9	68.5	1.7
Ni ₂ O + CO → Ni ₂ + CO ₂	17.6	21.7	6.4

Таблица 2. Рассчитанные значения теплот (в ккал/моль) реакций восстановления окиси меди до закиси и закиси до чистого металла Cu₂ с использованием СО в зависимости от заряда оксидов

Реакция	Заряд		
	0	+	–
Cu ₂ O ₂ + CO → Cu ₂ O + CO ₂	55.3	79.2	25.3
Cu ₂ O + CO → Cu ₂ + CO ₂	42.0	38.3	33.9

Таблица 3. Рассчитанные значения теплот (в ккал/моль) превращения окиси и закиси меди в активные изомеры с О-радикалом в зависимости от заряда оксидов

Реакция	Заряд		
	0	+	–
Cu ₂ O ₂ → O–Cu ₂ O	–2.6	–11.2	1.5
Cu ₂ O → O–Cu ₂	–34.7	–56.9	1.3

емого на покрытие из наночастиц оксидов никеля или меди электрического напряжения на скорость их восстановления окисью углерода. В экспериментах максимальное увеличение скорости восстановления оксидов никеля наблюдалось при подаче на них положительно напряжения, в то время как для оксидов меди тот же эффект на-

блюдался при подаче отрицательного напряжения. В силу малого размера наночастиц оксиды обладают электропроводностью и подача на их поверхность напряжения приводит к электрическому зарядению оксидов благодаря взаимодействию с проводящей подложкой.

В расчетах на примерах простейших оксидов никеля (Ni₂O₂, Ni₂O) и меди (Cu₂O₂, Cu₂O) установлено влияние зарядения оксидов на теплоту их восстановления окисью углерода. Показано, что для всех оксидов теплота реакции Me_xO_y + CO → Me_xO_{y-1} + CO₂ максимальна для положительно заряженных оксидов. Кроме того, в расчетах на примерах превращения Cu₂O₂ и Cu₂O в изомеры с О-радикалом определялось влияние заряда оксидов меди на энергетику процесса образования отрицательно заряженных атомов кислорода на их поверхности. Установлено, что образование О-радикалов энергетически наиболее выгодно для отрицательно заряженных оксидов меди.

В случае никеля восстановление оксидов происходит при взаимодействии СО с атомами О в исходных оксидах. При этом скорость восстановления растет с ростом энергии взаимодействия. Максимальная расчетная энергия восстановления имеет место для положительно заряженных оксидов, чем и объясняется наблюдаемая в экспериментах максимальная скорость восстановления оксидов никеля при подаче на них положительного напряжения.

В случае меди восстановление оксидов происходит при взаимодействии СО с О-радикалами, образующимися при изомеризации исходных оксидов. Скорость взаимодействия растет с увеличением концентрации О-радикалов. Расчетным

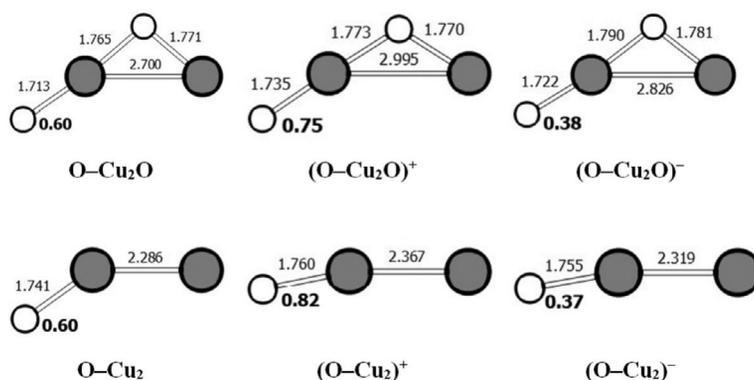


Рис. 3. Структуры электронейтральных, а также положительно и отрицательно заряженных активных изомеров с О-радикалом для окиси меди Cu₂O₂ и закиси меди Cu₂O: серые кружки – Cu, белые – O. Спины О-радикалов обозначены жирным шрифтом. Числа – расстояния в ангстремах.

путем установлено, что образование О-радикалов энергетически наиболее выгодно для отрицательно заряженных оксидов меди. Как следствие, концентрация О-радикалов на поверхности отрицательно заряженных оксидов максимальна, чем и объясняется максимальная скорость восстановления оксидов меди при подаче на них отрицательного напряжения.

Радикальный механизм восстановления оксидов меди посредством взаимодействия СО с О-радикалами на поверхности медных оксидов предложен впервые.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН (тема № 5 122040500058-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 84.
2. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 3.
3. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 3.
4. Гришин М.В., Гатин А.К., Голубев Е.К. и др. // Коллоид. журн. 2023. Т. 85. № 1. С. 19.
5. Grishin. M. V., Gatin A. K., Kharitonov V. A., et al. // Russ. J. of Phys. Chem. 22. V.16. №2. P.211;
6. Ozaki T. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 155108.
7. Ozaki T., Kino H. // Ibid. B. 2004. V. 69. P. 195113.
8. Dey S., Dhal C.C., Mohan D., Prasad R. // Adv. Compos. Hybrid Mater. 2019. V. 2. P. 626.
9. Dey S., Metha N.S. // Chem. Eng. J. Adv. 2020. V. 1. 100008.

QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF REACTIONS INVOLVED IN ELECTRICALLY ENHANCED REDUCTION OF NICKEL AND COPPER NANO-OXIDES WITH CARBON MONOXIDE

M.V. Grishin^{1*}, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadii, V.G. Slutskii, and V.A. Kharitonov

¹*Semenov Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia*

**e-mail: grishin@chph.ras.ru*

Abstract. Quantum chemical calculations are performed to determine the heats of reduction with CO of the simplest electrically neutral or electrically charged oxides of nickel (Ni_2O_2 , Ni_2O) and copper (Cu_2O_2 , Cu_2O). Also calculated are the heats of conversion of neutral or charged copper oxides to active isomers with an O radical. Based on the calculated results, an explanation is proposed for the change in the rates of reduction of nickel and copper nano-oxides with carbon monoxide caused by applying an electrical voltage to the oxides.

Keywords: nickel and copper nano-oxides under applied voltage, nano-oxide reduction with CO, quantum chemical simulations of reactions of electrically charged oxides

REFERENCES

1. M.V. Grishin, A.K. Gatin, V.G. Slutskii, A.S. Fedotov, V.A. Kharitonov, B.R. Shub. *Russian Journal of Physical Chemistry B* **14**(3), 547(2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120020050>
2. M.V. Grishin, A.K. Gatin, V.G. Slutskii, A.S. Fedotov, V.A. Kharitonov, B.R. Shub. *Russian Journal of Physical Chemistry B* **15**(5), 777(2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121050031>
3. M.V. Grishin, A.K. Gatin, V.G. Slutskii, A.S. Fedotov, V.A. Kharitonov, B.R. Shub. *Russian Journal of Physical Chemistry B* **17**(1), 49(2023).
<https://doi.org/10.10101134/S1990793123010050>
4. M.V. Grishin, A.K. Gatin, E.K. Golubev, N.V. Dokhlikova, S.A. Ozerin, S.Yu. Sarvadii, I.G. Stepanov, V.G. Slutskii, V.A. Kharitonov, B.R. Shub. *Colloid Journal*. **85**, 16(2023).
<https://doi.org/10.1134/S1061933X22600464>
5. M.V. Grishin, A.K. Gatin, V.A. Kharitonov, S.A. Ozerin, S.Yu. Sarvadii, B.R. Shub. *Russian Journal of Physical Chemistry B* **16**(2), 211(2022).
<https://doi.org/10.1134/S199079312232001X>
6. T. Ozaki. *Phys. Rev. B* **67**, 155108(2003).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155108>
7. T. Ozaki, H. Kino. *Phys. Rev. B* **69**, 195113(2004).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113>
8. S. Dey, C.C. Dhal, D. Mohan, R. Prasad. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. **2**, 626 (2019).
<https://doi.org/10.1007/s42114-019-00126-3>
9. S. Dey, N.S. Metha. *Chemical Engineering Journal Advances*. **1**, 100008(2020).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.10008>

УДК 544.431.7

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ КАТЕХОЛАМИНОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ TRITON X-100

© 2024 г. В. А. Рябкова, И. В. Тихонов*, Е. М. Плисс

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

E-mail: tikhonoviv.y-su@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2024;

после доработки 27.03.2024;

принята в печать 22.04.2024

Исследовано влияние катехоламинов на окисление метиллинолеата в мицеллах Triton X-100. Установлено, что катехоламины не тормозят окисление при физиологическом значении $\text{pH} = 7.4$. Ингибирование возможно только в присутствии фермента супероксиддисмутазы или при более низких значениях pH среды. Причиной данного эффекта является взаимодействие анионных форм фенолов и феноксильных радикалов с кислородом с образованием супероксидных анион-радикалов. Высокие значения коэффициентов ингибирования для катехоламинов в присутствии супероксиддисмутазы обусловлены реакциями циклизации образующихся орто-хинонов, приводящими к регенерации ОН-групп.

Ключевые слова: катехоламины, метиллинолеат, антиоксидантная активность, супероксидный анион-радикал, супероксиддисмутаза.

DOI: 10.31857/S0207401X24090042

1. ВВЕДЕНИЕ

Катехоламины играют важную роль в жизнедеятельности организмов, выполняя нейромедиаторные функции. По химической природе катехоламины являются производными пирокатехина, т.е. относятся к полифенолам. Ранее было показано, что многие полифенолы являются эффективными антиоксидантами [1–3], а некоторые из них по силе действия сравнимы с α -токоферолом. В этой связи следует ожидать, что катехоламины обладают антиоксидантными свойствами. Исследование активности антиоксидантов проводят как с использованием в качестве субстратов окисления объектов биологической природы, так и с применением модельных систем [4]. Удобной моделью для изучения антиоксидантов в условиях, приближенных к липидной мембране, является окисление метиллинолеата в мицеллах [3]. Исследование с применением данной модели ранее было проведено только для двух представителей катехоламинов; результаты имеют неоднозначный характер [5]. В настоящей работе исследовано влияние катехоламинов на окисление метиллинолеата в мицеллах Triton X-100 при различных значениях pH среды, а также в присутствии фермента супероксиддисмутазы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие реактивы производства компании Sigma-Aldrich: азоинициатор – 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорид (AAPH); мицеллообразователь – Triton X-100, субстрат окисления – метиллинолеат (LH); катехоламины (в виде гидрохлоридов) – адреналин, норадреналин, 3,4-дигидроксибензилаланин (ДОФА), дофамин. Супероксиддисмутаза (СОД) из бычьей печени применялась как акцептор супероксидных радикалов.

Буферный раствор готовили путем смешивания индивидуальных растворов NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 производства компании Merck (Germany) концентрации $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, которые дополнительно очищали от следов переходных металлов с помощью ионообменной смолы Chelex-100 производства компании Bio-Rad (USA).

Окисление LH ($0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) исследовали в мицеллах Triton X-100 ($0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в фосфатном буфере ($0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) под действием инициатора AAPH ($0.004 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) при 310 К. Кинетику поглощения кислорода при окислении LH изучали с использованием кислородного биологического монитора YSI 5300A (USA). Скорость

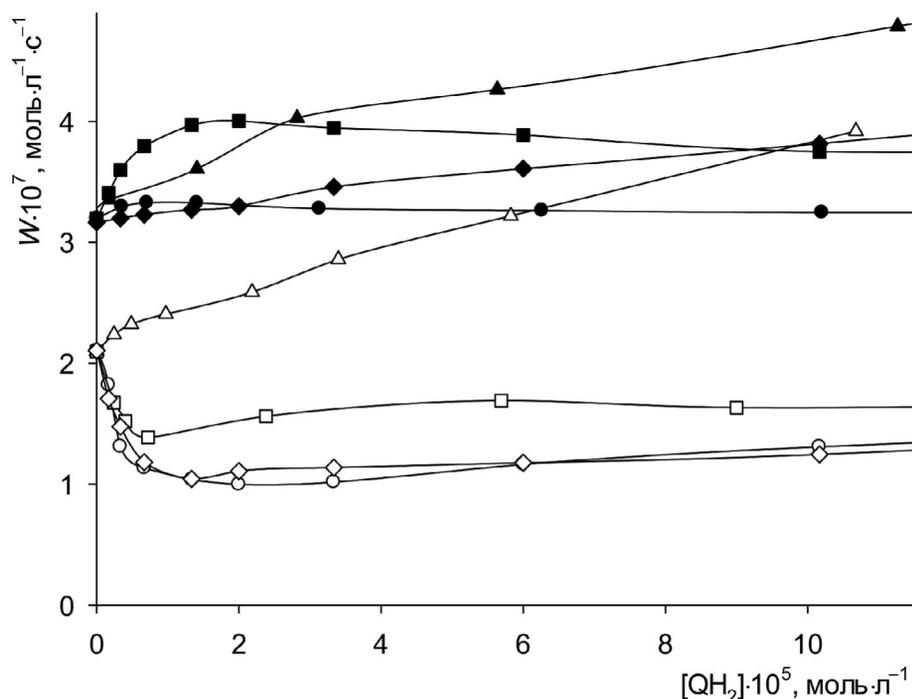


Рис. 1. Зависимость скорости окисления ЛН в мицеллах W от концентрации адреналина (\blacktriangle , \triangle), норэдреналина (\blacklozenge , \lozenge), ДОФА (\blacksquare , \square) и дофамина (\bullet , \circ) в отсутствие (темные точки) и в присутствии 100 ед./мл СОД (светлые точки) при $\text{pH} = 7.4$.

инициирования W_i определяли методом ингибиторов по времени окончания периода индукции τ_{ind} с помощью соотношения $W_i = 2[\text{InH}]_0/\tau_{ind}$. В качестве ингибитора (InH) при этом использовали 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилбензохроман-2-карбоновую кислоту (Sigma Aldrich). Коэффициенты ингибирования f определяли по формуле

$$f = \tau_{ind} W_i / [\text{QH}_2].$$

Величины τ_{ind} определяли интегральным методом по уравнению

$$\tau_{ind} = \int_0^{\infty} \left(1 - \left(\frac{W}{W_0} \right)^2 \right) dt,$$

где $[\text{QH}_2]$ — концентрация фенола, W_0 и W — скорость окисления в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно.

Значение константы скорости реакции фенолов с пероксидным радикалом, k_4 , определяли по изменению скорости ингибированного окисления во времени согласно уравнению [6]

$$\ln \frac{1 + W/W_0}{1 - W/W_0} - \frac{W_0}{W} = \frac{k_4 W_0}{k_2 [\text{LH}]} t + \text{const},$$

где k_2 — константа скорости продолжения цепи в ЛН ($70 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [7]).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально исследовано влияние катехоламинов на окисление ЛН в мицеллах Triton X-100 при $\text{pH} = 7.4$. Установлено, что введение катехоламинов приводит не к снижению скорости окисления, а даже к некоторому ее возрастанию (рис. 1, сплошные точки). Таким образом, катехоламины не проявляют антиоксидантного действия при окислении ЛН в мицеллах Triton X-100 при $\text{pH} = 7.4$. Ранее такой эффект был обнаружен для отдельных катехоламинов [5], гидрохинонов [8, 9] и производных пирогаллола [3]. Отсутствие антиоксидантного действия у ДОФА и дофамина авторы объясняли их высокой гидрофильностью [5], приводящей к низкой локальной концентрации в мицеллах. Но более вероятной причиной этого эффекта является взаимодействие фенола QH_2 или феноксильного радикала QH^\bullet с кислородом, приводящее к образованию гидропероксидного (супероксидного) радикала, ведущего далее цепь окисления [3, 8]. В этом случае ингибирование возможно только при эффективном устранении радикалов $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ из системы, которого можно достигнуть путем введения фермента супероксиддисмутазы [3, 8, 9]. Поэтому далее было исследовано влияние концентрации

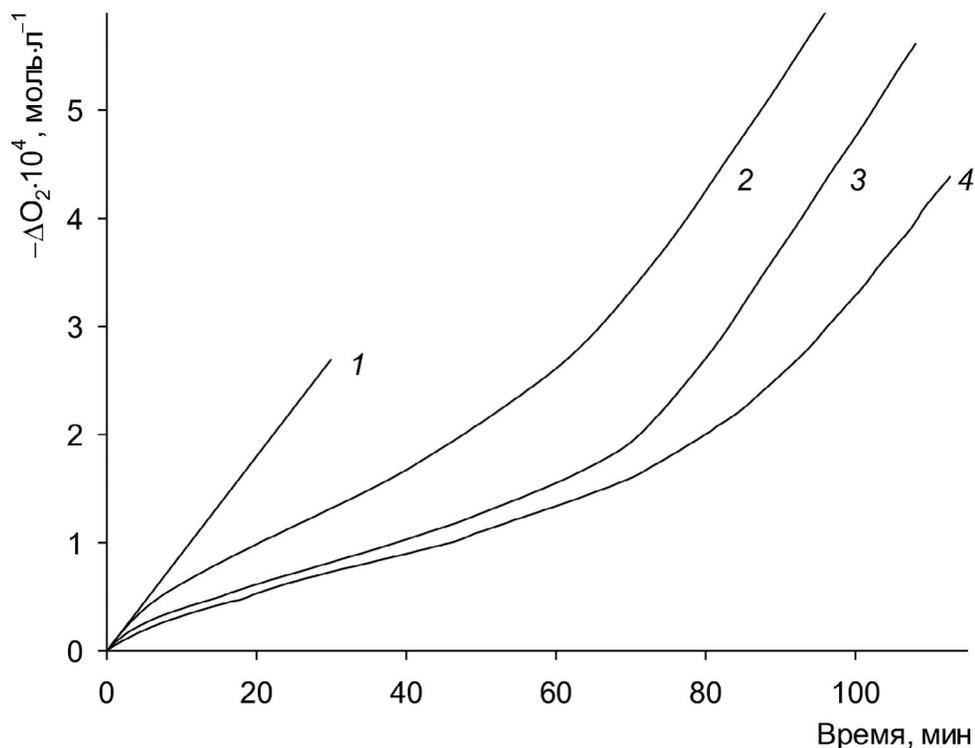
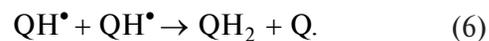
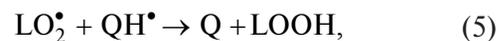
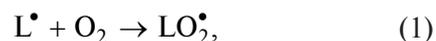


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении ЛН в мицеллах без ингибитора (1) и в присутствии $4 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1}$ ДОФА (2), дофамина (3) и норадреналина (4); [СОД] = 100 ед./мл, рН = 7.4.

катехоламинов на скорость окисления ЛН в присутствии СОД (рис. 1, контурные точки). Отметим, что введение СОД само приводит к снижению скорости неингибированного окисления ЛН на ~30 %, что обусловлено блокированием передачи цепи между мицеллами за счет радикала HO_2^{\cdot} [7, 10]. В области низких концентраций катехоламины, за исключением адреналина, ингибируют окисление ЛН в присутствии СОД. При их высоких концентрациях ($>2 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$) происходит увеличение скорости окисления, т.е. проявляется некоторое прооксидантное действие.

Классический механизм антиоксидантного действия полифенолов представлен на Схеме 1. Антиоксидантную активность характеризуют двумя независимыми параметрами: константой скорости взаимодействия с пероксидным радикалом, k_4 , и коэффициентом ингибирования f . Для определения данных параметров была исследована кинетика ингибированного катехоламином окисления ЛН в мицеллах в присутствии СОД при рН = 7.4; примеры кинетических кривых приведены на рис. 2. Результаты определения параметров антиоксидантной активности для исследованных катехоламинов представлены в табл. 1.

Схема 1. Механизм антиоксидантного действия полифенолов [1, 3]

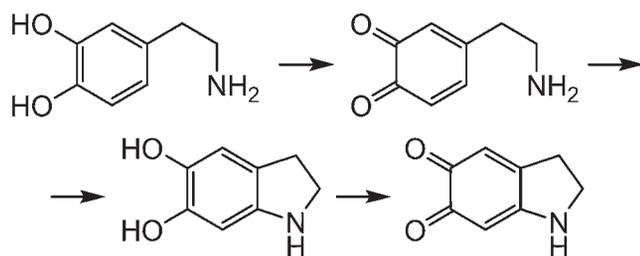


Значения коэффициента ингибирования f для всех соединений значительно превышает теоретическое значение для фенолов, равное двум [1, 3]. Кроме того, из кинетических кривых видно, что скорость в середине периода индукции падает по сравнению с таковой в его начале (рис. 2). Ранее оба подобных эффекта были обнаружены для некоторых производных пирокатехина при окислении ЛН в мицеллах и объяснены реакциями продуктов превращения антиоксидантов с исходными фенолами [3]. В случае катехоламинов к регене-

Таблица 1. Параметры антиоксидантной активности катехоламинов при окислении ЛН в мицеллах в присутствии 100 ед./мл СОД, при pH = 7.4

QH ₂	k ₄ , л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	f	lg P [16]
Дофамин	5.3 · 10 ³	4.4	-0.99
ДОФА	4.4 · 10 ³	2.9	-2.38
Норадреналин	3.4 · 10 ³	4.7	-1.85

рации ОН-групп в ходе окисления может приводить к циклизации первичного продукта превращения – орто-хинона, являющаяся одной из стадий превращения катехоламинов в циклические хиноидные структуры [11, 12]. Например, превращение дофамина в аминокром можно описать следующей последовательностью стадий:

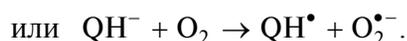
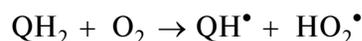
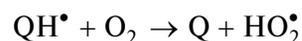


Данный процесс может протекать не только ферментативным, но и радикальным путем [12–14]. На второй стадии представленной упрощенной схемы образуется производное пирокатехина гетероциклической природы (5,6-дигидроксииндол), которое само по себе должно обладать антиоксидантными свойствами. Причем наличие донорной аминогруппы в бензольном кольце может обуславливать более высокую силу антиоксидантного действия по сравнению с исходным катехоламином. Отметим, что значения *f* для катехоламинов при окислении этилбензола не превышают двух [15], т.е. такая циклизация в органической среде не происходит.

Значения *k*₄ для катехоламинов (табл. 1) близки между собой. Как показано ранее [3, 8], значения *k*₄ в мицеллах являются эффективными и зависящими от нескольких факторов: образования водородной связи между ОН-группой фенола и полярными компонентами системы, распределения антиоксиданта между внутренней частью мицеллы и водой. Последний фактор количественно можно охарактеризовать величиной lg *P* – логарифмом коэффициента распределения в стандартной системе “октанол–вода” (табл. 1). Абсолютные значения *k*₄ для исследованных ка-

техоламинов не должны сильно различаться, поскольку наличие гидроксильных и карбоксильных групп в боковой цепи не может оказывать сильного влияния на фенольные группы посредством индуктивного эффекта. По этой же причине значения констант комплексообразования фенольных ОН-групп катехоламинов с компонентами среды также, вероятно, близки. Примечательно, что из трех исследованных катехоламинов близкой структуры наибольшим значением *k*₄ обладает дофамин, являющийся согласно приведенным lg *P* (табл. 1) более липофильным соединением из представленных.

Итак, при pH = 7.4 катехоламины не тормозят окисление ЛН, а ингибирование возможно только при введении СОД. Подобный эффект свидетельствует о протекании побочных реакций с участием катехоламинов, наиболее вероятными из которых являются взаимодействие феноксильных радикалов с кислородом по радикальному или ион-радикальному механизмам, а также реакция прямого автоокисления антиоксиданта кислородом:



Для определения ключевой реакции, приводящей к образованию радикалов HO₂[•]/O₂^{•-}, было исследовано ингибированное окисление ЛН в мицеллах при различных значениях pH буферного раствора. С уменьшением pH все исследованные катехоламины проявляют ингибирующее действие даже в отсутствие СОД: с увеличением концентрации катехоламина происходит однозначное снижение скорости окисления (представлено на рис. 3 на примере дофамина). Увеличение эффективности антиоксидантного действия при снижении pH свидетельствует о том, что катехоламины (или их феноксильные радикалы) вступают в побочные реакции в ионизированной форме.

Проведем кинетическую оценку вклада автоокисления катехоламинов в отсутствие у них антиоксидантных свойств при pH = 7.4. При [QH₂] = 4 · 10⁻⁵ моль · л⁻¹ начальная скорость окисления адреналина в буферном растворе с pH 7.4, измеренная по поглощению кислорода, составила 1.5 · 10⁻⁸ моль · л⁻¹ · с⁻¹. Если принять, что расходование катехоламина описывается кинетическим

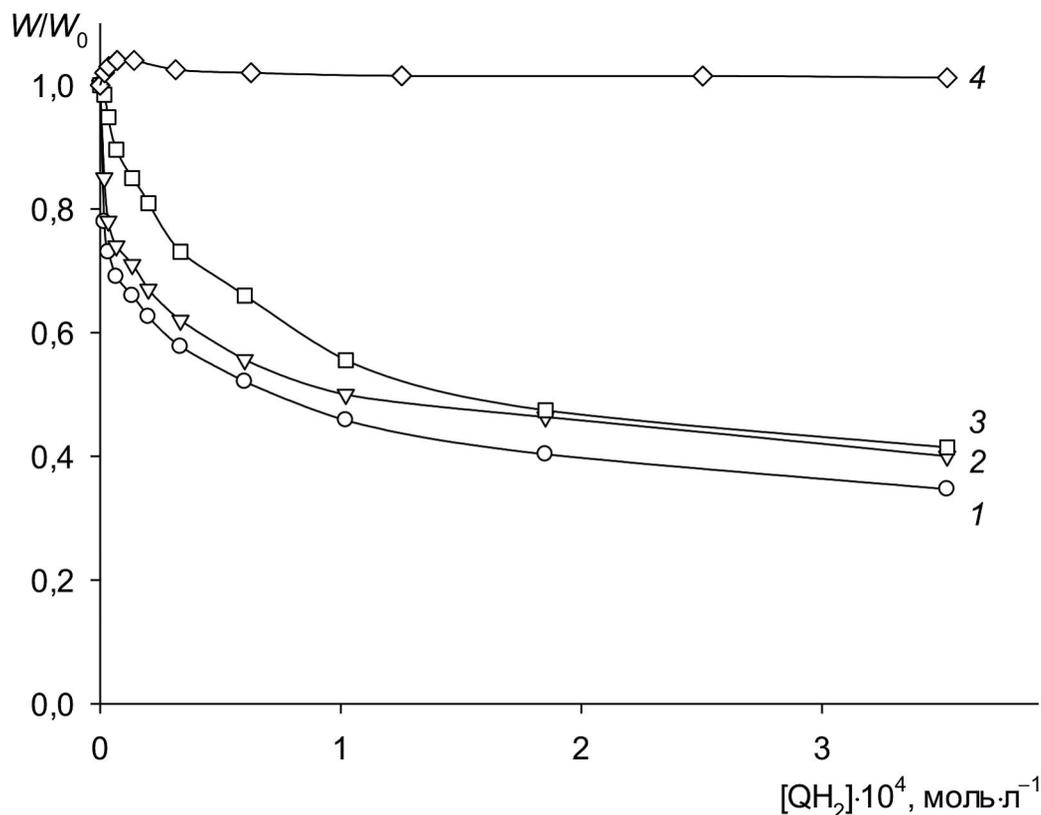


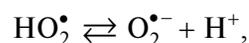
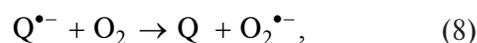
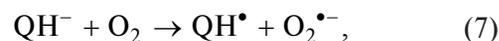
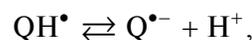
Рис. 3. Зависимость скорости окисления ЛН в мицеллах от концентрации дофамина при pH = 4.0 (1), 5.0 (2), 6.0 (3), 7.4 (4).

уравнением псевдопервого порядка с эффективной константой скорости $k = 1.5 \cdot 10^{-8} / 4 \cdot 10^{-5} = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, то время его полупревращения составит 30 мин. В условиях ингибированного окисления при данной концентрации $[\text{QH}_2]$ теоретический период индукции (при $f = 2$) равен 350 мин. Очевидно, что скорость расходования адреналина в процессе автоокисления существенно превышает скорость его ожидаемого взаимодействия с пероксидными радикалами в процессе ингибированного окисления. Таким образом, автоокисление катехоламинов объясняет отсутствие у них антиоксидантных свойств при pH = 7.4. Введение СОД подавляет процесс автоокисления, вследствие чего катехоламины тормозят окисление ЛН в мицеллах. При этом следует понимать, что автоокисление включает в себя реакцию с кислородом не только фенолов, но и их феноксильных радикалов. По-видимому, протекание обеих реакций обуславливает отсутствие антиоксидантных свойств у катехоламинов.

Механизм анти/прооксидантного действия катехоламинов при окислении ЛН в мицеллах может быть описан *Схемой 1* с включением в нее

дополнительных реакций (*Схема 2*). Побочные реакции (7) и (8) обуславливают прооксидантное действие катехоламинов, так как образующиеся в них радикалы $\text{O}_2^{\bullet-}$ (HO_2^{\bullet}) продолжают цепи окисления аналогично реакции (2) в *Схеме 1*. Снижение pH среды уменьшает концентрацию анионных форм (QH^- и $\text{Q}^{\bullet-}$), и, как следствие, вклад побочных реакций (7), (8) в сравнении с основными реакциями ингибирования (4)–(6). Реакция (9) схематично изображает регенерацию ОН-групп при циклизации орто-хинонов катехоламинов.

Схема 2. Реакции катехоламинов и продуктов их превращения при окислении ЛН в мицеллах



Следует отметить, что окисление ЛН в мицеллах Triton X-100 является очень упрощенной моделью окислительных процессов в липидных мембранах. В реальных клеточных мембранах фенольные антиоксиданты могут взаимодействовать с фосфолипидами [17, 18], что может приводить к усилению антиоксидантного действия. Так, показано, что дофамин ингибирует окисление метиллинолеата в липосомах при рН = 7.4, причем ингибирование более выражено в липосомах фосфатидилхолина, чем в липосомах фосфатидилглицерина [19]. Авторы объясняют данный эффект гидрофобным взаимодействием дофамина с фосфатидилхолином на поверхности липосомы.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Катехоламины не тормозят окисление метиллинолеата в мицеллах при рН = 7.4, вследствие побочных реакций взаимодействия QH^- и $Q^{\bullet-}$ с кислородом с образованием супероксидных анионрадикалов. Введение СОД, а также снижение рН среды подавляют данные процессы и благоприятствуют ингибированию. Высокие значения коэффициентов ингибирования для катехоламинов в присутствии СОД обусловлены циклизацией образующихся орто-хинонов, приводящей к регенерации ОН-групп. Наиболее активным антиоксидантом из исследованных катехоламинов является дофамин, обладающий более высокой липофильностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00148; <https://rscf.ru/project/20-13-00148/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tikhonov I., Roginsky V., Pliss E.* // Intern. J. Chem. Kinet. 2008. V. 41. № 2. P. 92; <https://doi.org/10.1002/kin.20377>
2. *Tichonov I., Roginsky V., Pliss E.* // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2010. V. 112. № 8. P. 887; <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900282>
3. *Roginsky V.* // Arch. Biochem. Biophys. 2003. V. 414. № 2. P. 261; [https://doi.org/10.1016/S0003-9861\(03\)00143-7](https://doi.org/10.1016/S0003-9861(03)00143-7)
4. *Roginsky V., Lissi E.A.* // Food Chem. 2005. V. 92. № 2. P. 235; <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.08.004>
5. *Jodko-Piorecka K., Litwinienko G.* // Free Radic. Biol. Med. 2015. V. 83. P. 1; <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2015.02.006>
6. *Loshadkin D., Roginsky V., Pliss E.* // Intern. J. Chem. Kinet. 2002. V. 34. № 3. P. 162; <https://doi.org/10.1002/kin.10041>
7. *Roginsky V., Barsukova T.* // Chem. Phys. Lipids. 2001. V. 111. № 1. P. 87; [https://doi.org/10.1016/S0009-3084\(01\)00148-7](https://doi.org/10.1016/S0009-3084(01)00148-7)
8. *Roginsky V., Barsukova T., Loshadkin D., Pliss E.* // Chem. Phys. Lipids. 2003. V. 125. № 1. P. 49; [https://doi.org/10.1016/S0009-3084\(03\)00068-9](https://doi.org/10.1016/S0009-3084(03)00068-9)
9. *Roginsky V.* // Free Radic. Res. 2001. V. 35. № 1. P. 55; <https://doi.org/10.1080/10715760100300591>
10. *Москаленко И.В., Тихонов И.В.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 18.
11. *Costa V.M., Silva R., Ferreira L.M. et al.* // Chem. Res. Toxicol. 2007. V. 20. № 8. P. 1183; <https://doi.org/10.1021/tx7000916>
12. *Sirota T.V.* // Biophysics. 2020. V. 65. P. 548; <https://doi.org/10.1134/S0006350920040223>
13. *Mautjana N.A., Estes J., Eyler J.R., Brajter-Toth A.* // Electroanalysis. 2008. V. 20. № 18. P. 1959; <https://doi.org/10.1002/elan.200804279>
14. *Ifrikhar I., Abou El-Nour K., Brajter-Toth A.* // Electrochim. Acta. 2017. V. 249. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.087>
15. *Русина И.Ф., Венринцев Т.Л., Васильев П.Ф.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 12.
16. *Mack F., Bonisch H.* // Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol. 1979. V. 310. P. 1; <https://doi.org/10.1007/BF00499868>
17. *Герасимов Н.Ю., Неврова О.В., Жигачева И.В., Генерозова И.П., Голощанов А.Н.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 22.
18. *Шишкина Л.Н., Козлов М.В., Константинова Т.В., Смирнова А.В., Швыдкий В.О.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 28.
19. *Jodko-Piorecka K., Sikora B., Kluzek M., Przybylski P., Litwinienko G.* // J. Org. Chem. 2022. V. 87. № 3. P. 1791; <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c02308>

ANTIOXIDANT ACTIVITY OF CATECHOLAMINES DURING THE OXIDATION OF METHYL LINOLEOATE IN TRITON X-100 MICELLES

V. A. Ryabkova, I. V. Tikhonov^{1*}, E. M. Pliss

¹Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, Russia

*E-mail: tikhonoviv.yosu@gmail.com

The effect of catecholamines on the oxidation of methyl linoleate in Triton X-100 micelles was studied. It has been established that catecholamines do not inhibit oxidation at a pH 7.4. Inhibition is only possible in the presence of the superoxide dismutase enzyme or at lower pH levels. The reason for this effect is the interaction of anionic forms of phenols and phenoxyl radicals with oxygen with the formation of superoxide anions. High values of inhibition coefficients for catecholamines in the presence of superoxide dismutase are due to the reactions of the resulting ortho-quinones, leading to the regeneration of OH groups.

Keywords: catecholamines, methyl linoleate, antioxidant activity, superoxide anion, superoxide dismutase.

REFERENCES

- I. Tikhonov, V. Roginsky, and E. Pliss, *Int. J. Chem. Kinet.* **41**, 92 (2008).
<https://doi.org/10.1002/kin.20377>
- I. Tichonov, V. Roginsky, and E. Pliss, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **112**, 887 (2010).
<https://doi.org/10.1002/ejlt.200900282>
- V. Roginsky, *Arch. Biochem. Biophys.* **414**, 261 (2003).
[https://doi.org/10.1016/S0003-9861\(03\)00143-7](https://doi.org/10.1016/S0003-9861(03)00143-7)
- V. Roginsky, and E.A. Lissi, *Food Chem.* **92**, 235 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.08.004>
- K. Jodko-Piorecka, and G. Litwinienko, *Free Radic. Biol. Med.* **83**, 1 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2015.02.006>
- D. Loshadkin, V. Roginsky, and E. Pliss, *Int. J. Chem. Kinet.* **34**, 162 (2002).
<https://doi.org/10.1002/kin.10041>
- V. Roginsky, and T. Barsukova, *Chem. Phys. Lipids* **111**, 87 (2001).
[https://doi.org/10.1016/S0009-3084\(01\)00148-7](https://doi.org/10.1016/S0009-3084(01)00148-7)
- V. Roginsky, T. Barsukova, D. Loshadkin, and E. Pliss, *Chem. Phys. Lipids* **125**, 49 (2003).
[https://doi.org/10.1016/S0009-3084\(03\)00068-9](https://doi.org/10.1016/S0009-3084(03)00068-9)
- V. Roginsky, *Free Radic. Res.* **35**, 55 (2001).
<https://doi.org/10.1080/10715760100300591>
- I.V. Moskalenko, and I.V. Tikhonov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 602 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040121>
- V.M. Costa, R. Silva, L.M. Ferreira, P.S. Branco, F. Carvalho, M.L. Bastos, R.A. Carvalho, M. Carvalho, and F. Remiao, *Chem. Res. Toxicol.* **20**, 1183 (2007).
<https://doi.org/10.1021/tx7000916>
- T.V. Sirota, *Biophysic.* **65**, 548 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S0006350920040223>
- N.A. Mautjana, J. Estes, J.R. Eyler, and A. Brajter-Toth, *Electroanalysis* **20**, 1959 (2008).
<https://doi.org/10.1002/elan.200804279>
- I. Iftikhar, K. Abou El-Nour, and A. Brajter-Toth, *Electrochim. Acta* **249**, 145 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.087>
- I.F. Rusina, T.L. Veprintsev, and R.F. Vasil'ev, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 50 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010274>
- F. Mack, and H. Bonisch, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **310**, 1 (1979).
<https://doi.org/10.1007/BF00499868>
- N.Yu. Gerasimov, O.V. Nevrova, I.V. Zhigacheva, I.P. Generozova, and A.N. Goloshchapov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 135 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123010049>
- L.N. Shishkina, M.V. Kozlov, T.V. Konstantinova, A.N. Smirnova, and V.O. Shvydkiy, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 141 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123010104>
- K. Jodko-Piorecka, B. Sikora, M. Kluzek, P. Przybylski, and G. Litwinienko, *J. Org. Chem.* **87**, 1791 (2022).
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c02308>

УДК 669.16:622.341.1–182

ОКИСЛЕНИЕ ГРАНУЛ МАГНЕТИТОВЫХ ОФЛЮСОВАННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

© 2024 г. Б. П. Юрьев^{1*}, В. А. Дудко¹

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*E-mail: yurev-b@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023;

после доработки 24.11.2023;

принята в печать 20.12.2023

С целью получения дополнительной информации о процессах, протекающих при окислительном обжиге гранул из магнетитовых офлюсованных концентратов, проведены комплексные исследования с применением различных методов физико-химического анализа. Для уточнения наиболее вероятных реакций, протекающих в гранулах при окислительном нагреве, выполнен термодинамический анализ. По знаку изобарного потенциала, определенного из уравнения изотермы химической реакции, судили о возможности протекания той или иной химической реакции в рассматриваемом направлении. Установлено, что влияние на реакцию диссоциации карбоната кальция влияют реакции образования силикатов и ферритов кальция, которые облегчают ее протекание, а также реакция взаимодействия оксида железа с карбонатом кальция, которая, наоборот, тормозит ее протекание. Разработана методика термографического анализа систем твердое тело – газ, фильтрующийся через слой зернистого материала, которая была реализована на установке, позволяющей изучить влияние на грануламы в потоке газа с различным содержанием кислорода, температурами и продолжительностью термообработки. Экспериментально установлено, что декарбонизация образцов наиболее полно и быстро проходит в атмосфере инертного одноатомного газа, а также в смеси газов, не содержащих диоксид углерода. Проведены минералогические исследования образцов из магнетитовых офлюсованных концентратов в широком диапазоне изменения температур. Образцы нагревали с учетом дифференциальной кривой нагревания до определенных температур, а затем охлаждали с целью фиксирования структуры, сформировавшейся к моменту достижения заданной температуры. Полученные в работе результаты представляют определенный интерес для специалистов, занимающихся разработкой технологий, обеспечивающих получение железорудных материалов с высокими металлургическими свойствами.

Ключевые слова: методы физико-химического анализа, магнетитовые офлюсованные гранулы, изобарный потенциал, магнетит, гематит, структура, минералы, реакции, карбонаты, кривая нагревания, силикаты кальция, ферриты, технология.

DOI: 10.31857/S0207401X24090059

1. ВВЕДЕНИЕ

Для изучения гетерогенных процессов, к которым относится и процесс окислительного обжига гранул из магнетитовых железорудных концентратов на конвейерной машине, применяют различные методы физико-химического анализа [1–6]. К этим методам обычно относят термодинамический [7–15], термографический [16–21], рентгенографический [22], минералографический [23–26] и др. Однако каждый из этих методов по отдельности не может обеспечить всестороннего освещения рассматриваемых явлений. В данной статье сделана попытка обобщить результаты изучения процесса окислительного обжига маг-

нетитовых гранул с использованием термодинамического, термографического и минералогического методов.

2. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ОФЛЮСОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ГРАНУЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО, ТЕРМОГРАФИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

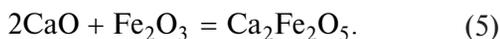
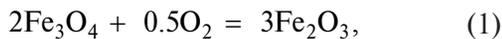
Термодинамический метод. Железорудные окисленные гранулы представляют собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из хи-

Таблица 1. Значения изобарно-изотермического потенциала и константы равновесия реакции от температуры

Тип реакции	Δz_T^0 , $\lg K$	Температура, К				
		373	673	973	1273	1573
$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0,5\text{O}_2 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	Δz_T^0	-197 124	-114 894	-112 664	-70 434	-28 204
	$\lg K$	+27.58	+2.01	+6.04	+2.88	+0.90
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CaCO}_3 = \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 2\text{CO}_2$	Δz_T^0	+176 742	+10 442	-35 510	-139 816	-241 686
	$\lg K$	-24.73	-0.46	+1.90	+5.73	+8.02
$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	Δz_T^0	+118 346	+1652	+26 931	-16 057	-57 567
	$\lg K$	-16.56	-5.55	-1.44	+0.65	+1.91
$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	Δz_T^0	-128 591	-129 931	-131 468	-133 034	-134 470
	$\lg K$	+17.99	+0.70	+7.05	+5.45	+4.46
$2\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	Δz_T^0	-51 324	-50 973	-66 423	-77 690	-89 489
	$\lg K$	+7.18	+4.41	+3.56	+3.18	+2.96

мических соединений, образующихся в том числе и в процессе окислительного обжига [27, 28]. Это затрудняет изучение физико-химических закономерностей процесса окислительного обжига, не позволяет однозначно оценить характер всех взаимодействий. Для приближенной оценки наиболее вероятных явлений проведен термодинамический анализ реакций, протекающих при окислительном обжиге магнетитовых офлюсованных гранул.

Основные реакции, проходящие при нагревании магнетитовых офлюсованных образцов в окислительной среде, можно представить следующими стехиометрическими уравнениями:



Реакция образования однокальциевого феррита в данном случае не рассматривается, так как она принципиально не отличается от реакции (5). Для протекания реакции (4) необходимо наличие свободного оксида кремния, в связи с чем эта реакция не получает заметного развития. Основными минералами, содержащими кремний в составе исходного концентрата, являются диопсид, гранат и эпидот [26], которые в точке плавления обладают низкой степенью диссоциации. Температуры плавления их достаточно высоки (1200–1390 °С). В условиях обжига железорудных гранул с небольшой добавкой огнеупорного материала,

например, динаса, температуры плавления заметно снижаются.

По знаку изобарного потенциала Δz , найденного из уравнения изотермы химической реакции, обычно судят о направленности того или иного процесса [13]. Возможность протекания процесса в рассматриваемом направлении характеризуется соотношением $\Delta z < 0$. Таким образом, определив знак Δz и величину Δz_T^0 из уравнения

$$\lg K_p = -\frac{\Delta z_T^0}{4.575T}, \quad (6)$$

находят значение константы равновесия K_p при данной температуре.

Величину Δz_T^0 определяют из выражения [13]:

$$\Delta z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}, \quad (7)$$

где ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 – изменение энтальпии и энтропии при протекании реакции в стандартных условиях; ΔC_p – изменение изобарной теплоемкости в результате химической реакции.

В последнее время для расчета Δz_T^0 пользуются методикой, предложенной в работе [29]. По этой методике проведен расчет Δz_T^0 основных реакций, протекающих при обжиге образцов. Полученные данные представлены в табл. 1, из которой видно, что в данной системе прежде всего произойдет окисление магнетита до гематита по реакции (1). Образующийся оксид железа (Fe_2O_3) начнет вступать в химическое взаимодействие с карбонатом кальция в интервале температур 773–873 К по реакции (2). Карбонат кальция начнет диссоции-

ровать по реакции (3) при температуре, в условиях которой упругость диссоциации карбоната становится больше парциального давления углекислого газа в окружающей среде. Равновесное давление CO_2 в газовой фазе, устанавливающееся по реакции (2), может быть найдено из выражения:

$$P_{\text{CO}_2} = \sqrt{K_{p(2)}}, \quad (8)$$

где $K_{p(2)}$ – константа равновесия реакции (2).

Упругость диссоциации карбоната кальция составляет величину, определяемую соотношением

$$P_{\text{CO}_2} = K_{p(3)},$$

где $K_{p(3)}$ – константа равновесия реакции (3).

Следовательно,

$$\Delta z_{(3)} = RT(\ln P_{\text{CO}_2(2)} - \ln P_{\text{CO}_2(3)}) > 0. \quad (9)$$

Таким образом, реакция (3) в прямом направлении протекать не может, а чтобы эта реакция пошла, необходимо повышение температуры.

Взаимодействие оксида кальция, получающегося по реакции (3), с диоксидом кремния по реакции (4) или оксидом железа по реакции (5) облегчает условия протекания процесса разложения карбоната. Таким образом, с одной стороны, начало протекания реакции (3) ограничивается протеканием реакции (2), в результате которой повышается парциальное давление углекислого газа в системе. С другой стороны, на реакцию (3) оказывают влияние реакции (4) и (5), в результате которых облегчаются процессы диссоциации карбоната

кальция. В связи с отсутствием равновесных условий протекания процесса оценить количественно эти влияния не представляется возможным, можно говорить лишь о качественной оценке.

Термографический анализ, позволяющий получить информацию о фазовых превращениях исследуемых образцов, нашел широкое применение в различных отраслях промышленности, включая и металлургическую [16]. В промышленных условиях, например, на входе в слой на машинах ленточного типа скорость газового потока достигает 0.6–2.8 м/с и газ-теплоноситель фильтруется через слой обжигаемых гранул. Поэтому с целью приближения условий термографирования к условиям реальных процессов для исследования методом термографии гетерогенных реакций типа



где T – твердое тело, Г – газ, была разработана методика анализа, позволяющая фильтровать через слой исследуемого твердого материала любой газообразный или легколетучий реагент (кислород, оксид и диоксид углерода, сернистый ангидрид) и инертный газ. Для исследования отдельных образцов эта методика термографического анализа систем твердое тело – газ (фильтрующийся через слой зернистого материала) ранее не применялась.

Опыты воспроизводящие процесс окислительного обжига проводили на установке (рис. 1), включающей пирометр 1 Курнакова ФПК-59,

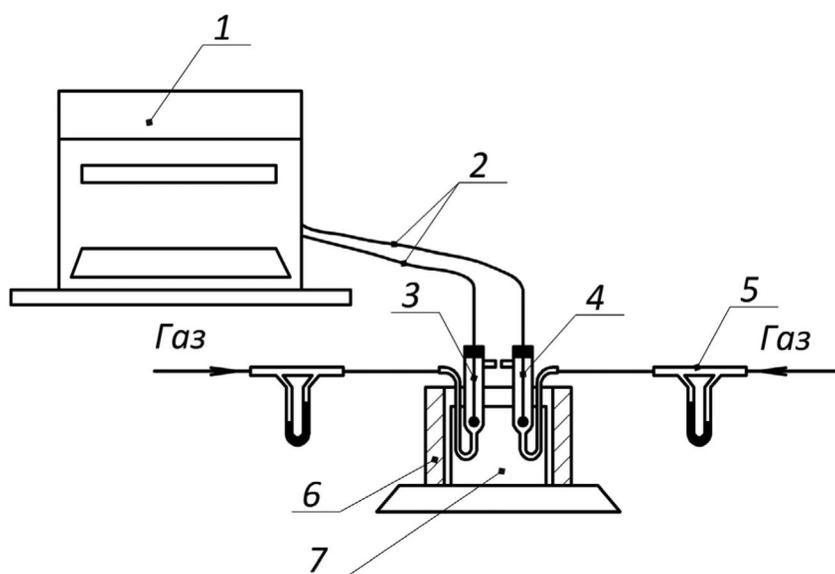


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – пирометр Курнакова, 2 – термопары, 3 – сосуд с инертным веществом, 4 – реакционный сосуд с исследуемым образцом, 5 – реометр, 6 – печь сопротивления, 7 – блок.

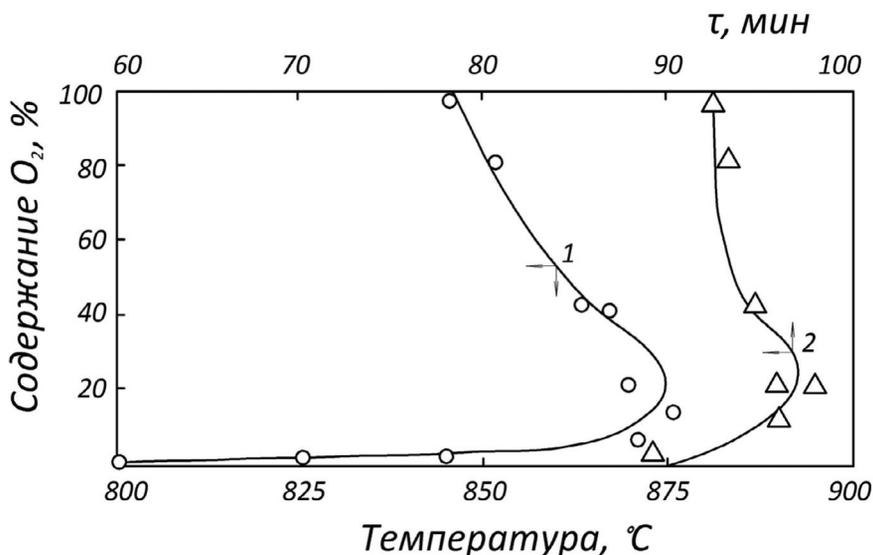


Рис. 2. Влияние состава газовой фазы на температуру (1) и промежуток времени (2), в течение которого наступает максимальная интенсивность процесса декарбонизации. Стрелки указывают на зависимость содержания кислорода от продолжительности термообработки и температуры.

обжиговую печь сопротивления 6, блок 7 с двумя углублениями, в одно из них помещали сосуд 4 с исследуемым необожженным образцом, в другое — сосуд 3 с обожженным образцом, выполняющим роль инертного вещества. Оба образца шаровидной формы имели одинаковый диаметр, равный 10 мм. С целью равномерного распределения потока газа по сечению сосудов 3 и 4, его пропускали вначале через засыпку из кварцевого песка, после чего газ “омывал” исследуемые образцы. Таким образом, оба образца при проведении опыта находились в одинаковых тепловых условиях. Расход газа контролировали реометром 5 и поддерживали в пределах 10^{-4} м³/с. Скорость фильтрации газа при этом составляла 0.4–0.5 м/с. Замеры температуры осуществляли платинородий-платиновыми термопарами 2. Продолжительность опыта составляла 110 мин. Образцы нагревали вместе с печью в потоке газа с различным содержанием кислорода: 0; 11; 21; 100%; скорость нагрева образцов — 10 °С в минуту; анализ проб газа O_2 , CO_2 , N_2 осуществляли с помощью хроматографа типа ХПА-4.

В ходе опытов были зафиксированы показания дифференциальной термопары, обработанные результаты измерений внесены в табл. 2. По данным этой таблицы построены кривые (рис. 2), иллюстрирующие зависимости продолжительности (τ , мин) и температуры превращений (°С) от содержания кислорода в газе-теплоносителе (O_2 , %). Из рисунка 2 видно, что при обработке

образца в потоке гелия и смеси газов (15% CO_2 и 85% N_2), интервал времени от начала опыта до достижения максимальной интенсивности разложения карбонатов минимальный и составляет соответственно 91.25 и 89.60 мин. При введении кислорода в поток газа и дальнейшем повышении его содержания этот интервал увеличивается вплоть до содержания O_2 в газовой фазе не менее 21%. При достижении концентрации кислорода в газе более 21% значение τ , (как и температура на кривой 1, рис. 2) начинает уменьшаться. Рост интервала времени на участке *ab* можно объяснить содержанием в газе диоксида углерода, который затормаживает процесс декарбонизации. Полученные данные свидетельствуют о том, что декарбонизация железорудных гранул наиболее быстро и полно происходит в атмосфере инертного одноатомного газа, а также в смеси газов, не содержащих CO_2 . В атмосфере, обогащенной кислородом, процесс декарбонизации также облегчается. Это хорошо согласуется с данными термодинамического анализа, так как действительно с уменьшением содержания CO_2 в газе уменьшается и его парциальное давление, а следовательно, и температура, при которой начинается диссоциация карбоната. Влияние кислорода на процессы окисления здесь не рассматривается, так как оно будет рассмотрено в следующем разделе.

Минералогические исследования офлюсованных образцов, нагреваемых в потоке воздуха в интервале температур 20–1100 °С проводили

Таблица 2. Температура и время, соответствующие процессам, происходящим в образцах при их обжиге в атмосфере

№ п/п	Состав атмосферы	Продолжительность опыта, мин	Скорость нагрева, °С/мин	Температура первого экзоэффекта, °С	Максимальная температура второго экзоэффекта, °С	Максимальная температура третьего экзоэффекта, °С	Максимальная температура разложения карбоната, °С	Время протекания второго экзоэффекта, мин	Время протекания третьего экзоэффекта, мин	Время процесса разложения карбоната, мин
1	Воздух (21% O ₂)	110	10	340	480	590	870	8.0	10.0	18.0
2	Воздух, обогащенный кислородом (44% O ₂)	110	10	365	485	585	865	8.5	10.7	15.0
3	Кислород (100% O ₂)	110	10	360	530	605	845	8.8	10.0	15.0
4	Смесь газов (15% CO ₂ ; 85% N ₂)	110	10	385	—	—	845	—	—	8.8
5	Смесь газов (11% O ₂ ; 6% CO ₂ ; 83% N ₂)	110	10	380	495	580	875	10.7	13.3	18.2
6	Гелий (99.95% He)	110	10	—	—	—	800	—	—	16.8
7	Воздух (21% O ₂) Неофлюсованные образцы	110	10	365	500	—	—	—	—	—

Примечание: пп. 1–6 – данные для офлюсованных образцов, п. 7 – неофлюсованных образцов.

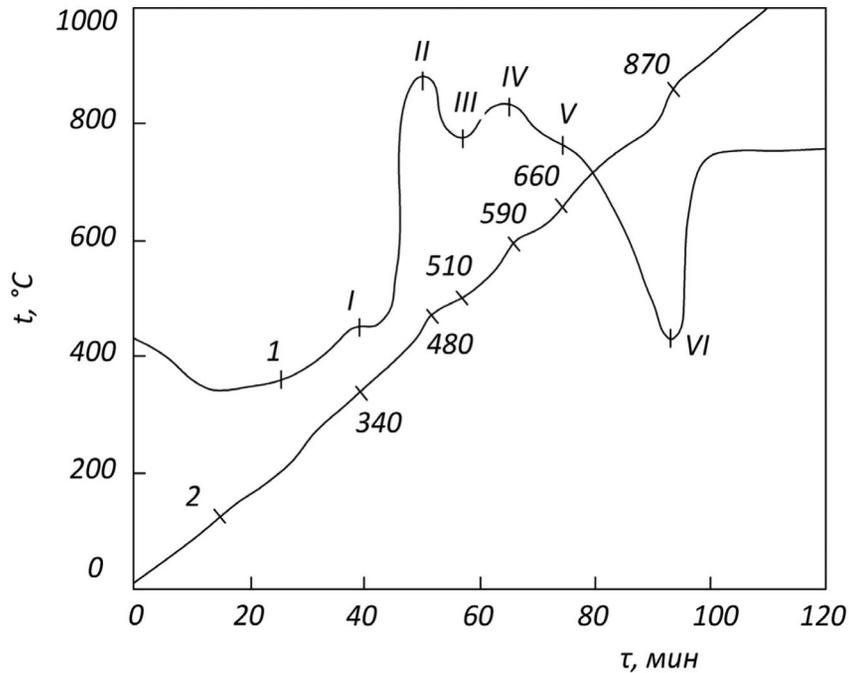


Рис. 3. График изменения температуры образца (2) и показаний дифференциальной термопары (1) во времени при нагревании в потоке воздуха.

в отраженном свете в полированных срезах, соответствующих диаметальному сечению гранулы. На рис. 3 показана дифференциальная кривая нагревания гранулы. На ней отмечены точки, соответствующие температурам, до которых гранулы вначале были нагреты, а затем подвергнуты быстрому охлаждению в воде с целью фиксации структуры, сформировавшейся к моменту достижения заданной температуры.

Исходные образцы были представлены обломочными зернами магнетита, частично окисленного по краям (при сушке концентрата) с образованием мартита, сростками нерудных зерен (диопсида, эпидота, граната) с магнетитом, единичными зернами пирита и значительно более крупными зернами известняка (рис. 4, а). При нагревании их до температуры 440 °С в них не отмечается каких-либо видимых изменений в структуре и составе. Данные химического анализа показывают незначительное уменьшение монооксида железа (табл. 3).

При более высокой температуре (480 °С) наблюдается появление точечных выделений гематита по краям отдельных зерен магнетита, что согласуется с данными термодинамического анализа реакции (1). Вероятно, окисление магнетита обуславливает появление экзотермического эффекта на дифференциальной кривой нагревания

Таблица 3. Изменение содержания монооксида железа в образцах при их нагревании

Температура, °С	Содержание FeO в гранулах, %
В исходном состоянии	24.53
440	21.40
480	18.95
510	18.08
520	17.84
580	13.01
660	9.91
900 (выдержка – 10 мин)	5.27
1000 (выдержка – 5 мин)	10.90
1000 (выдержка – 10 мин)	4.58
1100 (выдержка – 3 мин)	18.95

(см. рис. 3). В температурном интервале 510–520 °С почти на всех зернах магнетита можно наблюдать точечные выделения гематита. Происходит разрушение пирита в свободных зернах, включения его в нерудных зернах в данных условиях сохраняются. При этих температурах начинается разложение кальцита, что связано с появлением извести по граням его зерен и пористости в них (рис. 4, б). Начавшееся разложение карбоната соответствует перегибу на кривой нагревания.

В образцах, нагретых до 580 °С, процесс окисления развивается дальше. Гематит образует пре-

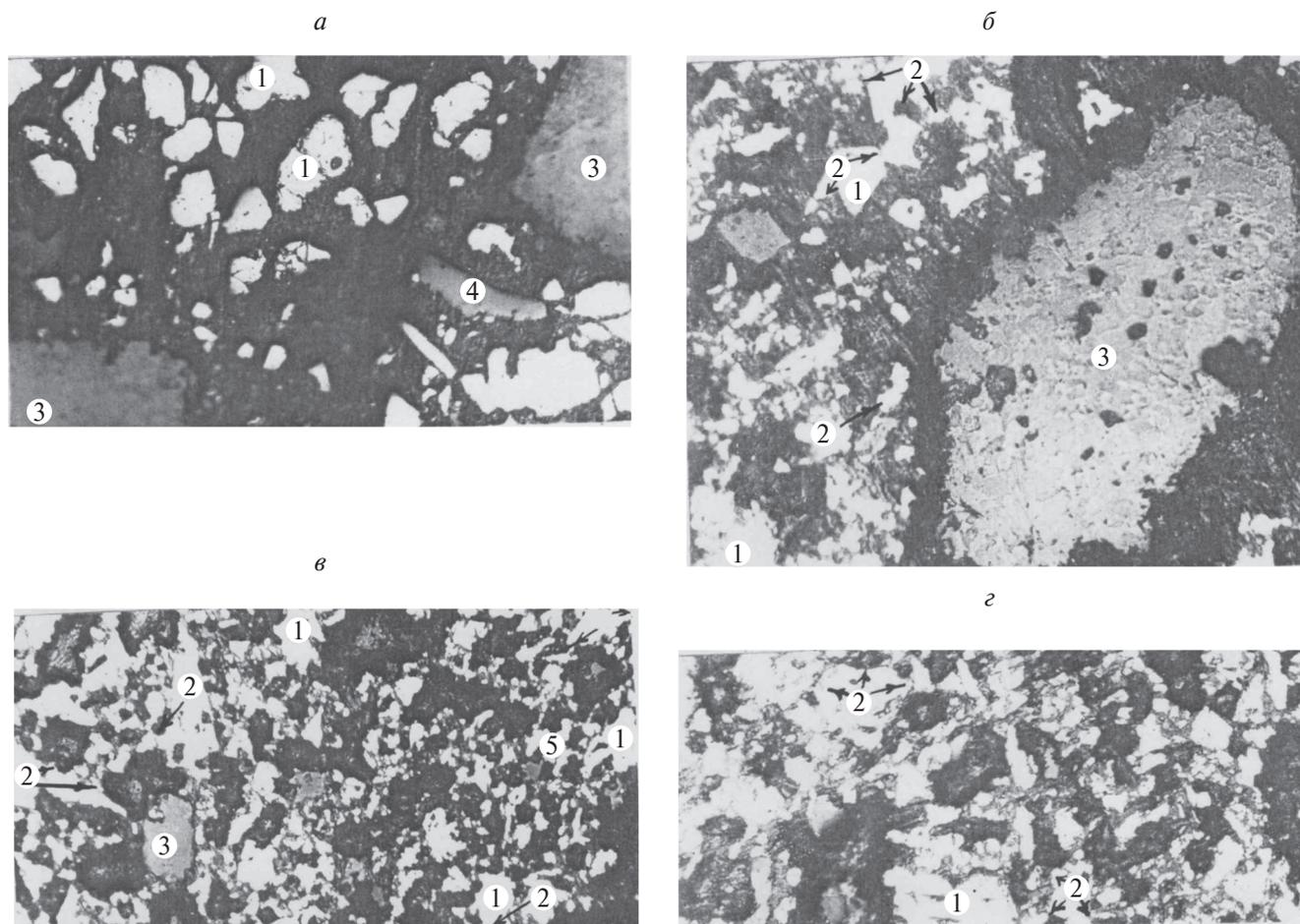


Рис. 4. Микроструктура исходного (а) и обожженных офлюсованных образцов, нагретых в потоке воздуха до 510 (б), 580 (в) и 660 °С (з): 1 – магнетит; 2 – гематит; 3 – кальцит; 4 – нерудные минералы; 5 – пирит. Съемка в отраженном свете с увеличением микроскопа 150х.

рывистые каемчатые выделения в зернах магнетита по всему полю образца (рис. 4,в) с чем, вероятно, связано появление на дифференциальной кривой третьего экзотермического максимума.

С повышением температуры (660 °С) происходит дальнейшее разложение карбоната на границах зерен и увеличение пористости в образцах (рис. 4,з). Новообразования ферритов и силикатов кальция при этих температурах не наблюдается. Это подтверждается и термодинамическими данными, приведенными в табл. 1, из которых следует, что при этих температурах вероятность появления оксида кальция в результате разложения карбонатов незначительная. Начавшийся процесс разложения кальцита вызывает уменьшение интенсивности окисления магнетита. Для полной расшифровки кривой нагревания гранулы при более высоких температурах были исследованы образцы, нагретые до 900, 1000 и 1100 °С, и охлажденные после выдержки различной продолжи-

тельности. Образцы, нагретые до температуры 900 °С с десятиминутной выдержкой, характеризуются развитием решетчатой структуры замещения магнетита гематитом (рис. 5,а). Окисление начинается на поверхности образца, неокисленной остается незначительная часть центральной зоны гранулы. Увеличение продолжительности выдержки до 20 мин вызывает окисление во всем объеме образца. Разложение кальцита происходит с образованием извести и сохранением редких реликтовых зерен кальцита. Образования ферритов кальция не наблюдается. С разложением карбонатов связано появление пористости и трещиноватости.

Незначительное время выдерживания образцов при температуре 1000 °С (2 мин) и даже при 1100 °С (1 мин) не позволяет полностью завершиться процессам разложения карбонатов и сульфидов. В сульфидах сера частично выгорает, в результате чего зерна пирита приобретают

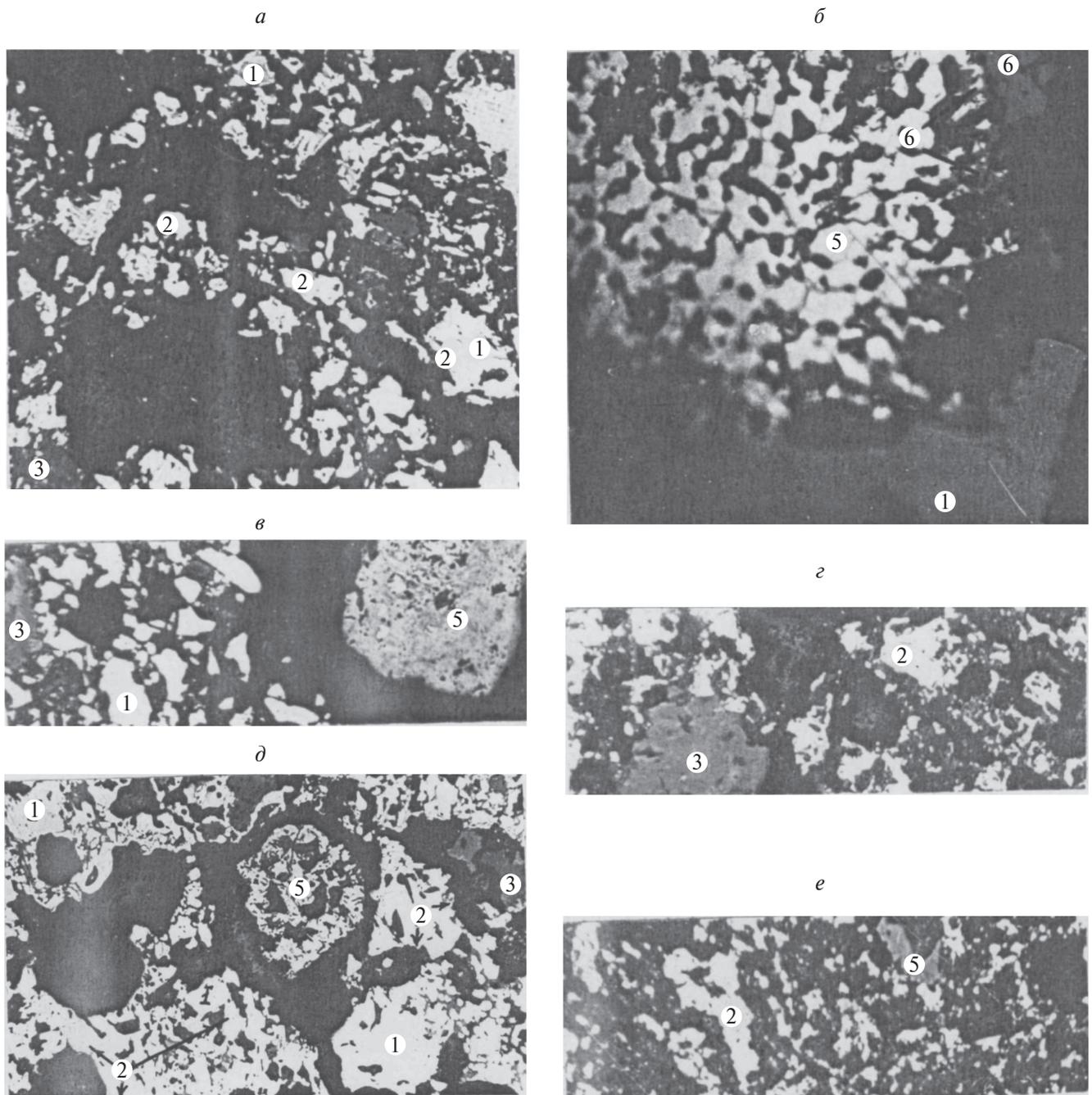


Рис. 5. Микроструктура офлюсованных образцов, обожженных в потоке воздуха при температуре 900 °С с выдержкой 10 мин (*a*), 1000 °С с выдержкой 2 мин (*б*), 1000 °С с выдержкой 3 мин (*в*), 1000 °С с выдержкой 10 мин (*г*, *д*) и 19 мин (*е*): 1 – магнетит; 2 – гематит; 3 – исходные нерудные минералы; 4 – шлаковая масса; 5 – ферриты кальция; 6 – пирит. Съемка в отраженном свете с увеличением микроскопа 150х (*a*, *в*, *г*, *д*); 700х с масляной иммерсией (*б*).

пористое сотовое строение, оставшееся железо с поверхности окисляется до вюстита (рис. 5, *б*). При малой выдержке на поверхности образцов образуется окисленный слой незначительной толщины. Выделения вторичного гематита по магнетиту наблюдается в виде пятнистых и прерывистых каемчатых выделений по границам зерен магнетита.

Увеличение выдержки до 3 мин при температуре 1000 °С и 2 мин при 1100 °С вызывает рост степени окисления магнетита с образованием решетчатой структуры замещения его гематитом. Но окисление носит зональный характер, не внедряясь в зерно гранулы. Микроструктура сохраняется обломочная. Спекание в твердой фазе происходит на стыке зерен гематита с образованием тонких

мостиков-перемычек. В центре образца начинается спекание в присутствии жидкой фазы, появившейся в связи с расплавлением силикатных минералов и образованием в отдельных участках шлакового расплава. При этих условиях отмечается образование ферритов кальция в твердой фазе на месте кусочков извести, появляющейся при разложении кальцита (рис. 5, в).

С увеличением продолжительности выдержки возрастает мощность окисленной зоны. В периферийной зоне гранулы, зерна магнетита окисляются полностью (рис. 5, з, д). Здесь развиты процессы твердофазного спекания вторичного гематита на стыке зерен. Рекристаллизация начинается при более длительной выдержке (1000 °С, 19 мин), но степень ее развития еще мала, чтобы вызвать достаточное упрочнение гранулы (рис. 5, е). Зерна силикатных минералов в окисленной зоне сохраняют свое обломочное строение или частично расплавляются, не вступая в реакцию с оксидом железа. В них можно наблюдать образование тонкодисперсных включений гематита. В магнетитовой зоне отмечается повсеместное образование ферритов кальция в твердой фазе, сохраняющих островное положение в поле магнетита и шлаковой силикатной массы (рис. 5, д). В магнетитовой зоне за счет расплавления силикатных минералов и реакционного взаимодействия между оксидами кремния, кальция и монооксида железа происходит образование оливинового шлакового расплава. Расплав пронизывает межзерновые промежутки магнетита, но на месте нахождения силикатного минерала образуются шлаковые поля с сохранением реликтов нерасплавленных зерен этих минералов (рис. 5, д). С развитием шлакового расплава в центре образца поры закрываются, постепенно приобретая округлую форму. В гематитовой зоне сохраняются открытые поры характерной извилистой, неправильной формы. При 19-ти минутной выдержке (1000 °С) магнетит полностью окислен во всем объеме образца (рис. 5, е).

Изложенное выше позволяет охарактеризовать ход процесса минералообразования (при нагревании гранул от 20 до 1100 °С) следующим образом. В образцах происходит последовательное окисление магнетита по границам зерен, что проявляется сначала в виде точечных выделений гематита по краям отдельных зерен магнетита (480 °С), далее – в виде прерывистой каймы по всему полю гранулы (580 °С), а при дальнейшем повышении темпера-

туры (до 900 °С) – в виде решетчатых структур частичного замещения магнетита гематитом и сплошного замещения при температуре 1100 °С. Наблюдаемые экзотермические эффекты на кривой нагревания образцов связаны с различными стадиями окисления магнетита.

Первые признаки разложения кальцита по границам зерен до СаО наблюдаются уже при температуре 520 °С, хотя заметное образование ферритов кальция в твердой фазе при взаимодействии извести с оксидом железа отмечается только при 1000 °С. Разложение сульфидов происходит в интервале температур 510–580 °С, но при высокой скорости нагрева и кратковременной выдержке (1–2 мин). Сульфиды сохраняются и при 1000–1100 °С; они приобретают пористое строение и замещаются по краям зерен вюститом.

Начало спекания в твердой фазе на стыке зерен вторичного гематита и образование расплава происходит при 1000 °С (выдержка – 5 мин) и 1100 °С (выдержка 3 мин). С дальнейшим увеличением продолжительности выдержки или повышением температуры нагрева эти процессы получают более широкое развитие.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения более детальной информации о процессах, протекающих при нагревании магнетитовых офлюсованных гранул, проведен комплексный физико-химический анализ, включающий термодинамический, термографический и минералографический методы исследования. Рассмотрены основные реакции, имеющие место при обжиге гранул, главной из которых является реакция окисления магнетита, степень завершенности которой и определяет их конечные свойства. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологий, обеспечивающих получение гранул из магнетитовых офлюсованных концентратов с требуемыми высокими свойствами и которые могут быть использованы в доменных печах при выплавке чугуна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Танганов Б.Б.* Физико-химические методы анализа. Улан-Удэ: Вост.-Сибирский госуд. технологический ун-т, 2009.
2. *Луцик В.И., Соболев А.Е., Чурсанов Ю.В.* Физико-химические методы анализа. Тверь: Тв ГТУ, 2014.

3. Филиппов С.И., Арсентьев П.П. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургия, 1968.
4. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Гетерогенные системы. СПб: Лань, 2015.
5. Юрьев Б.П., Дудко В.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 17.
6. Юрьев Б.П., Дудко В.А. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 28.
7. Цветков М.В., Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 93.
8. Вассерман Л.А., Папахин А.А., Кривандин А.В. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 62.
9. Аникин А.Г., Дугачева Г.М. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135. № 3. С. 634.
10. Куриленко Г.А. // Изв. Томского политехнического ун-та. 2015. Т. 326. № 3. С. 105.
11. Белов Г.В. Техническая термодинамика. М.: Юрайт, 2023.
12. Аминов Л.К. Термодинамика и статистическая физика. Конспекты лекций и задачи. Казань: Казан. ун-т, 2015.
13. Королев В.Н., Толмачев Е.М. Техническая термодинамика. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007.
14. Буданов В.В., Максимов А.И. Химическая термодинамика. СПб: Лань, 2017.
15. Гамбург Ю.Д. Химическая термодинамика. М.: Лаборатория знаний, 2017.
16. Golovin Yu.J., Tyurin A.J., Golovin D.Yu. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. №15. P. 1445.
17. Куриленко Г.А., Айрапетян В.С. // Вестн. Сибирского гос. ун-та геосистем и технологий. 2017. Т. 22. № 2. С. 252.
18. Госсорг Ж. Инфракрасная термография: Основы, техника, применение. Пер. с фр. М.: Мир, 1988.
19. Горшков В.С. Термография строительных материалов. М.: Стройиздат, 1968.
20. Дроздов В.А., Сухарев В.И. Термография в строительстве. М.: Стройиздат, 1987.
21. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969.
22. Финкель В.А. Низкотемпературная рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1971.
23. Гинзбург А.И. Методы минералогических исследований. Справ. М.: Недра, 1985.
24. Современные методы минералогического исследования / Под ред. Рожковой Е.В. Ч. 1. М.: Недра, 1969.
25. Шипцов В.В. Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2009.
26. Яницер О.В. Основы минералогии, кристаллографии и петрографии. Екатеринбург: УрГПУ, 2014.
27. Юрьев Б.П., Брук Л.Б., Спирин Н.А. и др. Основы теории процессов при обжиге железорудных окатышей. Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2018.
28. Юрьев Б.П., Дудко В.А. // Сталь. 2022. № 11. С. 2.
29. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. Изд. 2-е перераб. и доп. М.: Стройиздат. 1986.

STUDY OF THE OXIDATION PROCESS OF MAGNETITE FLUXED PELLETS BY VARIOUS METHODS OF PHYSICAL AND CHEMICAL ANALYSIS

B. P. Yur'ev^{1*}, V. A. Dudko¹

¹*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin", Ekaterinburg, Russia*

*E-mail: yurev-b@mail.ru

In order to obtain the most complete information about the processes occurring during the oxidative roasting of magnetite iron ore pellets, comprehensive studies were carried out using various methods of physicochemical analysis. To approximate the assessment of the most probable reactions occurring in pellets during oxidative heating, a thermodynamic analysis was performed. Based on the sign of the isobaric potential, determined from the equation of the isotherm of a chemical reaction, we judged the possibility of a particular chemical reaction occurring in the direction under consideration. The influence on the dissociation reaction of calcium carbonate has been established by the formation of calcium silicates and ferrites, which facilitate its occurrence, as well as the reaction of interaction of iron oxide with calcium carbonate, which, on the contrary, inhibits its occurrence. A technique has been developed for thermographic analysis of solid-gas systems filtered through a layer of granular material, which was implemented on an installation that allows experiments with pellets in a gas flow with different oxygen contents, temperatures and heat treatment durations. It has been experimentally established that decarbonization of pellets occurs most completely and quickly in an atmosphere of inert monatomic gas, as well as in a mixture of gases that do not contain carbon dioxide. The data obtained are in good agreement with the data of thermodynamic analysis. Mineralogical studies were carried out on samples of magnetite fluxed pellets in a wide temperature range. The pellets were heated in accordance with a differential heating curve to certain temperatures, and then cooled in order to fix the structure formed by the time the specified temperature was reached. The results obtained on the considered processes of magnetite oxidation, decomposition of carbonates and formation of ferrites and silicates are in fairly good agreement with the data of the thermodynamic analysis. The results obtained in this work are of particular interest to specialists involved in the development of technologies that ensure the production of pellets with high metallurgical properties.

Keywords: methods of physicochemical analysis, magnetite fluxed pellets, isobaric potential, magnetite, hematite, structure, minerals, reactions, carbonates, heating curve, calcium silicates, ferrites, technology.

REFERENCES

1. B.B. Tanganov, Fiziko-himicheskie metody analiza, Ulan-Ude: Vostochno-Sibirskij gosud. tekhnol. un-v (2009).
2. V.I. Lucik, A.E. Sobolev, Yu.V. Chursanov, Fiziko-himicheskie metody analiza, Tver': Tv GTU (2014).
3. S.I. Filippov, P.P. Arsent'ev, Fiziko-himicheskie metody issledovaniya metallurgicheskikh processov, M.: Metallurgiya (1968).
4. A.G. Morachevskij, E.G. Firsova, Fizicheskaya himiya. Geterogennye sistemy, SPb: Lan' (2015).
5. B.P. Yur'ev, V.A. Dudko, Russian Journal of Physical Chemistry B **16**, 31–38 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122010171>
6. B.P. Yur'ev, V.A. Dudko, Russian Journal of Physical Chemistry B, **17**, 60–67 (2023). <https://doi.org/10.1134/S199079312301030X>
7. M.V. Tsvetkov, V.M. Kislov, Yu. Yu. Tsvetkova, et al., Russian Journal of Physical Chemistry B **16**, 711–716 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122040315>
8. L.A. Wasserman, A.V. Krivandin, I.G. Plashchina, et al., Russian Journal of Physical Chemistry B **16**, 141–174 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122010328>
9. A.G. Anikin, G.M. Dugacheva, Doklady Akademii nauk, **135** (3), 634–637 (1960).
10. G.A. Kurilenko, Izv. Tomskogo politekhn. un-ta, **326** (3), 105–110 (2015).
11. G.V. Belov, Tekhnicheskaya termodinamika, M.: Yurajt (2023).
12. L.K. Aminov, Termodinamika i statisticheskaya fizika. Konspekty lekciy i zadachi, Kazan': Kazan. un-t (2015).
13. V.N. Korolev, E.M. Tolmachev, Tekhnicheskaya termodinamika, Ekaterinburg: UGTU-UPI (2007).
14. V.V. Budanov, A.I. Maksimov, Himicheskaya termodinamika, SPb: Lan' (2017).
15. Yu.D. Gamburg, Himicheskaya termodinamika, M.: Laboratoriya znaniy (2017).
16. Yu.J. Golovin, A.J. Tyurin, D.Yu. Golovin, Inorganic materials, **55** (15), 1445–1453 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0020168519150068>
17. G.A. Kurilenko, S.A. Valerik, Vestnik Sib. gos. un-ta geosistem i tekhnologij, **22** (2), 252–259 (2017).
18. Zh. Gossorg, Infrazhasnaya termografiya. Osnovy, tekhnika, primeneniye, M.: Mir (1988).
19. V.S. Gorshkov, Termografiya stroitel'nykh materialov, M.: Strojizdat (1968).
20. V.A. Drozdov, V.I. Suharev, Termografiya v stroitel'stve, M.: Strojizdat (1987).
21. L.G. Berg, Vvedeniye v termografiyu, M.: Nauka (1969).
22. V.A. Finkel', Nizkotemperaturnaya rentgenografiya metallov, M.: Metallurgiya (1971).
23. A.I. Ginzburg, Metody mineralogicheskikh issledovaniy, M.: Nedra (1985).
24. Sovremennyye metody mineralogicheskogo issledovaniya. Chast' 1 / Ed. E.V. Rozhkova, M.: Nedra (1969).
25. V.V. Shipcov, Novyye metody tekhnologicheskoy mineralogii pri ocenke rud metallov i promyshlennykh mineralov, Petrozavodsk: Kar NC RAN (2009).
26. O.V. Yancer, Osnovy mineralogii, kristallografii i petrografii, Ekaterinburg: Izd-vo UrGPU (2014).
27. B.P. Yur'ev, L.B. Bruk, N.A. Spirin i dr., Osnovy teorii processov pri obzhige zhelezorudnykh okatyshej, Nizhnij Tagil: NTI (filial) UrFU (2018).
28. B.P. Yur'ev, V.A. Dudko, Stal', **11**, 2 – 8 (2022).
29. V.I. Babushkin, G.M. Matveev, O.P. Mchedlov-Petrosyan, Termodinamika silikatov, M.: Strojizdat (1986).

УДК 542.943; 544.032.732; 544.433

ОКИСЛЕНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ЭПОКСИД СТИРОЛА – ГИДРОХИНОН – ХЛОРИД Cu(II) В РАСТВОРЕ МЕТАНОЛА

© 2024 г. Л. В. Петров^{1, *}, В. М. Соляников¹

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

*E-mail:plv@acr.ac.ru,

Поступила в редакцию 13.11.2023;

после доработки 05.12.2023;

принята в печать 20.12.2023

Изучено расходование эпоксида стирола (ЭС) и гидрохинона (ГХ) в тройной системе ЭС – ГХ – Cu(II) в атмосфере кислорода в растворе метанола. Манометрически исследовано поглощение кислорода тройной системой ЭС – ГХ – CuCl₂. Получены выражение скорости через концентрации реагентов: $V = k [\text{Cu(II)}]^1 [\text{ГХ}]^0 [\text{ЭС}]^0$, и значение эффективной константы скорости окисления $k [\text{с}^{-1}] = 1.82 \cdot 10^5 \exp(-40/RT)$ в температурном диапазоне 308–323 К. Обсуждается механизм окисления.

Ключевые слова: окисление, молекулярный кислород, катализ, эпоксид стирола, гидрохинон, хлорид меди, метанол.

DOI: 10.31857/S0207401X24090062

1. ВВЕДЕНИЕ

Данные по реакциям эпоксидов, катализируемым соединениями металлов, занимают в научной литературе значительную часть информационного пространства химии оксиранов в целом. В 2006 году в компактном обзоре Шнайдера [1] приведены данные по реакциям каталитического раскрытия оксиранового кольца с 1,2-бифункционализацией по реакциям с нуклеофилами различной природы; обзор фиксировал выраженный прогресс в химии элегантного синтеза ценных фармпрекурсоров в девяностые годы и в начале 21-го столетия.

Характерно, что в [1] и более поздних работах по этой теме [2–5] отсутствуют сведения о механизме этих сложных реакций. Иногда лишь представлены брутто-схемы перехода исходных веществ в конечные и подразумевается, что вопрос о механизме давно решен при изучении химии кислотного катализа эпоксидов [6–10].

Однако в реакциях этого рода (называемых далее “тройные” системы (ТрС) – по числу реагентов: эпоксид – нуклеофил – катализатор) способны участвовать разного строения эпоксиды и около двадцати классов нуклеофилов [1], а также десятки металлов в их комбинациях с разными

лигандами. Вариативность механизмов превращения для упомянутых тройных систем представляется вполне вероятной, и, вообще говоря, уже известны случаи параллельного протекания гетеро- и гомолитических процессов для некоторых тройных систем. Например, тройные системы эпоксид стирола (ЭС) – амин – кислота [11, 12] и эпоксид – гидрохинон (ГХ) – кислота [13] поглощают кислород по реакции, параллельной основному каналу гетеролитического расходования эпоксида. Интенсивное поглощение кислорода наблюдается при введении в совместный спиртовой раствор ЭС – CuCl₂ анилина [14], α -нафтола [15], ионола [16]. Необычность природы химической реакции, в которой классические ингибиторы радикально-цепного окисления [17, 18] ускоряют поглощение кислорода в ТрС эпоксид – Cu(II) – ароматический спирт, очевидна. Для ТрС эпоксид циклогексена – ионол – CuCl₂ [19] отношение скоростей поглощения кислорода, V_{O_2} , и брутто-расходования эпоксида, $V_{O_2}/V_{\text{ЭПГ}} = (0.5)$, т.е. на гомолиз приходится половина израсходованного эпоксида.

В данной статье представлена попытка изучения сложного механизма поглощения молекулярного кислорода тройной системой ЭС – ГХ – CuCl₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дважды перегнанный в вакууме эпоксид стирола производства компании Sigma-Aldrich (USA) чистотой, 97% кристаллогидрат $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки “ЧДА”, гидрохинон марки “Hydrohinon reinest” производства компании AppliChem (Germany), а также растворитель метанол марки “ХЧ” (АО “Вектон”, Санкт-Петербург). Измерение скоростей поглощения кислорода выполняли на манометрической установке, оснащенной устройством автоматической компенсации изменения давления. Кварцевый реактор с рабочим раствором нагревали до температуры опыта в течение трех минут при энергичном перемешивании раствора, после чего начинали измерение поглощения кислорода. Начальные скорости V рассчитывали по тангенсам наклонов касательных к начальным участкам кинетических кривых окисления.

Продукты реакции изучали, проводя опыты в стеклянном молибденовом барботажном реакторе. Совместный раствор эпоксида стирола, гидрохинона и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (далее – просто CuCl_2) в течение трех минут нагревали до необходимой температуры, после чего начинался отсчет времени опыта и отбор проб для анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [16]. В быстро охлажденных пробах контролировали содержание ЭС, ГХ, бензохинона (БХ) и бензальдегида (БА). Пробы объемом 0.5 мкл через дозатор вводили в стеклянные колонки жидкостного хроматографа “ГПЦ” (Чехия) с УФ-детектором LCD 2563. В случае ГХ и БХ использовали фильтр с $\lambda = 313$ нм и стеклянную колонку размером 150×3 мм с наполнителем Separon SGX C18 (~5 мкм); элюент – метанол : ацетонитрил : вода в соотношении 70:20:10 об.%, $P \sim 10$ МПа, расход – 0,2 мл/мин. Для анализа эпоксида и БА применяли фильтр с $\lambda = 254$ нм и стеклянную колонку размером (150×3 мм) с наполнителем Separon SGX CN (~5–7 мкм); элюент – эталонный гептан + 0.1 об.% изопропилового спирта, $P \sim 5$ МПа, расход – 0,5 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены примеры кинетических кривых превращения тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2 (рис. 1) и ее окисления молекулярным кислородом (рис. 2); недостающие третьи компоненты введены по ходу опытов в соответ-

ствующие двойные системы. Данные рис. 1 и 2 ясно показывают, что исследуемая ТрС – типичная синергистическая система, для скоростей окисления и брутто-превращения которой выполняется условие $V_{\text{ТрС}} \gg V_{\text{ГХ} - \text{CuCl}_2} + V_{\text{ЭС} - \text{CuCl}_2} + V_{\text{ЭС} - \text{ГХ}}$, т.е. скорости в тройной системе превышают суммы скоростей реакций возможных двойных систем. На рис. 3 представлены кинетические кривые расходования ЭС и ГХ и накопления продуктов БХ и БА. Рисунок 3 иллюстрирует сложность кинетики превращения ТрС, а в табл. 1 эта сложность проиллюстрирована количественно: в ходе опыта (время опыта разбито на отрезки $\Delta t = 3$ мин) уменьшается в пять раз отношение количеств израсходовавшегося эпоксида и гидрохинона. Кроме того, за время опыта в ~15 раз снижается активность медного катализатора, рассчитанная как число каталитических циклов $\nu = \Delta[\text{ЭС}]/[\text{CuCl}_2]$. Близко к единице, отношение количеств израсходовавшегося гидрохинона и накопившегося продукта его превращения бензохинона, которое возрастает к концу опыта.

Из табл. 1 непонятно (см. первый столбец), каким образом убыль одной молекулы ГХ в ТрС вызывает в начале опыта расходование пятнадцати молекул эпоксида? Почему отношение $\Delta[\text{ЭС}]/\Delta[\text{ГХ}]$ уменьшается в ходе опыта? В работе [16] при изучении окисления тройной системы ЭС – ГХ – ионол зафиксирована величина $\Delta[\text{ЭС}]/\Delta[\text{Ионол}] = 5.4$. Никаких комментариев по этому поводу дано не было (далее мы коснемся этой темы).

На рис. 4 и 5, приведены данные изучения поглощения O_2 тройной системой (ЭС – ГХ – CuCl_2). Зависимости скорости окисления от $[\text{CuCl}_2]$, $[\text{ЭС}]$ и $[\text{ГХ}]$ в метаноле представлены кривыми 1, 2 рис. 4 и кривой 1 рис. 5. Скорость пропорциональна концентрации CuCl_2 . При $[\text{ЭС}], [\text{ГХ}] \gg [\text{CuCl}_2]$ скорость перестает зависеть от $[\text{ЭС}]$ и $[\text{ГХ}]$; в этих условиях $V = k$

Таблица 1. Динамика изменения параметров превращения тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2

Время опыта ($t_n - t_{n+3}$), мин	$\frac{\Delta[\text{ЭС}]}{\Delta[\text{ГХ}]}$	$\nu = \frac{\Delta[\text{ЭС}]}{[\text{CuCl}_2]}$	$\frac{\Delta[\text{ГХ}]}{\Delta[\text{БХ}]}$
0–3	15	130	1.0
3–6	13	35	0.8
6–9	10	26	1.0
9–12	~7	17	1.2
12–15	3	~9	1.3

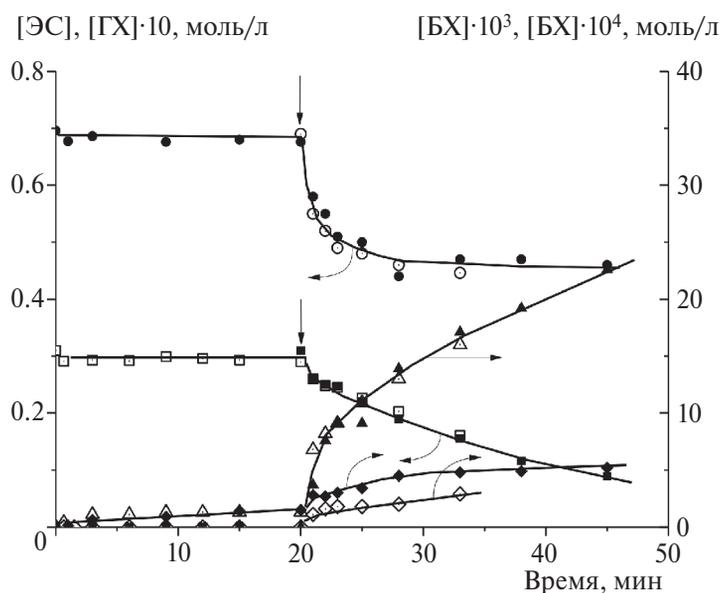


Рис. 1. Кинетика превращения тройной системы ЭС–ГХ–CuCl₂; опыты с введением третьих компонентов в соответствующие двойные системы: светлые точки – опыт с введением ЭС в двойную систему ГХ–CuCl₂, темные точки – опыт с введением ГХ в двойную систему ЭС–CuCl₂, моменты ввода отмечены вертикальными стрелками. Кружки – ЭС, квадраты – ГХ, треугольники – БХ, ромбы – БА. Барботаж кислородом, [ЭС]₀ = 0.69, [ГХ]₀ = 0.031, [CuCl₂] = 11.5 · 10⁻⁴ моль/л, растворитель – метанол, 318 К.

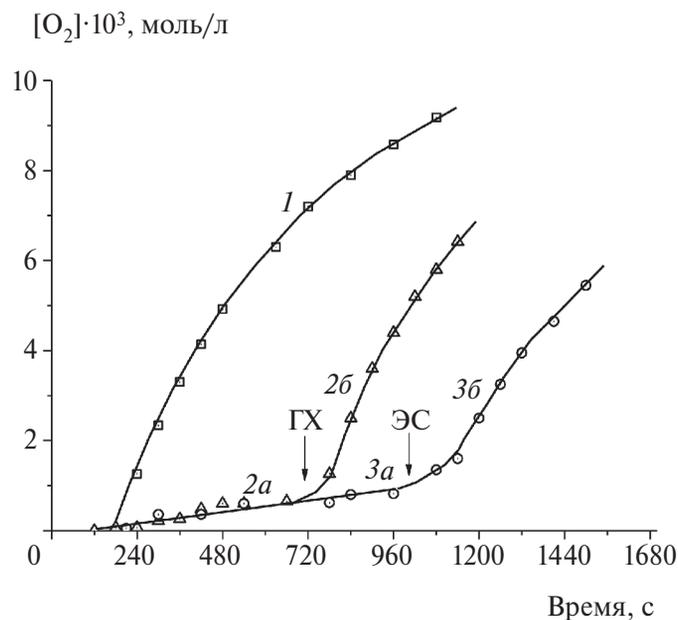


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода: 1 – тройной системой ЭС – ГХ – CuCl₂; 2а – двойной системой ЭС – CuCl₂; 2б – после ввода в двойную систему гидрохинона (отмечено стрелкой); 3а – двойной системой ГХ – CuCl₂; 3б – после ввода эпоксида в двойную систему. [ЭС]₀ = 0.35, [ГХ]₀ = 0.031, [CuCl₂] = 5.76 · 10⁻⁴ моль/л, растворитель – метанол, 323 К.

$[CuCl_2]^1[ЭС]^0[ГХ]^0$, где k – эффективная псевдомолекулярная константа скорости поглощения кислорода. Порядок по кислороду, рассчитанный из зависимости скорости от содержания O₂ в смеси его с азотом (кривая 2 рис. 5), $n = 0.75 \pm 0.05$. Вид зависимости, т.е. возрастание скорости окисления при увеличении содержания

O₂ в газовой смеси, свидетельствует о том, что окисление не является радикально-цепным процессом. При изучении кинетики окисления ТрС получено выражение скорости окисления через концентрации реагентов: $V = k' [CuCl_2]^1[ЭС]^0[ГХ]^0[O_2]^{0.75} = k [CuCl_2]^1[ЭС]^0[ГХ]^0$; $k [c^{-1}] = k' [O_2]^{0.75}$.

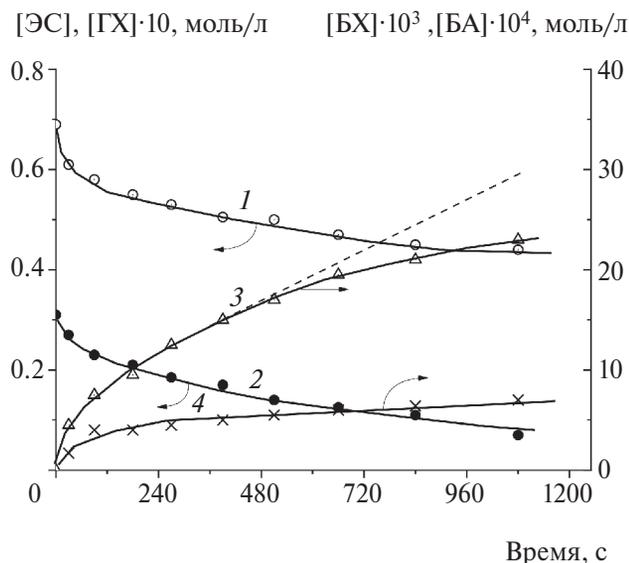


Рис. 3. Кинетические кривые расходования эпоксида (1) и гидрохинона (2); кривые накопления бензохинона (3) и бензальдегида (4) в растворе тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2 . Барботаж O_2 , $[\text{ЭС}]_0 = 0.69$, $[\text{ГХ}]_0 = 0.031$, $[\text{CuCl}_2] = 11.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, растворитель – метанол, 318 К.

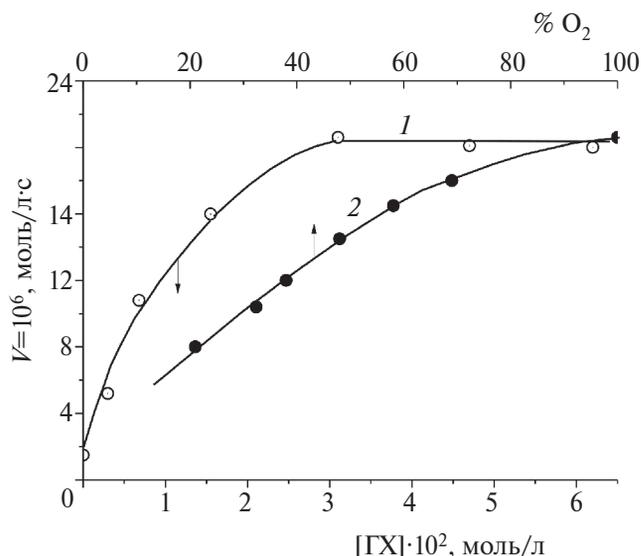


Рис. 5. Зависимости скорости окисления тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2 в растворе метанола (318 К) при $[\text{ЭС}]_0 = 0.69$ и $[\text{CuCl}_2] = 5.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л: от $[\text{ГХ}]$ (1) и от содержания кислорода (об. %) в газовой смеси при $[\text{ГХ}]_0 = 0.031$ моль/л (2).

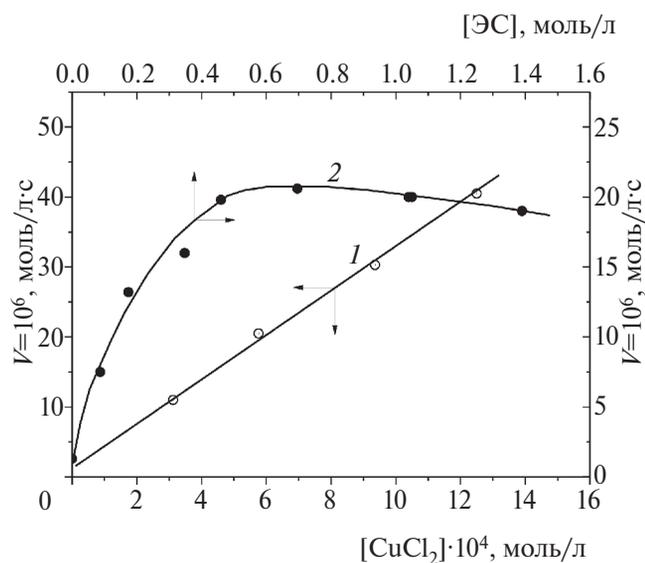
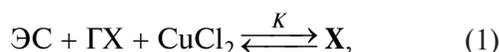


Рис. 4. Зависимости скорости окисления тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2 от $[\text{CuCl}_2]$ при $[\text{ЭС}]_0 = 0.69$ и $[\text{ГХ}]_0 = 0.031$ моль/л (1); от $[\text{ЭС}]$ при $[\text{ГХ}]_0 = 0.031$ и $[\text{CuCl}_2] = 5.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2). Барботаж кислородом, растворитель – метанол, 318 К.

Величина энергии активации окисления, определенная по данным температурной зависимости скорости окисления (рис. 6), составляет $E = (40 \pm 4)$ кДж·моль⁻¹. Рассчитанная аррениусовская форма псевдомолекулярной эффектив-

ной константы скорости окисления: $k [\text{с}^{-1}] = 1.82 \cdot 10^5 \exp(-40/RT)$, при температуре (308–323) К.

Схема с промежуточным образованием тройного комплекса X из ЭС, ГХ и CuCl_2 соответствует полученным экспериментальным данным:



где K – константа равновесия. После несложных преобразований получаем:

$$K = \frac{[\text{X}]}{[\text{ЭС}][\text{ГХ}][\text{CuCl}_2 - [\text{X}]},$$

$$[\text{X}] = K([\text{ЭС}][\text{ГХ}][\text{CuCl}_2]) / (1 + K[\text{ЭС}][\text{ГХ}]). \quad (2)$$

При $K[\text{ЭС}][\text{ГХ}] \gg 1$, т.е. при высоких концентрациях ЭС и ГХ, выражение (2) переходит в равенство $[\text{X}] = [\text{CuCl}_2]$; весь катализатор при этом связан в комплекс. Скорость реакции $V = k[\text{X}] = k[\text{CuCl}_2]^1[\text{ЭС}]^0[\text{ГХ}]^0$.

Поясним механизм реакции тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2 в присутствии молекулярного кислорода. В работе [19] предложена гипотетическая схема радикальной реакции, идущей в системе эпоксид – ионол – CuCl_2 . Тройной комплекс реагентов предположительно превращается с переносом электрона от слабой связи О–Н фенола к оксирановому циклу по мостику – монохлориду двухвалентной меди:

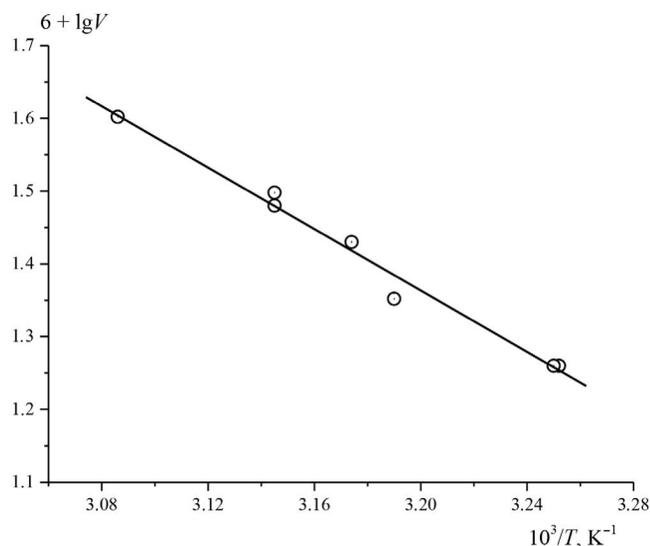
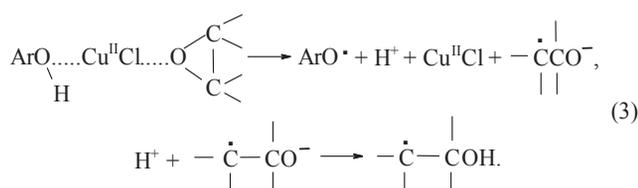


Рис. 6. К определению энергии активации окисления тройной системы ЭС – GX – CuCl₂; арениусовская зависимость lgV от 10³/T; [ЭС]₀ = 0.69, [GX]₀ = 0.031, [CuCl₂] = 9.3·10⁻⁴ моль/л, растворитель – метанол.



Данных о путях превращения ароксильного и оксиалкильного радикалов в работе [19] нет из-за отсутствия количественных данных по расходованию компонентов ТрС и накоплению продуктов их превращения. Полученные в этой работе результаты по кинетике расходованию GX, ЭС и на-

коплению бензохинона, продукта окисления GX, позволили дополнить схему превращения ЭС, внося коррективы. Во-первых, схеме (3) отвечает соотношение 1:1 израсходованных концентраций ЭС и GX, и маловероятно, чтобы какой-то маршрут превращения ароксильного или оксиалкильного радикалов привел к итоговому соотношению $\Delta[\text{ЭС}]/\Delta[\text{GX}] = 15, 13, 10, \dots$ (см. табл. 1). Оксиалкильный радикал, очевидно, присоединяет молекулу O₂, образовавшийся 1-окси-2-пероксидный радикал RO₂[·] гибнет, рекомбинируя, или по реакциям с GX, или с БХ; точно выяснить это в такой сложной системе невозможно. Цепочка превращений RO₂[·] + R'H → ROOH + R', где R'H – исходный эпоксид стирола, нереальна из-за высокой устойчивости ЭС в отношении радикально-цепного окисления [20]. Таким образом, если бы окисление в соответствии со схемой (3) было единственным путем превращения ТрС, то на опыте наблюдалось бы равенство или близость скоростей поглощения кислорода, расходованию эпоксида и гидрохинона (накопления бензохинона). Однако адекватное сопоставление начальных скоростей брутто-расходования ЭС (кривая 1 рис. 3) и поглощения O₂ (кривая 1 рис. 4) дает V_{O₂}/V_{ЭС} = 4·10⁻⁵/2.2·10⁻⁴ = 0.182, т.е. доля окисления в суммарном расходовании эпоксида составляет 18%.

Сопоставление скоростей расходования O₂ и накопления бензохинона, продукта превращения GX ($\Delta[\text{GX}]/\Delta[\text{БХ}] \approx 1$), удобно провести, сравнив константы скорости реакций первого порядка, рассчитанные по тангенсам углов наклона кри-

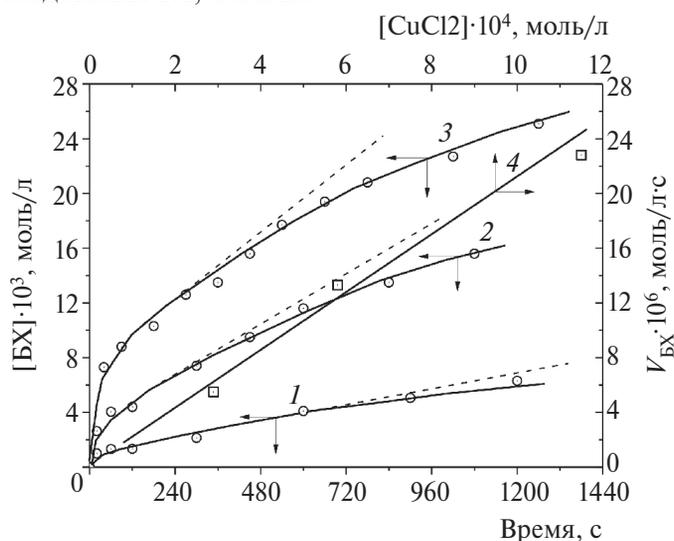
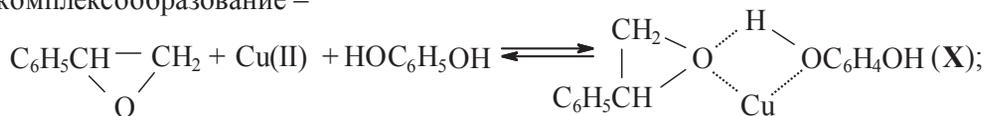


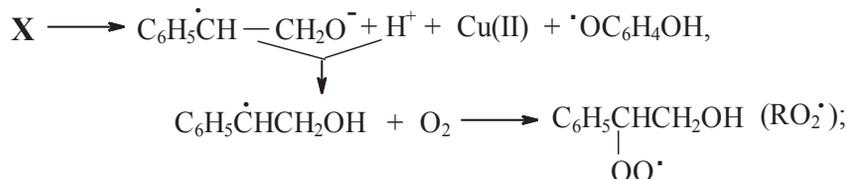
Рис. 7. Кинетические кривые 1–3 накопления бензохинона при $[\text{CuCl}_2] = (2.9 \cdot 10^{-4}, 5.8 \cdot 10^{-4}, 11.5 \cdot 10^{-4})$ моль/л соответственно; зависимость начальных скоростей накопления БХ, рассчитанных по тангенсам углов наклона штриховых кривых 1–3 от $[\text{CuCl}_2]$ (4). Барботаж кислородом, [ЭС]₀ = 0,69, [GX]₀ = 0,031, растворитель – метанол, 318 К.

Схема 1.

комплексообразование –



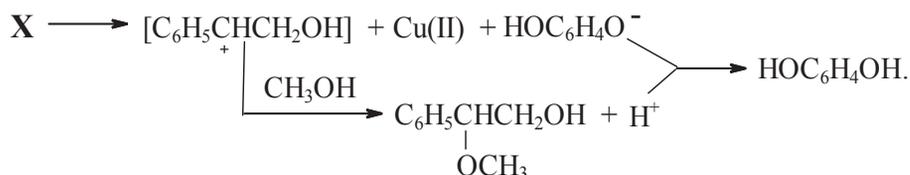
окислительный канал –



образование бензохинона –



гетеролиз эпоксида –



вых 1 (рис. 4) и 4 (рис. 7). Получение близких значений удельных скоростей расходования O_2 и накопления бензохинона: ($k_{\text{O}_2} = 3.3 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, $k_{\text{БХ}} = 2.2 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$), дает основание для принятия схемы (3) в качестве основы механизма окисления тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2 , притом что окисление – не главный канал расходования эпоксида. Видимо, основной канал (82%) превращения комплекса X и ЭС в его составе – гетеролитический. Можно предполагать, что связка Cu – ГХ в составе комплекса действует как кислотный катализатор из-за повышенной лабильности протона в молекуле ГХ, связанной с медным атомом. И тогда возможно протекание кислотно-каталитической реакции с атакой оксиранового цикла нуклеофилом – растворителем метанолом. Не самое убедительное, но все же подтверждение этой версии – неожиданное обнаружение в продуктах превращения ТрС небольших количеств бензальдегида (рис. 1 и 3); последний является одним из основных продуктов кислотно-каталитического окисления двойных систем ЭС – сильная кислота [21, 22].

В соответствии с вышесказанным схему превращения тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2 качественно, в первом приближении можно представить в Схеме 1 (см. выше).

Упрощенность этой схемы первого приближения очевидна. Отсутствие детализации связано с вынужденным игнорированием факта быстрой дезактивации катализатора в ходе реакции. С дезактивацией связано уменьшение в ходе опытов величин $\Delta[\text{ЭС}]/\Delta[\text{ГХ}]$ и ν – числа каталитических циклов (табл. 1). По поводу дезактивации возможен ряд вопросов, в частности: каков механизм дезактивации? Как в ее ходе изменяются свойства катализатора и его способность регулировать состав оксидата? Ответов на эти вопросы, с учетом сложности системы, нет.

Дадим два пояснения к схеме: 1) возможно, поглощение кислорода происходит непосредственно по реакции комплекса X с кислородом, нельзя исключать и предшествующее окислению вхождение молекулы O_2 в состав комплекса – кривая зависимости V_{O_2} от содержания O_2 в газе-окислителе (рис. 5) имеет сложный вид, однозначно трактовать его нельзя; 2) надежно установлено, что кислотно-каталитический алкоголиз эпоксидов есть бимолекулярная реакция нуклеофильного замещения; наша запись в схеме с промежуточным образованием карбокатиона просто есть способ подчеркнуть гетеролитический характер главного канала расходования эпоксида в тройной системе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в совместном растворе ЭС, ГХ и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в метаноле образуется тройной комплекс реагентов – тройная синергистическая система, поглощающая молекулярный кислород. На основании данных по кинетике превращения и окисления предложен вариант схемы механизма превращения тройной системы.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № АААА–А19–119071890015–6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schneider Ch.* // *Synthesis*. 2006. № 23. P. 3919; <https://doi.org/10.1055/s-2006-950348>
2. *Sabitha G., Satheesh Babu R., Rajkumar M., Srinivas Reddy Ch., Yadav J.S.* // *Tetrahedron Lett*. 2001. V. 42. № 23. P. 3955; [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)00622-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00622-0)
3. *Zhou Y.-X., Chen Y.-Z., Hu Y. et al.* // *Chem. Eur. J*. 2014. V. 20. P. 1; <https://doi.org/10.1002/chem.201404104>
4. *Zhang Y., Wang M., Li P., Wang L.* // *Org. Lett*. 2012. V. 14. № 9. P. 2206; <https://doi.org/10.1021/o1300391t>
5. *Денисов Д.А., Новиков Р.А., Томилов Ю.В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 8. С. 1568.
6. *Parker R.E., Isaacs N.S.* // *Chem. Rev.* 1959. V. 53. № 4. P. 737; <https://doi.org/10.1021/cr50028a006>
7. *Ross A.M., Pohl T.M., Piazza K. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. № 6. P. 1658; <https://doi.org/10.1021/ja00370a035>
8. *Lundin A., Panas I., Ahlberg E.* // *J. Phys. Chem. A*. 2007. V. 111. № 37. P. 9087; <https://doi.org/10.1021/jp073285b>
9. *Wennberg P.O., VanderVelde D.G., Eddingsaas N.C.* // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. № 31. P. 8106; <https://doi.org/10.1021/jp103907c>
10. *Huan Z., Yung Ch., Ma Z., Gainer E.R., Li D.* // *Ibid.* 2014. V. 118. № 9. P. 1557; <https://doi.org/10.1021/jp501310z>
11. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 1. С. 107.
12. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Хим. физика*. 2016. Т. 35. № 10. С. 21; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16100095>
13. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 4. С. 474; <https://doi.org/10.7868/S0028242117040116>
14. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Хим. физика*. 2018. Т. 37. № 12. С. 28; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120075>
15. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 10. С. 1869.
16. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 7. С. 11; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070086>
17. *Меньшов В.А., Кънчева В.Д., Яблонская О.И., Трофимов А.В.* // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 2. С. 49; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21020114>
18. *Русина И.Ф., Веприцев Т.Л., Васильев Р.Ф.* // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. № 2. С. 12; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020108>
19. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 11. С. 9; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21110078>
20. *Петров Л.В., Психа Б.Л., Соляников В.М.* // *Нефтехимия*. 2009. Т. 49. № 3. С. 263.
21. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Нефтехимия*. 1999. Т. 39. № 2. С. 107.
22. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 12. С. 12; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23120129>

OXIDATION OF THE STYRENE EPOXIDE – HYDROQUINONE – COPPER(II) CHLORIDE TERNARY SYSTEM IN A METHANOL SOLUTION

L.V. Petrov^{1*}, V.M. Solyanikov¹

¹*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka*

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

The consumption of styrene epoxide (SE) and hydroquinone (HQ) in a ternary TrS system (SE – HQ – Cu(II)) in an oxygen atmosphere in a methanol solution was studied. Oxygen uptake by the triple system SE – HQ – CuCl₂ was studied manometrically. Expression of velocity in terms of reagent concentrations $V = k [\text{Cu(II)}]^1 [\text{HQ}]^0 [\text{SE}]^0$, the effective oxidation rate constant $k = 1.82 \times 10^5 \exp(-40 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$, (308–323) K. The mechanism of oxidation of TrS is discussed.

Keywords: Oxidation, molecular oxygen, catalysis, styrene epoxide, hydroquinone, copper chloride, methanol.

REFERENCES

1. Ch. Schneider, *Synthesis* **23**, 3919 (2006).
<https://doi.org/10.1055/s-2006-950348>
2. G. Sabitha, R. Satheesh Babu, M. Rajkumar, Ch. Srinivas Reddy, J.S. Yadav, *Tetrahedron Lett.* **42**, 3955 (2001).
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)00622-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00622-0)
3. Y.-X. Zhou, Y.-Z. Chen, Y. Hu, G. Huang, S.-H. Yu, H.-L. Jiang, *Chem. Eur. J.* **20**, 1 (2014).
<https://doi.org/10.1002/chem.201404104>
4. Y. Zhang, M. Wang, P. Li, L. Wang, *Org. Lett.* **14**, 2206 (2012). <https://doi.org/10.1021/ol1300391t>
5. D.A. Denisov, R.A. Novikov, Y.V. Tomilov, *Russ. Chem. Bull.* **70**, 1568 (2021).
<https://doi.org/10.1007/S11172-021-3253-9>
6. R.E. Parker, N.S. Isaacs, *Chem. Rev.* **53**, 737 (1959).
<https://doi.org/10.1021/cr50028a006>
7. A.M. Ross, T.M. Pohl, K. Piazza, M. Thomas, B. Fox, D.L. Whalen, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1658 (1982).
<https://doi.org/10.1021/ja00370a035>
8. A. Lundin, I. Panas, E. Ahlberg, *J. Phys. Chem. A* **111**, 9087 (2007). <https://doi.org/10.1021/jp073285b>
9. P.O. Wennberg, D.G. VanderVelde, N.C. Eddingsaas, *J. Phys. Chem. A* **114**, 8106 (2010).
<https://doi.org/10.1021/jp103907c>
10. Z. Huan, Ch. Yung, Z. Ma, E.R. Gainer, D. Li, *J. Phys. Chem. A* **118**, 1557 (2014).
<https://doi.org/10.1021/jp501310z>
11. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Russ. Chem. Bull.* **64**, 107 (2015).
12. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **10**, 764 (2016).
<https://doi.org/10.1134/S1990793116050225>
13. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Pet. Chem.* **57**, 734 (2017).
<https://doi.org/10.1134/S0965544117080114>
14. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **12**, 1003 (2018).
<https://doi.org/10.1134/S1990793118060179>
15. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Russ. Chem. Bull.* **69**, 1869 (2020).
<https://doi.org/10.1007/S11172-020-2972-7>
16. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 599 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040084>
17. V.A. Menshov, V.D. Kancheva, O.L. Yablonskaya, A.V. Trofimov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 108 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121010231>
18. I.F. Rusina, T.L. Veprintsev, R.F. Vasil'ev, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 50 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010274>
19. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 960 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121060075>
20. L.V. Petrov, B. L. Psikha, V.M. Solyanikov, *Pet. Chem.* **49**, 263 (2009).
21. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Pet. Chem.* **39**, 107 (1999).
22. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 1259 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060234>

УДК 616.153; 576.311.347.4 + 615.277.3

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КАРНИТИНАТА 2-ЭТИЛ-6-МЕТИЛ-3-ГИДРОКСИПИРИДИНА

© 2024 г. И. В. Жигачева^{1*}, И. Ф. Русина², Н. И. Крикунова¹,
Т. Л. Вепринцев¹, Ю. В. Кузнецов¹, М. М. Расулов³

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

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

³ГНЦ РФ “Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений”, Москва, Россия

*E-mail: zhigacheva@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2023;
после доработки 17.12.2023;
принята в печать 20.12.2023

Исследованы антирадикальные свойства и биологическая активность карнитината 2-этил-6-метил-3-гидроксипиридина (КП). Препарат обладал высокой антирадикальной активностью. В концентрационном интервале 10^{-6} – 10^{-9} М карнитината 2-этил-6-метил-3-гидроксипиридина предотвращал активацию перекисного окисления липидов в мембранах митохондрий печени мышей, инкубируемых в гипотонической среде. Такая инкубация вызывала изменение жирнокислотного состава липидного компонента мембран митохондрий: суммарное процентное содержание 18:2 ω 6, 18:1 ω 9 и 22:6 ω 3 – основных жирных кислот, входящих в состав кардиолипина, снижалось на 8.1%. Введение КП в среду инкубации приводило не только к восстановлению пула этих жирных кислот, но и к увеличению их содержания на 15%, что, возможно, способствовало повышению эффективности функционирования митохондрий и устойчивости организма к стрессовым воздействиям.

Ключевые слова: 3-оксипиридины, карнитин, антирадикальная активность, митохондрии, антиоксиданты, перекисное окисление липидов.

DOI: 10.31857/S0207401X24090073

ВВЕДЕНИЕ

В условиях стресса в результате активации симпатoadреналовой системы и выхода Ca^{2+} из сосудистого русла в клетки происходит повышение внутриклеточного содержания этих ионов. При этом наблюдается накопление Ca^{2+} в митохондриях, что влечет за собой увеличение генерации активных форм кислорода (АФК), активных форм азота (АФА) и нарушение биоэнергетических функций этих органелл [1].

Избыточная генерация АФК, может вызвать окисление тиоловых групп белков, перекисное окисление липидов мембран, прежде всего кардиолипина, и набухание митохондрий. Следствием “перекисного” набухания митохондрий (или образования больших пор во внешней мембране) является высвобождение апоптогенных белков из межмембранного пространства в цито-

плазму и активация митохондриального пути апоптоза [2]. Кроме того, избыточная генерация АФК может оказывать влияние на функциональное состояние редокс-чувствительных внутриклеточных сигнальных путей запуска программы клеточной гибели [3, 4].

В связи с этим предположили, что препараты, снижающие избыточную генерацию АФК электрон-транспортными путями, будут повышать устойчивость организма к окислительному стрессу. К таким препаратам в первую очередь относятся антиоксиданты. В своей работе мы использовали производные 3-гидроксипиридинов. Данный выбор основан на том, что производные 3-гидроксипиридинов (3-ГП) обладают широким спектром биологического действия. Они являются структурными аналогами соединений группы витамина В6, играющих важную роль в жизнедеятельности организма [5].

На основе этих данных объектом исследования был новый синтезированный препарат производного 3-гидроксипиридина и карнитина – карнитината 2-этил-6-метил-3-гидроксипиридина (КП). Поскольку в условиях стресса митохондрии являются одним из основных источников избыточной генерации АФ, исследовали влияние КП на функциональное состояние митохондрий печени мышей в стрессовых условиях. Цель исследования заключалась в исследовании антирадикальных, антиоксидантных свойств КП и изучения возможности его использования в качестве антистрессового препарата.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Химический синтез КП. Карнитинат 2-этил-6-метил-3-гидроксипиридин синтезирован сотрудниками ИБХФ и ФИЦ ХФ РАН и зарегистрирована заявка на патент РФ (номер заявки 2023117835).

Антирадикальные свойства препарата оценивали хемилюминесцентным методом по эффекту торможения жидкофазного окисления этилбензола (RH), которое инициировали термическим распадом азобисизобутиронитрила (АИБН) при температуре 50 °С. Интенсивность хемилюминесценции (ХЛ) усиливали за счет переноса энергии на эффективный люминофор – 9,10-дибромантрацен (ДБА) и регистрировали на хемилюминесцентном модуле Н7467 (Производства компании Hamamatsu (Japan)). Эффективную константу ингибирования свободнорадикального окисления (k_{inH}) рассчитывали из серии кинетических кривых тушения ХЛ с разной концентрацией КП [6]. Концентрации компонентов в реакционном растворе: [КП] = $5.2 \cdot 10^{-6}$ М; 20%-ный раствор этилбензола в хлорбензоле; [АИБН] = $2 \cdot 10^{-3}$ М; [ДБА] = $5 \cdot 10^{-3}$ М. Реакционным сосудом служила термостатированная при 50 °С цилиндрическая стеклянная кювета. Реакционную смесь барботировали воздухом для ее насыщения кислородом и перемешивания.

Работу проводили на мышах линии Balb/c весом 20–25 г. и проростках пшеницы (*Triticum L.*), сорт Калико.

Выделение митохондрий печени проводили методом дифференциального центрифугирования [7]. Первое центрифугирование при 600g в течение 10 мин, второе – при 9000g, в течение 10 мин.

Осадок ресуспендировали в среде выделения. Соотношение ткань: среда – 1:0.25. Среда выделения: 0.25 М сахарозы, 10 мМ 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновой кислоты (HEPES), pH=7.4.

Проращивание семян пшеницы. Семена пшеницы промывали водой и 0.01%-ным раствором $KMnO_4$. Затем контрольные семена замачивали в воде, а опытные – в $2.48 \cdot 10^{-3}$ и $1.20 \cdot 10^{-3}$ М водных растворах КП. Семена проращивали в чашках Петри на влажной фильтровальной бумаге в течение 9 дней.

Уровень перекисного окисления липидов (ПОЛ) оценивали флуоресцентным методом [8]. Липиды экстрагировали смесью хлороформ: метанол в соотношении 2:1 (по объему) из митохондрий, содержащих 3–5 мг белка. Соотношение митохондрий и смеси хлороформ – метанол равно 1:10. Регистрацию флуоресценции проводили в десятимиллиметровых кварцевых кюветах на спектрофлуориметре серии FluoroMax (производства компании HoribaYvonGmbH (Germany)). В контрольную кювету добавляли 3 мл хлороформа, а затем 0.3 мл метанола. Длина волны возбуждения флуоресценции была 360 нм, испускания – 420–470 нм. Результаты выражали в условных единицах флуоресценции, пересчитанных на 1 мг белка.

Исследование жирнокислотного состава мембран митохондрий печени мышей проводили методом газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Метилловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) получали кислотным метанолизом липидов мембран митохондрий [9, 10]. Эти эфиры экстрагировали гексаном и полученные растворы анализировали.

Определение количественного состава МЭЖК проводили на хроматографе марки Кристалл 2000М (Россия) с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой DB-1 (60 м × 0.32 мм × слой 0.25 мкм производства фирмы J&W Scientific, (USA)). Анализ МЭЖК выполняли при программировании температуры от 120 до 270 °С со скоростью 4 °С/мин. Температура инжектора и детектора – 270 °С; скорость газа-носителя гелия составляла 2.0 мл/мин, деление потока на входе в колонку – 1:40. Идентификацию МЭЖК осуществляли по величинам

индексов удерживания [11]. Содержание МЭЖК в образцах рассчитывали, как площади пика соответствующей кислоты к сумме площадей пиков, соответствующих найденным МЭЖК. Стандартное отклонение средних значений площадей пиков, полученных в трех измерениях, не превышало 5% (относительное значение). Математическая обработка результата проводилась с использованием Microsoft Excel и Sigma Plot 10.

Идентификацию МЭЖК в образцах осуществляли также на основе масс-спектров, полученных после разделения МЭЖК в условиях, аналогичных газохроматографическому анализу, на приборе Hewlett Packard-6890 (USA). Масс-спектры получали в режиме электронного удара при ионизирующем напряжении 70 эВ и скорости сканирования 1 с на декаду масс в области 40–400 Да.

Модель “старения” митохондрий. Выделенные митохондрии (2–3 мг белка) помещали в 0.5 мл среды, содержащей 65 мМ KCl, 10 мМ HEPES и 1 мМ KH_2PO_4 , pH 7.4. Митохондрии инкубировали в течение 20–25 мин при комнатной температуре.

Протекторную активность препарата исследовали, используя модели острой гипобарической гипоксии, острой гемической гипоксии, острой цитотоксической гипоксии.

Острую гипобарическую гипоксию у мышей линии Balb/c моделировали в стеклянной барокамере в атмосфере низкого давления, (206 Торр), что соответствует высоте 11 000 м над уровнем моря. В первые минуты в камере создавали разрежение, соответствующее 5 тыс м (давление –

405 Торр) над уровнем моря. В каждую последующую минуту проводили “подъем” еще на одну тысячу метров. (Регистрировали время пребывания мышей “на высоте” 11.0 м над уровнем моря.)

Острую гемическую гипоксию вызывали путем внутрибрюшинного введения мышам линии Balb/c нитрита натрия в дозе 250 мг/кг.

Острую цитотоксическую гипоксию вызывали путем внутрибрюшинного введения мышам азида натрия из расчета 20 мг/кг.

В эксперименте использовали реактивы следующих фирм: метанол, хлороформ, карбонат калия – Merck (Germany), сахароза; Трис – Sigma Aldrich (USA); HEPES – MP Biomedicals (Germany); гексан – Panreac (Spain); ацетилхлорид – Acros (Belgium).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетическая кривая ингибированного окисления этилбензола в присутствии исследуемого ингибитора КП в концентрации $5.2 \cdot 10^{-6}$ М представлена на рис. 1. Видно, что интенсивность ХЛ (I) сразу после введения КП резко снижается, а затем, по мере его расходования, она постепенно восстанавливается до стационарного уровня ХЛ. Время полувосстановления интенсивности ХЛ, когда I становится равной половине начального значения (I_0), называют “периодом индукции” – $t_{0.5}$.

Максимальный наклон (tgφ) кинетической кривой тушения свечения ХЛ в точке перегиба определяется следующим образом:

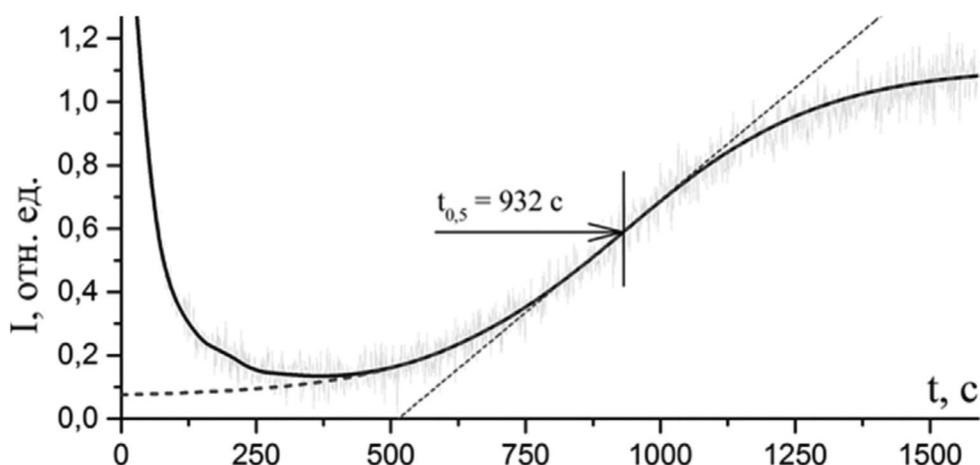


Рис. 1. Кинетическая кривая тушения хемилюминесценции, сопровождающей инициированное окисление этилбензола карнитинатом 2-этил-6-метил-3-гидроксипиридина, при $[\text{КП}]_0 = 5.2 \cdot 10^{-6}$ М; $W_i = 1.12 \cdot 10^{-8}$ М·с⁻¹; активатор – [ДБА] = $5 \cdot 10^{-3}$ М; 50 °С; $t_{0.5}$ – период торможения окисления.

Таблица 1. Сравнительная антиокислительная активность антиоксидантов.

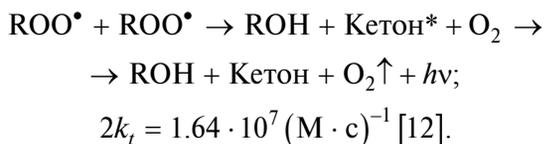
Антиоксидант	$k_{inh} \cdot 10^{-4}$, (М·с) ⁻¹	f	Температура реакции, °С	Ссылка
Соль карнитината 2-этил-6-метил-3-гидроксипиридина	23.0	2	50	-
2-этил-6-метил-3-гидроксипиридин	3.3	2	60	[12]
Мексидол	4.7	2	60	[12]
Ресвератрол	23.6	2.1	50	[14]
Ионол	2.0	1.9	60	[12]
Пирокатехин (о-дигидроксibenзол)	60.0	2	60	[16]
6-гидрокси-2,2,5,7,8-пентаметилхроман (СrС1)	450	2	60	[16]
α-Токоферол	450	2	60	[23]
α-Токоферол	300	2	50	[13]

$$(di/dt)_{max} = 1/T = 0.273W_i^{1/2}k_{inh}/(2k_t)^{1/2}. \quad (1)$$

Тогда расчетное соотношение для константы скорости реакции антиоксиданта с перекисным радикалом, k_{inh} , имеет вид

$$(k_{inh})|_{tg\varphi} = tg\varphi(2k_t)^{1/2}/0.273W_i^{1/2}T_{sec}, \quad (2)$$

где W_i – скорость инициирования радикалов рассчитывали по формуле $W_i = 2ek_0[\text{АИБН}]$, (e – эффективность выхода радикалов из клетки, k_0 – константа скорости распада инициатора АИБН [13, 14]); $T_{sec} = 1/tg\varphi$, k_t – константа скорости диспропорционирования пероксильных радикалов этилбензола:



Для концентрации инициатора [АИБН] = $2 \cdot 10^{-3}$ М при температуре реакции 50 °С скорость инициирования радикалов составила: $W_i = 1.12 \cdot 10^{-8}$ М·с⁻¹. При известных значениях W_i и $2k_t$ из кинетической кривой определяется k_{inh} . Для исследуемого КП рассчитанное значение $k_{inh} = 2.3 \cdot 10^5$ (М·с)⁻¹. Аналогичное исследование для карнитина показало, что его добавки не влияют на интенсивность ХЛ, т.е. нет прямой реакции с пероксидными радикалами и антирадикальная активность отсутствует.

Величина площади светосуммы над кинетической кривой тушения ХЛ антиоксидантом является количественной характеристикой стехиометрического коэффициента ингибирования f , который показывает, сколько пероксильных радикалов погибло на ингибиторе с момента его

введения до полного расходования, и вычисляется по формуле [12]

$$f[\text{InH}] = W_i \cdot t_{0.5}. \quad (3)$$

В табл. 1 приведены для сравнения значения k_{inh} и стехиометрического коэффициента f некоторых известных антиоксидантов, в том числе “классического” антиоксиданта – α-токоферола. Из этой таблицы видно, что КП проявляет высокую антирадикальную активность и, по-видимому, может обладать антистрессовыми свойствами за счет ингибирования свободнорадикальных процессов.

В условиях стресса одним из основных источников активных форм кислорода являются митохондрии [15]. Увеличение генерации АФК митохондриями может быть достигнуто при помещении их в гипотоническую среду (модель “старения”). Инкубация митохондрий в такой среде вызывает слабое набухание этих органелл, чему способствует наличие в среде инкубации 1 мМКН₂Р₀₄, который также активизирует образование АФК [16, 17]. Действительно, “старение” митохондрий активировало свободнорадикальные процессы в мембранах этих органелл, а следовательно, и перекисное окисление липидов, интенсивность которого регистрировали по флуоресценции его продуктов – оснований Шиффа (рис. 2). При этом интенсивность флуоресценции продуктов ПОЛ возрастала в 2.0–2.5 раза.

Введение КП в среду инкубации митохондрий приводило к снижению интенсивности флуоресценции продуктов ПОЛ почти до контрольных значений, что, вероятно, свидетельствует о наличии у препарата антистрессовых свойств. При этом наиболее эффективными были концентрации 10^{-6} и 10^{-9} М. Эти данные свидетельствуют

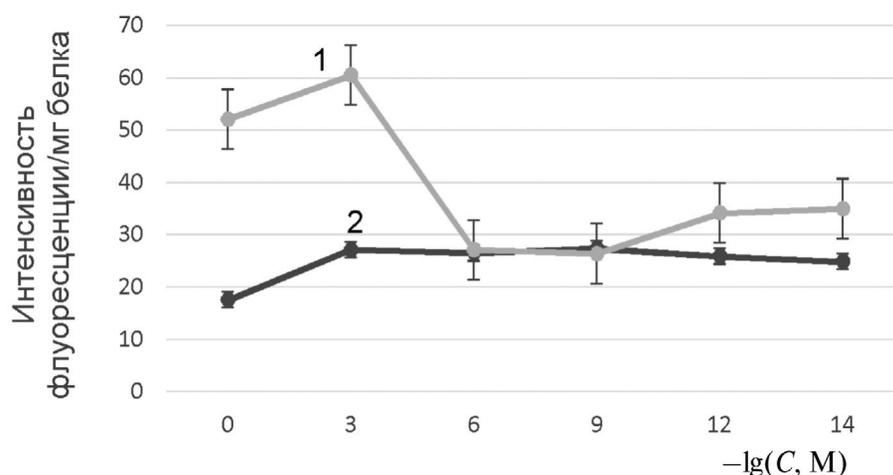


Рис. 2. Влияние “старения” и различных концентраций КП на интенсивность флуоресценции продуктов перекисного окисления липидов в мембранах митохондрий печени мышей. По оси ординат – интенсивность флуоресценции в усл. ед./мг белка; по оси абсцисс – концентрация КП; 1 – “старение” + КП; 2 – контроль + КП.

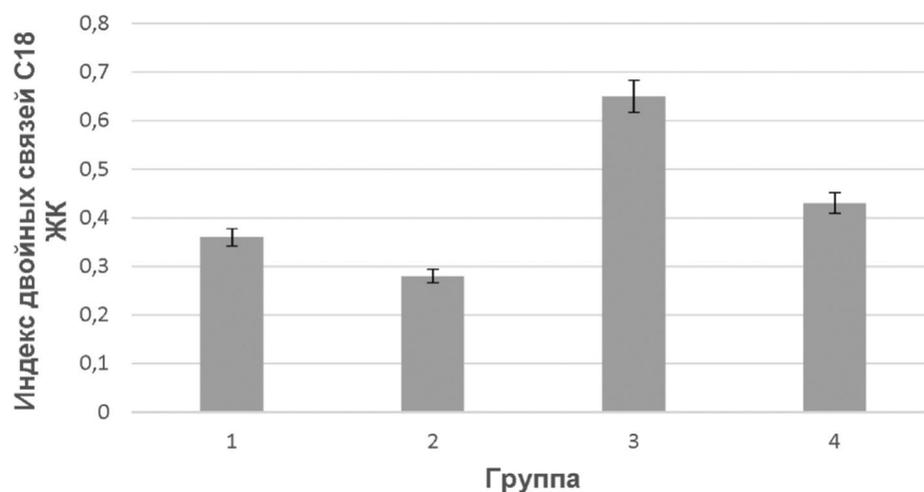


Рис. 3. Индекс ненасыщенности C₁₈ ЖК: 1 – контроль; 2 – инкубация в гипотонической среде; 3 – инкубация в гипотонической среде с введением в нет 10⁻⁹ М КП; 4 – инкубация в гипотонической среде с введением в нет 10⁻⁶ М КП.

о возможности использования препарата в таких концентрациях для защиты от оксидативного стресса. В концентрации 10⁻³ М препарат имел тенденцию к увеличению интенсивности ПОЛ в мембранах митохондрий, что указывает на необходимость четко придерживаться концентраций, в которых КП проявляет антиоксидантный эффект.

Активация перекисного окисления липидов в результате инкубации митохондрий в гипотонической среде, очевидно, должна была отразиться на ЖК-составе липидной фракции мембран митохондрий. Изменения наблюдались в содержании жирных кислот, содержащих 18 углеродных атомов (C₁₈ЖК). Так индекс ненасыщенности C₁₈ЖК снижался с 0.35 ± 0.02 до 0.28 ± 0.01 (рис. 3).

Инкубация митохондрий в гипотонической среде, содержащей КП приводила к восстановлению индекса ненасыщенности C₁₈ЖК. Отметим, что введение в среду инкубации КП в концентрации 10⁻⁹ М вызывало увеличение этого показателя до 0.65 ± 0.04. При этом самые большие изменения наблюдаются в содержании 18:2ω6, 18:1ω9 и 22:6ω3 – основных ЖК, входящих в состав кардиолипина [18]. Их суммарное относительное процентное содержание в общей липидной фракции митохондрий изменялось от (31.69 ± 0.4)% в контрольной группе до (29.08 ± 0.3)% в мембранах “старяющихся” митохондрий и до (32.17 ± 0.1)% и (36.48 ± 0.5)% в мембранах митохондрий, инкубируемых в гипотонической среде, содержащей 10⁻⁶ и 10⁻⁹ М КП соответственно. Это, возможно, спо-

Таблица 2. Протекторная активность карнитината N- 2-этил-6-метил-3-гидроксипиридина (представлены результаты 10 опытов)

Воздействие	Измеряемый параметр	Значение параметра	
		контроль	[КП] · 10 ⁻⁶ моль/кг
Подъем на высоту 11.0 тыс. м (гипобарическая гипоксия)	Время жизни, мин % выживших	3.8 ± 1,5 15%	16.7 ± 2,0 42%
Инъекция нитрита натрия 250 мг/кг (гемическая гипоксия)	Время жизни, мин % выживших	4.0 ± 1,2 12%	14.7 ± 1,8 36%
Инъекция азиды натрия 20 мг/кг (цитотоксическая гипоксия)	Время жизни, мин % выживших	2.5 ± 0,5 0%	7.3 ± 1.2 25%

собствовало повышению эффективности функционирования митохондрий и устойчивости организма к стрессовым воздействиям.

Действительно, введение 10⁻⁶ моль/кг КП в течение 5 дней в 2.9–4.4 раза увеличивало продолжительность жизни и на 14–27% повышало выживаемость мышей в условиях различных видов гипоксии (табл. 2).

Более того, обработка семян пшеницы КП в концентрации 1.2 · 10⁻³ М увеличивала прирост зеленой массы растений в 1.5 раза, а обработка 2.48 · 10⁻³ М препарата – в 1.7 раза.

Таким образом, препарат кроме антистрессовых свойств обладает и свойствами регулятора роста растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные свидетельствуют о том, что защитный эффект препарата обусловлен его антирадикальными и антиоксидантными свойствами. Действительно производные 3-гидроксипиридина (являются гетероциклическими аналогами ароматических фенолов и в связи с этим проявляют антиоксидантные и антирадикальные свойства [19]).

3-гидроксипиридины могут оказывать влияние на активность мембраносвязанных ферментов (фосфодиэстеразу, аденилатциклазу) и ингибировать свободнорадикальные стадии синтеза простагландинов. Связываясь с цитохромом P-450, они ингибируют свободнорадикальные процессы в микросомах печени, снижая активность микросомальных реакций, вовлеченных в метаболизм полициклических ароматических углеводородов, тем самым уменьшая токсическое и канцерогенное действие последних [5].

Второй компонент комплекса – L-карнитин, облегчая транспорт свободных жирных кислот из

цитозоля в митохондрии, необходим для обеспечения нормального функционального состояния этих органелл [20]. Антистрессовые свойства карнитина обусловлены его способностью блокировать процессы апоптоза. Высказано предположение о том, что антиапоптотическое действие карнитина связано с большей сохранностью уровня кардиолипина в условиях ишемии при его введении в организм [21].

Таким образом, препарат снижает интенсивность процессов свободнорадикального окисления, что находит отражение в низкой интенсивности ПОЛ и способствует сохранению ненасыщенных C₁₈ЖК в общей липидной фракции мембран митохондрий, в первую очередь линолевой кислоты – одной из основных жирных кислот, входящих в состав кардиолипина [22]. Это увеличение, по-видимому, обусловлено не только антиоксидантными свойствами 3-гидроксипиридина, но и влиянием входящего в состав препарата L-карнитина, предотвращающего окисление кардиолипина в условиях стресса, что является механизмом биохимической адаптации. Сохраняя пул 18:2ω6 в мембранах митохондрий при стрессе, препарат, вероятно, способствует сохранению пула кардиолипина, обеспечивающего эффективное функционирование митохондрий, а следовательно, и поддержание энергетического метаболизма клетки. Это содействует повышению устойчивости организма к стрессовым факторам.

Исследования биологической активности карнитината 2-этил-6-метил-3-гидроксипиридина в данной работе финансировалась за счет средств бюджета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук. Синтез карнитината 2-этил-6-метил-3-гидроксипиридина и исследования антирадикальных свойств карнитината 2-этил-6-метил-

3-гидроксипиридина и его влияния на прирост зеленой биомассы и корней пшеницы финансировалась за счет средств бюджета Федерального исследовательского центра химической физики им Н.Н. Семёнова Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пожилова В.Е., Новиков Е.В., Левченкова О.С. // Вестн. Смоленской гос. мед. академии. 2015. Т. 14. № 2. С.13.
2. Munoz-Pinedo C., Guio-Carrion A., Goldstein J.C. et al. // PNAS. 2006. V. 103. № 31. P. 11573; <https://doi.org/10.1073/pnas.0603007103>
3. Redza-Dutordoir Maureen, Averill-Bates Diana A.// BBA. Molecular Cell Res. 2016.V. 1863. №12. P. 2977; <https://doi.org/10.1016/j.bbamcr.2016.09.012>
4. Schieber.M., Chandel N.S. // Curr. Biol. 2014. V. 24. №10. P. R453; <https://doi.org/10.1016/j.cub.2014.03.034>
5. Новиков В.Е., Лосенкова С.О. //Обзоры по клин. фармакол. и лек. терапии. 2004. Т. 3. №1. С. 2.
6. Шляпинтох В.Я., Карпухин О.Н., Постников Л.М. и др. Хеми-люминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966.
7. Mokhova E.N., Skulachev V.P, Zhigacheva I.V. // BBA. 1978. V.501. № 3. P. 415; [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(78\)90109-3](https://doi.org/10.1016/0005-2728(78)90109-3)
8. Fletcher B.I., Dillard C.D., Tappel A.L. // Anal. Biochem. 1973. V. 52. P1; [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(73\)90327-8](https://doi.org/10.1016/0003-2697(73)90327-8)
9. Carreau J.P, Dubacq J.P. // J. Chromatogr.1979. V. 151. №3. P. 384. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)88356-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)88356-9)
10. Wang J., Sunwoo H., Cherian G. et al. // Poult. Sci. 2000. V. 79. № 8. P. 1168; <https://doi.org/10.1093/ps/79.8.1168>
11. Golovina R.V., Kuzmenko T.E. // Chromatogr. 1977. V. 10. № 9. P. 545.
12. Русина И.Ф., Карпухин О.Н., Касаикина О.Т. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 8. С. 53
13. Русина И.Ф., Вепринцев Т.Л., Васильев Р.Ф., Трофимов А.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 12; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020108>
14. Жигачева И. В., Бинюков В. И., Русина И. Ф. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 41–48; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20070122>
15. Зоров Д.Б., Исаев Н.К., Плотников Е.Ю. и др. // Биохимия. 2007. Т. 72. С. 1371.
16. Aronis A., Komarnitsky R., Shani Shilo et al. // Antioxid. Redox Signaling. 2004. V. 4. №4. P. 647; <https://doi.org/10.1089/ars.2012.4520>
17. O'Rourke B. //Ann. Rev. Physiol. 2007. V. 69. P. 19.
18. Шиловский Г.А., Пулятина Т.С., Ашапкин В.В. и др. // Биохимия. 2019. Т. 84. № 12. С. 1815; <https://doi.org/10.1134/S0320972519120066>
19. Дюмаев К.М., Смирнов Л.Д. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 10. С. 1788.
20. Nomura K., Imai H., Koumura T. et al. //Biochem J. 2000. V. 351. P. 183.
21. Асташкин Е.И., Глейзер М.Г. // Медицинский совет. 2016. № 10. С. 104.
22. Paradies G., Paradies V., Ruggiero F. M., Petrosillo G. // Cells. 2019. V. 8. № 7. P. 728; <https://doi.org/10.3390/cells8070728>
23. Бурлакова Е.Б., Сторожок Н.М., Храпова Н.Г. // Хим. кинетика. 1995. Т. 14. № 11. С. 29.

BIOLOGICAL ACTIVITY OF CARNITINE 2-ETHYL-6-METHYL-3-HYDROXYPYRIDINE

I. V. Zhigacheva^{1*}, I. F. Rusina², N. I. Krikunova¹,
T. L. Veprintsev¹, Yu. V. Kuznetsov¹, M. M. Rasulov³

¹*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

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

³*State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, Russia*

*E-mail: zhigacheva@mail.ru

The antiradical properties and biological activity of carnitine 2-ethyl-6-methyl-3-hydroxypyridine (CP) were investigated. The drug had high antiradical activity. In the concentration range 10^{-6} – 10^{-9} M, CP prevented the activation of lipid peroxidation in the membranes of mouse liver mitochondria incubated in a hypotonic medium. Such an incubation caused a change in the fatty acid (FA) composition of the lipid component of mitochondrial membranes: the total relative percentage of 18:2 ω 6, 18:1 ω 9 and 22:6 ω 3 – the main FAs that make up cardiolipin decreased by 8.1%. The introduction of CP into the incubation medium led not only to the restoration of the pool of these FAs, but also to an increase in their content by 15%, which, possibly, contributed to an increase in the efficiency of mitochondrial functioning and an increase in the body's resistance to stress.

Keywords: 3-hydroxypyridines, carnitine, antiradical activity, lipid peroxidation (LPO), mitochondria, antioxidants

REFERENCES

1. V.E. Pozhilova, E.V., Novikov, O.S Levchenkova. Bulletin of the Smolensk State Med. Academies. **14** (2). 13-21 (2015).
2. C. Munoz-Pinedo, A. Guio-Carrion, J.C. Goldstein et al. PNAS. **103** (31). 11573–11581 (2006).
3. Maureen Redza-Dutordoir, Diana A. Averill-Bates. BBA. Molecular Cell Research. **1863** (12). 2977-2992 (2016).
4. M. Schieber, N.S. Chandel. Curr. Biol. **24** (10). R453–R462 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.cub.2014.03.034>
5. V.E. Novikov and S.O. Losenkova. Reviews on clinical pharmacology and medicinal. therapy. **3** (1). 2-14 (2004).
6. V.Ya. Shlyapintokh, O.N. Karpukhin, L.M. Postnikov et al. Chemi-luminescent methods for studying slow chemical processes. (M., Science, 1966).
7. E.N. Mokhova, V.P. Skulachev, I.V. Zhigacheva. BBA. **501** (3). 415-423 (1978).
[https://doi.org/10.1016/0005-2728\(78\)90109-3](https://doi.org/10.1016/0005-2728(78)90109-3)
8. B.I. Fletcher, C.D. Dillard, A.L. Tappel. Anal. Biochem. **52**. 1–9 (1973).
9. J.P. Carreau, J.P. Dubacq. J Chromatogr. **151** (3). 384-390 (1979). DOI: 10.1016/S0021-9673(00)88356-9Get.
10. J. Wang, H. Sunwoo, G. Cherian, I. S. Sim. Poult. Sci. **79** (8). 1168-1171 (2000).
<https://doi.org/10.1093/ps/79.8.1168>
11. R.V. Golovina, T.E. Kuzmenko. Chromatogr. **10** (9). 545–546. (1977).
12. I.F. Rusina, O.N. Karpukhin, O.T. Kasaikina. Russian Journal of Physical Chemistry B **7** (4). 53 (2013).
13. I.F. Rusina, T.L. Veprintsev, and R.F. Vasil'ev. Russian Journal of Physical Chemistry B **16** (1), 50-57 (2022)
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010274>
14. I.V. Zhigacheva, V.I. Binyukov, I.F. Rusina et al. Russian Journal of Physical Chemistry B **14** (4). 41–48 (2020).
15. D.B. Zorov, N.K. Isaev, E.Yu. Plotnikov et al. Biochemistry (Moscow). **72**. 1371 (2007)
16. A. Aronis, R. Komarnitsky, Shani Shilo et al. Antioxidant and redox signaling. **4**(4). 647.(2004).
17. B.O'Rourke. Annual Review of Physiol. **69**. 19. (2007).
18. G.A. Shilovsky, T.S. Putyatina, V.V. Ashapkin et al. Biochemistry (Moscow). **84** (12). 1815–1831. (2019).
19. K.M. Dyumaev, L.D. Smirnov. Advances in Chemistry. **44** (10). 1788.(1975)
20. K. Nomura., H. Imai, T. Koumura et al. Biochem J. **351**. 183–193. (2000).
21. E.I. Astashkin, M.G. Glazer // Medical Council. **10**. 104–110. (2016).
22. G.Paradies, V.Paradies, F. M.Ruggiero, G.Petrosillo // Cells. 2019. 8 (7). 728.
<https://doi.org/10.3390/cells8070728>
23. E.B. Burlakova, N.M. Storozhok, N.G. Khrapova // Chemical kinetics. **14**(11). 29 (1995)

УДК 579.6 : 544.4 : 519.25

АДГЕЗИЯ К ПОЛИМЕРНЫМ МАТЕРИАЛАМ СПОР ПЛЕСНЕВЫХ ГРИБОВ ПРИ ИХ ОСАЖДЕНИИ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

© 2024 г. И. Г. Калинина^{1*}, В. Б. Иванов¹, С. А. Семёнов¹, В. В. Казарин¹, О. А. Жданова¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова

Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: i_kalinina1950@mail.ru

Поступила в редакцию 07.03.2024;

после доработки 10.04.2024;

принята в печать 22.04.2024

Исследованы особенности адгезионного взаимодействия, осаждаемых в неподвижной воздушной среде спор различных видов плесневых грибов с полимерными материалами. Показано, что независимо от типа материала, угла его наклона и вида гриба все достигшие полимерной поверхности споры остаются на ней. Расположение образца относительно источника распространения спор и механизм их подвода к поверхности определяют количество удерживающихся на материале спор, характеризующее микробиологическую составляющую воздушной среды (содержание в ней и удельный расход спор грибов). Предложен алгоритм оценки этой характеристики. Результаты исследований целесообразно учитывать при разработке методов испытаний стойкости полимерных материалов к заражению и повреждению грибами-биодеструкторами.

Ключевые слова: адгезия, микроскопические грибы, полимерные материалы.

DOI: 10.31857/S0207401X24090085

1. ВВЕДЕНИЕ

Производство новых полимерных композиционных материалов с заданными свойствами и повышение эксплуатационного ресурса изделий из них находятся в противоречии с задачей их утилизации. Проблема загрязнения окружающей среды пластиком остается актуальной [1, 2]. В природе полимерные материалы подвержены деструкции при воздействии на них повышенной температуры, влаги, ультрафиолета и других факторов [3–5]. Деструкция, как правило, сопровождается (или ей предшествует) воздействием микроорганизмов, необходимой начальной стадией которого является их адгезия к полимерным материалам [6–9].

В серии работ [10–17] силу адгезии спор плесневых грибов к полимерным и металлическим поверхностям характеризовали величиной силы внешнего воздействия, обеспечивающей отрыв спор от поверхности.

В работах [10–13, 15, 17] силу отрыва создавали в процессе центрифугирования зараженных спорами образцов. Установлено, что среднее значение силы адгезии составляет от 2.5 до 150 нН и зависит от типа материала, видовой принадлежности гриба

и температурно-влажностного режима испытания. Близкие значения силы адгезии (от 1.0 до 40 нН на спору гриба *Aspergillus niger*) получены в работах [9, 18–20] с использованием других методов исследования. Дополнительной характеристикой адгезионного взаимодействия является число адгезии, определяемое как отношение количества спор, оставшихся на образце после воздействия силы отрыва, к числу спор, первоначально находившихся на поверхности.

Особенность проведения экспериментов в работах [10–13, 15, 17] заключается в том, что на образец полимерного материала наносится водная суспензия спор грибов. Воздействие воды определяет ряд физико-химических и биохимических свойств спор грибов и влияет на механизм их взаимодействия с поверхностью материалов. В реальных атмосферных условиях распространение и осаждение спор грибов на изделия [21], происходит, как правило, из воздушной среды. В этом случае рассматриваемое адгезионное взаимодействие может оказаться существенно иным. Часто единственным постоянным фактором, воздействующим на споры и способствующим удалению их с негоризонтальной поверхности, является сила

тяжести. Поэтому ее тангенциальная составляющая к расположенной под углом поверхности может быть использована при оценке адгезии спор к полимерным материалам из воздушной среды.

Цель данной работы – определение особенностей адгезионного взаимодействия оседающих в неподвижном воздухе спор плесневых грибов с расположенными под углом к направлению их оседания полимерными материалами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах исследовали следующие повреждаемые микроорганизмами полимерные материалы [10–13, 15, 16, 22]: полиэтилен (ГОСТ 16337-70), целлофан (ГОСТ 7730-74) и лакоткань, представляющую собой хлопчатобумажную нитяную основу, пропитанную этилцеллюлозным лаком ЭЦ-959 (ТУ-6-10-691-74). Образцами для испытаний служили, пластины материалов размером 50x20 мм, наклеенные для придания жесткости на подложки из алюминиевого сплава. Использовали приведенные в табл.1 культуры грибов, вызывающие повреждения этих материалов.

Осаждение спор на образцы проводили в специальной камере, снабженной зажимами для размещения образцов под заданным углом (20° или 60°) и плоскодонными чашками, предназначенными для определения количества оседающих спор. Чашки располагали параллельно дну камеры (перпендикулярно направлению оседания спор). При выполнении экспериментов чашки заполняли стерильной водой. В верхней части камера была снабжена резиновой двухслойной мембраной для распыления спор путем воздушно-импульсного воздействия, создаваемого компрессором, соединенным с мембраной стеклянной трубкой. Источником спор служат целлофановые диски с предварительно выращенной на них в течение 10 сут спороносящей биомассой, закрепленные на поверхности резиновой мембраны. При импульсной подаче воздуха мембрана совершает колебательные движения, распыляя присутствующие на ней споры, которые затем оседают на образцах материалов и в заполненных водой чашках. Через определенный промежуток времени образцы и чашки с водой извлекали из камеры и определяли количество спор в воде и на образцах.

Количество спор в воде определяли путем последовательных разведений исходного раствора с

Таблица 1. Сила отрыва, действующая на споры плесневых грибов при различных углах (α) наклона образцов материалов, при температуре $+(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Вид гриба, штамм	Средний радиус спор, мкм	$F_{\text{отр}}$, пН на одну спору	
		$\alpha = 20^\circ$	$\alpha = 60^\circ$
Aspergillus niger, ВКМФ-2039	3.92	2.32	1.24
Penicillium chrysogenum, ВКМФ-3067	2.12	0.37	0.20
Aspergillus terreus, ВКМФ-1025	1.14	0.057	0.030

Примечание. Величину силы отрыва $F_{\text{отр}}$ рассчитывали по формуле $F_{\text{отр}} = (4/3)\pi r^3 \rho g \sin(90^\circ - \alpha)$, где, r и ρ – радиус и плотность споры, соответственно; g – ускорение свободного падения; α – угол наклона образца к направлению оседания спор. В расчетах использовали величины среднего радиуса спор, полученные в работе [15]. Плотность спор принимали равной 1.0 г/см³.

последующим высевом на твердую питательную среду Чапека–Докса и подсчетом развивающихся на среде колоний. На основании полученных значений рассчитывали удельный расход спор – число спор, прошедших (осевших) через единицу площади горизонтального сечения камеры.

Количество спор на поверхности образцов (количество адгезированных образцом спор) определяли следующим образом. Поверхность образца тщательно протирали смоченной в 0.1%-ном растворе лаурилсульфата натрия салфеткой, которую затем погружали в колбу с тем же раствором. Перемешивая и встряхивая раствор, отделяли споры от салфетки. Методом посева на твердые питательные среды определяли количество спор грибов в смыве и пересчитывали его на единицу площади поверхности образца.

Все работы с плесневыми грибами (пересев, выращивание, хранение культуры, приготовление суспензии спор, заражение и инкубирование источника спор – целлофановых дисков и другие операции) проводили, используя стандартизованные приемы, методы и режимы [23, 24]. Грибы выращивали на агаризованной среде Чапека–Докса при благоприятной для их развития температуре $+(29 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 12 сут. Затем приготавливали суспензию спор, заражали ею целлофановые диски, размещенные на плотной питательной среде Чапека–Докса и инкубировали в течении 10 сут при температуре $(29 \pm 2)^\circ\text{C}$. При наличии на целлофановом диске визуально опре-

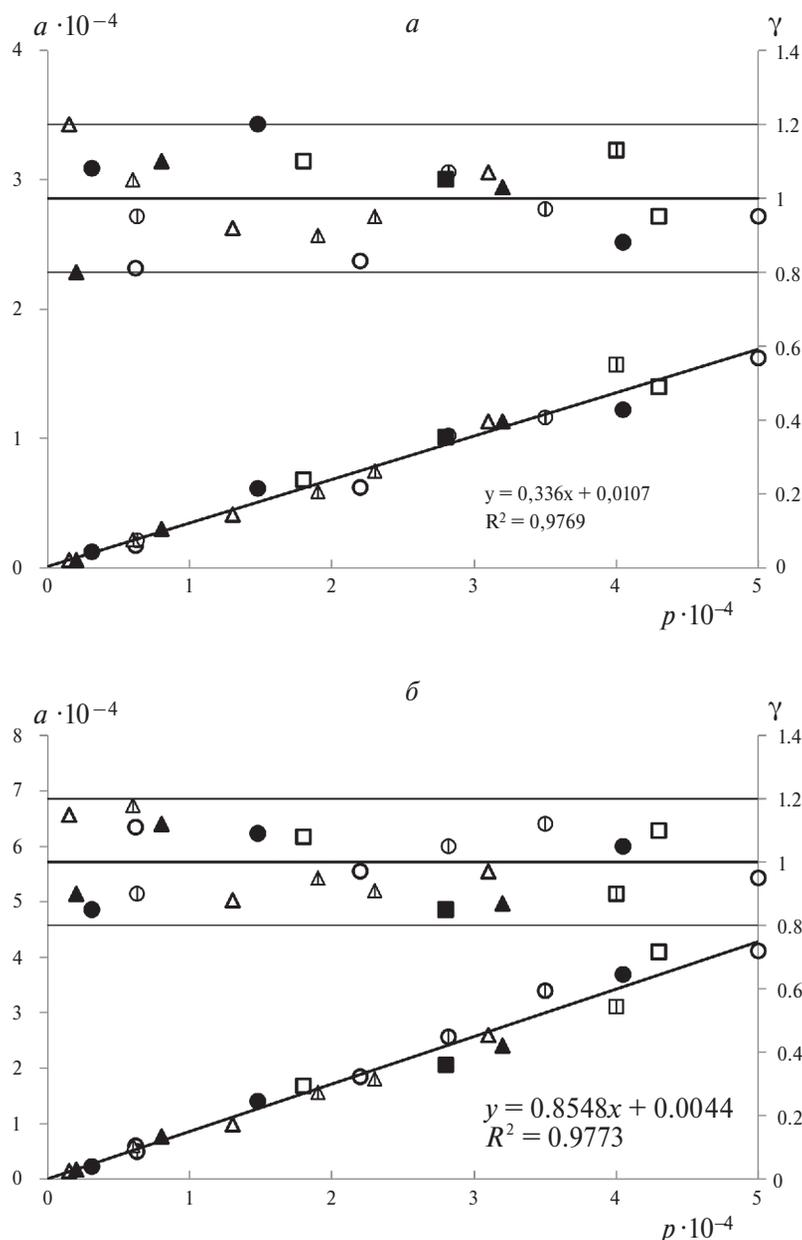


Рис. 1. Зависимости количества адгезированных спор (a , спор/см²) и числа адгезии (γ) микроскопических грибов *Aspergillus niger* (○,●,⊕), *Penicillium chrisogenum* (□,■,⊞), *Aspergillus terreus* (△,▲,⊚) на разных полимерных материалах: полиэтилен (○,□,△), целлофан (●,■,▲), лакоткань (⊕,⊞,⊚) от удельного расхода спор (p , спор/см²) при угле наклона образцов к направлению оседания спор ($\alpha = 20^\circ$ (а) и 60° (б)).

деляемых признаков спороношения колоний диск считали пригодным для проведения эксперимента в качестве источника спор.

В каждом опыте испытывали по четыре образца полимерного материала. Обработку экспериментальных данных проводили по алгоритмам программы STATISTICA 6.1. Разброс результатов характеризовали отношением среднего квадратичного отклонения к математическому ожиданию. Он не превышал 20%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты определения количества адгезированных полимерными материалами спор грибов (a) в условиях их осаждения в неподвижном воздухе при различных удельных расходах спор (p) и углах наклона (α) образцов. Видно, что для всех исследованных типов материалов и видов грибов экспериментально полученные значения в координатной плоскости $p-a$

(при постоянной величине угла наклона образцов) располагаются вблизи одной общей прямой линии. При увеличении угла наклона образцов относительно направления движения спор от 20° (рис. 1а) до 60° (рис. 1б) величина a возрастает. На рис. 1 приведены также соответствующие прямолинейные зависимости, полученные методом наименьших квадратов. Расчеты показали, что такая аппроксимация обладает достаточной точностью (коэффициент детерминации $R^2 > 0.97$).

Полученные данные дают основания предполагать, что в условиях эксперимента количество адгезированных спор грибов независимо от их видовой принадлежности и типа полимерного материала определяется удельным расходом спор и углом наклона образца относительно направления их движения. Исходя из этого предположения, рассчитывали количество спор a_0 , достигающих поверхности образца, при их заданном содержании в воздушной среде. Допускали, что на плоскую поверхность, расположенную под углом α к направлению оседания спор, должны оседать те из них, которые находятся внутри объема гипотетического параллелепипеда, нижней образующей гранью которого является данная поверхность. Тогда при скорости оседания v и содержании c спор в воздухе за время t на 1 см^2 поверхности образца должно оказаться количество спор a_0 , равное

$$a_0 = ctv \sin \alpha. \quad (1)$$

Заменяя произведение ctv в выражении (1) на величину удельного расхода спор p за время t их осаждения, получим

$$a_0 = ps \sin \alpha. \quad (2)$$

С использованием уравнения (2) и экспериментально определенных значений p можно вычислить соответствующие им количества спор, достигающих поверхности образца и находившихся на ней в момент контакта.

Установлено, что при используемых удельных расходах спор рассчитанные из выражения (2) величины a_0 и экспериментально полученные значения a отличаются незначительно и, соответственно, величины чисел адгезии $\gamma = a/a_0$ близки к единице (рис. 1). Разброс результатов не превышает 19%, что соответствует ошибке экспериментального определения величин p и a .

Эти результаты показывают, что, как и следовало ожидать, для всех исследованных пар микро-

организм – материал сила их адгезионного взаимодействия превосходит силу отрыва, определяемую составляющей силы тяжести, варьируемой наклоном образцов. Вычисленные силы отрыва приведены в табл. 1. Их значения не превышают 2.32 пН на одну спору. Это примерно на три порядка ниже величин сил адгезии, полученных в уже упомянутых работах [10–13, 15, 17].

Таким образом, создаваемая при наклоне образца сила не приводит к отрыву от него спор. Достигнув поверхности материала, споры остаются на ней. Расположение образца относительно источника распространения спор и механизм их подвода к поверхности определяют количество a удерживающихся на материале спор, характеризующее микробиологическую составляющую воздушной среды (содержание в ней спор грибов, их удельный расход).

Выражения (1) и (2) позволяют рассчитать эту практически важную для проведения сравнительных и прогностических оценок характеристику начального этапа адгезионного взаимодействия. Для этого целесообразно использовать значения p или сведения о содержании спор грибов в атмосферном воздухе, близкие к реально существующим в определенном климатическом (географическом) районе. Такие данные могут быть получены из литературных источников или в результате специально проведенных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что независимо от типа материала и вида плесневых грибов уже в начальный момент их контакта формируется сила адгезии, превышающая силу отрыва, определяемую составляющей силы тяжести, зависящей от наклона образца.

Количество адгезированных полимером спор (a) может быть использовано для оценки и прогнозирования начального этапа взаимодействия материалов с разрушающими их микроорганизмами. Предложены уравнения для его расчета. Результаты исследований целесообразно учитывать при разработке методов испытаний стойкости полимерных материалов к заражению и повреждению грибами-биодеструкторами.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук. Никаких дополнительных

грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lim B.K.H., Thian E.S.* // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 813. № 1–2; <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151880>
2. *Калинина И.Г., Белов Г.П., Гумаргалиева К.З., Петро-нюк Ю.С., Семенов С.А.* // *Хим. физика.* 2011. Т. 30. № 2. С. 1; <https://doi.org/10.1134/S1990793111020047>
3. *Daglen B.C., Tyler D.R.* // *Green Chem Lett. Rev.* 2010. V. 3. P. 69; <https://doi.org/10.1080/17518250903506723>
4. *Abdelmoez W., Dahab I., Ragab E.M. et al.* // *Polym. Adv. Technol.* 2021. V. 32. P. 1981; <https://doi.org/10.1002/pat.5253>
5. *Калинина И.Г., Семенов С.А., Иванов В.Б.* // *Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва).* 2024. Т. 68. № 1. С. 9; <https://doi.org/10.60601RCI.202024681.2>
6. *Camesano T.A., Liu Y., Datta M.* // *Adv. Water Resources.* 2007. V. 30. P. 1470; <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2006.05.023>
7. *Burgers R., Hahnel S., Reichert T. E. et al.* // *Acta Biomater.* 2010. № 6. P. 2307; <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.003>
8. *Vivi V.K., Martins-Franchetti S.M., Attili-Angelis D.* // *Folia Microbiol.* 2019. V.64. P.1; <http://doi.org/10.1007/s12223-018-0621-4>
9. *Priegnitz B.-E., Wargenau A., Brandt U. et al.* // *Fungal Genet. Biol.* 2012. V. 49. P. 30; doi:10.1016/j.fgb.2011.12.002
10. *Shen Y., Nakajima M., Ahmad M. R. et al.* // *Ultra-microscopy.* 2011. V.111. P. 1176; doi:10.1016/j.ultramicro.2011.02.008
11. *Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Казарин В.В., Семенов С.А.* // *Хим. физика.* 2017. Т. 36. №3. С. 54; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17030062>
12. *Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Семенов С. А., Казарин В.В.* // *Хим. физика.* 2018. Т. 37. №2. С. 78; <https://doi.org/10.7868/S0207401X18020103>
13. *Калинина И.Г., Иванов В.Б., Семенов С.А., Казарин В.В., Жданова О.А.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 6. С. 71; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060054>
14. *Whitehead K.A., Deisenroth T., Preuss A., Liauw Ch.M., Verran J.* // *Colloids Surf., B.* 2011. V. 82. P. 483; doi:10.1016/j.colsurfb.2010.10.001
15. *Калинина И.Г., Иванов В.Б., Семенов С.А., Казарин В.В., Жданова О.А.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 2. С. 78; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23020085>
16. *Калинина И.Г., Иванов В.Б., Семенов С. А., Казарин В.В., Жданова О.А.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 11. С.48; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20110060>
17. *Kalinina I.G., Gumargalieva K.Z.* // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2014. V. 50. №7. С. 910; <https://doi.org/10.1134/S2070205114070089>
18. *Li X, Zhang T., Wang S.* // *Indoor Air.* 2018. V. 28. P. 744; <https://doi.org/10.1111/ina.12486>
19. *Wargenau A., Kwade A.* // *Langmuir.* 2010. V. 26. № 13. P. 11071; <https://doi.org/10.1021/la100653c>
20. *Tan C.L.C., Gao S., Wee B.S., Asa-Awuku A., Thio B.J.R.* // *Aerosol Sci. Technol.* 2014. Т. 48. № 5. С. 541; <https://doi.org/10.1080/02786826.2014.898835>
21. *Levetin E., Dorsey K.* // *Aerobiologia.* 2006. V. 22. P. 3; <https://doi.org/10.1007/s10453-005-9012-9>
22. *Калинина И.Г., Иванов В.Б., Семенов С. А., Казарин В.В., Жданова О.А.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 2. С.57; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020042>
23. ГОСТ 9.048-89. ЕСЗКС. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1989.
24. ГОСТ 9.049-91. ЕСЗКС. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1992.

ADHESION OF MOLD SPORES TO POLYMER MATERIALS DURING THEIR DEPOSITION IN THE AIR

I. G. Kalinina^{1*}, V. B. Ivanov¹, S. A. Semenov¹, V. V. Kazarin¹, O. A. Zhdanova¹

¹*Federal state budgetary institution of science Federal research center of chemical physics N. N. Semenova
Russian Academy of Sciences (FIC CHF N.N. Semenov RAS), Moscow, Russia*

**e-mail: i_kalinina1950@mail.ru*

The features of the adhesive interaction of spores of various types of mold fungi deposited in a stationary air environment with polymeric materials are investigated. It is shown that regardless of the type of material, its angle of inclination and the type of fungus, all spores that have reached the polymer surface remain on it. The location of the sample relative to the source of spore propagation and the mechanism of their supply to the surface determine the number of spores retained on the material, characterizing the microbiological component of the air environment (the content and specific consumption of fungal spores in it). An algorithm for estimating this characteristic is proposed. It is advisable to take the research results into account when developing methods for testing the resistance of polymer materials to infection and damage by biodegradable fungi.

Keywords: adhesion, microscopic fungi, polymer materials

REFERENCES

1. *B.K.H. Lim, and E.S. Thian*, *Sci. Total Environ.* **20**, 813 (2022).
<http://doi.org/10.16j.scitotenv.2021.151880>
2. *I.G. Kalinina, G.P. Belov, K.Z. Gumargalieva, and Yu.S. Petronyuk*, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **5**, 139 (2011).
<http://doi.org/10.1134/S1990793111020047>
3. *B.C. Daglen, and D.R. Tyler*, *Green Chem Lett. Rev.* **3**, 69 (2010).
<https://doi.org/10.1080/17518250903506723>
4. *W. Abdelmoez, I. Dahab, E.M. Ragab, O.A. Abdelsalam, O.A. Mustafa, and A. Mustafa*, *Polym. Adv. Technol.* **32**, 1981 (2021).
<https://doi.org/10.1002/pat.5253>
5. *I.G. Kalinina, S.A. Semenov, and V.B. Ivanov*, *Ros. Khim. Zh.* **68**, 9 (2024).
<http://doi.org/10.60601RCI.202024681.2>
6. *T.A. Camesano, Y. Liu, and M. Datta*, *Adv. Water Res.* **30**, 1470. (2007).
<http://doi.org/10.1016/j.advwatres.2006.05.023>
7. *R. Burgers, S. Hahnel, T. E. Reichert, M. Rosentritt, M. Behr, T. Gerlach, G. Handel, and M. Gosau*, *Acta Biomater.* **6**, 2307 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.003>
8. *V.K. Vivi, S.M. Martins-Franchetti, and D. Attili-Angelis*, *Folia Microbiol.* **64**, 1 (2019).
<http://doi.org/10.1007/s12223-018-0621-4>
9. *B.-E. Priegnitz, A. Wargenau, U. Brandt, M. Rohde, S. Dietrich, A. Kwade, R. Krull, and A. Fleissner*, *Fungal Gen. Biol.* **49**, 30 (2012).
<http://doi.org/10.1016/j.fgb.2011.12.002>
10. *Y. Shen, M. Nakajima, M.R. Ahmad, S. Kojima, M. Hommac, T. Fukuda*, *Ultramicroscopy.* **111**, 1176 (2011).
<http://doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.02.008>
11. *I.G. Kalinina, K.Z. Gumargalieva, V.V. Kazarin, and S.A. Semenov*, *Russ. J. Phys. Chem. B* **11**, 304 (2017).
<http://doi.org/10.1134/S19907931170200463>
12. *I.G. Kalinina, K.Z. Gumargalieva, S.A. Semenov, and V.V. Kazarin*, *Russ. J. Phys. Chem. B* **12**, 135 (2018).
<https://doi.org/10.1134/S1990793118010189>
13. *I.G. Kalinina, V.B. Ivanov, S.A. Semenov, V.V. Kazarin, and O.A. Zhdanova*, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 506 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121030210>
14. *K.A. Whitehead, T. Deisenroth, A. Preuss, and Ch.M. Li-auw, J. Verran*, *Coll. Surf. B: Biointerfaces.* **82**, 483 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.10.001>
15. *I.G. Kalinina, V.B. Ivanov, S.A. Semenov, V.V. Kazarin, and O.A. Zhdanova*, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 78 (2023).
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23020085>
16. *I.G. Kalinina, V.B. Ivanov, S.A. Semenov, V.V. Kazarin, and O.A. Zhdanova*, *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 1014 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120060068>
17. *I.G. Kalinina, and K.Z. Gumargalieva*, *Prot. Metals Phys. Chem. Surf.* **50**, 910 (2014).
<https://doi.org/10.1134/S2070205114070089>
18. *X. Li, T. Zhang, and S. Wang*, *Indoor Air.* **28**, 744 (2018).
<https://doi.org/10.1111/ina.12486>
19. *A. Wargenau, and A. Kwade*, *Langmuir.* **26**, 11071 (2010).
<https://doi.org/10.1021/la100653c>
20. *C.L.C. Tan, S. Gao, B.S. Wee, A. Asa-Awuku, and B.J.R. Thio*, *Aerosol Sci. Technol.* **48**, 541 (2014).
<https://doi.org/10.1080/02786826.2014.898835>
21. *E. Levetin and K. Dorsey*, *Aerobiologia*, **22**, 3 (2006).
<https://doi.org/10.1007/s10453-005-9012-9>
22. *I.G. Kalinina, V.B. Ivanov, S.A. Semenov, V.V. Kazarin, and O.A. Zhdanova*, *Russ. J. Phys. Chem. B* **123** (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010213>
23. GOST 9.048-89. ESZKS. Technical products. Methods of laboratory tests for resistance to mold fungi.
<http://www.gostexpert.ru/gost/gost-9.048-89/>
24. GOST 9.049-91. Materials polymeric and their components. Methods of laboratory tests for resistance to mold fungi.
<http://www.gostexpert.ru/gost/gost-9.049-91/>

УДК 541:64

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЧАСТИЦ ЗОЛЕЙ ЙОДИДА СЕРЕБРА АЦЕТАТОМ И N-СУКЦИНИЛОМ ХИТОЗАНА

© 2024 г. М. В. Базунова^{1*}, В. В. Чернова¹, Е. И. Кулиш¹¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Уфимский университет науки и технологии”, Уфа, Россия

*E-mail: mbazunova@mail.ru

Поступила в редакцию 26.09.2023;
после доработки 09.11.2023;
принята в печать 20.11.2023

Статья посвящена изучению закономерностей стабилизации коллоидных частиц золей йодида серебра AgI полимерными стабилизаторами – ацетатом хитозана АХТЗ и натриевой солью N-сукцинила хитозана СХТЗ. Актуальность работы обусловлена тем, что создание устойчивых полимер-коллоидных дисперсий на основе водорастворимых производных хитозана и неорганических коллоидных частиц, обладающих антисептическими свойствами, является одним из способов создания гибридных гелеобразных и пленочных материалов биомедицинского назначения. Путем измерения электрокинетического потенциала доказано, что в присутствии поликатиона ацетата хитозана с концентрацией 0.1 мас. % адсорбция одноименно заряженных макроионов на частицах дисперсной фазы приводит к повышению устойчивости золя AgI с положительно заряженными коллоидными частицами. В присутствии полианиона (натриевой соли N-сукцинила хитозана) имеют место перезарядка золя AgI с положительно заряженными частицами и возрастание электрокинетического потенциала золя AgI с отрицательно заряженными частицами с одновременным повышением агрегативной устойчивости золей. С помощью потенциометрического титрования показано, что повышение агрегативной устойчивости золей йодида серебра при более высоких концентрациях АХТЗ и СХТЗ хитозана больше связано не с адсорбцией макромолекул на поверхности золя, а с повышением вязкости раствора при увеличении концентрации полимера, т.е. с возникновением структурно-механического барьера по Ребиндеру. Данные оптической спектроскопии и вискозиметрии свидетельствуют о том, что смешение золей AgI с растворами полимеров АХТЗ и СХТЗ сопровождается образованием устойчивых полимер-коллоидных дисперсий, компоненты которых взаимодействуют между собой, а не представляют собой механические смеси раствора полимера и коллоидного раствора.

Ключевые слова: полисахарид, лиофобные золи, полимер-коллоидные дисперсии.

DOI: 10.31857/S0207401X24090099

1. ВВЕДЕНИЕ

Широко известно, что коллоидное серебро и его соединения, в частности нитрат серебра, являются хорошими антимикробными препаратами и давно применяются в медицине [1]. В настоящее время особое внимание уделяется разработке разнообразных лекарственных форм (растворов, суспензий, гелей, мазей, ранозаживляющих покрытий) на основе коллоидного серебра и его соединений с полимерными добавками. В таких композициях роль полимерного компонента не ограничивается ролью связующего или стабилизатора коллоидных частиц. Также полимерный компонент выступает в роли пролонгатора и может обладать собственной биологической активно-

стью, например бактериостатической, что существенно сказывается на эффективности и области применения подобных препаратов. Так, комплексы коллоидного серебра с полисахаридами (крахмал, декстрин) были заявлены в качестве антисептических средств задолго до появления на рынке сульфадиазина серебра [2]. Или, например, предшественниками хорошо известного антисептического препарата сульфадиазин серебра были комплексы коллоидного серебра с крахмалом и декстрином [2]. Хорошо известная мазь “Гидропент”, применяемая для лечения инфицированных ран разной этиологии, содержит коллоидное серебро, поли-N-винилпирролидон и гель полиэтиленоксида-1500 в качестве основы [3, 4].

В последнее время широкое распространение получают готовые перевязочные материалы, содержащие коллоидное серебро [5], которые обладают улучшенными антимикробными и ранозаживляющими свойствами и при этом не изменяют флору более глубоких тканей [6–8]. Дальнейшее развитие функциональности перевязочных материалов, согласно Райту с соавт. [9], заключается в придании им дополнительных свойств, отличных от антимикробных, с целью ускорения заживления ран. Например, предложен перевязочный материал, который наряду с антимикробными свойствами способен удалять из зоны обработки продукты метаболизма бактерий и нейтрализует эндотоксины, образующиеся при гибели клеток [10]. С этой точки зрения особые перспективы открываются при использовании для стабилизации коллоидных частиц серебра и его соединений хитозана (ХТЗ) и его производных, например N-сукцинила хитозана, так как данные полисахариды при создании современных ранозаживляющих покрытий обладают очень ценными свойствами: биосовместимостью с тканями организма, бактериостатичностью, способностью к биодеградации и сорбции ранеотделяемой жидкости, и к тому же имеют удовлетворительные геле- и пленкообразующие свойства [11–18].

Применение галогенидов серебра в качестве антисептических препаратов в токсикологическом плане имеет ряд существенных преимуществ перед водорастворимыми солями серебра. Если разовая доза для взрослого человека в 10 г AgNO_3 (6.35 г в пересчете на серебро) оценивается ВОЗ как летальная (для человека самая низкая доза, вызывающая смерть (LD_{50}) равна 29 и минимальная доза, вызывающая гибель всех испытуемых (LD_{100}) равна 143 мг/кг [15]), то в случае йодида серебра средняя летальная доза, при которой погибает половина подопытных животных (LD_{50}) составляет >10 000 мг/кг (крысы орально) или >1000 мг/кг (мыши внутрибрюшинно). У йодида серебра также отсутствует канцерогенное и мутагенное действия. Вообще, по сравнению с другими галогенидами, AgI чаще применяется в различных сферах техники и технологии, например, для производства кинофотоматериалов, при управлении погодными явлениями и др.

В связи с вышесказанным, целью данной работы было изучение закономерностей стабилизации коллоидных частиц зольей йодида серебра

полимерными стабилизаторами – ацетатом хитозана (АХТЗ) и натриевой солью N-сукцинила хитозана (СХТЗ).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Положительно и отрицательно заряженные частицы золя (AgI-1 и AgI-2 , соответственно) получали по известной методике [19] путем смешения равно концентрированных (0.01 моль/л) растворов нитрата серебра с йодидом калия в объемном соотношении 10:7 и 7:10 соответственно. В качестве полимерных стабилизаторов частиц зольей использовали АХТЗ, полученный из уксуснокислого раствора ХТЗ со степенью деацетилирования 82%, М.м.=80 000 а.е.м. (ТУ 9289-067-00472124-03), и СХТЗ с М.м.=190 000 а.е.м. со степенью замещения по аминогруппам 75% производства ЗАО “Биопрогресс” (г. Щелково, Россия).

Для получения полимер-коллоидных дисперсий (ПКД) AgI – АХТЗ/СХТЗ смешивали равные объемы раствора АХТЗ или СХТЗ и золя.

Оптическую плотность зольей и ПКД на их основе измеряли на концентрационном фотоколориметре КФК-2МП в диапазоне длин волн $\lambda = 340\text{--}750$ нм с шагом 40 нм при $T = 25^\circ\text{C}$ Для сравнительной характеристики исследуемых систем использовали значение оптической плотности при длине волны 540 нм. Средняя ошибка измерения оптической плотности составляет 10%.

Для определения среднего радиуса (r , нм) и числа частиц дисперсной фазы в единице объема (N , $1/\text{см}^3$) использовали метод спектра мутности [20,21].

Определение электрокинетического (ξ)-потенциала и электрофоретической подвижности частиц зольей йодида серебра и ПКД проводили методом электрофореза по известной методике [22].

Взаимодействие АХТЗ и СХТЗ с коллоидными частицами AgI изучали потенциометрическим методом с использованием ионселективного электрода марки ЭЛИС-131Ag, обратимого к йодид-ионам. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод марки ОР-080Р. Измерения проводили на потенциометре ОР-264/1 при температуре $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. Температуру поддерживали с использованием термостата УТУ 4.

Сигнал индикаторного электрода связан с активностью, а не с концентрацией определяемого иона, в нашем случае — I^- . Для поддержания постоянной ионной силы, а следовательно, и активности ионов все растворы готовили с использованием инертного электролита (0.1 М KNO_3).

Для каждого опыта брали по 7 мл раствора нитрата серебра и 10 мл раствора йодида калия одинаковой нормальности, помещали в колбу на 50 мл и доводили объем до метки раствором фонового электролита.

При изучении взаимодействия золя AgI с полисахаридами брали 7 мл раствора нитрата серебра и 10 мл раствора йодида калия одинаковой нормальности, помещали в колбу на 50 мл, добавляли навеску АХТЗ или СХТЗ в количестве, необходимом для получения массовой доли полимера в 0.01, 0.1, 0.5, 1.0% и оставляли полученную смесь на 3 сут для набухания. Далее раствор доводили до 50 мл фоновым электролитом. Перед началом работы индикаторный электрод активировали путем повторяемых несколько раз измерений в стандартных растворах с различной концентрацией йодид-ионов. Такие измерения проводили до тех пор, пока отклик не стал быстрым и воспроизводимым. Равновесие устанавливалось в течение одной минуты. Градуировку электрода проводили по четырем растворам KI , полученным последовательным разбавлением 0.1 М раствора KI раствором KNO_3 . В диапазоне концентраций KI от 0.00002 до 0.02 моль/л наблюдается линейная зависимость потенциала индикаторного электрода (E) от активности йодида калия (pC). Тангенс угла наклона прямой на графике в координатах E - pC несколько отличается от теоретической величины, составляющей 0.059 и равен 0.061, т.е. наблюдаемая зависимость является гипернернстовской. Так как значение нернстовского коэффициента отличается от теоретической величины только на 2 мВ, электрод можно считать обратимым к йодид-ионам [23].

Динамическую вязкость определяли с помощью вискозиметра Уббелюде при $(25.0 \pm 0.1)^\circ C$. Значения относительной вязкости ($\eta_{отн}$) рассчитывали как отношение времени истечения раствора полимера к времени истечения растворителя. Удельную вязкость ($\eta_{уд}$) рассчитывали по формуле:

$$\eta_{уд} = 1 - \eta_{отн}.$$

Для расчета значений характеристической вязкости растворов полимеров $[\eta]^*$ использовали подход Баранова [23], который позволяет исключить эффект полиэлектролитного набухания. Значение вязкости в каждой точке кривой зависимости $\ln \eta_{отн}$ от концентрации полимера в растворе рассматривается как “текущее значение характеристической вязкости” [24], поэтому справедливо равенство:

$$[\eta]^* = \frac{d \ln \eta_{отн}}{dC}. \quad (1)$$

При $C \rightarrow 0$ величина $[\eta]^*$ соответствует начальному наклону зависимости $\ln(\eta_{отн})$ от C и совпадает с величиной характеристической вязкости $[\eta]$, описывающей поведение изолированной макромолекулы. Относительная погрешность измерения не превышала 5%.

Для подтверждения протекания агрегационных процессов использовали следующие рассуждения. При описании вязкостных свойств разбавленных растворов, как правило, исходят из линейной зависимости приращения вязкости от концентрации полимерного раствора. Однако в случае полярных полимеров существует вероятность протекания обратимых агрегационных процессов, которые могут иметь место не только в области полуразбавленных, но даже и в области разбавленных растворов. В этом случае вклад в вязкость вносят не отдельные частицы с объемом V_0 , а их агрегаты, объем которых $V(n)$ зависит не только от числа составляющих его частиц n , но и от плотности их упаковки, характеризуемой фрактальной размерностью D :

$$V(n) = V_0 \cdot n^{3/D}, \quad (2)$$

В результате неплотной упаковки частиц в агрегате их вклад в вязкость начинает зависеть от концентрации нелинейно:

$$\Delta \eta \sim \eta_0 C^\delta, \quad \delta > 1, \quad (3)$$

Следовательно, любое отклонение показателя δ от единицы свидетельствует о том, что данная система является структурированной. При этом обработка экспериментальных зависимостей удельной вязкости полимер-коллоидных дисперсий от концентрации в двойных логарифмических координатах позволяет определить степенной показатель δ в зависимости (3) и фактически определить аналогично “текущему значе-

нию характеристической вязкости” и “текущее значение агрегированности системы” [24].

За время потери устойчивости золя, τ , принимали время, по достижении которого ПКД претерпевает фазовое разделение, выражающееся в уменьшении оптической плотности системы вследствие осветления верхнего слоя.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Агрегативная устойчивость ПКД на основе систем лиофобных золь и водорастворимых полимеров, образующих защитные экраны вокруг неорганических наночастиц, зависит от размера частиц золя, распределения частиц по размерам и числа частиц. В работе [25] проведено определение условий получения положительно и отрицательно заряженных золь йодида серебра с размерами и числовой концентрацией частиц, обеспечивающих возможность применения их в качестве компонентов гибридных материалов медицинского назначения, и установлено, что в качестве оптимальной можно рассматривать систему, образующуюся при смешении исходных растворов KI и AgNO_3 с концентрацией 0.01 моль/л при объемном соотношении, равном 10:7 или 7:10. Именно в данном случае получают частицы с небольшим размером, входящим в интервал истинно-коллоидных систем и обеспечивающим максимально возможную в данных условиях поверхность раздела фаз.

Повышение устойчивости золя AgI-1 с положительно заряженными коллоидными частицами в присутствии поликатиона АХТЗ связано, очевидно, с адсорбцией одноименно заряженных макроионов на частицах дисперсной фазы, сопровождающейся увеличением заряда и потенциала коллоидных частиц. О возможности данного механизма стабилизации говорят как литературные данные [26], так и прямой эксперимент по измерениям электрокинетического потенциала (табл. 1).

Как видно из данных табл. 1, добавление к золю йодида серебра с положительно заряженными частицами поликатиона АХТЗ приводит к закономерному увеличению значения электрокинетического потенциала. Одновременно добавление АХТЗ приводит и к гидрофиллизации поверхности частиц золя и связанному с этим повышению устойчивости коллоидной системы.

Таблица 1. Значения ξ -потенциалов и площади межфазной поверхности золь AgI

Золь	Полимерный стабилизатор	ξ -потенциал, мВ	Площадь межфазной поверхности, $\text{нм}^2/\text{см}^3$
AgI-1(+)	—	+32.0	$81 \cdot 10^{16}$
	АХТЗ	+56.6	—
	СХТЗ	-36.2	—
AgI-2(-)	—	-48.1	$112 \cdot 10^{16}$
	АХТЗ	+48.9	—
	СХТЗ	-56.2	—

Примечание: Концентрация полимера в ПКД 0.1 % масс.

Однако повышение устойчивости золя в присутствии АХТЗ, связанное с превращением частиц золя из гидрофобных в гидрофильные, не должно зависеть от знака заряда коллоидных частиц. Это подтверждается результатами опытов на золе AgI-1 с отрицательно заряженными частицами. При используемых нами для стабилизации золя концентрациях полимера (0.1% и выше) добавление последнего в раствор золя приводит к резкому увеличению стабильности золя.

Очевидно, что причиной повышения агрегативной устойчивости золя йодида серебра является не только гидрофиллизация поверхности гидрофобного золя, но и перезарядка коллоидных частиц (табл. 1) — в результате адсорбции макроионов частицы золя меняют свой заряд с отрицательного на положительный. Аналогичные эффекты имеют место и при использовании другого полиэлектролита — полианиона СХТЗ. При использовании данного полианиона происходит перезарядка золя AgI-1 и возрастает электрокинетический потенциал золя AgI-2 с одновременным повышением агрегативной устойчивости золь (рис. 1).

Отметим, что смешение золя AgI-1 с положительно заряженными частицами с раствором полианиона СХТЗ приводит к выпадению частиц в осадок вследствие сильного электростатического взаимодействия компонентов. Причем, при смешении противоположно заряженных золь AgI-2 с АХТЗ выпадения осадка не наблюдалось. Различие в поведении систем золь AgI-2 — раствор СХТЗ и золь AgI-2 — раствор АХТЗ (в первом случае образуется осадок, во втором — осадка не образуется) связано, очевидно, с тем, что макромолекулы СХТЗ имеют более высокий суммарный заряд за счет диссоциации групп — COONa по сравнению с диссоциацией ионогенных групп

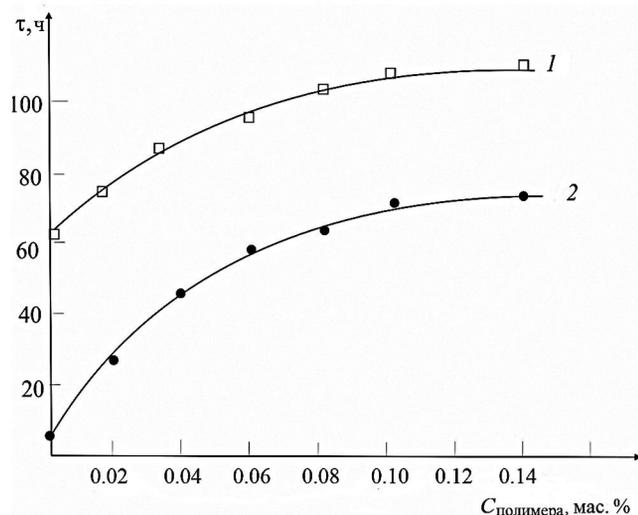


Рис. 1. Зависимость времени потери устойчивости золей AgI-1 (1) и AgI-2 (2) от концентрации АХТЗ.

ацетата хитозана. С целью понижения суммарного заряда цепей СХТЗ в предварительно приготовленные растворы полимера в воде (имеющие рН = 7.1–7.2) было добавлено небольшое количество 0.01 Н раствора соляной кислоты с целью доведения рН раствора до значения 6.5. В результате, при смешении «подкисленных» (с рН = 6.5) растворов СХТЗ с золями AgI-1, так же как и в случае стабилизации с помощью АХТЗ, наблюдалось образование устойчивых полимер-коллоидных дисперсий (рис. 2).

Адсорбция полимеров на поверхности коллоидных частиц подтверждается и данными потенциометрического метода, который часто используют при изучении равновесий в растворах. Этот метод позволяет быстро и с хорошей воспроизводимостью определять равновесные концентрации определяемых ионов.

Как видно из данных рис. 3, на котором представлена градуировочная прямая для ионселективного электрода, обратимого к ионам йода, добавление избытка йодида калия к раствору нитрата серебра для растворов всех изученных исходных концентраций KI приводит к образованию коллоидных растворов AgI и, как следствие, к значительному понижению равновесной концентрации йодида калия. При этом сохраняется линейная зависимость ЭДС ячейки от концентрации йодид-ионов и не изменяется тангенс угла наклона прямой (прямая 2). Добавление раствора АХТЗ к свежесформированному золю приводит к увеличению концентрации свободных йодид-

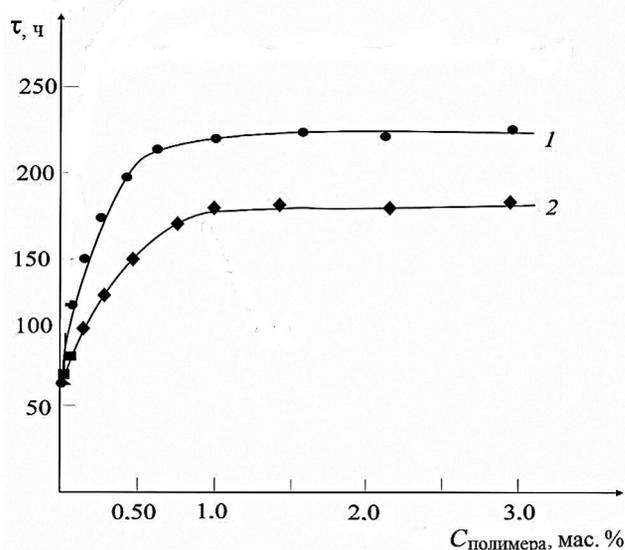


Рис. 2. Зависимость времени потери устойчивости золя AgI-1 (2) и AgI-2 (1) от концентрации СХТЗ.

ионов в растворе (прямая 3): она меньше, чем в исходном растворе KI, но больше, чем в коллоидном растворе AgI. Происходящий процесс схематично можно представить следующим образом:



Увеличение массовой доли АХТЗ в растворе до 0.1% приводит к некоторому повышению равновесной концентрации йодид-ионов. При дальнейшем увеличении массовой доли АХТЗ вид прямых практически не изменяется. Поскольку в эксперименте по изучению агрегативной устойчивости полимер-коллоидной дисперсии значение концентрации, при которой происходила потеря седиментационной устойчивости ПКД, превышало значение 0.1% (рис. 1 и 2), можно предположить, что повышение агрегативной устойчивости при более высоких концентрациях полимера связано не с адсорбцией макромолекул на поверхности золя, а с повышением вязкости раствора при увеличении концентрации полимера, т.е. с возникновением структурно-механического барьера по Ребиндеру.

Аналогичный эффект имеет место и при добавлении раствора СХТЗ: равновесная концентрация йодид-ионов в растворе увеличивается. Данный факт можно объяснить только тем, что адсорбция полимера на поверхности коллоидных частиц сопровождается вытеснением йодид-ионов из адсорбционного слоя в диффузный. Так же, как и в случае АХТЗ, повышение концентрации СХТЗ

Таблица 2. Физико-химические характеристики ПКД на основе полисахаридов и зольей йодида серебра

Полимер	δ			[η]		
	без золя	AgI-1	AgI-2	без золя	AgI-1	AgI-2
АХТЗ	1.0	1.2	1.2	7.8	5.5	5.5
	с KNO_3	—	1.1	с KNO_3	—	6.3
СХТЗ	1.0	1.1	1.2	3.6	2.6	2.7
	с KNO_3	—	1.1	с KNO_3	—	3.0

Примечание: Концентрация исходных KI и $AgNO_3$ – 0,01 моль/л; KNO_3 вводился в целях проведения “холостого” эксперимента в количестве, сопоставимом тому, которое образуется при формировании золя.

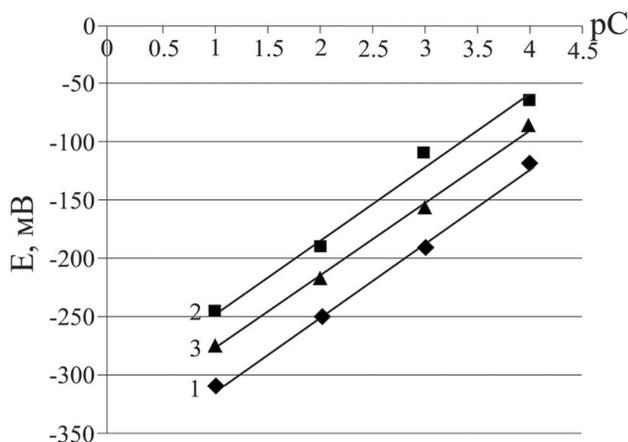


Рис. 3. Зависимость ЭДС (E) от активности йодид-ионов: 1 – раствор KI; 2 – раствор KI+ $AgNO_3$; 3 – раствор KI+ $AgNO_3$ +АХТЗ (концентрация полимера 1%).

выше определенного значения слабо сказывается на измерении концентрации йодид-ионов.

Тот факт, что смешение золя йодида серебра с растворами полимеров сопровождается образованием ПКД, компоненты которой взаимодействуют между собой, а не представляют собой механические смеси раствора полимера и коллоидной дисперсии, подтверждается и данными оптической спектроскопии, и данными вискозиметрии.

Как следует из данных табл. 2, смешение разбавленных растворов СХТЗ и АХТЗ с золью AgI приводит к увеличению степени структурированности раствора (показателя δ) и уменьшению размеров изолированных макромолекулярных клубков, о чем свидетельствует уменьшение значений характеристической вязкости полимеров. Обращает на себя внимание тот факт, что смешение растворов СХТЗ или АХТЗ в более высоких концентрациях с золью AgI приводит к увеличению значений оптической плотности ПКД выше аддитивных значений (рис. 4 и 5).

Таким образом, все эти изменения (показателя δ , значений [η] и значений оптической плотности) свидетельствуют об образовании ПКД,

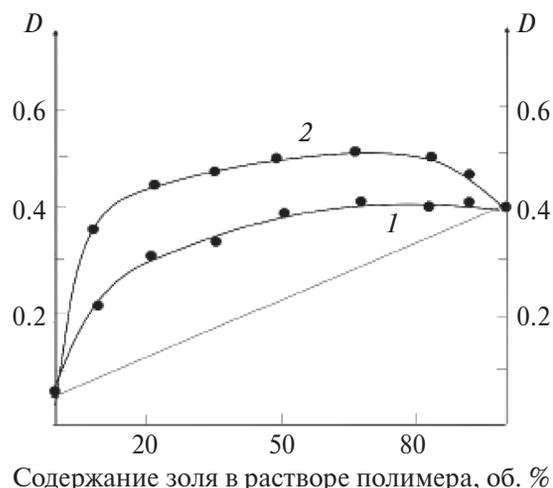


Рис. 4. Зависимость оптической плотности (D) водных дисперсий АХТЗ – золь AgI-1 (1) и СХТЗ – золь AgI-1 (2) от объемного соотношения исходных компонентов смеси. Концентрация полимера в растворе составляла 1%.

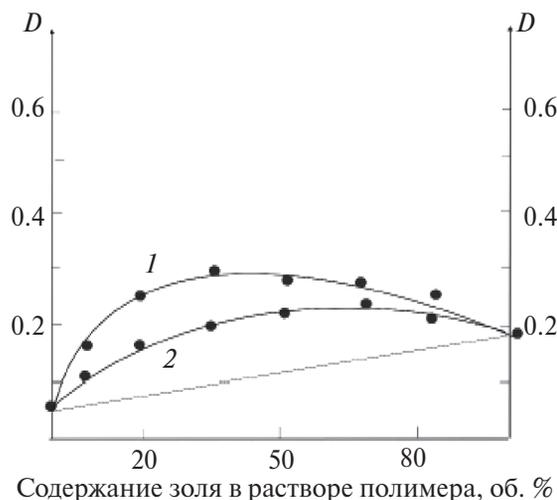


Рис. 5. Зависимость оптической плотности (D) водных дисперсий АХТЗ – золь AgI-2 (1) и СХТЗ – золь AgI-2 (2) от объемного соотношения исходных компонентов смеси. Концентрация полимера в растворе составляла 1%.

вызванном специфической адсорбцией многовалентного иона (полимера) на поверхности частиц золя.

4. ВЫВОДЫ

1. С помощью измерений электрокинетического потенциала доказано, что в присутствии поликатиона АХТЗ с концентрацией 0.1% адсорбция одноименно заряженных макроионов на частицах дисперсной фазы приводит к повышению устойчивости золя AgI с положительно заряженными коллоидными частицами. В присутствии полианиона СХТЗ происходит перезарядка золя AgI с положительно заряженными частицами и возрастает дзета-потенциал золя AgI с отрицательно заряженными частицами с одновременным повышением агрегативной устойчивости золей.

2. Результаты потенциометрического титрования показывают, что повышение агрегативной устойчивости золей йодида серебра при более высоких концентрациях АХТЗ и СХТЗ больше связано не с адсорбцией макромолекул на поверхности золя, а с повышением вязкости раствора при увеличении концентрации полимера, т.е. с возникновением структурно-механического барьера по Ребиндеру.

3. Данные оптической спектроскопии и вискозиметрии свидетельствуют о том, что смешение золей йодида серебра с растворами полимеров АХТЗ и СХТЗ сопровождается образованием ПКД, компоненты которой взаимодействуют между собой, а не представляют собой механические смеси раствора полимера и коллоидной дисперсии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щербаков А.Б., Корчак Г.И., Сурмашева Е.В., Скопород И.М., Михиенкова А.И. // Фармацевт. журн. 2006. №5. С. 45; https://www.researchgate.net/publication/321754788_Preparaty_serebra_vcera_segodna_i_zavtra
2. Rasulov B.A., Jun L.W., Davranov K.D. Microbiol. 2017. V. 86. № 2. P. 197; <https://doi.org/10.1134/S0026261717020175>
3. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
4. Блажитко Е.М., Родионов П.П., Бугайченко Н.В. и др. Мазь "Гидропент" для лечения инфицированных ран: Патент 2233652. Россия // Б.И. № 22. 2004. С. 33.
5. O'Neill M.A., Vine G.J., Beezer A.E., et al. // Intern. J. Pharm. 2003. V. 263. I. 1. P. 61; doi: 10.1016/s0378-5173(03)00361-2
6. Furr J.R., Russell A.D., Turner T.D., Andrews A. // J. Hospital Infection. 1994. V. 27. Issue. 3. P. 201; [https://doi.org/10.1016/0195-6701\(94\)90128-7](https://doi.org/10.1016/0195-6701(94)90128-7)
7. Lansdown A.B., Jensen K., Jensen M.Q. // J. Wound Care. 2003. V. 12. Issue 6. P. 205; <https://doi.org/10.12968/jowc.2003.12.6.26507>
8. Thomas S., McCubbin P. // J. Wound Care. 2003. V. 12. Issue 6. P. 101; <https://doi.org/10.12968/jowc.2003.12.3.26477>
9. Wright J.B., Lam K., Olson M.E., Burrell R.E. // Wounds Compendium Clinical Res. Practice. 2003. V.15. Issue 5. P. 133; https://www.researchgate.net/publication/285942780_Is_antimicrobial_efficacy_sufficient_A_question_concerning_the_benefits_of_new_dressings
10. Müller G., Winkler Y., Kramer A. // J. Hospital Infection. 2003. V. 53. Issue 3. P. 211; <https://doi.org/10.1053/jhin.2002.1369>
11. Сливкин А.И., Лапенко В.Л., Арзамасцев А.П., Болгов А.А. // Вест. Воронеж. гос. универ. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2005. № 2. С. 73; <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2006/01/2006-01-44.pdf>
12. Шуригина А.С., Галина А.Р., Кулиш Е.И. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 63; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22040082>
13. Шуригина А.С., Галина А.Р., Лаздин Р.Ю., Чернова В.В., Кулиш Е.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 58; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070098>
14. Базунова М.В., Мустакимов Р.А., Кулиш Е.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 72; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090028>
15. Базунова М.В., Мустакимов Р.А., Кулиш Е.И. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 55; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23010028>
16. Bazunova M.V., Lazdin R.Yu., Elinson M.R. et al. // Chimica Techno Acta. 2022. V. 9. № 1. P. 20229108; <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.1.08>
17. Лаздин Р.Ю., Чернова В.В., Базунова М.В., и др. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93 № 1. С. 74; <https://doi.org/10.31857/S0044461820010077>
18. Базунова М.В., Лаздин Р.Ю., Елинсон М.А. и др. // Бутлер. сообщ. 2019. Т. 60. № 10. С. 42; ROI: jbc-01/19-60-10-42
19. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Фролова Ю. Г. и Гродского А.С. М.: Химия, 1986.
20. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1995.
21. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1977.
22. Варехов А.Г. Способ определения электрокинетического потенциала коллоидных частиц. Патент 1658042. Россия // Б.И. № 23. 1991. с. 24
23. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Веселов М.Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Бинном, 2003.
24. Баранов В.Г., Амрибахшов Д.Х., Агранова С.А., Френкель С.Я. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 1988. Т. 30. № 5. С. 384; http://polymsci.ru/static/Archive/1988/VMS_1988_T30ks_5/VMS_1988_T30ks_5_384-386.pdf
25. Базунова М.В., Валиев Д.Р., Замула Ю.С. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 70. <https://doi.org/10.7868/S0207401X17060061>
26. Соломенцева И.М., Баран А.А., Куриленко О.Д. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1975.

STABILIZATION OF SILVER IODIDE SOLS PARTICLES BY ACETATE AND N-SUCCINYL OF CHITOSAN

M. V. Bazunova^{1*}, V.V. Chernova¹, E.I. Kulish¹

¹*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Ufa University of Science and Technology», Ufa, Russia*

*E-mail: mbazunova@mail.ru

The article is devoted to the study of the regularities of stabilization of colloidal particles of silver iodide sols by polymeric stabilizers – chitosan acetate and sodium salt of chitosan N-succinyl. The relevance of the work is due to the fact that the creation of stable polymer-colloidal dispersions based on water-soluble derivatives of chitosan and inorganic colloidal particles with antiseptic properties is one of the ways to create hybrid gel-like and film materials for biomedical purposes. It was proved that in the presence of chitosan acetate polycation with a concentration of 0.1% mas. adsorption of similarly charged macroions on the particles of the dispersed phase leads to an increase in the stability of the AgI sol with positively charged colloidal particles using measurements of electrokinetic potential. The AgI sol with positively charged particles is recharged and the electrokinetic potential of the AgI sol with negatively charged particles increases with a simultaneous increase in the aggregative stability of the sols in the presence of the polyanion – N-succinyl chitosan. Using potentiometric titration have shown that the increase in the aggregative stability of silver iodide sols at higher concentrations of chitosan acetate and chitosan N-succinyl is more associated not with the adsorption of macromolecules on the sol surface, but with an increase in the viscosity of solution with increasing polymer concentration (structural-mechanical barrier according to Reh binder). Data of optical spectroscopy and viscometry indicate that the mixing of silver iodide sols with solutions of polymers of chitosan acetate and N-succinyl chitosan is accompanied by the formation of stable polymer-colloidal dispersions, the components of which interact with each other, and do not represent mechanical mixtures of a polymer solution and a colloidal solution.

Keywords: polysaccharide, lyophobic sols, polymer-colloidal dispersions.

REFERENCES

1. A.B. Shcherbakov, G.I. Korchak, E. V. Surmasheva, et al., *Farmaceuticheskij zhurnal* **5**, 45 (2006). (in Russian). https://www.researchgate.net/publication/321754788_Preparaty_serebra_vcera_segodna_i_zavtra
2. Rasulov B.A., Jun L.W., Davranov K.D. *Microbiol.* **86** (2), 197 (2017). <https://doi.org/10.1134/S0026261717020175>
3. F.P. Sidel'kovskaya. *Himiya N-vinilpirrolidona i ego polimerov*. M.: Nauka, 1970. (in Russian).
4. E.M. Blagitko, P.P. Rodionov, N.V. Bugajchenko, et al. Ointment “Hidropent” For Treatment Of Infected Wound, RU 2233652 C1 (2004). (in Russian).
5. M.A. O'Neill, G.J. Vine, A.E. Beezer, et al., *Int. J. Pharm.* **263** (1), 61 (2003). [https://doi.org/10.1016/s0378-5173\(03\)00361-2](https://doi.org/10.1016/s0378-5173(03)00361-2)
6. Furr J.R., Russell, A.D., Turner T.D., Andrews A., J. *Hospital Infection.* **27** (3), 201 (1994). [https://doi.org/10.1016/0195-6701\(94\)90128-7](https://doi.org/10.1016/0195-6701(94)90128-7)
7. A.B. Lansdown, K. Jensen, M.Q. Jensen, J. *Wound Care.* **12** (6), 205 (2003). <https://doi.org/10.12968/jowc.2003.12.6.26507>
8. S. Thomas, P. McCubbin, J. *Wound Care.* **12** (6), 101 (2003). <https://doi.org/10.12968/jowc.2003.12.3.26477>
9. Wright J.B., Lam K., Olson M.E., Burrell R.E., *Wounds-A Compendium Of Clinical Research And Practice.* **15** (5), 133 (2003). https://www.researchgate.net/publication/285942780_Is_antimicrobial_efficacy_sufficient_A_question_concerning_the_benefits_of_new_dressings
10. G. Müller, Y. Winkler, A. Kramer, J. *Hospital Infection.* **53** (3), 211 (2003). <https://doi.org/10.1053/jhin.2002.1369>
11. A.I. Slivkin, V.L. Lapenko, A.P. Arzamascev, A.A. Bolgov, *Vest. Voronezh. gos. univer. Ser.: Him. Biol. Farmaciya.* **2**, 73 (2005). (in Russian). <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2006/01/2006-01-44.pdf>
12. Shurshina A.S., Galina A.R., Kulish E.I. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (2), 353 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122020221>
13. Shurshina A.S., Galina A.R., Lazdin R.Y., Chernova V.V., Kulish E.I. *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (4), 724. (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121040096>
14. Bazunova M.V., Mustakimov R.A., Kulish E.I. *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (5), 888. (2021) <https://doi.org/10.1134/S199079312105002X>
15. Bazunova M.V., Mustakimov R.A., Kulish E.I. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17** (1), 182 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123010025>
16. M.V. Bazunova, R. Yu. Lazdin, M.R. Elinson, et al., *Chimica Techno Acta.* **9** (1), 20229108 (2022). <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.1.08>
17. Lazdin R.Y., Chernova V.V., Bazunova M.V., et al., *Russ. J. Appl. Chem.* **93** (1), 65 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1070427220010073>

18. *M.V. Bazunova, R.YU. Lazdin, M.A. Elinson, et al.*, Butler. soobshch. **60** (10), 42 (2019). (in Russian).
ROI: jbc-01/19-60-10-42
19. *Laboratornye raboty i zadachi po kolloidnoj himii / Pod red. YU. G. Frolova and A.S. Grodskogo.* М.: Himiya, 1986. (in Russian).
20. *V.I. Klenin*, Termodinamika sistem s gibkocepnymi polimerami. Saratov: Izd-vo Saratovskogo un-ta (1995). (in Russian).
21. *V.I. Klenin, S.YU. SHCHegolev, V.I. Lavrushin*, Harakteristicheskie funkcii svetorasseyaniya dispersnyh sistem. Saratov: Izd-vo Saratovskogo un-ta, (1977). (in Russian).
22. *Varekhov A.G.* Method for determining the electrokinetic potential of colloidal particles, RU 1658042 C1 (1991). (in Russian).
23. *G.K. Budnikov, V.N. Majstrenko, M.R. Veselov*, Osnovy sovremennogo elektrohimicheskogo analiza. М.: Binom (2003). (in Russian).
24. *Baranov V.G., Amribakhshov D.Kh., Agranova S.A., Frenkel S. Ya.*, High-molecular compounds. Ser. B **30** (5), 384 (1988) (in Russian).
http://polymsci.ru/static/Archive/1988/VMS_1988_T30ks_5/VMS_1988_T30ks_5_384-386.pdf
25. *M. V. Bazunova, D. R. Valiev, Y. S. Zamula, et al.*, Russ. J. Phys. Chem. B **11** (3), 513 (2017).
<https://doi.org/10.1134/S1990793117030174>
26. *I.M. Solomenceva, A.A. Baran, O.D. Kurilenko*, Fiziko-himicheskaya mekhanika i liofil'nost' dispersnyh sistem. Kiev: Naukova Dumka (1975). (in Russian).

УДК 541.126

НАКОПЛЕНИЕ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ ПЛОТНОСТИ, СКОРОСТИ И ДАВЛЕНИЯ В НЕУСТОЙЧИВОЙ СИСТЕМЕ

© 2024 г. И. В. Лебедь^{1, *}¹Институт прикладной механики Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 19.10.2023;
после доработки 04.12.2023;
принята в печать 20.12.2023

Проведено численное исследование поведения неупорядоченных возмущений плотности, скорости и давления в задаче обтекания покоящейся твердой сферы. Для исследования привлечены регулярные уравнения многомоментной гидродинамики, дополненные стохастическими составляющими. Статистические свойства стохастических составляющих отождествлены со статистическими свойствами неупорядоченных возмущений, возникающих в набегающем потоке за счет внешнего воздействия. Обнаружено, что потеря устойчивости сопровождается накоплением неупорядоченных возмущений плотности, скорости и давления в следе за сферой. Показано, что высокие значения коэффициента турбулентности обеспечивают значительное накопление неупорядоченных возмущений, которое приводит к сильному искажению ламинарной картины течения. Обнаружено, что высокие значения коэффициентов пульсаций давления и плотности обеспечивают столь же значительное накопление неупорядоченных возмущений давления и плотности.

Ключевые слова: неупорядоченные возмущения, неустойчивость, турбулентность

DOI: 10.31857/S0207401X24090109

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] предложено дополнить детерминистические уравнения многомоментной гидродинамики стохастическими членами. Статистические характеристики стохастических составляющих коррелируют с характеристиками неупорядоченных возмущений скорости, которые возникают в набегающем на неподвижную сферу потоке за счет внешнего воздействия. Исследование показало, что при определенных условиях неупорядоченные возмущения накапливаются в следе за сферой. Накопление неупорядоченных возмущений скорости создает хаотическую картину течения как в зоне закручивания в ближнем следе за сферой, так и на дорожке вихревых колец в дальнем следе [1–3].

Однако в потоке, набегающем на сферу, хаотическому искажению подвержена не только скорость, но и другие измеряемые гидродинамические величины. Настоящее исследование посвящено изучению искажения главных гидродинамических величин за счет неупорядоченных возмущений. Это искажение способно привести к значительному искажению энтропии системы,

которая определяет направление ее эволюции после потери устойчивости.

В разд. 1 статьи представлены решения уравнений многомоментной гидродинамики, позволяющие воспроизвести течение в зоне закручивания и вихревое испускание в следе за сферой. Раздел 2 посвящен выводу уравнений для стохастических отклонений от регулярных гидродинамических величин. В разд. 3 проводится расчет коэффициентов, ответственных за накопления неупорядоченных возмущений плотности, скорости и давления.

1. НЕУСТОЙЧИВЫЕ ДЕТЕРМИНИСТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ МНОГОМОМЕНТНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ

Уравнения многомоментной гидродинамики [4, 5] используются для решения задачи обтекания покоящейся твердой сферы. Задача решается в декартовой системе координат XYZ , жестко связанной со сферой радиуса a . Ось Z системы координат совпадает по направлению со скоростью набегающего потока U_0 ; x, y, z — декартовы координаты.

наты точки пространства x ; r, θ, φ – ее сферические координаты. Спектральный метод решения уравнений многомоментной гидродинамики приводит к замкнутой нелинейной системе, состоящей из n дифференциальных уравнений первого порядка для безразмерных коэффициентов $\hat{C}_i(t)$, которые зависят от времени t [6]:

$$\frac{\partial \hat{C}_i}{\partial t} = F_i(\hat{C}_1, \dots, \hat{C}_n), \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.1)$$

Решение нелинейной системы, состоящей из 20 уравнений, представляется в виде $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 20$, здесь $\hat{C}_i^{(0)}$ есть стационарная составляющая этого решения, $\delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$ есть регулярная флуктуация стационарного решения $\hat{C}_i^{(0)}$. Решение $\hat{C}_i^{(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 20$, позволяет получить аналитические распределения всех гидродинамических величин. Коэффициенты $\hat{C}_1^{(0)}, \hat{C}_2^{(0)}, \hat{C}_3^{(0)}, \hat{C}_4^{(0)}$ ответственны за распределение плотности числа частиц. Коэффициенты $\hat{C}_5^{(0)}, \hat{C}_6^{(0)}, \hat{C}_7^{(0)}, \hat{C}_8^{(0)}, \hat{C}_9^{(0)}, \hat{C}_{18}^{(0)}, \hat{C}_{19}^{(0)}$ задают распределение давления и тензора напряжений, являющихся главными гидродинамическими величинами. Коэффициенты $\hat{C}_{10}^{(0)}, \hat{C}_{11}^{(0)}, \hat{C}_{12}^{(0)}, \hat{C}_{13}^{(0)}, \hat{C}_{15}^{(0)}, \hat{C}_{16}^{(0)}, \hat{C}_{17}^{(0)}$ ответственны за распределения тепловых потоков, являющихся главными гидродинамическими величинами. Коэффициенты $\hat{C}_{14}^{(0)}$ и $\hat{C}_{20}^{(0)}$ задают распределение скорости течения [6].

Численное интегрирование системы (1.1) показало, что стационарное решение $\hat{C}_i^{(0)}$, $i = 1, \dots, 20$, остается устойчивым вплоть до некоторого критического значения числа Рейнольдса Re_0^* ($Re_0^* = 129.1$) [6]. Достижение Re_0^* сопровождается потерей устойчивости. Начиная с некоторого момента времени $t = 0$, малое отклонение $\delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$ от стационарного решения $\hat{C}_i^{(0)}$ начинает экспоненциально нарастать. Нарастание регулярной флуктуации $\delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$ происходит вплоть до момента времени $t = t_* > 0$. В момент t_* решение $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$ обрывается. Однако в окрестности точки обрыва существует решение $\delta \hat{C}_i^{*r(0)}(t_*)$ системы так называемых обратных уравнений многомоментной гидродинамики [7, гл. 7], которое экспоненциально затухает. Системы прямых и обратных уравнений идентичны, однако время t^* отсчитывается в прогрессирующем направлении на временной оси, направленной из будущего в прошлое. К моменту $t^* = 2t_*$ решение $\hat{C}_i^{(0)}(t^*) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta \hat{C}_i^{*r(0)}(t)$ достигает окрестности неустойчивого стационарного решения $\hat{C}_i^{(0)}$. Процесс по-

следовательного нарастания и затухания отклонения повторяется с периодом, равным $2t_*$ [6].

Анализ поведения коэффициентов $\hat{C}_5^{(0)}$ и $\hat{C}_{19}^{(0)}$ позволил выяснить причину обрыва решения $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 20$, в момент времени t_* . Коэффициенты $\hat{C}_5^{(0)}$ и $\hat{C}_{19}^{(0)}$ подчиняются уравнению сохранения энергии:

$$\frac{\partial \hat{C}_5^{(0)}}{\partial t} + \hat{C}_{19}^{(0)} = 0 \quad (1.2)$$

После потери устойчивости в момент времени $t = 0$ коэффициент $\hat{C}_{19}^{(0)}$ постоянно растет, достигая к моменту $t = t_*$ максимального значения ($\hat{C}_{19}^{(0)} > 0$). В диапазоне $0 < t < t_*$ $\partial \hat{C}_5^{(0)} / \partial t < 0$, т.е. производная коэффициента $\hat{C}_5^{(0)}$ постоянно падает. В момент времени $t = t_*$ падение производной коэффициента $\hat{C}_5^{(0)}$ прекращается. Однако в силу того, что $\hat{C}_{19}^{(0)} > 0$ положительное значение $\partial \hat{C}_5^{(0)} / \partial t > 0$ несовместимо с уравнением (1.2). Решение $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$ обрывается [6].

Коэффициент $\hat{C}_5^{(0)}$ в уравнении (1.2) отвечает за внутреннюю энергию среды, а коэффициент $\hat{C}_{19}^{(0)}$ – за поток внутренней энергии. В соответствии с уравнением (1.2) изменение во времени внутренней энергии сбалансировано ее потоком. Однако в момент $t = t_*$ поток внутренней энергии не может сбалансировать ее изменение.

В состоянии статистического равновесия сфера покоится в неподвижной среде. Удаление от состояния статистического равновесия достигается за счет внешнего воздействия, вынуждающего сферу устойчиво двигаться с некоторой скоростью U_1 . Более сильное внешнее воздействие вынуждает твердую сферу двигаться с более высокой скоростью $U_2 > U_1$. Устойчивое движение сферы со скоростью $U_2 > U_1$ соответствует более значительному удалению от состояния статистического равновесия [8]. После потери устойчивости происходит дальнейшее самопроизвольное удаление состояния среды от состояния статистического равновесия. То есть движение в направлении удаления от состояния статистического равновесия происходит без всякого дополнительного внешнего воздействия. Однако уравнение сохранения энергии (1.2) не позволяет системе самопроизвольно удаляться от состояния статистического равновесия бесконечно долго в связи с обрывом решения.

Стационарное решение $\widehat{C}_i^{(0)}$ воспроизводит осесимметричную зону закручивания в следе за сферой. Неустойчивые решения $\widehat{C}_i^{(0)}(t) = \widehat{C}_i^{(0)} + \delta \widehat{C}_i^{r(0)}$, $0 < t < t_*$, и $\widehat{C}_i^{(0)}(t^*) = \widehat{C}_i^{(0)} + \delta \widehat{C}_i^{*r(0)}(t^*)$, $t_* < t^* < 2t_*$, воспроизводят осесимметричные пульсации зоны закручивания. Пульсирующая периферия зоны закручивания не проявляет ни малейших признаков отрыва от ядра зоны закручивания. Как следствие, в дальнем следе за сферой вихревая дорожка отсутствует. В дальнейшем решение $\widehat{C}_i^{(0)}(t)$, $\widehat{C}_i^{(0)}(t^*)$, $i = 1, \dots, 20$, будем обозначать как Sol_0 .

В работе [9] при поиске решений, моделирующих вихревое испускание, предложено внести изменение в распределение скорости, воспроизводящее зону закручивания. Представленное выражение для распределения скорости, помимо коэффициента \widehat{C}_{20} , содержит два дополнительных коэффициента: \widehat{C}_{21} и \widehat{C}_{22} . Коэффициент \widehat{C}_{21} характеризует величину удаления вихревого кольца от поверхности сферы, коэффициент \widehat{C}_{22} ответствен за величину отклонения центра вихревого кольца от оси Z . Подстановка полученных распределений гидродинамических величин в уравнения многомоментной гидродинамики [7, гл. 5] приводит к замкнутой нелинейной системе (1.1), состоящей из 22 дифференциальных уравнений первого порядка для безразмерных коэффициентов \widehat{C}_i , $i = 1, \dots, 22$ [9].

Численное интегрирование системы 22-го порядка показало, что в исследуемом диапазоне значений числа Рейнольдса Re существует множество решений, моделирующих перемещение вихревого кольца вниз по течению. Таким образом, при решении уравнений многомоментной гидродинамики появляется несколько вариантов эволюции системы. В соответствии с представлениями из работы [9] энтропия системы, а точнее ее производная по времени, указывает на единственное направление, в котором развивается система, потерявшая устойчивость. Из множества решений системы 22-го порядка лишь два решения обладают таким значением энтропии, которое позволяет этим решениям конкурировать с решением Sol_0 . В работе [9] эти решения обозначены как Sol_1 и Sol_2 .

После потери системой устойчивости ($\text{Re} \geq \text{Re}_0^*$) регулярные флуктуации $\delta \widehat{C}_i^{r(0)}(t)$ разрастаются, достигая величины решения $\widehat{C}_i^{(0)}$. При $\text{Re} \geq \text{Re}_0^*$ в результате роста $\delta \widehat{C}_i^{r(0)}(t)$ коэффициенты

$\widehat{C}_i^{(0)}(t) = \widehat{C}_i^{(0)} + \delta \widehat{C}_i^{r(0)}$ приобретают зависимость от времени. Выполнение законов сохранения обеспечивается, если

$$\frac{\partial \widehat{C}_i^{(0)}}{\partial t} = 0, \quad i = 1, 2, 3, 4, 6, 7, 14, 19, 20. \quad (1.3)$$

Уравнение непрерывности приводит к уравнениям (1.3) с $i = 1, 2, 3, 4$; уравнение сохранения импульса дает уравнения (1.3) с $i = 14, 20$; уравнение сохранения энергии приводит к уравнениям (1.3) с $i = 6, 7, 19$ [6]. Однако, функция $\widehat{C}_i^{(0)}(t) = \widehat{C}_i^{(0)} + \delta \widehat{C}_i^{r(0)}$, $i = 1, \dots, 20$, является решением замкнутой системы (1.1). Таким образом, решение $\widehat{C}_i^{(0)}(t)$, вообще говоря, не в состоянии удовлетворить уравнениям (1.3). То есть, учет лишь регулярной составляющей $\delta \widehat{C}_i^{r(0)}(t)$ нестационарного решения $\widehat{C}_i^{(0)}(t)$ не обеспечивает выполнение законов сохранения.

2. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ СТОХАСТИЧЕСКИХ ОТКЛОНЕНИЙ

Следуя изложенному в работах [1, 2, 10], дополним уравнения для регулярных коэффициентов $\widehat{C}_i^{(0)}(t)$ членами, ответственными за эволюцию малых стохастических отклонений гидродинамических величин. К стохастическим отклонениям следует отнести неупорядоченные возмущения и спонтанные флуктуации. Неупорядоченные возмущения возникают в среде за счет внешнего воздействия. Спонтанные флуктуации присутствуют в среде постоянно, независимо от внешнего воздействия. Будем искать малые отклонения $\delta \widehat{C}_{i,j}^{rd,s(0)}(t, \mathbf{x})$ от регулярных коэффициентов $\widehat{C}_i^{(0)}$, $i = 14, 20$, задающих распределение скорости течения [6], в виде линейной комбинации независимых составляющих:

$$\widehat{C}_{i,j}^{rd,s(0)}(t, \mathbf{x}) = \widehat{C}_i^{(0)} + \delta \widehat{C}_{i,j}^{rd,s(0)}(t, \mathbf{x}), \quad (2.1)$$

$$\delta \widehat{C}_{i,j}^{rd,s(0)}(t, \mathbf{x}) = \delta \widehat{C}_i^{r(0)}(t) + \delta \widehat{C}_{i,j}^{d(0)}(t, \mathbf{x}) + \delta \widehat{C}_{i,j}^{s(0)}(t, \mathbf{x}).$$

В выражениях (2.1) d -составляющая ответственна за неупорядоченные возмущения, s -составляющая — за спонтанные флуктуации, отвечающие j -компоненте скорости течения, $j = r, \theta$. Подставим выражения (2.1) в распределение скорости течения (3.9) [6]. Полученное аналитическое распределение учитывает регулярные флуктуации, неупорядоченные возмущения и спонтанные флуктуации:

$$\begin{aligned}
 U_j = & U_j^{St} + U_0 \operatorname{Re} f_j^{(20)}(r, \theta) \left(\widehat{C}_{20}^{(0)} + \right. \\
 & \left. + \delta \widehat{C}_{20}^{r(0)}(t) + \delta \widehat{C}_{20,j}^{d(0)}(t, \mathbf{x}) + \delta \widehat{C}_{20,j}^{s(0)}(t, \mathbf{x}) \right) + \\
 & + U_0 \operatorname{Ma}^2 f_j^{(14)}(r, \theta) \left(\widehat{C}_{14}^{(0)} + \right. \\
 & \left. + \delta \widehat{C}_{14}^{r(0)}(t) + \delta \widehat{C}_{14,j}^{d(0)}(t, \mathbf{x}) + \delta \widehat{C}_{14,j}^{s(0)}(t, \mathbf{x}) \right).
 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Здесь U_j^{St} – стоксовская составляющая, $\operatorname{Re} = mn_0 U_0 2a / \eta_0$, $\operatorname{Ma}^2 = m U_0^2 / k T_0$, n_0 и T_0 – плотность и температура невозмущенной среды, $\eta_0 = \eta(T_0)$ – коэффициент динамической вязкости, m – масса частицы газа, k – постоянная Больцмана. Пространственная структура функций $f_j^{(14)}$ и $f_j^{(20)}$ определяется произведениями $(a/r)^l \cos^m \theta \sin^n \theta$ [6]. Хаотические составляющие также могут быть дополнены аналогичными произведениями:

$$\delta \widehat{C}_{i,j}^{k(0)}(t, \mathbf{x}) = \widehat{C}_{i,j}^{k(0)}(t, \mathbf{x}) (a/r)^p \cos^q \theta \sin^w \theta, \quad (2.3)$$

здесь $i = 14, 20; j = r, \theta; k = d, s$.

Коэффициенты $\widehat{C}_1^{(0)}$, $\widehat{C}_2^{(0)}$, $\widehat{C}_3^{(0)}$ и $\widehat{C}_4^{(0)}$ ответственны за распределение плотности числа частиц, а коэффициенты $\widehat{C}_5^{(0)}$, $\widehat{C}_6^{(0)}$, $\widehat{C}_7^{(0)}$ и $\widehat{C}_9^{(0)}$ – за распределение давления, создаваемого в результате движения центров масс пар частиц. По аналогии с (2.1) стохастические отклонения регулярных коэффициентов $\widehat{C}_i^{(0)}$, $i = 1, \dots, 4, 5, \dots, 7, 19$, представляются в виде

$$\widehat{C}_i^{rd,s(0)}(t, \mathbf{x}) = \widehat{C}_i^{(0)} + \delta \widehat{C}_i^{rd,s(0)}(t, \mathbf{x}) \quad (2.4)$$

$$\delta \widehat{C}_i^{rd,s(0)}(t, \mathbf{x}) = \delta \widehat{C}_i^{r(0)}(t) + \delta \widehat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x}) + \delta \widehat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x}).$$

По аналогии с (2.2) хаотические составляющие $\delta \widehat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x})$ и $\delta \widehat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 1, \dots, 4, 5, \dots, 7, 19$, могут быть дополнены регулярной пространственной структурой. Подставим выражения (2.4) в распределения соответствующих главных гидродинамических величин [6]:

$$\begin{aligned}
 n = & n_0 + n_0 \operatorname{Ma}^2 \sum_i f^{(i)}(r, \theta) \left[\widehat{C}_i^{(0)} + \delta \widehat{C}_i^{r(0)}(t) + \right. \\
 & \left. + \delta \widehat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x}) + \delta \widehat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x}) \right], \quad i = 1, \dots, 4, \quad (2.5)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 p^G = & p_0 + p_0 \operatorname{Ma}^2 \sum_i f^{(i)}(r, \theta) \left[\widehat{C}_i^{(0)} + \delta \widehat{C}_i^{r(0)}(t) + \right. \\
 & \left. + \delta \widehat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x}) + \delta \widehat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x}) \right], \\
 & i = 5, \dots, 7, 19.
 \end{aligned}$$

В выражении (2.5) $p_0 = n_0 k T_0$. Пространственная структура функций $f^{(i)}$ определяется произведениями $(a/r)^l \cos^m \theta$. Стохастические отклонения всех оставшихся гидродинамических величин, главных и неглавных, могут быть получены по аналогии со стохастическими отклонениями гидродинамических величин n, U, p^G [2].

Подставим выражение (2.2), (2.5) и аналогичные выражения для других гидродинамических величин в уравнения сохранения плотности числа частиц, импульса и энергии [7, гл. 5]. Следуя общей идеологии решения уравнений многомоментной гидродинамики, приравняем нулю выражения при каждом произведении $(a/r)^j \cos^m \theta \sin^n \theta$ отдельно. В результате получаем:

$$\frac{\partial \delta \widehat{C}_i^{r(0)}(t)}{\partial t} + \frac{\partial \delta \widehat{C}_{i,j}^{d(0)}(t, \mathbf{x})}{\partial t} + \frac{\partial \delta \widehat{C}_{i,j}^{s(0)}(t, \mathbf{x})}{\partial t} = 0, \quad (2.6)$$

$i = 14, 20,$

где

$$\delta \widehat{C}_{14}^{r(0)}(t) = U_0 \operatorname{Ma}^2 \delta \widehat{C}_{14}^{r(0)}(t),$$

$$\delta \widehat{C}_{20}^{r(0)}(t) = U_0 \operatorname{Re} \delta \widehat{C}_{20}^{r(0)}(t),$$

$$\delta \widehat{C}_{14,j}^{d(0)}(t, \mathbf{x}) = U_0 \operatorname{Ma}^2 \delta \widehat{C}_{14,j}^{d(0)}(t, \mathbf{x}),$$

$$\delta \widehat{C}_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x}) = U_0 \operatorname{Re} \delta \widehat{C}_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x}),$$

$$\delta \widehat{C}_{14,j}^{s(0)}(t, \mathbf{x}) = U_0 \operatorname{Ma}^2 \delta \widehat{C}_{14,j}^{s(0)}(t, \mathbf{x}),$$

$$\delta \widehat{C}_{20,i}^{s(0)}(t, \mathbf{x}) = U_0 \operatorname{Re} \delta \widehat{C}_{20,i}^{s(0)}(t, \mathbf{x}),$$

$$\frac{\partial \delta \widehat{C}_i^{r(0)}(t)}{\partial t} + \frac{\partial \delta \widehat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x})}{\partial t} + \frac{\partial \delta \widehat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x})}{\partial t} = 0, \quad (2.7)$$

$i = 1, \dots, 4, 6, 7, 19;$

здесь

$$\delta \widehat{C}_i^{r(0)}(t) = n_0 \operatorname{Ma}^2 \delta \widehat{C}_i^{r(0)}(t),$$

$$\delta \widehat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x}) = n_0 \operatorname{Ma}^2 \delta \widehat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x}),$$

$$\delta \widehat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x}) = n_0 \operatorname{Ma}^2 \delta \widehat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x}) \quad \text{при } i = 1, \dots, 4,$$

$$\delta \widehat{C}_i^{r(0)}(t) = p_0 \operatorname{Ma}^2 \delta \widehat{C}_i^{r(0)}(t),$$

$$\delta \widehat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x}) = p_0 \operatorname{Ma}^2 \delta \widehat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x}),$$

$$\delta \widehat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x}) = p_0 \operatorname{Ma}^2 \delta \widehat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x}) \quad \text{при } i = 6, 7, 19.$$

Уравнения (2.6) получены для случая отсутствия регулярной пространственной структуры у хаотических составляющих $\delta\hat{C}_{i,j}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$ и $\delta\hat{C}_{i,j}^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 14, 20; j = r, \theta$ ($p=0, q=0, w=0$ в правой части (4)). Уравнения (6) также получены для случая отсутствия регулярной пространственной структуры у хаотических составляющих $\delta\hat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x})$ и $\delta\hat{C}_i^{s(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 1, \dots, 4, 6, 7, 19$. При появлении такой структуры у хаотических составляющих в (5) и (6) появится функция, являющаяся линейной комбинацией неупорядоченных возмущений и спонтанных флуктуаций [1, 2].

Уравнения многомоментной гидродинамики (1.1) задают характерный временной масштаб изменения гидродинамических величин в следе за сферой $\tau_h = \text{Re } a/2U_0$, т.е., временной интервал τ_h является характерным масштабом изменения регулярной флуктуации $\delta\hat{C}_i^{r(0)}$, $i = 1, \dots, 4, 6, 7, 14, 19, 20$ [6]. Крупномасштабные неупорядоченные возмущения коэффициентов ($\delta\hat{C}_i^{d(0)} \sim \delta\hat{C}_i^{r(0)}(t=t_*)$) изменяются по порядку своей величины на интервалах времени, пропорциональных τ_h . Мелкомасштабные неупорядоченные возмущения скорости течения ($\delta\hat{C}_i^{d(0)} \ll \delta\hat{C}_i^{r(0)}(t=t_*)$) и спонтанные флуктуации изменяются по порядку своей величины на интервалах времени, намного меньших τ_h . Мелкомасштабные неупорядоченные возмущения и спонтанные флуктуации вносят пренебрежимо малый вклад в распределения гидродинамических величин, однако, вообще говоря, их производные по времени имеют основной порядок величины. Таким образом, учет неупорядоченных возмущений (крупномасштабных и мелкомасштабных) и спонтанных флуктуаций позволяет, в принципе, обеспечить выполнение законов сохранения (5), (6).

3. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ, ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА НАКОПЛЕНИЯ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ

Неупорядоченные возмущения появляются в среде за счет внешнего воздействия. Само оборудование промышленных и экспериментальных установок может вносить неупорядоченные возмущения. Последние могут быть внесены искусственно по воле экспериментатора. Неупорядоченные возмущения искажают как распределение скорости течения, так и распределения плотности, давления, напряжений и тепловых потоков.

Коэффициент турбулентности \bar{K}_d^U характеризует интенсивность неупорядоченных возмущений скорости набегающего потока. Этот коэффициент \bar{K}_d^U является отношением характерной, средней во времени и в пространстве, величины модуля неупорядоченного возмущения скорости набегающего потока $\Delta\bar{U}_0^{(d)}$ к самой характерной скорости течения перед сферой U_0 , $\bar{K}_d^U = \Delta\bar{U}_0^{(d)}/U_0 \ll 1$. Коэффициент пульсаций давления \bar{K}_d^p , характеризует интенсивность неупорядоченных возмущений давления набегающего потока. Коэффициент \bar{K}_d^p является отношением характерной, средней во времени и в пространстве, величины модуля неупорядоченного возмущения давления (пульсации давления) набегающего потока $\Delta\bar{p}_0^{(d)}$ к скоростному напору $mn_0U_0^2/2$, $\bar{K}_d^p = 2\Delta\bar{p}_0^{(d)}/mn_0U_0^2 \ll 1$ [11]. По аналогии с \bar{K}_d^U и \bar{K}_d^p зададим коэффициент пульсаций плотности \bar{K}_d^n , характеризующий интенсивность неупорядоченных возмущений плотности набегающего потока. Коэффициент \bar{K}_d^n является отношением характерной, средней во времени и в пространстве, величины модуля неупорядоченного возмущения плотности (пульсации плотности) набегающего потока $\Delta\bar{n}_0^{(d)}$ к скоростному напору $mn_0U_0^2/2$; $\bar{K}_d^n = 2\Delta\bar{n}_0^{(d)}/mn_0U_0^2 \ll 1$.

Наряду с \bar{K}_d^U , \bar{K}_d^p и \bar{K}_d^n определим локальные величины $K_d^U = |\Delta U_0^{(d)}|/U_0 \ll 1$, $K_d^p = |\Delta p_0^{(d)}|/mn_0U_0^2 \ll 1$ и $K_d^n = |\Delta n_0^{(d)}|/mn_0U_0^2 \ll 1$. Пусть L_h есть характерный пространственный масштаб, на котором скорость набегающего потока изменяется в порядке своей величины (в частности, L_h может быть радиусом трубы, в которой проводится экспериментальное изучение обтекания сферы). Тогда L_h/U_0 является характерным временным масштабом изменения скорости набегающего потока.

Положим тогда, что эволюция неупорядоченных возмущений $\Delta U_0^{(d)}$, $\Delta p_0^{(d)}$ и $\Delta n_0^{(d)}$ протекает соответственно на интервалах времени $\tau_{d1}^U = K_d^U L_h/U_0$, $\tau_{d1}^p = K_d^p L_h/U_0$ и $\tau_{d1}^n = K_d^n L_h/U_0$. Отдельное неупорядоченное возмущение возникает и распадается на отрезке времени τ_{d1}^U , τ_{d1}^p и τ_{d1}^n . То есть, отдельное неупорядоченное возмущение существует в течение времени τ_{d1}^U , τ_{d1}^p и τ_{d1}^n . По истечении этого времени в среде появляется следующее неупорядоченное возмущение. Жидкая частица, двигаясь вдоль материальной линии, несет в себе энергию возмущения, необходимую для возникновения очередного неупорядоченного возмущения.

Движущаяся жидкая частица доставляет возмущения перед сферой неупорядоченные возмущения $\Delta U_0^{(d)}$, $\Delta p_0^{(d)}$ и $\Delta n_0^{(d)}$ в зону закручивания в следе за сферой. В следе за сферой пропорциональная $\widehat{C}_{20}^{(0)}$ составляющая, наряду со стоковской составляющей, вносит доминирующий вклад в распределение скорости в случае $Ma^2 \ll 1$ [6]. Поэтому неупорядоченное возмущение скорости течения $\Delta U_0^{(d)}$ следует интерпретировать в терминах неупорядоченного возмущения коэффициента $\delta \widehat{C}_{20}^{d(0)}$ (здесь нижний индекс, отвечающий j -компоненте скорости течения, опущен). Используя уравнения (2.1), (2.2), находим, что $\Delta U_0^{(d)} = U_0 Re \delta \widehat{C}_{20}^{d(0)}$. Тогда $K_d^U = Re |\delta \widehat{C}_{20}^{d(0)}|$ и $\bar{K}_d^U = Re |\delta \widehat{C}_{20}^{d(0)}|$. Аналогично неупорядоченное возмущение давления $\Delta p_0^{(d)}$ следует интерпретировать в терминах неупорядоченного возмущения любого из коэффициентов $\delta \widehat{C}_i^{d(0)}$, $i = 6, 7, 19$. Используя (2.4), (2.5), находим, что $\Delta p_0^{(d)} = p_0 Ma^2 \delta \widehat{C}_i^{d(0)}$. Тогда $K_d^p = 2 |\delta \widehat{C}_i^{d(0)}|$ и $\bar{K}_d^p = 2 \delta \widehat{C}_i^{d(0)}$. Неупорядоченное возмущение плотности $\Delta n_0^{(d)}$ следует интерпретировать в терминах неупорядоченного возмущения любого из коэффициентов $\delta \widehat{C}_i^{d(0)}$, $i = 1, \dots, 4$. Используя (2.4) и (2.5), находим, что $\Delta n_0^{(d)} = n_0 Ma^2 \delta \widehat{C}_i^{d(0)}$. Тогда $K_d^n = 2 |\delta \widehat{C}_i^{d(0)}|$, $\bar{K}_d^n = 2 \delta \widehat{C}_i^{d(0)}$. В приведенных соотношениях $\widehat{C}_i^{d(0)}$, $i = 1, \dots, 4, 6, 7, 19, 20$ является модулем коэффициента, осредненного во времени и в пространстве.

Характерный гидродинамический масштаб времени τ_h ($\tau_h = Re a / 2U_0$) является масштабом, на котором решение $\widehat{C}_i^{(0)}(t) = \widehat{C}_i^{(0)} + \delta \widehat{C}_i^{r(0)}$, $i = 1, \dots, 20$, системы уравнений (1.1) изменяется по порядку своей величины. Эволюция неупорядоченных возмущений $\Delta U_0^{(d)}$, $\Delta p_0^{(d)}$ и $\Delta n_0^{(d)}$ в набегающем потоке протекает соответственно на временных интервалах $\tau_{d1}^U = K_d^U L_h / U_0$, $\tau_{d1}^p = K_d^p L_h / U_0$ и $\tau_{d1}^n = K_d^n L_h / U_0$. В зоне закручивания, куда попадают неупорядоченные возмущения $\Delta U_0^{(d)}$, $\Delta p_0^{(d)}$ и $\Delta n_0^{(d)}$, гидродинамические величины изменяются на масштабе времени τ_h . Приведем характерные времена τ_{d1}^U , τ_{d1}^p и τ_{d1}^n к безразмерному виду на масштабе характерного времени τ_h :

$$\tau_{d1}^U = \hat{\tau}_{d1}^U \tau_h \tau_{d1}^U = \left| \delta \widehat{C}_{20}^{d(0)} \right| \frac{2L_h}{a},$$

$$\tau_{d1}^{p,i} = \hat{\tau}_{d1}^{p,i} \tau_h \tau_{d1}^{p,i} = \left| \delta \widehat{C}_i^{d(0)} \right| \frac{4L_h}{Re a}, \quad i = 6, 7, 19, \quad (3.1)$$

$$\tau_{d1}^{n,i} = \hat{\tau}_{d1}^{n,i} \tau_h \tau_{d1}^{n,i} = \left| \delta \widehat{C}_i^{d(0)} \right| \frac{4L_h}{Re a}, \quad i = 1, \dots, 4.$$

В выражении (3.1) $\tau_{d1}^{p,i}$ рассчитывается в терминах коэффициента $\delta \widehat{C}_i^{d(0)}$, $i = 6, 7, 19$; $\tau_{d1}^{n,i}$ – коэффициента $\delta \widehat{C}_i^{d(0)}$, $i = 1, \dots, 4$.

В докритическом диапазоне $Re < Re_0^*$, стационарное решение $\widehat{C}_i^{(0)}$, $i = 1, \dots, 20$, системы (1.1) устойчиво. Малые отклонения от стационарного решения $\widehat{C}_i^{(0)}$ (регулярные и хаотические), которые возникают в некоторый начальный момент $t = 0$, затухают. В результате малые отклонения дают пренебрежимо малый вклад в распределения гидродинамических величин, необходимости в расчете отклонений не возникает.

Качественно иная картина имеет место в закритическом диапазоне: $Re \geq Re_0^*$. Пересечение критического значения числа Рейнольдса Re_0^* сопровождается ростом малых отклонений. Растущая регулярная флуктуация $\delta \widehat{C}_i^{d(0)}$ достигает порядка величины стационарного решения $\widehat{C}_i^{(0)}$. Однако регулярное решение $\widehat{C}_i^{(0)}(t) = \widehat{C}_i^{(0)} + \delta \widehat{C}_i^{r(0)}$, $i = 1, \dots, 6, 7, 19, 20$, не может обеспечить выполнение законов сохранения в зоне закручивания в следе за сферой. В соответствии с представлениями из работ [2, 10] уравнения для регулярных коэффициентов $\widehat{C}_i^{(0)}(t)$ дополняются членами, ответственными за эволюцию малых стохастических отклонений гидродинамических величин: неупорядоченных возмущений и спонтанных флуктуаций. Таким образом, уравнения для стохастических отклонений решаются совместно с уравнениями для регулярных коэффициентов. Для выполнения законов сохранения поведение стохастических отклонений во времени и в пространстве «вынуждено» подстроиться под поведение во времени и в пространстве гидродинамических величин. То есть, уравнения сохранения (2.6) и (2.7) «вынуждают» стохастические отклонения вести себя во времени и в пространстве вполне определенным образом в зоне закручивания.

В соответствии с моделью, представленной в работах [1, 2] неупорядоченное возмущение $\delta \widehat{C}_i^{d(0)}$, $i = 1, \dots, 4, 6, 7, 19, 20$, мгновенно появляется в каждой элементарной ячейке среды в следе за сферой в некоторый начальный момент времени $t = 0$. Дальнейшая эволюция неупорядоченного возмущения $\delta \widehat{C}_i^{d(0)}$ протекает на отрезке времени $\tau_{d2}^U = \tau_{d2}^U(t)$, $\tau_{d2}^{p,i} = \tau_{d2}^{p,i}(t)$, $i = 6, 7, 19, 20$ и $\tau_{d2}^{n,i} = \tau_{d2}^{n,i}(t)$, $i = 1, \dots, 4$, в соответствии с законами сохранения (2.6) и (2.7), в которых ответственные за спонтанные флуктуации члены следует опустить:

$$\frac{1}{\tau_{d2}^U} = \left| \frac{\partial \delta \widehat{C}_{20}^{r(0)}}{\partial t} \frac{1}{\delta \widehat{C}_{20}^{d(0)}} \right|,$$

$$\frac{1}{\tau_{d2}^{p,i}} = \left| \frac{\partial \delta \widehat{C}_i^{r(0)}}{\partial t} \frac{1}{\delta \widehat{C}_i^{d(0)}} \right|, \quad i = 6, 7, 19, \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{\tau_{d2}^{n,i}} = \left| \frac{\partial \delta \widehat{C}_i^{r(0)}}{\partial t} \frac{1}{\delta \widehat{C}_i^{d(0)}} \right|, \quad i = 1, \dots, 4.$$

В выражении (3.2) $\tau_{d2}^{p,i}$ рассчитывается в терминах коэффициента $\delta \widehat{C}_i^{d(0)}$, $i = 6, 7, 19$; $\tau_{d2}^{n,i}$ – коэффициента $\delta \widehat{C}_i^{d(0)}$, $i = 1, \dots, 4$. В соответствии с моделью следующее неупорядоченное возмущение $\delta \widehat{C}_i^{d(0)}$, $i = 1, \dots, 4, 6, 7, 19, 20$, доставляемое жидкой частицей, появляется в ячейке также мгновенно в моменты времени $t^U = \tau_{d1}^U$, $t^{p,i} = \tau_{d1}^{p,i}$, $i = 6, 7, 19$, и $t^{n,i} = \tau_{d1}^{n,i}$, $i = 1, \dots, 4$. Эволюция следующего неупорядоченного возмущения также протекает в соответствии с уравнениями сохранения (2.6) и (2.7). Уравнения (2.6) и (2.7) решаются на каждом из отрезков времени τ_{d1}^U , $\tau_{d1}^{p,i}$ и $\tau_{d1}^{n,i}$ независимо от результата решения этого уравнения в предшествующий отрезок времени. Таким образом, при моделировании эволюции неупорядоченных возмущений плотности, скорости и давления необходимо принимать во внимание два характерных интервала времени – τ_{d1} и τ_{d2} . Характерный интервал τ_{d1} задает промежуток времени между очередным появлением двух неупорядоченных возмущений в каждой ячейке зоны закручивания в следе за сферой. Изменение неупорядоченных возмущений в зоне закручивания протекает в соответствии с уравнениями (2.6) и (2.7), диктуемыми характерный временной интервал τ_{d2} .

Рисунки 1–3 дают представление об эволюции регулярных флуктуаций и неупорядоченных возмущений. Кривые на этих рисунках построены по результатам численного интегрирования уравнений (2.6) и (2.7). Регулярная кривая 1 на рис. 1 описывает поведение во времени коэффициента $\delta \widehat{C}_i^{r(0)}(t)$, доминирующего в распределении скорости течения. Хаотические кривые 2 и 3 на рис. 1 описывают поведение во времени суммарного вклада регулярной флуктуации и неупорядоченного возмущения $\delta \widehat{C}_{20}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$. Эти кривые соответствуют разным ячейкам следа за сферой, т.е. разным \mathbf{x} . Неупорядоченные возмущения $\delta \widehat{C}_{20}^{r d(0)}(t, \mathbf{x})$ разыгрываются случайным образом около своего среднего значения $\pm \delta \widehat{C}_{20}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$

с разбросом равным $\delta \widehat{C}_{20}^{d(0)}$. Расчет выполнен при $Re = 400$, $L_h = 50a$, $\delta \widehat{C}_{20}^{d(0)} = 0.00001$. Подробности расчета приведены в работах [1, 3]. Коэффициенту $\delta \widehat{C}_{20}^{d(0)} = 0.00001$ соответствует высокое значение коэффициента турбулентности $\bar{K}_d^U = 0.004 = 0.4\%$ [12]. В момент $\hat{t}_{in} = 5.5$ модуль регулярной флуктуации $\delta \widehat{C}_{20}^{r(0)}(t)$ достигает величины коэффициента $\delta \widehat{C}_{20}^{d(0)}$.

Регулярная кривая 1 на рис. 2 описывает поведение во времени коэффициента $\delta \widehat{C}_7^{r(0)}(t)$, вносящего вклад в распределение давления. Хаотические кривые 2 и 3 на рис. 2 описывают поведение во времени суммарного вклада регулярной флуктуации и неупорядоченного возмущения $\delta \widehat{C}_7^{r d(0)}(t, \mathbf{x})$. Эти кривые соответствуют разным ячейкам следа за сферой. Расчет выполнен при $Re = 400$, $L_h = 50a$, $\delta \widehat{C}_{20}^{d(0)} = 0.001$. Коэффициенту $\delta \widehat{C}_{20}^{d(0)} = 0.001$ соответствует высокое значение коэффициента пульсаций давления: $\bar{K}_d^p = 0.002 = 0.2\%$ [13].

Регулярная кривая 1 на рис. 3 описывает поведение во времени коэффициента $\delta \widehat{C}_2^{r(0)}(t)$, вносящего вклад в распределение плотности числа частиц. Хаотические кривые 2 и 3 на рис. 3 описывают поведение во времени суммарного вклада регулярной флуктуации и неупорядоченного возмущения $\delta \widehat{C}_2^{r d(0)}(t, \mathbf{x})$. Эти кривые соответствуют разным ячейкам следа за сферой. Расчет выполнен для $Re = 400$, $L_h = 50a$, $\delta \widehat{C}_2^{d(0)} = 0.001$. Коэффициенту $\delta \widehat{C}_2^{d(0)} = 0.001$ соответствует значение коэффициента пульсаций плотности $\bar{K}_d^n = 0.002 = 0.2\%$.

Проведенные расчеты показали, что в соответствии с уравнением сохранения импульса (5) положительно определенные неупорядоченные возмущения $\delta \widehat{C}_2^{d(0)}(t, \mathbf{x}) > 0$ нарастают, в то время как отрицательно определенные неупорядоченные возмущения $\delta \widehat{C}_2^{d(0)}(t, \mathbf{x}) < 0$ затухают. На отрезке времени $t_{in} \leq t \leq t_*$ характерное время изменения неупорядоченных возмущений τ_{d2}^U сильно меняется. На большей части этого временного отрезка τ_{d2}^U совпадает по порядку величины с τ_h , $\tau_{d2}^U \sim \tau_h$. Тогда, попадая в некоторую ячейку зоны закручивания в следе за сферой, неупорядоченное возмущение $\delta \widehat{C}_{20}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$ (как положительно, так и отрицательно определенное) крайне слабо изменяется в течение времени $\tau_{d1}^U \ll \tau_h$. По истечении времени τ_{d1}^U в ячейке появляется следующее неупорядоченное возмущение. В результате неупорядоченные возмущения накапливаются в зоне

закручивания. В узкой области Δt_* ($\Delta \hat{t}_* \approx 0,05$) около точки обрыва t_* характерное время τ_{d2}^U приблизительно равно характерному времени τ_{d1}^U , $\tau_{d2}^U \approx \tau_{d1}^U$. Тогда отрицательно определенные неупорядоченные возмущения $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)}(t, \mathbf{x}) < 0$ успевают полностью затухнуть, в то время как положительно определенные неупорядоченные возмущения $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)}(t, \mathbf{x}) > 0$ увеличиваются приблизительно в два раза.

Как положительно, так и отрицательно определенные коэффициенты $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$ появляются в каждой ячейке следа поочередно случайным образом. Однако неизбежная неравномерность возникновения неупорядоченных возмущений разного знака не позволяет им взаимно компенсировать друг друга. Появление положительно определенных неупорядоченных возмущений $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)} > 0$ значительно превалирует над появлением отрицательно определенных неупорядоченных возмущений $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)} < 0$ при розыгрыше, соответствующем кривой 2 на рис. 1. Наоборот, появление отрицательно определенных неупорядоченных возмущений $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)} < 0$ значительно превалирует над появлением положительно определенных неупорядоченных возмущений $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)} > 0$ при розыгрыше, соответствующем кривой 3 на рис. 1. Таким образом, расхождение кривых 2 и 3 между собой является прямым следствием неравномерности возникновения неупорядоченных возмущений разных знаков.

Проведенные расчеты продемонстрировали аналогичное поведение неупорядоченных возмущений коэффициентов $\bar{C}_i^{(0)}$, $i = 1-4, 6, 7, 19$. В случае увеличения регулярной флуктуации $\delta \hat{C}_i^{r(0)}$, $i = 1, 2, 7, 19$, после потери устойчивости положительно определенные неупорядоченные возмущения $\delta \hat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x}) > 0$ затухают, в то время как отрицательно определенные неупорядоченные возмущения $\delta \hat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x}) < 0$ нарастают. В случае уменьшения регулярной флуктуации $\delta \hat{C}_i^{r(0)}$, $i = 3, 4$, после потери устойчивости положительно определенные неупорядоченные возмущения $\delta \hat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x}) > 0$ нарастают, в то время как отрицательно определенные неупорядоченные возмущения $\delta \hat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x}) < 0$ затухают. На большей части отрезка времени $t_{in} \leq t \leq t_*$ характерные времена изменения неупорядоченных возмущений τ_{d2}^p и τ_{d2}^n совпадают по порядку величины с τ_h , $\tau_{d2}^p \sim \tau_h$ и $\tau_{d2}^n \sim \tau_h$. Тогда в соответствии с уравнениями со-

хранения плотности и энергии (2.7) неупорядоченное возмущение $\delta \hat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 1-4, 6, 7, 19$, крайне слабо изменяется в течение времени $\tau_{d1}^p \ll \tau_h$ и $\tau_{d1}^n \ll \tau_h$. Неупорядоченные возмущения разных знаков появляются в зоне закручивания крайне неравномерно. Все это приводит к накоплению неупорядоченных возмущений (как положительно, так и отрицательно определенных) в зоне закручивания в следе за сферой (рис. 2).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Достижение критического значения числа Рейнольдса Re_0^* сопровождается качественным изменением поведения неупорядоченных возмущений, возникающих в набегающем на сферу потоке за счет внешнего воздействия. Поведение во времени и пространстве неупорядоченных возмущений “вынуждено” подстроиться под поведение во времени и в пространстве главных гидродинамических величин. После потери устойчивости в следе за сферой, наряду с затухающими неупорядоченными возмущениями, появляются нарастающие возмущения. Возникновение затухающих и нарастающих возмущений происходит хаотически и крайне неравномерно. Характерное время возникновения неупорядоченных возмущений в набегающем на сферу потоке, τ_{d1} , значительно меньше характерного времени их изменения в следе за сферой: $\tau_h, \tau_{d1} \ll \tau_h$. Поэтому в следе за сферой, как нарастающие, так и затухающие неупорядоченные возмущения не успевают значительно измениться за время τ_{d1} , что приводит к накоплению возмущений.

Неупорядоченное возмущение плотности набегающего потока $\Delta n_0^{(d)}$ интерпретируется в терминах неупорядоченного возмущения каждого из коэффициентов $\delta \hat{C}_i^{d(0)}$, $i = 1, \dots, 4$. В соответствии с уравнением непрерывности (2.7) неупорядоченные возмущения, задаваемые коэффициентами $\delta \hat{C}_i^{d(0)}$, $i = 1, \dots, 4$, накапливаются в зоне закручивания (рис. 3 соответствует $i = 2$). Неупорядоченное возмущение давления набегающего потока $\Delta p_0^{(d)}$ интерпретируются в терминах неупорядоченного возмущения каждого из коэффициентов $\delta \hat{C}_i^{d(0)}$, $i = 5, 6, 7, 19$. Однако в соответствии с уравнением энергии (2.7) только неупорядоченные возмущения, представленные коэффициентами $\delta \hat{C}_i^{d(0)}$, $i = 6, 7, 19$, подвержены накоплению в зоне закручивания (рис. 2 соответствует $i = 7$).

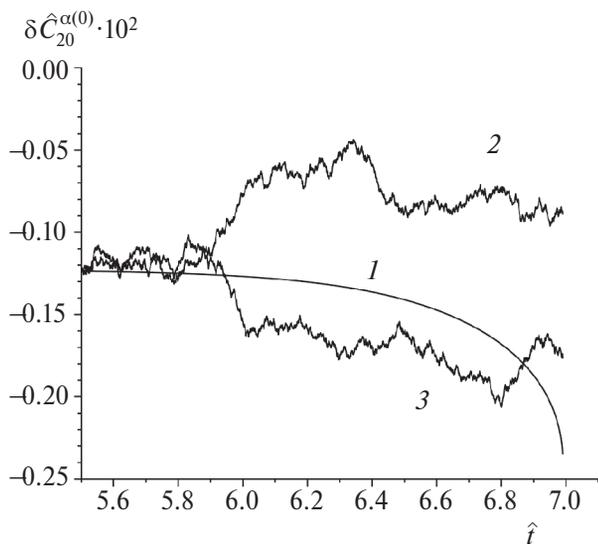


Рис. 1. Поведение во времени коэффициентов, характеризующих искажение распределения скорости течения при $Re = 400, \bar{K}_d^U = 0.4\%$, $t = (Re a/2U_0)\hat{t}$. Кривая 1 определяет зависимость от времени регулярного коэффициента $\delta \hat{C}_{20}^{\alpha(0)}$. Кривые 2 и 3 определяют зависимость от времени коэффициента $\delta \hat{C}_{20}^{rd(0)}$ в двух произвольных точках зоны закручивания.

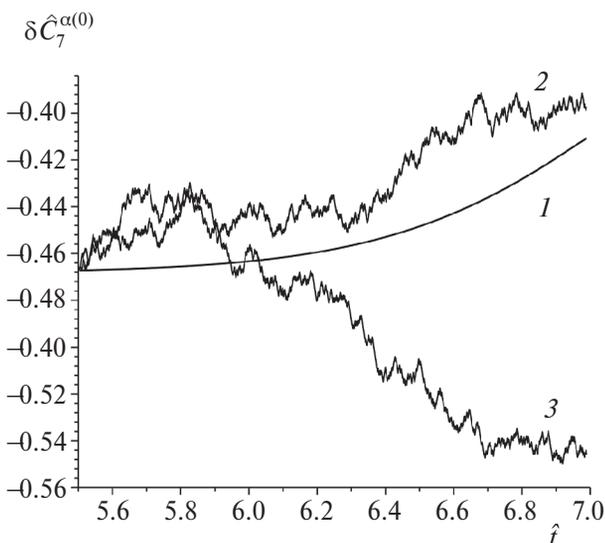


Рис. 2. Поведение во времени коэффициентов, характеризующих искажение распределения давления при $Re = 400, \bar{K}_d^p = 0.2\%$, $t = (Re a/2U_0)\hat{t}$. Кривая 1 определяет зависимость от времени регулярного коэффициента $\delta \hat{C}_7^{\alpha(0)}$. 2 и 3 – зависимость от времени коэффициента $\delta \hat{C}_7^{rd(0)}$ в двух произвольных точках зоны закручивания.

В случае $Ma^2 \ll 1$ пропорциональная коэффициенту $\hat{C}_{14}^{(0)}$ составляющая пренебрежимо мала по сравнению с составляющей, пропорциональной $\hat{C}_{20}^{(0)}$. Поэтому при интерпретации неупорядоченного возмущения скорости течения $\Delta U_0^{(d)}$

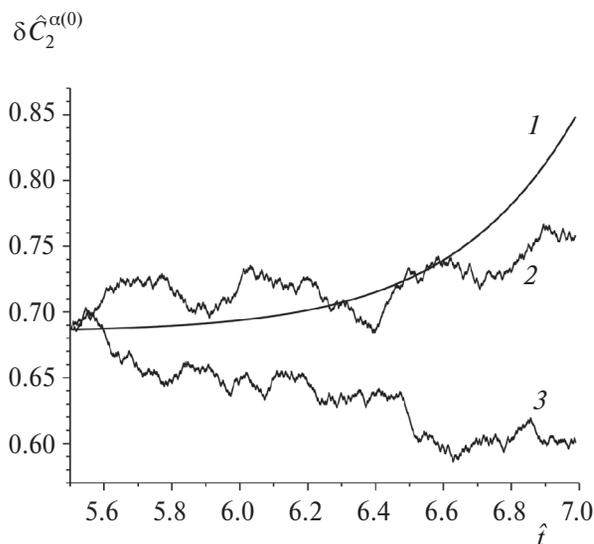


Рис. 3. Поведение во времени коэффициентов, характеризующих искажение распределения плотности числа частиц при $Re = 400, \bar{K}_d^n = 0.2\%$, $t = (Re a/2U_0)\hat{t}$. Кривая 1 определяет зависимость от времени регулярного коэффициента $\delta \hat{C}_2^{\alpha(0)}$. Кривые 2 и 3 определяют зависимость от времени коэффициента $\delta \hat{C}_2^{rd(0)}$ в двух произвольных точках зоны закручивания.

неупорядоченное возмущение коэффициента $\delta \hat{C}_{14}^{d(0)}$ учитывать не следует. Выполнение закона сохранения импульса (2.6) с $i = 14$ достигается за счет члена, пропорционального $\delta \hat{C}_{14}^{s(0)}$. В отличие от неупорядоченных возмущений спонтанные флуктуации существуют в каждой точке среды постоянно, независимо от внешнего воздействия. Однако они не накапливаются в следе за сферой по следующим причинам. Возникновение и затухание спонтанных флуктуаций регулируется единственным характерным временем – τ_{s2} . Асимметрии возникновения нарастающих и затухающих спонтанных флуктуаций обеспечивает отсутствие нарастающих флуктуаций в следе за сферой [8].

Составляющая p^v полного давления выражается в терминах коэффициента $\hat{C}_{20}^{(0)}(t)$ [6]. Таким образом, накопление неупорядоченных возмущений $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)}$ искажает регулярное распределение давления p^v [2].

В главе 5 из работы [7] уравнения многомоментной гидродинамики строятся лишь на измеряемых главных гидродинамических величинах: плотности, скорости, температуре, тензоре напряжений и тепловом потоке. В этом приближении, в соответствии с уравнениями сохранения (1.3), накоплению подвержены только неупорядоченные возмущения $\delta \hat{C}_i^{d(0)}$, $i = 1, \dots, 4, 6, 7, 19$,

20. Неупорядоченные возмущения коэффициентов $\hat{C}_i^{(0)}$, $i = 8, 9, 18$, вносящих вклад в выражение для тензора напряжений, а также неупорядоченные возмущения коэффициентов $\hat{C}_i^{(0)}$, $i = 10, \dots, 13, 15, \dots, 17$, определяющих выражение для теплового потока [6], не накапливаются.

Автор благодарен ведущему научному сотруднику ФАУ ЦАГИ А.Ф.Киселёву за помощь, оказанную при численных расчетах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kiselev A.Ph., Lebed I.V.* // Chaos, Solitons, Fractals 2021.V.142. № 110491.
2. *Киселев А.Ф., Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 79.
3. *Киселев А.Ф., Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 80
4. *Lebed I.V.* // Physica. A. 2019. V. 515. P. 715.
5. *Lebed I.V.* // Physica. A. 2019. V. 524. P. 325.
6. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 7. С. 72.
7. *Lebed I.V.* The foundations of multimoment hydrodynamics, Part 1: ideas, methods and equations. N.Y.: Nova Sci. Publ., 2018.
8. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 81.
9. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 4. С. 70.
10. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 77.
11. *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа. М.: Гостехтеоретиздат, 1957.
12. *Sakamoto H., Haniu H.* // J. Fluid Mech. 1995. V. 287. P.151.
13. *Филиппов В.М.* // Уч. записки ЦАГИ. 2008. Т. XXXIX. № 1–2. С. 68.

ACCUMULATION OF DISORDERED PERTURBATIONS OF DENSITY, VELOCITY AND PRESSURE IN AN UNSTABLE SYSTEM

I. V. Lebed^{1, *}

¹*Institute of Applied Mechanics, Russian Academy of Sciences,
CityplaceMoscow, country-regionRussia*

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

A numerical study of the behavior of disordered perturbations of density, velocity and pressure in the problem of flow around a stationary solid sphere is carried out. Regular equations of multimoment hydrodynamics supplemented with stochastic components are used for the study. The statistical properties of stochastic components are identified with the statistical properties of disordered perturbations arising in the incoming flow due to external influence. It was found that the loss of stability is accompanied by the accumulation of disordered perturbations of density, velocity and pressure in the wake behind the sphere. It is shown that high values of the turbulence coefficient provide a significant accumulation of disordered disturbances, which leads to a strong distortion of the laminar flow pattern. It is found that high values of pressure and density pulsation coefficients provide an equally significant accumulation of disordered perturbations in the pressure and density.

Keywords: disordered perturbations, instability, turbulence

REFERENCES

1. A. Ph. Kiselev, I.V. Lebed, *Chaos Solitons Fractals* **142**, № 110491 (2021).
2. A. Ph. Kiselev, I.V. Lebed, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**(1), 189 (2021).
3. A. Ph. Kiselev, I.V. Lebed, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**(5), 895 (2021).
4. I.V. Lebed, *Physica A* **515**, 715 (2019).
5. I.V. Lebed, *Physica A* **524**, 325 (2019).
6. I.V. Lebed, *Chem. Phys. Rep.* **16**(7), 1263 (1997).
7. I.V. Lebed, *The Foundations of Multimoment Hydrodynamics, Part 1: Ideas, Methods and Equations* (Nova Science Publishers, N-Y, 2018).
8. I.V. Lebed, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**(1), 197 (2022).
9. I.V. Lebed, *Russ. J. Phys. Chem. B* **8**(2), 240 (2014).
10. I.V. Lebed, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**(2), 370 (2022).
11. L.G. Loitsyanskii, *Mechanics of Liquids and Gases* (Pergamon, Oxford, 1966).
12. H. Sakamoto, H. Haniu, *J. Fluid Mech.* **287**, 151 (1995).
13. V.M. Filippov, *Uchyonye Zapiski TsAGI* **XXXIX**(1-2), 68 (2008).

УДК 541.126

ВОЗДЕЙСТВИЕ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ НА ЭНТРОПИЮ НЕУСТОЙЧИВОЙ СИСТЕМЫ

© 2024 г. И. В. Лебедь^{1, *}¹Институт прикладной механики Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 19.10.2023;
после доработки 04.12.2023;
принята в печать 20.12.2023

Проведена оценка вклада неупорядоченных возмущений плотности, скорости и давления в парную энтропию неустойчивой системы, задающую направление ее эволюции. Неупорядоченные возмущения, возникающие в набегающем потоке посредством внешнего воздействия, рассчитаны путем численного интегрирования регулярных уравнений многомментной гидродинамики, дополненных стохастическими составляющими. Расчет искажения парной энтропии системы за счет неупорядоченных возмущений выполнен в задаче обтекания покоящейся твердой сферы. Установлено, что неупорядоченные возмущения плотности, скорости и давления не оказывают какого-либо заметного влияния на параметры вихревой дорожки в следе за сферой.

Ключевые слова: многомментная гидродинамика, вихревое испускание, турбулентность.

DOI: 10.31857/S0207401X24090116

ВВЕДЕНИЕ

Регулярные уравнения многомментной гидродинамики использованы в работе [1] для интерпретации вихревого испускания в задаче обтекания сферы. Найденные неустойчивые решения этих уравнений позволили воспроизвести дорожку вихревых колец в следе за сферой. Критерий эволюции неустойчивой системы, сформулированный в терминах парной энтропии в [1], позволил обосновать переходы между неустойчивыми решениями. В работе [2] регулярные уравнения многомментной гидродинамики дополнены стохастическими составляющими, ответственными за неупорядоченные возмущения скорости течения. Путем численного интегрирования стохастических уравнений зарегистрировано возникновение накоплений неупорядоченных возмущений скорости, которые вызвали искажение регулярной картины течения в следе за сферой. В работе [3] проведен расчет неупорядоченных возмущений плотности и давления. Учет вклада неупорядоченных возмущений плотности, скорости и давления в парную энтропию системы позволяет оценить влияние возмущений на параметры вихревой дорожки в следе за сферой.

В разд. 1 статьи выводится уравнение, позволяющее учесть вклад неупорядоченных возмущений в парную энтропию системы. В разд. 2 проводится оценка влияния неупорядоченных возмущений на вихревое испускание в следе за сферой. Параметры вихревой дорожки рассчитываются с учетом вклада неупорядоченных возмущений. В разд. 3 проводится обсуждение результатов и сравнение их с имеющимися данными и с экспериментом.

1. УЧЕТ ВКЛАДА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ В ПАРНУЮ ЭНТРОПИЮ

Понятия локальной парной энтропии $S_p^{(0)}(t, \mathbf{x})$ и парной энтропии системы $S_p^{(0)}(t)$ вводятся в работах [4] и [5, гл. 6]. Локальная парная энтропия $S_p^{(0)}(t, \mathbf{x})$ определяется в терминах главных гидродинамических величин. В задаче обтекания сферы явные аналитические выражения для пространственных распределений главных гидродинамических величин содержат двадцать безразмерных коэффициентов $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta \hat{C}_i^{(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 20$, [6]. Верхний индекс функций $S_p^{(0)}(t, \mathbf{x})$ и $S_p^{(0)}(t)$ соответствует решению $\hat{C}_i^{(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 20$, используемому для расчета.

В соответствии с представлениями из работы [7] при описании отдельной системы каждая гидродинамическая величина дополняется стохастической составляющей, ответственной за неупорядоченные возмущения. Коэффициенты $\hat{C}_i^{(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 7, 19$, содержатся в выражениях для скалярных гидродинамических величин – плотности среды n и давления p^G . Вклад неупорядоченных возмущений в n и p^G учитывается за счет членов, пропорциональных коэффициентам $\delta\hat{C}_i^{d(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 7, 19$. Коэффициент $\hat{C}_{20}^{(0)}(t)$ содержится в выражениях для давления p^v . Выражение для скалярной величины p^v дополняется членами, пропорциональными коэффициентам $\delta\hat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 23, \dots, 26$.

Коэффициенты $\hat{C}_i^{(0)}(t)$, $i = 10, \dots, 17, 20$, содержатся в выражениях для векторных гидродинамических величин – скорости течения \mathbf{U} и теплового потока \mathbf{q}^v . Вклад неупорядоченных возмущений в \mathbf{U} и \mathbf{q}^v учитывается за счет членов, пропорциональных коэффициентам $\delta\hat{C}_{i,j}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 10, \dots, 17, 20, j = r, \theta$ (r, θ, φ – сферические координаты вектора \mathbf{x}). Коэффициенты $\hat{C}_i^{(0)}(t)$, $i = 5, \dots, 9, 18, 19$, содержатся в выражениях для тензора напряжений p_{kl}^G , $k, l = r, \theta$. Вклад неупорядоченных возмущений в p_{kl}^G содержат члены, пропорциональные коэффициентам $\delta\hat{C}_{i,kl}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 5, \dots, 9, 18, 19$. Коэффициент $\hat{C}_{20}^{(0)}(t)$ входит в выражения для тензора напряжений p_{kl}^v . Вклад неупорядоченных возмущений в p_{kl}^v учитывается за счет членов, пропорциональных коэффициентам $\delta\hat{C}_{i,kl}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 27, \dots, 33$ [7].

Подстановка выражений для гидродинамических величин, дополненных стохастическими членами, в уравнение для локальной парной энтропии $S_p^{(0)}(t, \mathbf{x})$ [8] позволяет отделить регулярные составляющие энтропии от стохастических составляющих. Подставим в уравнение для $S_p^{(0)}(t, \mathbf{x})$ только те из неупорядоченных возмущений, которые подвержены накоплению в зоне закручивания в следе за сферой [3]. К таким неупорядоченным возмущениям относятся следующие: $\delta\hat{C}_{i,j}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = 1, \dots, 4, 6, 7, 19$; $\delta\hat{C}_{20,j}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$, $j = r, \theta$, разыгрываемые отдельно для каждой из составляющих скорости; $\delta\hat{C}_{20}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$, разыгрываемое отдельно для давления p^v [7]. Проинтегрируем полученную функцию по \mathbf{x} в пределах объема системы V . В результате выражение для парной энтропии системы представляется в виде бесконечного ряда по параметру Ma^2 (число Маха):

$$S_p^{(0)}(t) = \sum_{l=0}^{\infty} S_p^{(0,l)}(t) = S_0 \sum_{l=0}^{\infty} (\text{Ma}^2)^l S_p^{(0,l)}(t). \quad (1.1)$$

В (1.1), $\text{Ma}^2 = mU_0^2/kT_0$, $S_0 = kn_0v_0$, $v_0 = (4/3)\pi a^3$, n_0 и T_0 – плотность и температура невозмущенной среды, U_0 – скорость набегающего потока, m – масса частицы, k – постоянная Больцмана. Твердая сфера радиусом a , совершающая равномерное и прямолинейное движение в невозмущенной среде, является открытой системой с независимыми от времени граничными условиями. Первые два члена разложения (1.1) могут быть опущены, так как эти члены являются постоянными величинами [4]. В пределе $\text{Ma}^2 \ll 1$ третий член доминирует в (1.1):

$$S_p^{d(0,2)}(t) = kn_0v_0\text{Ma}^4 \hat{S}_p^{d(0,2)}(t) = kn_0v_0\text{Ma}^4 \left[\hat{S}_p^{(0,2)}(t) + \delta\hat{S}_p^{d(0,2)}(t) \right], \quad (1.2)$$

здесь

$$S_p^{(0,2)}(t) = \hat{S}_p^{(0,2)} + \delta\hat{S}_p^{r(0,2)}(t). \quad (1.3)$$

В (1.2) и (1.3)

$$\begin{aligned} S_p^{(0,2)} &= \hat{S}_p^{(0,2)} \left(\hat{C}_1^{(0)}, \dots, \hat{C}_{20}^{(0)} \right), \\ \delta S_p^{r(0,2)}(t) &= \hat{S}_p^{r(0,2)} \left[\hat{C}_1^{(0)} + \delta\hat{C}_1^{r(0)}(t), \dots, \hat{C}_{20}^{(0)} + \delta\hat{C}_{20}^{r(0)}(t) \right], \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$\begin{aligned} \delta S_p^{d(0,2)}(t) &= \int_V \hat{F}_p^{d(0,2)}(\mathbf{x}, \hat{C}_i^{(0)}, \delta\hat{C}_i^{r(0)}(t), \\ &\delta\hat{C}_k^{d(0)}(t, \mathbf{x}), \delta\hat{C}_{20,j}^{d(0)}(t, \mathbf{x})) dx. \end{aligned}$$

В уравнении (1.4) безразмерная парная энтропия $S_p^{(0,2)}$ является нелинейной функцией стационарных коэффициентов $\hat{C}_i^{(0)}$, $i = 1, \dots, 20$, безразмерная парная энтропия $\delta S_p^{r(0,2)}(t)$ – нелинейной функцией коэффициентов $\hat{C}_i^{(0)}$ и регулярных флуктуаций $\delta\hat{C}_i^{r(0)}$, $i = 1, \dots, 20$. Каждая составляющая функции $\hat{F}_p^{d(0,2)}$ содержит линейно или нелинейно коэффициенты $\delta\hat{C}_k^{d(0)}(t, \mathbf{x})$, $k = 1, \dots, 4, 6, 7, 19, 20$, $\delta\hat{C}_{20,j}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$, $j = r, \theta$ [3].

Изменение парной энтропии $S_p^{(0)}(t)$ во времени происходит либо за счет ее оттока через ограничивающую систему поверхность – $\Delta_{EX} S_p^{(0)}(t)$, либо за счет производства ее самой системой $\Delta_{IN} S_p^{(0)}(t)$. Общее выражение для производства локальной парной энтропии за счет столкновений $\Delta_{IN} S_p^{(0)}(t, \mathbf{x})$

представлено в работах [4] и [5, гл.7]. В соответствии с изложенным в работе [4] в каждой точке пространства x в каждый момент времени t функция $\Delta_{IN}S_p^{(0)}(t, x)$ является величиной неотрицательной, т.е. столкновения частиц генерируют энтропию в каждый момент времени в каждой точке пространства. Эволюция парной энтропии $S_p^{(0)}(t)$ протекает при отсчете времени в прогрессирующем направлении на временной оси, устремленной из прошлого в будущее.

Понятия обратной локальной парной энтропии $S_p^{*(0)}(t^*, x)$ и обратной парной энтропии системы $S_p^{*(0)}(t^*)$ вводятся в работах [4] и [5, гл.7], где локальная парная энтропия $S_p^{*(0)}(t^*, x)$ выражается в терминах главных гидродинамических величин. Локальная парная энтропия $S_p^{*(0)}(t^*, x)$ рассчитывается по решению $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{r(0)}(t^*)$, $i = 1, \dots, 20$, обратных уравнений многомментной гидродинамики [6]. Аналитическое выражение для производства локальной парной энтропии за счет столкновений $\Delta_{IN}S_p^{*(0)}(t^*, x)$ представлено в работах [4] и [5, гл. 7]. В соответствии с изложенным в [4] в каждой точке пространства x , в каждый момент времени t^* функция $\Delta_{IN}S_p^{*(0)}(t^*, x)$ является величиной неположительной, т.е. при столкновении частиц энтропия поглощается в каждый момент времени в каждой точке пространства. Эволюция обратной парной энтропии $S_p^{*(0)}(t^*)$ протекает при отсчете времени в прогрессирующем направлении на временной оси, устремленной из будущего в прошлое.

Парная энтропия, как и энтропия Больцмана, имеет смысл объема, занимаемого системой в Г-пространстве [4]. В соответствии с Н-теоремой Больцмана эволюция системы сопровождается ростом ее объема в Г-пространстве, т.е. ростом энтропии системы. Качественно иное поведение энтропии проявляется при потере системой устойчивости. Энтропия потерявшей устойчивость системы уменьшается в процессе ее эволюции, причем система выбирает такое направление эволюции, которое сопровождается наиболее быстрым уменьшением ее энтропии [1, 8].

2. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ НА ВИХРЕВОЕ ИСПУСКАНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость от времени безразмерных парных энтропий $S_p^{(0,2)}(t)$, $S_p^{*(0,2)}(t^*)$, рассчитанных при числе Рейнольдса $Re = 400$ по

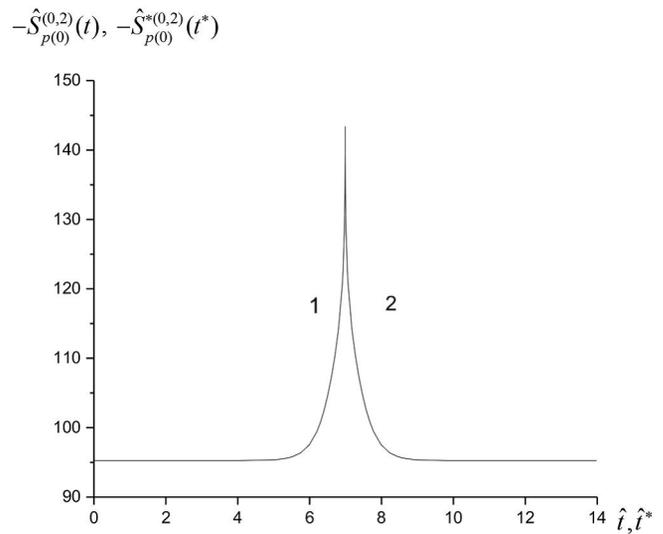


Рис. 1. Поведение во времени парной энтропии, рассчитанной в пределах полусферического концентрического слоя H_0 за вычетом пространственного полусегмента; $\hat{r}_2 = 2.12$, $\hat{r}_3 = 1.0$, $Re = 400$, $\hat{t}_* = 6.99$.

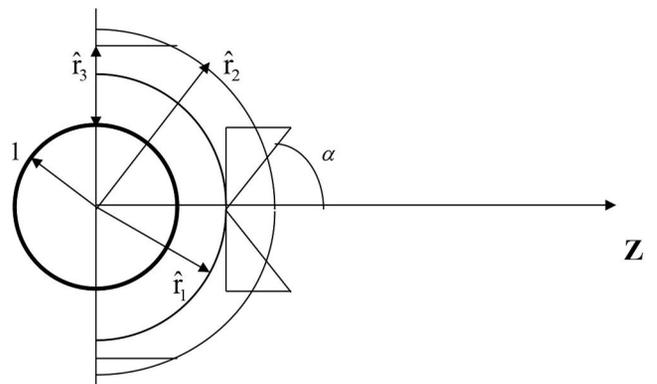


Рис. 2. Полусферический концентрический слой H_0 : $1 \leq \hat{r} \leq \hat{r}_2$, $\pi/2 \leq \theta \leq 0$, $2\pi \leq \varphi \leq 0$; полусферический концентрический слой H_1 : $1 \leq \hat{r} \leq \hat{r}_1$, $\pi/2 \leq \theta \leq 0$, $2\pi \leq \varphi \leq 0$; полусферический концентрический слой H_2 : $\hat{r}_1 \leq \hat{r} \leq \hat{r}_2$, $\pi/2 \leq \theta \leq 0$, $2\pi \leq \varphi \leq 0$; $\cos \alpha = 0.886$.

решениям $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$, $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{r(0)}(t^*)$, $i = 1, \dots, 20$. Характерным масштабом времени на рис. 1 является время $\tau_h = Re a / (2U_0)$: $t = \tau_h \hat{t}$, $t^* = \tau_h \hat{t}^*$. Число Рейнольдса рассчитывается по диаметру сферы: $Re = 2mn_0 U_0 a / \eta_0$, где $\eta_0 = \eta(T_0)$ – динамическая вязкость [1]. При расчете регулярной составляющей парной энтропии $S_p^{(0,2)}(t)$, $S_p^{*(0,2)}(t^*)$ интегрирование выполняется в пределах полусферического концентрического слоя H_0 ($1 \leq \hat{r} \leq \hat{r}_2$, $\pi/2 \leq \theta \leq 0$, $2\pi \leq \varphi \leq 0$) за вычетом пространственной полухорды $\hat{r}_3 + 1$, которая обладает формой кольца (рис. 2). Нижний индекс в скобках соответствует области простран-

ства, где проводится пространственное интегрирование.

Перемещение изображающей точки по кривой от $t=0$ до $t=t_*$, описываемое решением $\hat{C}_i^{(0)}(t)$ соответствует возбуждению зоны закручивания (рис. 1). Начиная с момента времени $t=0$ и вплоть до момента $t=t_*$, энтропия $S_{p(0)}^{(0,2)}(t)$ перманентно падает. Такое поведение энтропии соответствует удалению состояния потерявшей устойчивость системы от состояния статистического равновесия. К моменту времени $t=t_*$ степень возбуждения зоны закручивания достигает максимума, что соответствует минимальному значению функции $S_{p(0)}^{(0,2)}(t)$. В момент $t=t_*$ решение $\hat{C}_i^{(0)}(t)$, $i=1, \dots, 20$, уравнений многомоментной гидродинамики обрывается.

Начиная с момента времени $t=t_*$, эволюция системы описывается решением $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*)$. Парная энтропия $S_{p(0)}^{(0,2)}(t)$ существует в диапазоне $0 < t < t_*$, а $-S_{p(0)}^{*(0,2)}(t^*)$ существует в диапазоне $t_* < t < 2t_*$. Перемещение изображающей точки по кривой $S_{p(0)}^{*(0,2)}(t^*)$ от $t=t_*$ до $t=2t_*$ (рис. 1) соответствует возвращению максимально возбужденной зоны закручивания в исходное положение, т.е. в положение, соответствующее моменту времени $t=0$. В соответствии с соотношениями связи между коэффициентами $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*)$ и $\hat{C}_i^{(0)}(t)$ для любого момента времени t_0 ($0 \leq t_0 \leq t_*$) выполняется соотношение $S_{p(0)}^{*(0,2)}(t^*) \Big|_{t^*=2t_*-t_0} = \hat{S}_{p(0)}^{(0,2)}(t) \Big|_{t=t_0}$ [1]. В дальнейшем решение $\hat{C}_i^{(0)}(t)$, $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*)$, $i=1, \dots, 20$, обозначается как Sol_0 . Это решение описывает периодические пульсации зоны закручивания в следе за сферой.

Представим функцию $S_{p(0)}^{(0,2)}(t)$ в виде суммы функций:

$$S_{p(0)}^{(0,2)}(t) = \hat{S}_{p(1)}^{(0,2)}(t) + \hat{S}_{p(2)}^{(0,2)}(t). \quad (2.1)$$

Энтропия $S_{p(1)}^{(0,2)}(t)$ рассчитывается в пределах полусферического концентрического слоя H_1 : $1 \leq \hat{r} \leq \hat{r}_1$, $\pi/2 \leq \theta \leq 0$, $2\pi \leq \varphi \leq 0$, $\hat{r}_1 < \hat{r}_2$. Энтропия $S_{p(2)}^{(0,2)}(t)$ рассчитывается в пределах полусферического концентрического слоя H_2 : $\hat{r}_1 < \hat{r} \leq \hat{r}_2$, $\pi/2 \leq \theta \leq 0$, $2\pi \leq \varphi \leq 0$, за вычетом пространственного полусегмента (рис. 2). При расчете $S_{p(1)}^{(0,2)}(t)$ и $S_{p(2)}^{(0,2)}(t)$ параметры \hat{r}_1 и \hat{r}_2 являются величинами постоянными.

Пусть изображающая точка перемещается вверх по кривой (рис. 1). К моменту времени $t=t_1$ зона закручивания достигает степени возбуж-

дения, характеризуемой функцией $S_{p(0)}^{(0,2)}(t=t_1)$. Моменту времени $t=t_1$ соответствует точка пересечения кривых 1 и 2 на рис. 2. В момент $t=t_1$ справедливы соотношения

$$S_{p(0)}^{(0,2)}(t) \Big|_{t=t_1} = \hat{S}_{p(1)}^{(0,2)}(t) \Big|_{t=t_1} + \hat{S}_{p(2)}^{(1,2)}(t) \Big|_{t=t_1} \quad (2.2a)$$

$$\frac{\partial S_{p(0)}^{(0,2)}(t)}{\partial t} \Big|_{t=t_1} = \frac{\partial \hat{S}_{p(1)}^{(0,2)}(t)}{\partial t} \Big|_{t=t_1} + \frac{\partial \hat{S}_{p(2)}^{(1,2)}(t)}{\partial t} \Big|_{t=t_1} \quad (2.2b)$$

Левая часть (2.2a) задает функцию $S_{p(0)}^{(0,2)}(t)$, рассчитанную в пределах слоя H_0 . Функция $S_{p(1)}^{(0,2)}(t)$ в правой части (2.2a) рассчитана в пределах слоя H_1 . Функция $S_{p(2)}^{(1,2)}(t)$ в правой части (2.2a) рассчитана по решению Sol_1 для $\text{Re} = 400$. Это решение описывает движение одиночного вихревого кольца в следе за сферой. Коэффициент C_{21} в решении Sol_1 задает положение вихревой структуры на оси Z . Геометрические размеры области пространства, в которой существует решение Sol_1 , представлены на рис. 2. При расчете $S_{p(2)}^{(1,2)}(t)$ время отсчета начала движения одиночной вихревой структуры выбирается так, чтобы к моменту $t=t_1$ перемещающаяся в пространстве вихревая структура достигала положения $C_{21} = \hat{r}_1$, рис. 2. То есть, в момент времени $t=t_1$ положение одиночной вихревой структуры на оси Z определяется величиной \hat{r}_1 , задающей внешнюю границу слоя H_1 . Функция $\hat{S}_{p(1)}^{(0,2)}(t)$ правой части (2.2a) имеет вид

$$\hat{S}_{p(1)}^{(0,2)}(t=t_1) = \hat{S}_{p(1)}^{(0,2)}(t=t_1 + \Delta t_1). \quad \Delta t_1 > 0. \quad (2.3)$$

Левая часть (2.2) соответствует состоянию системы S^- , при котором объем H_0 полностью занимает зона закручивания, задаваемая решением Sol_0 . К моменту времени $t=t_1$ зона закручивания достигает степени возбуждения, которая характеризуется функцией $\hat{S}_{p(0)}^{(0,2)}(t_1)$ – кривая 1 на рис. 3. В соответствии с (2.1), в состоянии S^- ядро зоны закручивания обладает степенью возбуждения, характеризуемой функцией $\hat{S}_{p(1)}^{(0,2)}(t_1)$, периферия зоны закручивания обладает степенью возбуждения, характеризуемой функцией $\hat{S}_{p(2)}^{(0,2)}(t_1)$. Правая часть (2.2) соответствует качественно иному состоянию системы S^+ . А именно, в состоянии S^+ периферия зоны закручивания со степенью возбуждения $\hat{S}_{p(2)}^{(0,2)}(t_1)$, соответствующей состоянию системы S^- , замещается отдельной вихревой структурой, задаваемой решением Sol_1 . Эта вих-

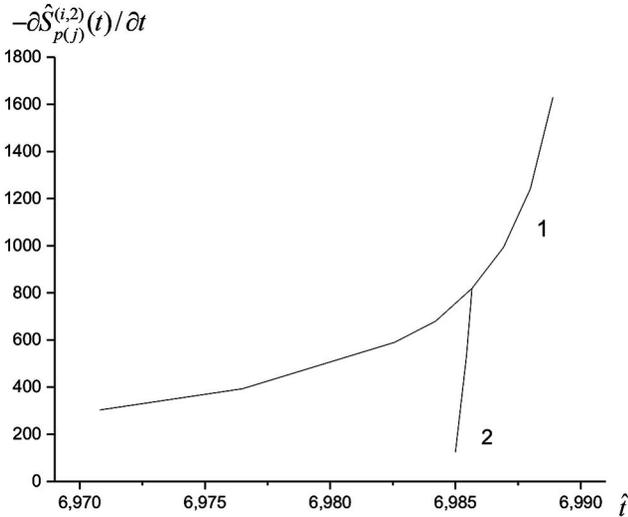


Рис. 3. Поведение во времени производной парной энтропии, при $Re = 400$. Функция $\partial \hat{S}_{p(0)}^{(0,2)}(t)/\partial t$, рассчитанная по решению Sol_0 в пределах полусферического концентрического слоя N_0 за вычетом пространственного полусегмента, представлена кривой 1; $\hat{r}_2 = 2.12$, $\hat{r}_3 = 1.0$. Сумма двух функций, $\hat{S}_{p(1)}^{(0,2)}(t)$ и $\hat{S}_{p(2)}^{(1,2)}(t)$, представлена кривой 2. Составляющая $\hat{S}_{p(1)}^{(0,2)}(t)$ рассчитана по решению Sol_0 в пределах полусферического концентрического слоя N_1 , $\hat{r}_1 = 1.571$; составляющая $\hat{S}_{p(2)}^{(1,2)}(t)$ рассчитана по решению Sol_1 в пределах области существования решения, расположенной на внешней границе полусферического концентрического слоя N_1 . Время перестроения $\hat{t}_1 = 6.9857$, $t = (Re a / (2U_0)) \hat{t}$.

ревая структура характеризуется энтропией $\hat{S}_{p(2)}^{(1,2)}(t_1)$. В состоянии S^+ ядро зоны закручивания со степенью возбуждения $\hat{S}_{p(1)}^{(0,2)}(t_1)$, соответствующей состоянию системы S^- , замещается в слое N_1 ядром зоны закручивания с иной степенью возбуждения. Ядро зоны закручивания в состоянии S^+ обладает степенью возбуждения, характеризуемой в (2.3) функцией $\hat{S}_{p(1)}^{(0,2)}(t_1 + \Delta t_1)$, $\Delta t_1 > 0$. Степень возбуждения ядра зоны закручивания в состоянии S^+ более высока по сравнению со степенью возбуждения зоны закручивания в состоянии S^- . Таким образом, соотношения (2.2) описывают мгновенное перестроение течения, имеющее место в момент времени $t = t_1$.

Кривая 1 на рис. 3 задает поведение во времени производной энтропии $\partial \hat{S}_{p(0)}^{(0,2)}(t)/\partial t$, которая рассчитывается в пределах слоя N_0 . Кривая 2 на рис. 3 задает поведение во времени суммы двух производных; $\partial \hat{S}_{p(1)}^{(0,2)}(t)/\partial t$ и $\partial \hat{S}_{p(2)}^{(1,2)}(t)/\partial t$. Для каждого момента времени t , не слишком близкого к моменту возврата $t = t_*$, имеется такой промежуток времени $\Delta t_1 > 0$, $t + \Delta t_1 < t_*$, когда обеспечивается выполнение равенства (2.2a). Однако, как следует из рис. 3, только в момент времени перестроения

$t = t_1$ при выполнении равенства (2.2a) одновременно выполняется равенство (2.2b). Параметр \hat{r}_1 выбран таким образом, чтобы степень возбуждения ядра зоны закручивания, $\hat{S}_{p(1)}^{(0,2)}(t = t_1 + \Delta t_1)$, достигала предельно высокого значения. А именно, для $\hat{r}_1 = 1.571$ время $t_1 + \Delta t_1$ совпадает со временем возврата $t = t_*$, т.е. $t_1 + \Delta t_1 = t_*$. Дальнейшее уменьшение параметра \hat{r}_1 исключает возможность перестроения течения, т.е. возможность появления вихревой структуры на периферии зоны закручивания. Количественное расхождение параметров для расчета кривых 1 и 2 на рис. 3 с параметрами для расчета кривых 3 и 4 на рис. 8 из [1] объясняется более точным расчетом энтропии вихревого кольца в настоящем исследовании, рис. 2.

Тогда, в соответствии с критерием эволюции [1, 8], система выбирает направление эволюции, которое предлагает ему течение, перестроенное в момент времени $t = t_1$. А именно, решение Sol_0 на периферии зоны закручивания замещается решением Sol_1 , которое задает перемещающееся вниз по потоку вихревое кольцо. Из рис. 3 следует, что

$$\frac{\partial^2 \hat{S}_{p(1)}^{(0,2)}(t)}{\partial t^2} \Big|_{t=t_1} + \frac{\partial^2 \hat{S}_{p(2)}^{(1,2)}(t)}{\partial t^2} \Big|_{t=t_1} < \frac{\partial^2 \hat{S}_{p(0)}^{(0,2)}(t)}{\partial t^2} \Big|_{t=t_1}. \quad (2.4)$$

Т.е., комбинация решений Sol_0 и Sol_1 обеспечивает в процессе эволюции более резкое падение энтропии в сравнении с решением Sol_0 , что является причиной замещения.

Эволюция перестроенного течения протекает следующим образом. Начиная с момента времени $t = t_1$, одиночная вихревая структура начинает перемещаться вниз по потоку в соответствии с решением Sol_1 . Внешняя граница \hat{r}_1 слоя N_1 , привязывается к положению в пространстве одиночной вихревой структуры $\hat{r}_1(t) = \hat{C}_{21}(t)$ [1], т.е., эта граница перемещается вместе с вихревой структурой. К моменту $t_1 + T$, вихревая структура в соответствии с решением Sol_1 достигает положения $\hat{C}_{21}(t_1 + T)$. Внешняя граница $\hat{r}_1(t)$ слоя N_1 в момент $t_1 + T$ задает границу \hat{r}_2 внешнего слоя: $\hat{r}_1(t_1 + T) = \hat{r}_2 = 2.12$.

Поведение во времени парной энтропии рассчитывается в пределах слоя N_1 с перемещающейся в пространстве внешней границей $\hat{r}_1(t)$. В момент t_1 парная энтропия $\hat{S}_{p(1)}^{(0,2)}(t = t_1)$ обладает предельно низким значением, т.е.

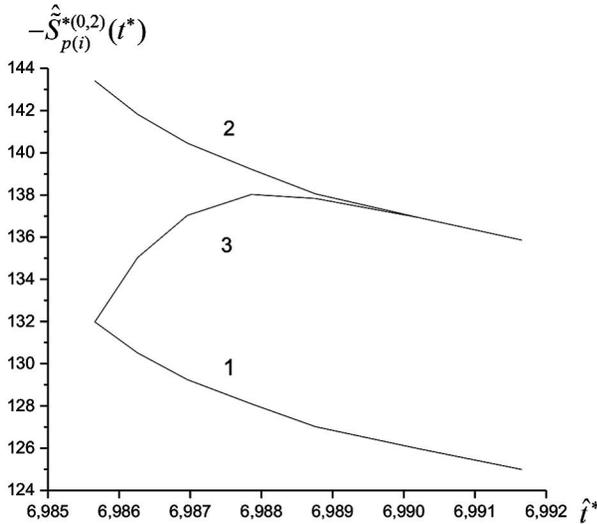


Рис. 4. Поведение во времени обратной парной энтропии, рассчитанной по решению Sol_0 , $\text{Re} = 400$. Функция $\hat{S}_{p(1)}^{*(0,2)}(t^*)$, рассчитанная в пределах полусферического концентрического слоя H_1 , представлена кривой 1; $\hat{r}_1 = 1.571$. Функция $\hat{S}_{p(0)}^{*(0,2)}(t^*)$, рассчитанная в пределах полусферического концентрического слоя H_0 за вычетом пространственного полусегмента, представлена кривой 2; $\hat{r}_2 = 2.12$, $\hat{r}_3 = 1.0$. Функция $\hat{S}_{p(1-2)}^{*(0,2)}(t^*)$, рассчитанная в пределах полусферического концентрического слоя с перемещающейся внешней границей $\hat{r}_1(t)$, представлена кривой 3. Время перестроения $\hat{t}_1 = 6.9857$, время отделения $\hat{t}_1 = T = 6.99$, $t^* = (\text{Re}a/(2U_0))\hat{t}^*$.

$\hat{S}_{p(1)}^{*(0,2)}(t = t_1) = \hat{S}_{p(1)}^{*(0,2)}(t^* = t_1)$. Начиная с момента времени $t = t_1$ движение системы описывается обратными уравнениями многомоментной гидродинамики. Пусть начала отсчета времени на двух временных осях совпадают. Кривой 1 на рис. 4 представлена эволюция парной энтропии $\hat{S}_{p(1)}^{*(0,2)}(t^*)$: $\hat{S}_{p(1)}^{*(0,2)}(t^* = t_1) = \hat{S}_{p(1)}^{*(0,2)}(t^* = t_*)$. Кривой 2 представлена эволюцию парной энтропии $\hat{S}_{p(0)}^{*(0,2)}(t^*)$: $\hat{S}_{p(0)}^{*(0,2)}(t^* = t_1) = \hat{S}_{p(0)}^{*(0,2)}(t^* = t_*)$. Кривой 3 представлена эволюция парной энтропии $\hat{S}_{p(1-2)}^{*(0,2)}(t^*)$ с перемещающейся внешней границей $\hat{r}_1(t)$: $\hat{S}_{p(1-2)}^{*(0,2)}(t^* = t_1) = \hat{S}_{p(1)}^{*(0,2)}(t^* = t_1)$. Отрезок времени $T = t_* - t_1$ выбран так, чтобы при достижении момента времени $t^* = t_1 + T$ величина парной энтропии $\hat{S}_{p(0)}^{*(0,2)}(t^*)$ достигла величины, которой парная энтропия $\hat{S}_{p(0)}^{*(0,2)}(t)$ обладает в момент $t = t_1$:

$$\begin{aligned} \hat{S}_{p(0)}^{*(0,2)}(t^* = t_1 + T) &= \hat{S}_{p(0)}^{*(0,2)}(t^* = t_*) = \\ &= \hat{S}_{p(0)}^{*(0,2)}(t^* = 2t_* - t_1) = \hat{S}_{p(0)}^{*(0,2)}(t = t_1). \end{aligned} \quad (2.5)$$

К моменту времени $t_1 + T$ одиночная вихревая структура пересекла внешнюю границу периферии зоны закручивания \hat{r}_2 , т.е. $\hat{S}_{p(1-2)}^{*(0,2)}(t^* = t_1 + T) = \hat{S}_{p(0)}^{*(0,2)}(t^* = t_1 + T)$. Будем считать момент времени $t_1 + T$ моментом отделения одиночной вихревой структуры от зоны закручивания. Таким образом, к моменту времени $t_1 + T$ система достигла условий, идентичных условиям, которыми эта система обладала в момент времени $t = t_1$. А именно, одиночная вихревая структура вышла за пределы полусферического концентрического слоя H_0 за вычетом пространственного полусегмента. Слой H_0 целиком заняла зона закручивания, описываемая решением Sol_0 .

Далее, как и ранее, периферия зоны закручивания, размещающаяся в слое H_2 , замещается одиночной вихревой структурой, даваемой решением Sol_2 . В тот же время, в слое H_1 ядро зоны закручивания со степенью возбуждения, соответствующей состоянию S^- , замещается ядром зоны закручивания со степенью возбуждения, соответствующей состоянию S^+ . В момент времени $t = t_1 + T$ при выполнении равенства (2.2а) одновременно выполняется равенство (2.2б). Тогда, в соответствии с критерием эволюции [1, 8], созданное после замещения направление оказывается более предпочтительным для системы. Как и в момент времени $t = t_1$, в момент $t = t_1 + T$ одиночная вихревая структура в соответствии с решением Sol_2 начинает перемещаться от внешней границы ядра зона закручивания \hat{r}_1 к внешней границе периферии зоны закручивания \hat{r}_2 . Периодическое отделение одиночной вихревой структуры происходит с периодом $T = t_* - t_1$.

Положения в пространстве периодически отделяющихся вихревых колец представлено на рис. 2 и 4 в работе [2]. На рис. 2 вихревое испускание рассчитано по решению Sol_2 , на рис. 4 – по решению Sol_1 . При расчете материальных линий этих рисунков использованы разные способы моделирования вихревого кольца. Обсуждение точности расчета проведено в работе [1].

Для оценки влияния неупорядоченных возмущений на параметры вихревого испускания необходимо использовать в расчетах парную энтропию $\hat{S}_p^{d(0,2)}(t)$ вместо энтропии $\hat{S}_p^{(0,2)}(t)$ из (1.2). Составляющая $\delta\hat{S}_p^{d(0,2)}(t)$ (1.4) ответственна за отличие невозмущенной парной энтропии $\hat{S}_p^{(0,2)}(t)$ от возмущенной энтропии $\hat{S}_p^{d(0,2)}(t)$. При расчете

функции $\hat{S}_p^{d(0,2)}(t)$ во внимание принимаются только такие неупорядоченные возмущения, которые подвержены накоплению в зоне закручивания. Это неупорядоченные возмущения плотности набегающего потока $\Delta n_0^{(d)}$, которые интерпретируются в терминах неупорядоченных возмущений каждого из коэффициентов $\delta \hat{C}_j^{d(0)}$, $j = 1, \dots, 4$. Это неупорядоченные возмущения скорости набегающего потока $\Delta U_0^{(d)}$, которые интерпретируются в терминах неупорядоченных возмущений коэффициента $\delta \hat{C}_{20,j}^{d(0)}(t, x)$, $j = r, \theta$, и это неупорядоченные возмущения давления набегающего потока $\Delta p_0^{(d)}$, которые интерпретируются в терминах неупорядоченных возмущений каждого из коэффициентов $\delta \hat{C}_i^{d(0)}$, $i = 6, 7, 19$.

При расчетах использовано высокое значение коэффициента турбулентности $\bar{K}_d^U = 0.4\%$, а также высокие значения коэффициентов пульсаций давления и плотности: $\bar{K}_d^p = 0.2\%$, $\bar{K}_d^n = 0.2\%$ [3]. В соответствии с моделью вихревая структура появляется на внешней границе полусферического концентрического слоя $\hat{r} = \hat{r}_1$ мгновенно. Функция $\hat{S}_p^{(1,2)}(t)$ в правой части (2.2а), описывающая движение одиночного вихревого кольца, рассчитывается в момент перестроения течения $t = t_1$. Мгновенность перестроения исключает необходимость учета неупорядоченных возмущений функции $\hat{S}_p^{(0,2)}(t)$, накопление которых требует определенного времени.

Расчеты показали, что расхождение между кривыми 1 и 2 на рис.3 и соответствующими кривыми, учитывающими неупорядоченные возмущения плотности, скорости и давления не превышает 1%. Неупорядоченные возмущения хаотически искажают материальные линии, по которым движутся жидкие частицы, что создает турбулентную картину течения как в зоне закручивания, так и в оторвавшемся от зоны закручивания вихревом кольце см. (рис. 7 и рис. 8 в работе [2]). Однако в рассматриваемом приближении неупорядоченные возмущения не оказывают заметного влияния на параметры вихревого испускания (размеры испускаемого вихревого кольца, расстояние между вихревыми кольцами). Этот вывод согласуется с результатами наблюдения вихревого испускания [9]. В соответствии с [9], хаотические искажения накладываются на регулярную вихревую дорожку, маскируя, но не разрушая ее. Нарастание хаотичности не сопровож-

дается заметными изменениями параметров вихревой дорожки.

3. ОБСУЖДЕНИЕ

Немецкий физик и гидростроитель Г. Хаген был одним из первых, кто в 1839 г. обратил внимание на явление турбулентности. Дальнейшие исследования этого явления сопровождались возникновением предположений о причинах перехода от ламинарного движения среды к турбулентному. О. Рейнольдс в 1883 г. предположил, что причиной смены режимов течения является потеря его устойчивости, которая приводит к росту слабых возмущений, присутствующих в среде [10]. Дж. Тэйлор выдвинул в 1935 г. иное предположение. По Тэйлору причиной смены режимов течения является образование крупных вихрей, которые зарождаются около поверхностей, ограничивающих течение [10, 11].

Однако уравнения классической гидродинамики не смогли поддержать представления О. Рейнольдса и Дж. Тейлора о причине смены режимов. Численное интегрирование уравнений Навье – Стокса позволило провести теоретическое исследование возникновения и развития неустойчивости. При линейном анализе малые возмущения гидродинамических величин раскладывались в ряд Фурье по времени и пространственной переменной. Линейный анализ показал, что при достижении некоторого критического числа Рейнольдса устойчивое решение теряет свою устойчивость, амплитуда одного из членов разложения (волны) начинает нарастать [12]. Однако прямое численное интегрирование установило, что характерное время роста амплитуды волны Δt крайне ограничено. В задаче обтекания время роста не превосходит $\Delta t \sim \text{Re} l / U_0$ [13], где l – характерный масштаб течения. Нарастание возмущения завершается насыщением нового устойчивого решения, характеризуемого регулярным колебательным движением системы около нового устойчивого положения. Таким образом, численный анализ не подтвердил предположение Рейнольдса о возникновении турбулентности в результате роста амплитуды слабого возмущения (волны) после потери устойчивости течения.

В 1944 г. Л. Ландау предположил, что переход между ламинарным и турбулентным режимами является результатом последовательности бифуркаций Хопфа. Каждая бифуркация Хопфа обла-

дает собственной частотой гармонических колебаний. Многопериодическое, по существу хаотическое, движение изображающей точки около нового устойчивого положения отождествляется с турбулентностью. Однако спектр мощности системы остается дискретным, приближаясь к непрерывному пределу в результате бесконечной цепочки последовательных бифуркаций Хопфа. Вероятная синхронизация частот гармонических колебаний (волн) затрудняет возможность достижения непрерывного предела [14]. Прямое численное интегрирование и линейный анализ подтвердили предположение Ландау в задаче обтекания сферы [12, 15].

Не следует исключать, что уравнения Навье–Стокса обладают конечным числом устойчивых решений. По мере удаления состояния системы от состояния статистического равновесия каждое из устойчивых решений будет последовательно терять устойчивость. После потери устойчивости последним устойчивым решением изображающая точка будет «обречена метаться» между неустойчивыми решениями. В результате многопериодическое движение изображающей точки приобретет дополнительные признаки хаотичности. Хаотическое блуждание между неустойчивыми решениями демонстрирует система уравнений Лоренца, интерпретирующая эксперимент Бенара [16]. Искусственное обрезание исходной системы уравнений Навье–Стокса тремя первыми членами Фурье-разложения ограничивает количество решений уравнений системы Лоренца. После потери устойчивости всеми решениями системы Лоренца изображающая точка «устремляется» на поиск новых решений. Однако новых решений она не находит, поэтому она «вынуждена метаться» между неустойчивыми решениями. Искусственное обрезание ограничивает область фазового пространства, доступного для изображающей точки, т.е. оно создает странный аттрактор [17].

Представление Дж. Тэйлора о причине смены режимов получило впоследствии свое дальнейшее развитие. Многолетнее наблюдение за турбулентными процессами позволило обнаружить изобилие крупных вихрей. Турбулентные картины течения зарегистрировали вихри, локализованные у ограничивающих течение поверхностей; вихревые дорожки, образующиеся в результате отделения от пристеночных вихрей; другие крупные

вихри. Крупные вихри получили название когерентных структур [18]. Эволюция регулярных когерентных структур (их зарождение, перемещение и разрушение) отождествлялась с турбулентностью [19].

Задача обтекания покоящейся твердой сферы является хорошим объектом для исследования неустойчивости и турбулентности. Сравнение результатов моделирования с данными экспериментов в задаче обтекания сферы выявило ярко выраженные расхождения (см. обзор [20]). Эксперимент регистрирует базовое устойчивое осесимметричное состояние $U_0^{exp}(\mathbf{x})$, устойчивое асимметричное состояние $U_1^{exp}(\mathbf{x})$ и устойчивое состояние центрального типа $U_2^{exp}(t, \mathbf{x})$. Каждое из этих трех устойчивых течений, потеряв устойчивость, начинает развиваться в собственном, качественно отличном от других направлении. Каждое из наблюдаемых в эксперименте направлений неминуемо достигает режима периодического вихревого испускания на пути продвижения к турбулентности. Каждое из шести наблюдаемых режимов вихревого испускания характеризуется своими собственными, присущими ему одному характерными особенностями вихревого испускания. Однако независимо от выбранного экспериментом направления, периодическое вихревое испускание является обязательным, ярко выраженным режимом развития турбулентного процесса, который обладает значительной протяженностью на шкале чисел Re . В частности, основное состояние $U_0^{exp}(\mathbf{x})$ после потери устойчивости при $Re = Re_0^*$ последовательно проходит через неустойчивый пульсационный режим $V_0^{exp}(t, \mathbf{x})$ и два неустойчивых режима периодического вихревого испускания, $W_0^{exp}(t, \mathbf{x})$ и $Q_0^{exp}(t, \mathbf{x})$. Эксперимент трактует явление периодического вихревого испускания как неустойчивость Кельвина–Гельмгольца [21].

Прямым численным интегрированием уравнений Навье–Стокса находятся два стационарных устойчивых решения $U_0^{cal}(\mathbf{x})$ и $U_1^{cal}(\mathbf{x})$, а также нестационарный устойчивый предельный цикл $U_2^{cal}(t, \mathbf{x})$. Эти решения удовлетворительно воспроизводят устойчивые течения $U_0^{cal}(\mathbf{x})$, $U_1^{cal}(\mathbf{x})$, $U_2^{cal}(t, \mathbf{x})$. Помимо регулярных решений $U_0^{cal}(\mathbf{x})$, $U_1^{cal}(\mathbf{x})$, $U_2^{cal}(t, \mathbf{x})$, уравнения Навье–Стокса дают только многопериодическим, т.е. по существу хаотическим решением $U_3^{cal}(t, \mathbf{x})$. В соответствии с расчетом развитие неустойчивости про-

текает в строгом соответствии с классическим сценарием Ландау–Хопфа [14]. Переход от $U_0^{cal}(\mathbf{x})$ к $U_1^{cal}(\mathbf{x})$ является регулярной бифуркацией, переход от $U_1^{cal}(\mathbf{x})$ к $U_2^{cal}(t, \mathbf{x})$ – бифуркацией Хопфа. Замещение предельного цикла $U_2^{cal}(t, \mathbf{x})$ хаотическим решением $U_3^{cal}(t, \mathbf{x})$ достигается в результате 22 бифуркаций Хопфа [12, 15]. Таким образом, в соответствии со сценарием Ландау–Хопфа система, потеряв устойчивость, неминуемо достигает нового устойчивого положения, около которого совершает либо периодическое, либо хаотическое движение [14].

Все три регулярные решения уравнений Навье–Стокса успешно воспроизводят зону закручивания в ближнем следе за сферой. Тыльная сторона зоны закручивания устойчиво «привязана» к поверхности сферы. Регулярный предельный цикл $U_2^{cal}(t, \mathbf{x})$, потеряв устойчивость, скатывается в детерминистический хаос, задаваемый решением $U_3^{cal}(t, \mathbf{x})$. Однако существует как минимум три непреодолимых расхождения, которые не позволяют детерминистическому решению $U_3^{cal}(t, \mathbf{x})$ удовлетворительно воспроизвести наблюдаемую турбулентность сдвигового течения за сферой [17]. Отметим одно из расхождений. Не существует экспериментов, в которых переход к турбулентному режиму протекает без прохождения через режим вихревого испускания. Однако ни одно из решений уравнений Навье–Стокса не пригодно для интерпретации режимов вихревого испускания. Таким образом, численный анализ не подтвердил предположение Дж. Тэйлора. Действительно, решения уравнений Навье–Стокса успешно воспроизводят пристеночный вихрь (зону закручивания). Однако успешное воспроизведение когерентной структуры в ближнем следе за сферой не обеспечивает воспроизведения смены режимов.

Уравнения многомментной гидродинамики позволяют сделать следующий шаг на пути воспроизведения неустойчивости и турбулентности. Анализ решений уравнений многомментной гидродинамики, дополненный стохастическими составляющими, позволил создать представление о механизме смены режимов, который в той или иной степени опирается на концепции предшественников – О. Рейнольдса и Дж. Тейлора.

В задаче обтекания сферы базовое решение уравнений многомментной гидродинамики успешно воспроизводит устойчивое осесимме-

тричное течение $U_0^{cal}(t, \mathbf{x})$. Однако сценарий дальнейшей эволюции базового решения качественно отличается от сценария Ландау–Хопфа. Достижение первого критического значения числа Рейнольдса Re_0^* сопровождается потерей устойчивости базового решения. Неустойчивое решение Sol_0 воспроизводит периодические осесимметричные пульсации зоны закручивания $V_0^{exp}(t, \mathbf{x})$. Дальнейшее продвижение по шкале чисел Re сопровождается последовательным замещением решения Sol_0 решением Sol_2 , а решения Sol_2 – решением Sol_1 . Решения Sol_2 и Sol_1 воспроизводят два регистрируемых регулярных режима вихревого испускания; $W_0^{exp}(t, \mathbf{x})$ и $Q_0^{exp}(t, \mathbf{x})$.

Таким образом, по мере удаления состояния среды от состояния статистического равновесия один неустойчивый режим сменяется другим, также неустойчивым. Потеряв устойчивость после пересечения первого критического значения Re_0^* , система далее продолжает оставаться в неустойчивом состоянии. Однако рост Re не сопровождается нарушением регулярности неустойчивых решений Sol_0 , Sol_1 и Sol_2 детерминистических уравнений многомментной гидродинамики. То есть, детерминистические решения не могут нарушить регулярную картину течения в следе за сферой.

Введение стохастических составляющих в детерминистические уравнения многомментной гидродинамики вносит качественные изменения в поведение детерминистических решений. отождествление статистических характеристик стохастических составляющих с характеристиками неупорядоченных возмущений позволяет изучить их влияние на переход ламинарного движения в турбулентное. Неупорядоченные возмущения, возникающие в набегающем на сферу потоке за счет внешнего воздействия, доставляются в зону закручивания, где происходит их накопление.

Накопление неупорядоченных возмущений, в свою очередь, приводит к качественному изменению регулярной картины течения в следе за сферой. Перемещаясь по материальной линии, жидкая частица испытывает как хаотические изменения направления своего движения, так и хаотические изменения модуля скорости движения. В отличие от регулярных материальных линий, искаженные материальные линии хаотически пересекаются в зоне закручивания. Форма иска-

женных материальных линий хаотически изменяется. Хаотическое движение жидкой частицы по искаженным неупорядоченными возмущениями пересекающимся материальным линиям создает турбулентную картину течения в зоне закручивания [22].

Смена режимов течения сильно зависит от соотношения двух параметров: числа Рейнольдса и коэффициента турбулентности. Низкие значения коэффициента турбулентности способны заблокировать возникновение турбулентности даже при сколь угодно высоких значениях числа Рейнольдса. Напротив, высокие значения коэффициента турбулентности способны инициировать турбулентность даже при невысоких значениях числа Рейнольдса [23].

Постоянно присутствующие в реальной физической системе спонтанные флуктуации не могут исказить регулярную картину течения, потерявшего устойчивость, так как спонтанные флуктуации не накапливаются в следе за сферой [24]. Таким образом, ответственность за возникновение и развитие турбулентности полностью отвечают неупорядоченные возмущения.

Поведение решений уравнений многомоментной гидродинамики, дополненных стохастическими составляющими в задаче обтекания сферы, позволило сформулировать представление о природе турбулентности сдвигового течения, а также выявить механизм смены режимов.

Регулярная составляющая турбулентности есть результат неустойчивого движения когерентных структур, хаотическая составляющая турбулентности – результат накопления неупорядоченных возмущений. Потеря устойчивости является необходимым условием перехода от ламинарного движения среды к турбулентному. После потери устойчивости в следе за сферой, наряду с затухающими неупорядоченными возмущениями, появляются нарастающие возмущения. Возникновение затухающих и нарастающих возмущений происходит хаотически и крайне неравномерно. Характерное время возникновения неупорядоченных возмущений в набегающем на сферу потоке, τ_{d1} , значительно меньше характерного времени их изменения в следе за сферой, τ_h , $\tau_{d1} \ll \tau_h$. Поэтому в следе за сферой неупорядоченные возмущения не успевают значительно вырасти или затухнуть за время τ_{d1} , что приводит к накоплению и нарастающих, и затухающих возмущений [3].

Таким образом, концепции О. Рейнольдса и Дж. Тейлора нашли свое место в сформулированных представлениях о природе турбулентности и представленном механизме смены режимов. Действительно, как и предполагал Рейнольдс, потеря устойчивости является обязательным условием. Однако рост слабых возмущений не есть причина смены режимов. Этой причиной является накопление возмущений, причем накапливаются не только нарастающие, но и затухающие возмущения.

Как и предполагал Тейлор, вихри, зарождающиеся вблизи ограничивающих течение поверхностей, принимают участие в формировании турбулентной картины течения. Действительно, неустойчивое движение этих вихрей и вихрей, рождающихся внутри течения, формируют регулярную составляющую турбулентности. Однако регулярное движение когерентных структур, устойчивое и неустойчивое, само по себе не создает турбулентную картину течения. Причиной возникновения турбулентности является накопление возмущений. Хаотические искажения, накладываясь на регулярную составляющую, постепенно, по мере роста числа Re, маскируют ее. Однако хаотические искажения не могут разрушить регулярную составляющую.

Автор благодарен ведущему научному сотруднику ФАУ ЦАГИ А.Ф. Киселёву за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедь И.В. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 4. С. 70.
2. Kiselev A.Ph., Lebed V. // Chaos, Solitons, and Fractals. 2021. V. 142. № 110491.
3. Лебедь И.В. // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 9. С. .
4. Лебедь И.В. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 3. С. 25.
5. Lebed I.V. The foundations of multimoment hydrodynamics. Part 1: ideas, methods and equations. N.-Y.: Nova Sci. Publ., 2018.
6. Лебедь И.В. // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 7. С. 72.
7. Киселев А.Ф., Лебедь И.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 79.
8. Лебедь И.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 77.
9. Sakamoto H., Haniu H. // J. Fluid Mech. 1995. V. 287. P. 151.
10. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Гостехтеоретиздат, 1957.
11. Монин А.С., Яглом А.М. Статистическая гидромеханика. Ч. 1. М.: Наука, 1965

12. *Natarajan R., Acrivos A.* // J. Fluid Mech. 1993. V. 254. P. 323.
13. *Hannemann K., Oertel Jr. H.* // Ibid. 1989. V. 199. P. 55.
14. *Schuster H.G.* Deterministic chaos. Weinheim: Physik Verlag, 1984.
15. *Tomboulides A.G., Orszag placecountry-region S.A.* // J. Fluid Mech. 2000. V. 416. P. 45.
16. *Ruelle D., Takens F.* // Commun. Math. Phys. 1971. V. 20. P. 167.
17. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 86.
18. *Townsend A.A.* The structure of turbulent shear flow. Cambridge University Press, 1956.
19. *Moffatt H.K.* // J. Fluid Mech. 1981. V. 106. P. 27.
20. *Лебедь И.В., Уманский С.Я.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 1. С. 65.
21. *Chomaz J.M., Bonneton P., Hopfinger E.J.* // J. Fluid Mech. 1993. V. 234. P. 1.
22. *Киселев А.Ф., Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 80.
23. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9. С. 83.
24. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 81.

THE EFFECT OF DISORDERED PERTURBATIONS ON THE ENTROPY OF AN UNSTABLE SYSTEM

I. V. Lebed^{1, *}

¹*Institute of Applied Mechanics, Russian Academy of Sciences, City Moscow, country-region Russia*

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

The contribution of disordered perturbations in density, velocity and pressure to the pair entropy of an unstable system, which sets the direction of its evolution, is estimated. Disordered perturbations arising in the incoming flow due to external influence are calculated by numerical integration of regular equations of multimoment hydrodynamics supplemented with stochastic components. The calculation of the distortion of the pair entropy of the system due to disordered perturbations is performed in the problem of flow around a stationary solid sphere. It is established that disordered perturbations of density, velocity and pressure do not have any noticeable effect on the parameters of the vortex street in the wake behind the sphere.

Keywords: multimoment hydrodynamics, vortex shedding, turbulence

REFERENCES

1. *I.V. Lebed*, Russ. J. Phys. Chem. B **8**(2), 240 (2014).
2. *A.Ph. Kiselev, I.V. Lebed*, Chaos Solitons Fractals **142**, №110491 (2021).
3. *I.V. Lebed*, Russ. J. Phys. Chem. B **18**(5), (2024).
4. *I.V. Lebed*, Chem. Phys. Rep. **17**(1–2), 411 (1998).
5. *I.V. Lebed*, The Foundations of Multimoment Hydrodynamics, Part 1: Ideas, Methods and Equations (Nova Science Publishers, N-Y, 2018).
6. *I.V. Lebed*, Chem. Phys. Rep. **16**(4), 1263 (1997).
7. *A.Ph. Kiselev, I.V. Lebed*, Russ. J. Phys. Chem. B **15**(1), 189 (2021).
8. *I.V. Lebed*, Russ. J. Phys. Chem. B **16**(1), 197 (2022)
9. *H. Sakamoto, H. Haniu*, J. Fluid Mech. **287**, 151 (1995).
10. *L.G. Loitsyanskii*, Mechanics of Liquids and Gases (Pergamon, Oxford, 1966).
11. *A.S. Monin, A.M. Yaglom*, Statistical Hydromechanics, Part 1 (Nauka, Moscow, 1965)
12. *R. Natarajan and A. Acrivos*, J. Fluid Mech. **254**, 323 (1993).
13. *K. Hannemann, H. Oertel Jr.*, J. Fluid Mech. **199**, 55 (1989).
14. *H.G. Schuster*, Deterministic Chaos (Physik Verlag, Weinheim, 1984).
15. *A.G. Tomboulides and S.A. Orszag*, J. Fluid Mech. **416**, 45 (2000).
16. *D. Ruelle, F. Takens*, Commun. Math. Phys. **20**, 167 (1971).
17. *I.V. Lebed*, Russ. J. Phys. Chem. B **17**(6), 1414 (2023).
18. *A.A. Townsend*, The Structure of Turbulent Shear Flow (Cambridge University Press, 1956).
19. *H.K. Moffatt*, J. Fluid Mech. **106**, 27 (1981).
20. *I.V. Lebed, S.Y. Umanskii*, Russ. J. Phys. Chem. B **1**(1), 52 (2007).
21. *J.M. Chomaz, P. Bonneton, E.J. Hopfinger*, J. Fluid Mech. **234**, 1 (1993).
22. *A. Ph. Kiselev, I.V. Lebed*, Russ. J. Phys. Chem. B **15**(5), 895 (2021).
23. *I.V. Lebed*, Russ. J. Phys. Chem. B **17**(5), 1194 (2023).
24. *I.V. Lebed*, Russ. J. Phys. Chem. B **16**(2), 370 (2022).